



HAL
open science

Structure électronique et propriétés de réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs

Athmane Tadjine

► **To cite this version:**

Athmane Tadjine. Structure électronique et propriétés de réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs. Physique [physics]. UNIVERSITÉ DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES, 2018. Français. NNT: . tel-03028759v1

HAL Id: tel-03028759

<https://hal.science/tel-03028759v1>

Submitted on 27 Nov 2020 (v1), last revised 30 Mar 2022 (v2)

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

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

UNIVERSITÉ DE LILLE
Faculté des sciences et technologies
École Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences
de l'Université de Lille

**Discipline : Électronique, microélectronique, nanoélectronique
et micro-ondes**

présentée par

Athmane TADJINE

Structure électronique et propriétés de réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs

Directeur de thèse : **Christophe DELERUE**

Thèse soutenue le 27 septembre 2018 devant le jury composé de :

M. Gabriel BESTER	Université de Hambourg	Rapporteur
Mme. Claudine LACROIX	Institut Néel, Grenoble	Rapportrice
M. Fabrizio CLERI	Université de Lille	Examinateur
Mme. Cristiane MORAIS-SMITH	Université d'Utrecht	Examinatrice
M. Bernard PLAÇAIS	ENS Paris	Examinateur
M. Daniël VANMAEKELBERGH	Université d'Utrecht	Invité
M. Christophe DELERUE	IEMN, Lille	Directeur de thèse

Résumé

Ces dernières années, une nouvelle tendance en physique des solides reposant sur la structuration des matériaux est née, permettant ainsi la modification à souhait de leurs propriétés. Concernant les propriétés électroniques, l'échelle de structuration doit être nanométrique, ce qui représente un défi expérimental. Récemment, des réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs ont pu être synthétisés par des techniques d'auto-assemblage (*bottom-up*). Ceci ouvre par conséquent une voie à la manipulation des propriétés électroniques des matériaux.

Dans ce travail, nous avons utilisé des approches théoriques numériques et analytiques afin de caractériser certaines propriétés de ces réseaux de nanocristaux semi-conducteurs. Dans un premier temps, nous avons développé un modèle analytique simplifié (modèle LEGO[®]) permettant de prédire les comportements électroniques des différents réseaux construits et dans lesquels les nanocristaux sont considérés identiques et s'apparentent à des briques de LEGO[®]. Ce modèle permet principalement de s'affranchir des lourds calculs numériques atomistiques tout en garantissant des résultats fidèles à ces derniers. Les relations de dispersion obtenues sont analytiques et ainsi facilement exploitables. Outre ce modèle analytique, nous proposons dans cette thèse une nouvelle approche *top-down* pour la synthèse de ces réseaux artificiels. Cette approche se base sur la lithographie de réseaux de trous dans des puits quantiques permettant ainsi l'augmentation du contrôle sur les structures obtenues. Nous avons montré que des réseaux bidimensionnels exotiques présentant des propriétés électroniques originales pourraient être synthétisés en utilisant cette approche.

Au-delà des propriétés électroniques, nous avons étudié la réponse à un champ magnétique de ces super-réseaux. Pour arriver à cela, une étude préliminaire sur la réponse d'un nanocristal isolé s'est montrée nécessaire. Nos calculs prédisent un comportement universel de la séparation Zeeman dans l'état de conduction le plus bas des nanostructures semi-conductrices. Nous avons dérivé une expression simple donnant le facteur g de Landé en fonction du gap de la nanostructure, indépendamment de sa taille, forme et dimensionnalité. Une confrontation avec des résultats expérimentaux présents dans la littérature confirme notre théorie d'universalité. La compréhension des causes physiques générant cette universalité nous a permis d'expliquer l'apparition de grands moments magnétiques dans les réseaux de nanocristaux semi-conducteurs.

Ce travail traite également de l'influence du désordre sur ces propriétés. Nous avons considéré un désordre observé expérimentalement se manifestant comme une distribution en taille des nanocristaux. Cette distribution crée un désordre de type Anderson sur les énergies des orbitales des nanocristaux. Nous avons montré que dans les systèmes présentant une phase Hall quantique de spin (tel que le réseau en nid d'abeilles de nanocristaux HgTe), ce désordre influence peu les moments magnétiques issus des états de bords topologiques. Cependant, il détruit facilement les moments magnétiques des états non topologiques. Cette différence de comportement pourrait être exploitée expérimentalement afin de suivre les transitions topologiques. Enfin, nous montrons que dans les réseaux carrés de PbSe, la distribution aléatoire des diamètres de nanocristaux génère un désordre sur les signes des termes de couplage entre eux. Nous montrons que ce désordre est réductible par des transformations de jauge et nous caractérisons le désordre résiduel (réel) ressenti par les électrons. Nous montrons que ce désordre induit des longueurs de localisation plus grandes que celles induites par le désordre d'Anderson étudié dans la littérature. Par conséquent, le désordre de signes peut être négligé.

Mots-clés : Super-réseaux, semi-conducteurs, boîtes quantiques, fermions de Dirac, phases quantiques topologiques.

Electronic Structure and Properties of Coherent Superlattices of Semiconductor Nanocrystals

Abstract

These last years, condensed matter physics has witnessed the emergence of a new trend based on material patterning which allows a fine tuning of their properties. At a nanometer scale, the patterning modifies the electronic properties of the systems. Recently, superlattices of semiconductor nanocrystals have been synthesized using (bottom-up) self-assembly techniques, opening a new road toward electronic properties tuning.

In this thesis, we made use of numerical and analytical methods to study the properties of these superlattices. We started by developing a simple analytical model (the LEGO[®] model) that helps us predict the electronic bandstructures of the superlattices. The model is based on the idea that nanocrystals are identical and hence act like LEGO[®] bricks. The bandstructure is then constructed by building the superlattice of these elementary bricks. Its results were confronted to more elaborate atomistic calculations and showed good agreement. In addition to this model, we proposed a new top-down approach to synthesize more complex superlattices. The approach is based on the lithographic patterning of semiconductor quantum wells, which provides enhanced parametric control than the bottom-up approach. We showed that the bandstructures of these lithographed superlattices have the same features as their atomic counterparts.

This thesis also addresses the behavior of superlattices under the application of a static magnetic field. A preliminary study allowed us to show that the Zeeman splitting of the lowest conduction state in a nanostructure depends only on its energy gap and is independent of its shape, size and dimensionality. A simple analytical formula linking the Landé g -factor to the energy gap was derived. The physical causes of this universal response helped us explain the appearance of large magnetic moments in coherent superlattices of semiconductor nanocrystals.

Moreover, we studied the effect of an experimentally observed disorder on the properties of these superlattices. The disorder consists in a random distribution of nanocrystal diameters. In honeycomb superlattices of HgTe (that were predicted to host a quantum spin Hall phase), the disorder destroys those large magnetic moments while keeping those originating from the topological edge states unchanged. This difference in behavior could be used to probe trivial to non-trivial phase transitions.

Finally, we showed that this random distribution of diameters in square superlattices of PbSe nanocrystals generates a disorder on the sign of the coupling terms between them. We showed that this disorder can be reduced by gauge transformations and we determined the irreducible (real) disorder felt by electrons. We have found that the localization lengths of the wavefunctions due to the bond-sign disorder are larger than the ones predicted in literature due to Anderson-type disorder. Therefore, the bond-sign disorder can be neglected.

Keywords : Superlattices, semiconductors, quantum dots, Dirac fermions, topological phases of matter.

*If I have seen further, it is
by standing on the shoulders of giants.*

Isaac Newton

Remerciements

La présente thèse est le résultat d'un travail de recherche mené sur trois ans au sein de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie. Ce travail n'aurait pas été possible sans l'implication d'innombrables personnes. Je souhaite dans ces quelques lignes exprimer toute ma gratitude envers ces derniers.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse Christophe Delerue. Je le remercie évidemment d'avoir accepté de m'encadrer dans cette thèse, mais surtout de m'avoir accordé sa confiance ainsi qu'une liberté d'initiative tout au long de celle-ci. J'ai bénéficié d'un encadrement auquel peu de doctorants ont accès. Je tiens à le remercier pour sa disponibilité, toutes nos discussions très enrichissantes ainsi que les précieux conseils et orientations qu'il m'a donnés. De cette collaboration, je retiendrai une phrase qui revenait à chaque nouveau défi : "essaye, c'est un bon exercice...". Je crains néanmoins que résumer en quelques lignes ces trois années ne soit un exercice trop difficile.

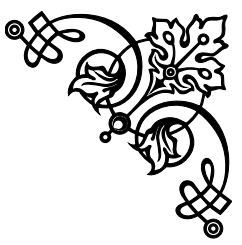
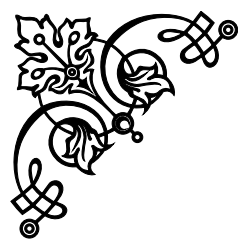
J'adresse mes remerciements à M. Gabriel Bester et Mme. Claudine Lacroix pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également M. Fabrizio Cleri, Mme Cristiane Morais-Smith, M. Bernard Plaçais et M. Daniël Vanmaekelbergh de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier ceux qui ont contribué à ce travail, de près ou de loin, et particulièrement Yann-Michel Niquet qui m'a aidé sur la compréhension de la physique des semi-conducteurs sous champ magnétique.

Je remercie Florence Senez et Emmanuelle Gillmann pour leur précieuse aide administrative et Jean-Michel Droulez pour son aide en informatique.

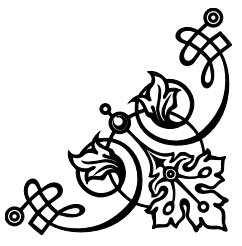
Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de discuter pendant cette thèse, que ce soit pour quelques minutes ou quelques mois. Je pense notamment à ceux avec qui j'ai partagé mon bureau (à l'ISEN puis à l'IEMN), aux membres de l'équipe NAMASTE et du groupe physique de l'IEMN ainsi qu'aux membres du projet Dirac III-V.

Je consacre ces derniers mots à mes proches. Je remercie mes amis et ma famille, ma sœur et mes parents, qui m'ont toujours soutenu dans ce que j'entreprends.



*... I have approximate answers and possible beliefs
and different degrees of certainty about different things,
but I'm not absolutely sure of anything and there are
many things I don't know anything about ...*

Richard P. Feynman



Sommaire

Introduction	11
1 Contexte de la thèse	13
1.1 Les nanocristaux semi-conducteurs	14
1.1.1 Propriétés électroniques des semi-conducteurs	14
1.1.2 Les nanocristaux dans la littérature	20
1.1.3 Propriétés et applications des nanocristaux	22
1.2 Les réseaux cohérents	27
1.2.1 Les différents réseaux bidimensionnels	28
1.2.2 Introduction aux verres de spin	32
1.3 Introduction aux phases quantiques topologiques	34
1.3.1 Le couplage spin-orbite	34
1.3.2 Effet Hall Quantique de Spin (EHQS)	35
2 Propriétés électroniques des réseaux artificiels	43
2.1 Réseaux artificiels colloïdaux	44
2.1.1 Quand les nanocristaux s'auto-assemblent	44
2.1.2 Qui s'assemblent se ressemblent : le modèle LEGO®	48
2.2 Réseaux artificiels lithographiés	57
2.2.1 Du nanocristal sphérique au triangulaire	57
2.2.2 Reproduction de réseaux simples	60
2.2.3 Vers des réseaux exotiques	65
2.2.4 Multicouches et graphène AA	70

3	Les facteurs g dans les nanostructures	73
3.1	Généralités sur les facteurs g	74
3.1.1	Les facteurs g dans les nanocristaux	74
3.1.2	Le cas des nanocristaux sphériques	75
3.2	Universalité des facteurs g	80
3.2.1	Comportement universel	80
3.2.2	Calcul et obtention d'une expression analytique	85
3.2.3	Anisotropies et termes de surface	93
4	Désordre dans les réseaux de nanocristaux	97
4.1	Désordre inhérent de type Anderson	98
4.1.1	EHQS dans les réseaux HgTe	98
4.1.2	Flocons et moments magnétiques	100
4.1.3	Les flocons face au désordre	103
4.2	Désordre particulier dans les réseaux PbSe	107
4.2.1	Un désordre réductible, quésaco ?	107
4.2.2	Comment connaître le désordre résiduel ?	111
4.2.3	Effets du désordre résiduel	118
	Conclusions et perspectives	127
A	Résultats supplémentaires du modèle LEGO[®]	133
A.1	Systèmes unidimensionnels	133
A.2	Multicouches de super-réseaux carrés	134
A.3	Systèmes bidimensionnels PbSe	135
B	Informations supplémentaires sur le désordre de signes	141
B.1	Désordre et flux par plaquette	141
B.2	Moments d'une densité d'états	141

C Résultats supplémentaires sur les facteurs g	145
C.1 Influence de la passivation sur les facteurs g	145
C.2 Expressions analytiques des densités de moments magnétiques	146
C.2.1 Nanocristal sphérique	146
C.2.2 Nanoplaquette circulaire	146
C.3 Décomposition des facteurs g	147
C.4 Effets des contraintes dans les disques InAs/InP	149
C.5 Comparaison pour les puits GaAs/AlGaAs	150
C.6 Valeurs de l'ensemble des facteurs g calculés	151
D Liste des publications et conférences	165
Références	167

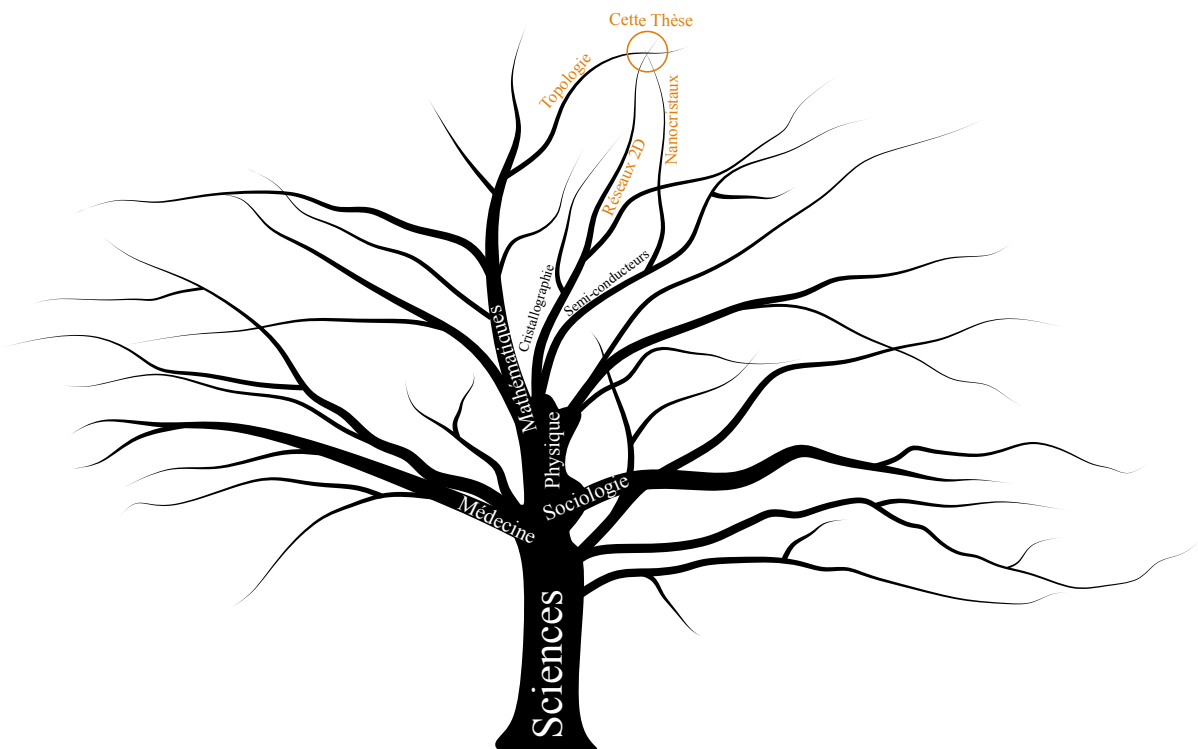
Introduction



NOTRE époque moderne n'a cessé de voir l'arbre du savoir [1] croître et s'étendre. Comme résultat de cette croissance, la science se subdivise de manière exponentielle en de plus en plus de branches. Une branche apparue il y a un siècle telle que la physique quantique, est aujourd'hui un vaste domaine d'étude comportant lui-même des centaines de thématiques. Entre un scientifique spécialisé en biologie cellulaire et un autre spécialisé en théorie des cordes, il n'y a souvent plus que le mot "scientifique" en commun.

D'Aristote à Descartes, en passant par Hypatie, Al-Khwarizmi et Averroès, tous ce sont distingués par leur pluridisciplinarité. S'il est vrai que la quantité de savoir augmentant pousse naturellement vers une spécialisation, il n'en demeure pas moins que cette spécialisation est avant tout un choix. En particulier, on peut se demander si l'émergence d'une nouvelle branche est réellement condamnée à une dichotomie d'une ancienne.

Peut-on donner naissance à une nouvelle branche, en reliant plusieurs anciennes entre-elles ?



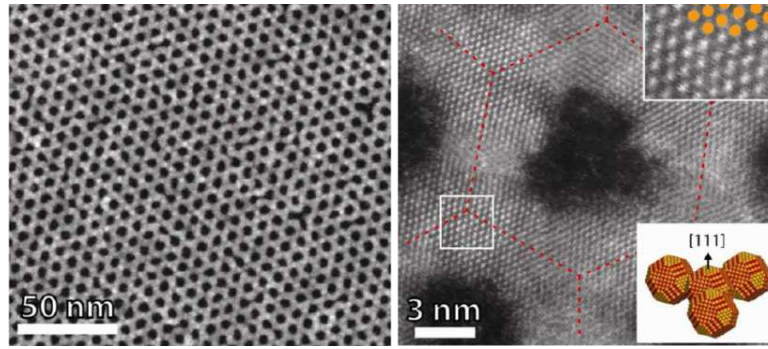


FIGURE 1 – Réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs [2].

Pour arriver à un tel résultat, il est clair qu'il n'est pas suffisant d'observer les systèmes naturels qui nous entourent, mais d'agir sur ces derniers. En physique des solides, cette action peut se matérialiser par la structuration des matériaux. De part leur caractère non-naturel, ces matériaux modifiés sont souvent désignés par l'appellation *systèmes artificiels*.

En fonction de la taille caractéristique à laquelle nous modifions la structure, certaines propriétés se voient à leur tour altérées. Par exemple, une structuration périodique à l'échelle millimétrique modifie les propriétés mécaniques (phononiques) du système [3]. Ces dernières années, de nouveaux méta-matériaux inspirés de l'*Origami*, l'art japonais du pliage du papier, ont été façonnés [4,5]. Leur propriétés mécaniques telle que la réponse à une force étirant l'objet, sont modifiées en fonction du type de pliage choisi.

À une échelle de structuration micrométrique, ce sont les propriétés optiques qui peuvent être atteintes. Par exemple, dans les réseaux en nid d'abeilles de micro-piliers semi-conducteurs, les polaritons¹ se comportent de manière similaire aux électrons dans une couche monoatomique de carbone, le graphène [6–8].

Enfin, les moyens technologiques se développant, la structuration à l'échelle nanométrique devient envisageable. À cette échelle, ce sont les propriétés électroniques qui sont modifiées. Plusieurs approches ont été développées dans ce sens, notamment en s'appuyant sur des effets de proximités. Par exemple, le dépôt de réseaux de molécules de CO sur une surface de cuivre permet de générer un potentiel électrostatique dans le métal [9–11]. Ce potentiel modifie par conséquent les comportements du gaz d'électrons dans le métal.

Récemment, la synthèse expérimentale de réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs a été démontrée [2, 12] (figure 1). Les électrons se déplaçant dans ces structures ressentent les effets liés à la nano-structuration du système. Ce résultat ouvre donc une nouvelle voie à la modification des propriétés opto-électroniques des matériaux semi-conducteurs.

Dans cette thèse, nous présentons une étude portant sur les propriétés de ces réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs. Nous montrons que ces systèmes artificiels représentent une nouvelle branche de la physique des solides qui est construite sur le rassemblement de plusieurs autres. Les branches concernées sont celles relevant des domaines d'étude des nanocristaux semi-conducteurs, du graphène et autres réseaux bidimensionnels ainsi que des phases quantiques topologiques de la matière. Ces branches de la matière condensée sont présentées dans le chapitre 1 où nous dévoilerons également à la fin de celui-ci le plan de la thèse.

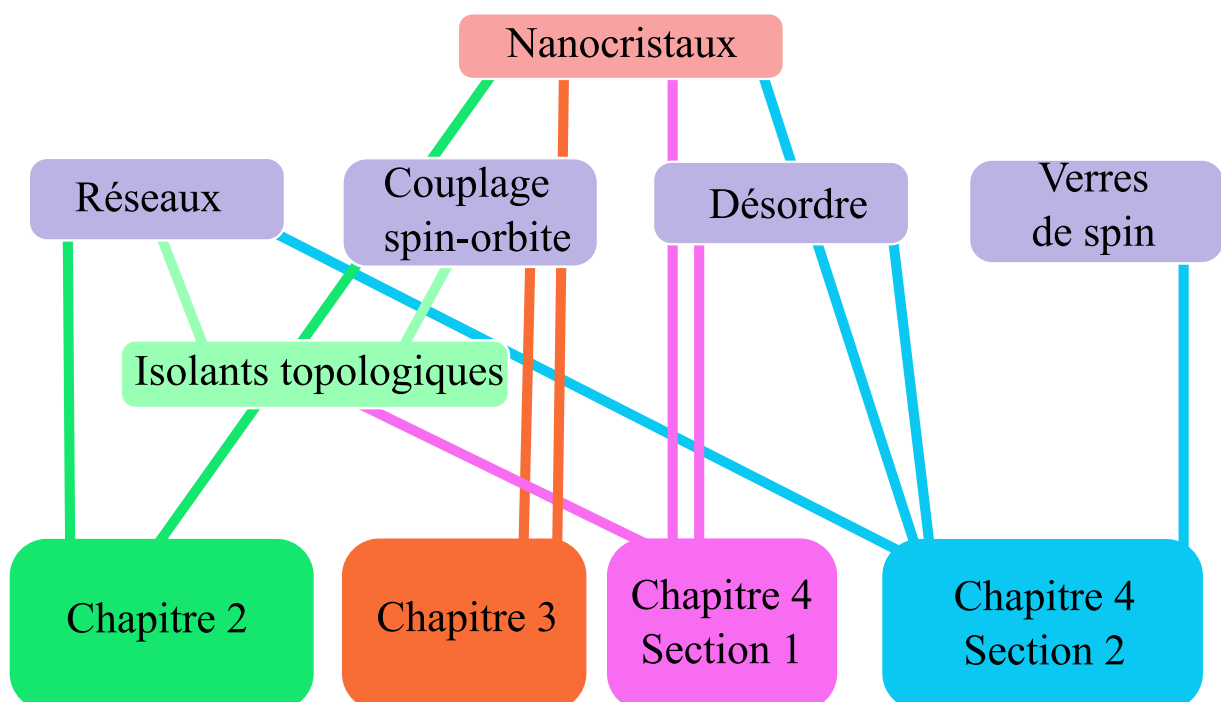
1. Les polaritons sont des quasi-particules résultant d'un fort couplage entre les photons confinés dans une cavité et les excitons du puits quantique [6].

Contexte de la thèse

LES réseaux artificiels ont la particularité de puiser leurs propriétés dans celles de leurs constituants élémentaires. Ainsi, l'étude des réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs dépend d'une multitude de domaines de la physique, qui parfois semblent totalement déconnectés les uns des autres.

Dans ce chapitre, nous allons dresser le contexte de la thèse en présentant de manière synthétique les notions abordées dans ce travail. Dans la première section, nous commençons par introduire les nanocristaux semi-conducteurs. Ces objets nanométriques se distinguent par une forte dépendance en taille de leurs propriétés due à des effets quantiques prépondérants. Dans la deuxième section, nous parlerons des propriétés des réseaux bidimensionnels, dont les homologues artificiels seront étudiés dans cette thèse. Dans la troisième section, nous introduirons la notion de couplage spin-orbite ainsi que celles des phases quantiques topologiques.

Pour finir, nous présenterons les chapitres suivants ainsi que leurs liens avec chacune des notions développées dans ce premier chapitre.



1.1 | Les nanocristaux semi-conducteurs

1.1.1 | Propriétés électroniques des semi-conducteurs

Dans ce travail, les semi-conducteurs étudiés sont dits de type III-V, II-VI et IV-VI. Ces matériaux sont constitués de deux éléments atomiques distincts, chacun appartenant à une colonne du tableau de *Mendeleïev*. Par exemple, la colonne III inclut les éléments Al (Aluminium), Ga (Gallium) et In (Indium). La colonne V quant à elle inclut les éléments P (Phosphore), As (Arsenic), Sb (Antimoine). Par conséquent, les semi-conducteurs AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs et InSb font tous partie de la famille des semi-conducteurs III-V.

Les semi-conducteurs III-V et II-VI considérés dans ce qui suit ont tous des structures atomiques de type Zinc-Blende (figure 1.1a). La structure Zinc-Blende est basée sur le réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC). Chaque nœud de ce réseau porte un motif avec les deux éléments atomiques (III et V, par exemple), de positions relatives $(0, 0, 0)a$ et $(0.25, 0.25, 0.25)a$, où a est le paramètre de la maille CFC. Cette structure est analogue à la structure diamant des semi-conducteurs IV (silicium, germanium), à la différence que le motif de la structure diamant contient deux éléments identiques issus de la colonne IV.

Le semi-conducteur IV-VI considéré dans ce travail (PbSe) possède une structure de type Rock-Salt (figure 1.1b). Cette structure peut être encore vue comme deux réseaux CFC interpénétrés. Le réseau CFC de l'élément IV est décalé suivant le vecteur $(0.5, 0.5, 0.5)a$ par rapport à celui de l'élément VI.

Afin de prédire les propriétés électroniques de ces systèmes, plusieurs méthodologies existent. Ces approches peuvent être triées en deux catégories principales : les approches de premiers principes (dites *ab initio*) et les approches semi-empiriques. Dans tous les cas, il est nécessaire d'avoir recours à des approximations résultant de la complexité des systèmes à étudier. En effet, les systèmes en matière condensée contiennent un grand nombre d'atomes, et par conséquent d'électrons. L'Hamiltonien décrit alors un problème à N corps. Ce qui rend ce problème

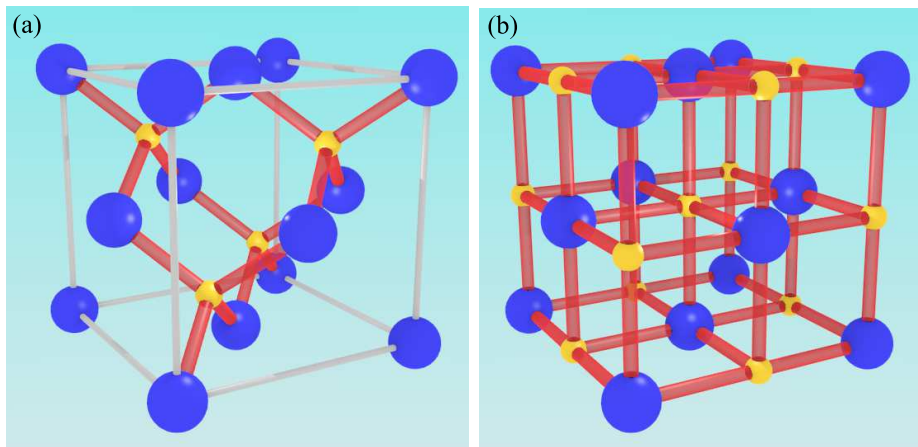


FIGURE 1.1 – Schéma montrant les structures atomiques des semi-conducteurs. (a) La structure Zinc-Blende des semi-conducteurs III-V et II-VI étudiés dans le présent travail (GaAs, InAs, InSb, InP, AlSb, CdSe, CdTe, HgTe). (b) La structure Rock-Salt des semi-conducteurs IV-VI (PbSe). Les sphères bleues et jaunes indiquent les deux types d'atomes. Les cylindres rouges indiquent les liaisons aux premiers voisins.

complexe à résoudre est principalement l'interaction entre les différents éléments. Une première approximation consiste à supposer que les ions du système sont immobiles et à traiter un Hamiltonien indépendant du temps. Le problème vient ensuite de l'interaction entre les électrons. Il est impossible de rigoureusement séparer l'Hamiltonien à N électrons en N Hamiltoniens à 1 électron. Le recours à certaines approximations devient nécessaire.

Le choix entre les approches *ab initio* et semi-empiriques est généralement motivé par la nature du problème à traiter. Dans le présent travail, le nombre d'atomes étant très grand (atteignant quelques millions pour certains aspects du travail), les approches semi-empiriques sont les plus adaptées. Nous avons principalement utilisé deux méthodes semi-empiriques : la méthode des liaisons fortes et la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$.

La méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

Dans les solides cristallins, les ions atomiques imposent aux électrons un potentiel périodique. La méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ est basée sur une approximation de champ moyen où chaque électron se déplace dans ce champ moyen induit par les ions et les autres électrons. Le théorème de Bloch indique que les états propres de l'Hamiltonien peuvent être exprimés sous la forme suivante

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

où $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une fonction périodique de même période que le réseau cristallin et \mathbf{k} est le vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Ces fonctions d'onde sont appelées *fonctions de Bloch* et représentent une base de solutions de l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V\right)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(n, \mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

ce qui peut être mis sous la forme

$$\left(\frac{(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2}{2m_0} + V\right)u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

À ce niveau, on écrit les fonctions périodiques $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ comme des combinaisons linéaires des solutions de l'équation (1.3) à un point \mathbf{k}_0 donné (notées $u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$) [13]

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_m(n, \mathbf{k})u_{m,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}). \quad (1.4)$$

Par exemple, pour $\mathbf{k}_0 = 0$, l'équation aux valeurs propres devient

$$\sum_m c_m(n, \mathbf{k})\left\{(E_{n,0} - E_{n,\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0})\delta_{n,m} + \frac{\hbar}{m_0}\mathbf{k} \cdot \langle u_{n,0} | \mathbf{p} | u_{m,0} \rangle\right\} = 0. \quad (1.5)$$

Cette équation permet par exemple d'obtenir une expression de la masse effective m^* [13] au voisinage de $\mathbf{k}_0 = 0$. En traitant le terme dépendant de \mathbf{k} par une théorie de perturbation au second ordre, on obtient

$$E_{n,\mathbf{k}} = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_{n,0} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{m,0} \rangle|^2}{E_{n,0} - E_{m,0}} \quad (1.6)$$

$$= E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.7)$$

Dans l'approximation de la masse effective, on considère qu'autour d'un extremum de bande, tous les effets dus au potentiel périodique sont inclus dans la masse de l'électron. La masse effective est donc reliée à la courbure de bandes autour de \mathbf{k}_0 , elle est nulle dans le cas d'une évolution linéaire et infinie dans le cas d'une bande plate (non-dispersive).

Le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ le plus répandu pour décrire les semi-conducteurs III-V et II-VI usuels est celui introduit par Kane [14]. Dans sa version à 8 bandes, la base $u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ est celle des 8 états autour de la bande interdite (gap) du semi-conducteur. Ces 8 états se répartissent en deux états de conduction et 6 états de valence. Les deux états de conduction, dégénérés en énergie, sont notés S_\uparrow et S_\downarrow , où \uparrow et \downarrow symbolise l'orientation du spin. Ces états ont les propriétés de symétrie des fonctions S atomiques, d'où les notations S_\uparrow et S_\downarrow [14]. Les 6 états de valence ont quant à eux les propriétés de symétrie des fonctions P atomiques, et sont donc notés $P_{x\uparrow}$, $P_{x\downarrow}$, $P_{y\uparrow}$, $P_{y\downarrow}$, $P_{z\uparrow}$ et $P_{z\downarrow}$. Plus de détails concernant ces 8 bandes sont donnés dans la figure 1.3 et la sous-section 1.3.1.

Dans le modèle de Kane, le dernier terme de l'équation (1.5) qui s'exprime comme $\mathbf{k} \cdot \langle \mathbf{p} \rangle$ permet donc de coupler les états de conduction aux états de valence pour $\mathbf{k} \neq 0$. Un terme représentant ce couplage, noté E_p , est alors introduit et s'écrit sous la forme [15]

$$E_p = \frac{2\hbar^2}{m_0} |\langle S | \frac{\partial}{\partial i} | P_i \rangle|^2 \quad (1.8)$$

où $i = x, y, z$. E_p a la dimension d'une énergie, il est une grandeur caractéristique du semi-conducteur. Il intervient également dans le calcul des éléments de matrice optique [15].

Tous ces résultats concernent le cas de solides cristallins massifs (infinis). Dans le cas de nanostructures, les ondes de Bloch représentent une bonne approximation des fonctions d'ondes valide dans le cœur de ces dernières (loin des surfaces). Les fonctions d'ondes dans ce cas peuvent s'écrire sous la forme

$$\Psi(\mathbf{r}) \approx \sum_n F_n(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

où $F_n(\mathbf{r})$ est une fonction enveloppe lentement variable dans l'espace et l'indice n parcourt les bandes électroniques du système massif ($u_n(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ pour $\mathbf{k}_0 = 0$). La fonction $\Psi(\mathbf{r})$ donnée par l'équation (1.9) peut être injectée dans l'équation de Schrödinger incluant le potentiel de confinement en plus de l'Hamiltonien $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ du massif. Plus de détails sur l'approximation de la fonction enveloppe sont donnés dans la sous-section 3.2.2 du chapitre 3. Dans le présent

travail, la méthode semi-empirique $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ a été utilisée pour le calcul des réponses à un champ magnétique (chapitre 3).

La méthode des liaisons fortes

L'atout majeur de la méthode des liaisons fortes consiste en le fait de ne pas expliciter l'expression des fonctions d'onde, mais de les écrire comme des Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (cette méthode est aussi nommée *CLOA* ou *LCAO* en anglais). Dans sa version originale introduite par Bloch [16], les éléments de la matrice de l'Hamiltonien s'écrivent comme des intégrales couplant les différents états de Bloch du système. Pour un vecteur \mathbf{k} donné de l'espace réciproque, les éléments de matrice s'écrivent sous la forme de combinaisons linéaires des intégrales de type [17]

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) dv \quad (1.10)$$

avec ϕ_n une orbitale atomique localisée sur l'atome i à une position \mathbf{R}_i et ϕ_m une orbitale atomique localisée sur l'atome j à une position \mathbf{R}_j . Dans cette expression, H s'écrit comme une somme de l'énergie cinétique et d'un potentiel périodique décrit approximativement par une somme de potentiels sphériques localisés sur chacun des atomes du système. Calculer ces intégrales de manière rigoureuse n'est pas une tâche facile.

En 1954, Slater et Koster introduisent des simplifications à la méthode des liaisons fortes [17]. Ils considèrent qu'il serait plus judicieux de l'utiliser comme une méthode d'interpolation basée sur d'autres approches. Ainsi, les intégrales de couplages (de saut) entre les orbitales atomiques comme celle de l'équation (1.10) sont approximées par des constantes géométriques et des paramètres qui dépendent de la nature des orbitales en question. Ces paramètres sont obtenus en ajustant les résultats des liaisons fortes sur les résultats d'autres méthodes (par exemple *ab initio*). Une autre approximation, appelée approximation à deux centres, est ajoutée en sus. Cette approximation permet de considérer que l'interaction entre deux orbitales ne dépend que de leurs natures et de leurs positions relatives (figure 1.2). Ainsi, deux orbitales S se couplent via un terme constant et isotrope nommé $V_{SS\sigma}$. Les orbitales P quant à elles se couplent via deux termes $V_{PP\sigma}$ et $V_{PP\pi}$ pondérés par des facteurs dépendants de l'angle entre les orbitales. Enfin, les orbitales sont souvent considérées comme étant orthogonales. Les intégrales de recouvrement sont donc considérées nulles.

Reste alors une question essentielle : *jusqu'à quelle distance considère-on les intégrales de couplage comme étant non-nulles ?*

Dans la méthode simplifiée, les notions de premiers voisins, seconds voisins etc sont introduites. Les premiers voisins d'un atome donné sont tous les atomes situés à une distance minimale de ce dernier. Par exemple, dans le réseau Zinc-Blende présenté précédemment, chaque atome possède 4 premiers voisins. Les seconds voisins sont donc les atomes situés à la distance minimale suivante etc. L'amplitude des termes de couplage est logiquement de plus en plus faible lorsque l'ordre des voisins augmente. Il est à noter que si l'on veut utiliser un modèle avec des couplages aux seconds voisins, le nombre de paramètres à ajuster est plus conséquent.

Dans cette thèse, nous nous limitons principalement aux couplages premiers voisins. Les modèles en liaisons fortes de type $SP^3D^5S^*$ avec seulement des couplages aux premiers voisins

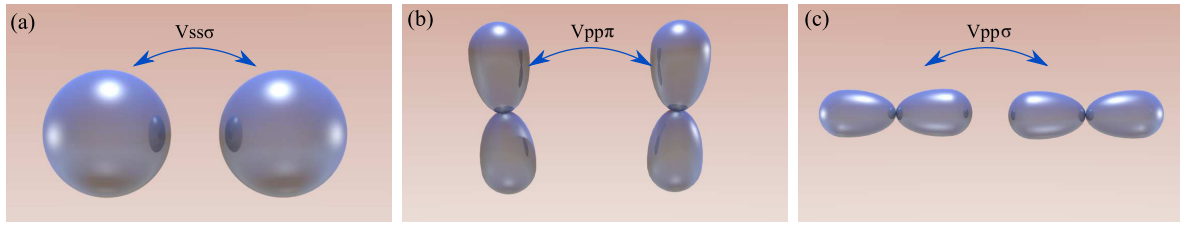


FIGURE 1.2 – **Orbitales électroniques et termes de couplage de la méthode des liaisons fortes.** (a) Les orbitales de type S à symétrie sphérique se couplent via un terme isotrope noté $V_{SS\sigma}$. (b) Les orbitales de type P parallèles l’une par rapport à l’autre se couplent via le terme $V_{PP\pi}$. (c) Les orbitales de type P qui se suivent sur un même axe se couplent via le terme $V_{PP\sigma}$.

ont largement fait leur preuve dans la description des semi-conducteurs [18–22].

La méthode des liaisons fortes dépend donc de ces paramètres de couplage ($V_{SS\sigma}$, $V_{PP\sigma}$, $V_{SP\sigma}$ etc) et des énergies de chaque orbitale. L’Hamiltonien électronique de chaque matériau semi-conducteur est reproduit par un jeu de paramètres spécifiques. Ces paramètres sont obtenus en ajustant la structure de bandes en liaisons fortes du matériau massif sur la structure de bandes obtenue par une méthode *ab initio*.

Dans la suite, nous nommerons liaisons fortes atomistique, la méthode qui consiste à utiliser les orbitales atomiques du matériau en question comme base d’orbitales. Par exemple, dans le cas du Sélénure de Cadmium (CdSe), les atomes de Cd et de Se sont chacun représentés par 20 orbitales atomiques ($SP^3D^5S^*$ orbitales deux fois dégénérées en spin, S^* est une seconde orbitale S à plus haute énergie), couplées par les différents paramètres de couplage ($V_{SS\sigma}$, $V_{PP\sigma}$, $V_{SP\sigma}$ etc). Le couplage spin-orbite est également inclus dans la méthode des liaisons fortes atomistique (voir sous-section 1.3.1 pour une introduction au couplage spin-orbite). Les paramètres de liaisons fortes utilisés pour ces différents semi-conducteurs sont disponibles dans les références [18, 23–27].

Lorsque la structure n’est pas massive (3D), une attention particulière doit être portée à la présence des surfaces et interfaces. Dans les semi-conducteurs avec une structure Zinc-Blende, l’absence d’atomes voisins crée des liaisons pendantes. Celles-ci vont se traduire par l’apparition d’états électroniques (non-couplés) dans la structure de bandes, souvent dans la bande interdite (gap). Afin de supprimer ces états de surfaces, nous recouvrons (ou passivons) les surfaces par des pseudo-atomes d’hydrogène. Ces pseudo-atomes permettent de saturer les liaisons pendantes en se couplant à ces dernières. Les paramètres de couplage sont définis tel que les états électroniques résultant de ce couplage soient positionnés loin de la zone autour du gap du semi-conducteur. Dans le semi-conducteur PbSe, il n’est pas nécessaire de passiver les surfaces car il n’y a pas de liaisons pendantes [26].

Dans la suite, nous verrons que pour obtenir les structures de bandes électroniques il faut diagonaliser la matrice de l’Hamiltonien décrite par la méthode des liaisons fortes. Pour faire cela, nous avons utilisé deux approches en fonction de la taille n de la matrice considérée (dimension $n \times n$). Pour de faibles tailles ($n \leq 3.10^4$), nous avons utilisé une approche de diagonalisation complète. Cette approche est basée sur les algorithmes QL et QR de décomposition de matrice [28–30] et est implémentée dans la librairie *LAPACK* (*Linear Algebra Package*) [31]. Pour de plus grandes tailles de matrice (jusqu’à 8.10^7), nous avons utilisé une approche de diagonalisation partielle basée sur l’algorithme de Jacobi-Davidson [32]. Cette approche nous permet d’obtenir un nombre choisi de valeurs et vecteurs propres autour d’une énergie σ . Dans ce qui suit, σ est toujours fixée dans le gap énergétique du semi-conducteur. Cette méthode est

implémentée dans la librairie *TB_Sim* que nous avons utilisée dans ce travail [33].

Structures de bandes des semi-conducteurs étudiés

Excepté HgTe qui est un semi-métal, tous les semi-conducteurs Zinc-Blende étudiés dans ce travail présentent une structure de bandes de même forme que celle de la figure 1.3b [35]. Sur cette figure, seules les bandes autour de la bande interdite du semi-conducteur sont représentées. La bande interdite des semi-conducteurs étudiés, appelée également *gap énergétique* (noté E_g), est située au centre de la zone de Brillouin (point Γ , figure 1.3a). Dans tout ce qui suit, l'énergie nulle correspond au sommet de la bande de valence du matériau massif. Les bandes en dessous du gap (avec une énergie négative) représentent les bandes de valence les plus hautes (totalement occupées par des électrons). La bande au dessus du gap représente la bande de conduction la plus basse. Cette bande présente un caractère S et une masse effective m^* isotrope. Les 3 bandes de

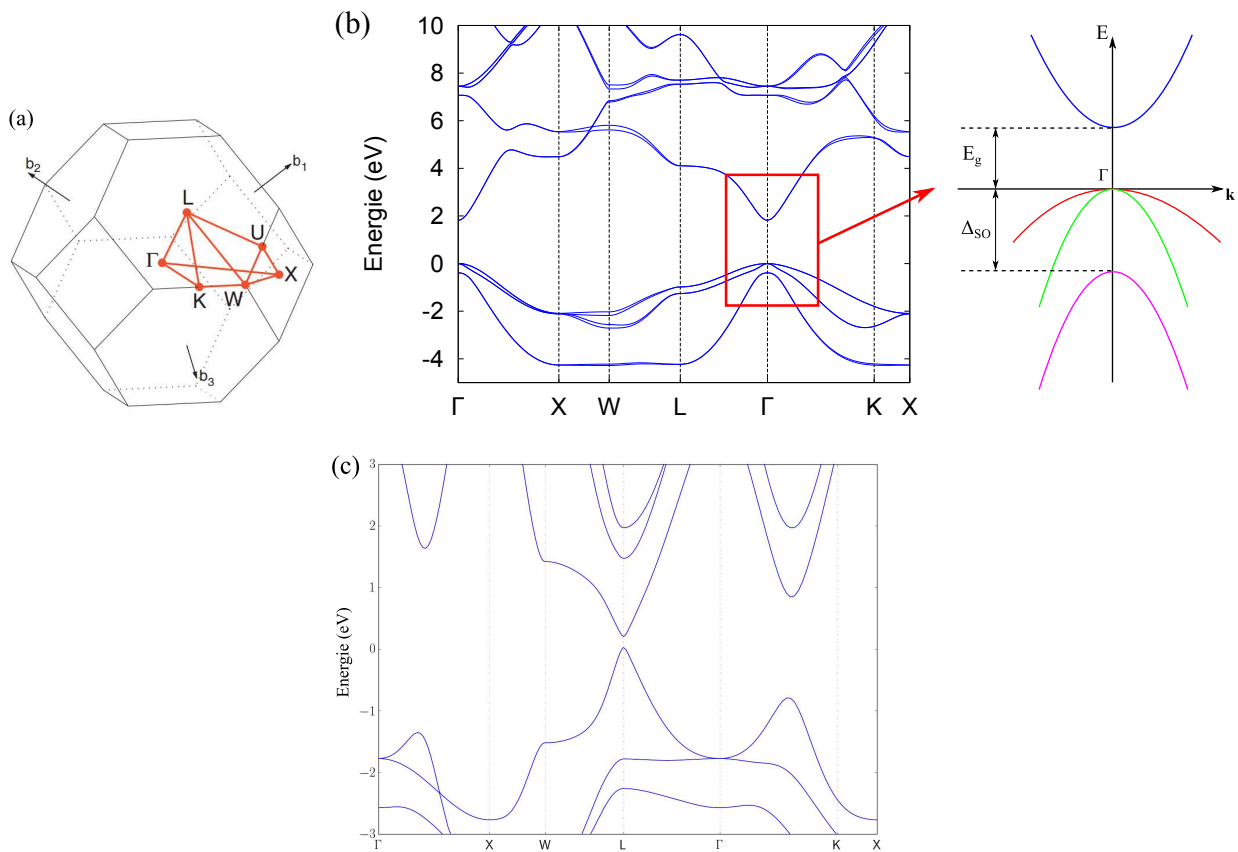


FIGURE 1.3 – **Structures de bandes des semi-conducteurs étudiés.** (a) Schéma montrant la première zone de Brillouin du réseau Cubique à Face Centrées (CFC). Les structures Zinc-Blende et Rock-Salt sont construites à partir du réseau CFC et ont par conséquent une zone de Brillouin identique. Les lettres représentent les points de haute symétrie. Ce schéma est extrait de la référence [34]. (b) Structure de bandes du semi-conducteur massif CdSe. La zone autour du point Γ (encadrée en rouge) est représentée schématiquement. Ce schéma est commun à tous les semi-conducteurs Zinc-Blende étudiés dans ce travail. Seules les bandes de valence les plus hautes ainsi que la bande de conduction la plus basse y sont représentées. E représente l'énergie et k le nombre d'onde dans l'espace réciproque. (c) Structure de bandes du semi-conducteur massif PbSe. PbSe est un semi-conducteur avec une structure Rock-Salt. Le gap énergétique se trouve au niveau des points de symétrie L de la première zone de Brillouin.

valence quant à elles présentent une forte anisotropie des masses effectives ainsi qu'un caractère P . La séparation énergétique entre ces bandes, notée Δ_{SO} , est due à la présence du couplage spin-orbite (voir la sous-section 1.3.1 pour plus de détails).

Les semi-conducteurs avec une structure Rock-Salt ne partagent pas ce type de structure de bandes. La figure 1.3c montre la structure de bandes du matériau PbSe massif (seul matériau Rock-Salt étudié dans ce travail). La bande interdite de PbSe est définie par les extrema aux points L de la zone de Brillouin (figure 1.3a), et non au point Γ . Ceci résulte en une augmentation de la dégénérescence des états autour du gap car il y a 4 points L dans une zone de Brillouin (contrairement au point Γ qui est unique). Nous verrons par la suite les conséquences de ces différences sur les structures de bandes des super-réseaux artificiels.

1.1.2 | Les nanocristaux dans la littérature

Histoire des nanocristaux

Les nanocristaux, également connus sous le nom de boîtes quantiques (ou *Quantum Dots*), sont aujourd'hui un emblème de la physique des solides [36]. Leur histoire commença au début des années 1980 quand *A. I. Ekimov* et *A. A. Onushchenko* rapportèrent l'observation d'effets quantiques dépendant de la taille dans des cristaux semi-conducteurs microscopiques [37]. Peu de temps après, ces deux derniers ont fait appel à *Al. L. Efros* afin de caractériser théoriquement cette dépendance en taille [38]. En parallèle, travaillant sur des colloïdes de CdS, *L. E. Brus* synthétisa des cristaux de taille nanométrique et observa également des effets de taille sur le spectre d'absorption [39].

Aujourd'hui, quelques décennies après, on retrouve des nanocristaux sous de très nombreuses formes et tailles. Il existe plusieurs manières de les obtenir dont voici un court résumé non-exhaustif.

Nanocristaux auto-assemblés Les nanocristaux auto-assemblés peuvent apparaître spontanément quand on fait croître des hétérostructures semi-conductrices. Dues à une différence de paramètres de maille, des contraintes mécaniques existent à l'interface entre deux semi-conducteurs. Afin de relaxer ces contraintes, des petits amas de matière se forment. Par un choix judicieux des semi-conducteurs, ces îlots permettent de confiner l'électron dans les trois directions de l'espace et définissent donc des boîtes quantiques.

Boîtes quantiques lithographiées Dans les gaz d'électrons bidimensionnels, il est possible de générer des boîtes quantiques en confinant le gaz. Ceci se fait soit par une lithographie suivie d'une gravure, soit par une lithographie et un dépôt d'électrodes sur la surface des puits quantiques qui imposent un potentiel de confinement latéral aux électrons. L'avantage de ces approches est le large éventail de tailles accessibles (jusqu'à 100 nm). Les inconvénients sont cependant la qualité du confinement (car le potentiel imposé n'est pas abrupte) et la taille minimale des boîtes obtenues est limitée par la lithographie.

Nanocristaux colloïdaux Les nanocristaux colloïdaux permettent d'allier le large éventail de tailles et le fort confinement quantique. Ces nanocristaux sont obtenus par une synthèse chi-

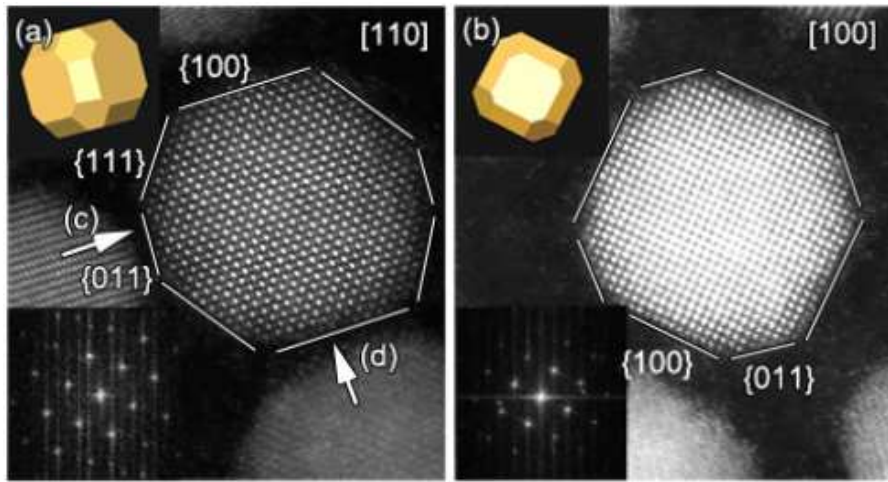


FIGURE 1.4 – **Images HAADF-STEM d'un nanocristal PbSe.** La direction perpendiculaire au plan est (a) $[110]$ et (b) $[100]$. Le nanocristal présente des facettes suivant les orientations $\{100\}$, $\{111\}$ et $\{011\}$. Les figures sont extraites de la référence [2] (*Supporting Information*).

mique, que nous développons ci-dessous. La possibilité d'assembler ces nanocristaux colloïdaux sous forme de super-réseaux cohérents est le point de départ de cette thèse.

Synthèse colloïdale des nanocristaux

La synthèse colloïdale permet de contrôler les tailles et formes des nanocristaux de manière précise. Les nanocristaux obtenus présentent également un faible taux de défauts améliorant ainsi leurs propriétés optiques. De plus, sa relative facilité de mise en œuvre ainsi que son faible coût en font une technique intéressante [40].

De manière générale, un nanocristal colloïdal est formé de deux parties : un cœur semi-conducteur (inorganique) et une coquille de molécules (souvent organiques) appelées *ligands*. Le cœur semi-conducteur peut prendre plusieurs formes (sphérique, plaquette, bâtonnet ...) et comporte souvent des facettes suivant les orientations cristallographiques dominantes (généralement $\{100\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$) comme le montre la figure 1.4. Bien que le cœur semi-conducteur confère au nanocristal ses propriétés, les ligands de surface contribuent également de manière significative à ces dernières.

Les molécules organiques utilisées dans la synthèse colloïdale possèdent une extrémité polaire et une extrémité non-polaire. L'extrémité polaire interagit fortement avec les éléments du semi-conducteur, tandis que l'extrémité non-polaire interagit avec le milieu environnant. Les ligands jouent un grand rôle lors de la synthèse car ils permettent non seulement de contrôler la croissance des nanocristaux, mais également d'assurer leur stabilité dans la solution [40].

La croissance des nanocristaux se fait par précipitation des éléments constituant le semi-conducteur dans une solution chauffée [41,42]. Le contrôle de la taille des nanocristaux se fait par l'ajout de précurseurs pendant la croissance. Les précurseurs sont des complexes comportant les éléments formant le semi-conducteur (par exemple, les éléments III et V). En se décomposant sous l'effet de la haute température, les précurseurs libèrent les éléments atomiques, ce qui augmente rapidement leur concentration dans la solution. Cette augmentation induit un effet de nucléation, où des agrégats vont se former [40].

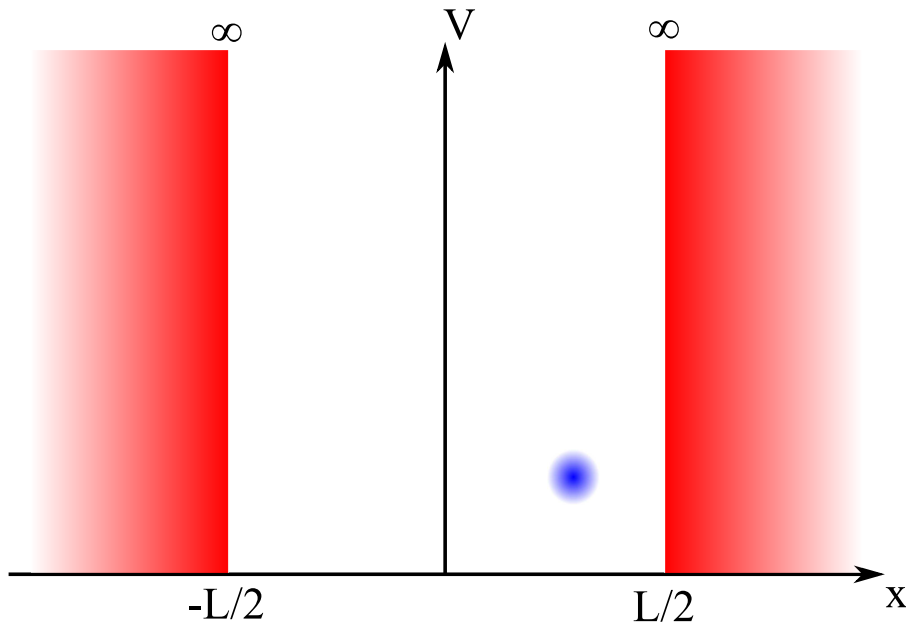


FIGURE 1.5 – **Schéma montrant une boîte quantique unidimensionnelle.** Un électron (en bleu) est soumis à un potentiel infini suivant l'axe x au-delà des positions $-L/2$ et $L/2$. Ceci définit une boîte quantique suivant l'axe x de largeur L centrée en 0.

Ces dernières années, le contrôle sur la forme des nanocristaux a été grandement amélioré. Il est possible maintenant d'obtenir différentes formes et dimensionnalités telles que les nanocubes et nanosphères (0D), les nanobâtonnets (1D) et les nanoplaquettes (2D) [43–45]. Il est également possible de synthétiser des hétérostructures (par exemple des nanocristaux cœur-coquille) en injectant après la première croissance des précurseurs correspondants au second semi-conducteur (celui de la coquille).

1.1.3 | Propriétés et applications des nanocristaux

Comme évoqué précédemment et contrairement aux matériaux massifs, les propriétés opto-électroniques des nanocristaux dépendent fortement de leurs caractéristiques structurales (taille, forme et dimensionnalité). Nous développons dans ce qui suit les raisons physiques de ces dépendances et les applications permettant de les exploiter.

Le confinement quantique

Dans les cours d'introduction à la mécanique quantique, l'exemple de la particule dans une boîte est omniprésent [46]. Prenons par exemple le cas le plus simple, celui d'un électron dans une boîte à une dimension. Ce problème est souvent résolu en utilisant le formalisme de la mécanique quantique, notamment la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette section, nous allons obtenir les mêmes résultats en utilisant la physique classique combinée avec le caractère ondulatoire de la matière. Ceci va nous permettre de donner un peu d'intuition par rapport aux phénomènes de confinement quantique.

Dans cet exemple (figure 1.5), l'électron est libre de se déplacer suivant les axes y et z , mais il est soumis à un potentiel infini au-delà de deux positions données suivant l'axe x (disons $-L/2$

et $L/2$ pour une boîte de largeur L). L'électron ressent donc des forces qui le contraignent à rester dans cette boîte.

En fonction de la taille de la boîte L , des effets intéressants peuvent apparaître. Si L tend vers l'infini, il est clair que la présence de la boîte ne change rien aux propriétés de l'électron. Par contre, autour d'une certaine taille caractéristique (quelques nanomètres par exemple), ses propriétés changent et on parle de confinement quantique.

Quelle est l'origine de ce comportement ?

En 1924, dans sa thèse intitulée "Recherche sur la théorie des Quanta", Louis de Broglie introduit une généralisation du principe de la dualité onde-corpuscule. En particulier, ce principe implique que l'électron est certes une particule, mais que grâce à une généralisation de l'équation de Planck-Einstein ($E = h\nu$), un phénomène ondulatoire lui est associé [47].

La longueur d'onde de l'électron est donc donnée par une généralisation de l'équation de Planck-Einstein :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.11)$$

où h est la constante de Planck et p est l'impulsion de l'électron. La différence majeure entre les photons et les électrons est que les photons n'ont pas de masse. Ceci implique que leur énergie est purement cinétique. L'équation de L. de Broglie est équivalente à l'équation de Planck-Einstein seulement dans cette limite.

Pour obtenir l'énergie de l'électron, on doit introduire l'effet de la masse dans l'équation de Planck-Einstein. Une manière de le faire est de considérer que la relation tient toujours, c'est-à-dire $E = h\nu = \hbar\omega$, mais que la relation entre $\omega = 2\pi\nu$ et $k = 2\pi/\lambda$ n'est plus linéaire à cause de la masse (pour un photon, elle est linéaire car $\lambda = c/\nu$).

La relation entre ω et k est appelée *relation de dispersion*. Pour obtenir la relation de dispersion d'un électron libre, il suffit de décrire l'énergie cinétique d'une particule $E = p^2/2m$, où m est la masse de la particule. En utilisant l'équation de L. de Broglie, on obtient pour l'électron libre

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (1.12)$$

La relation de dispersion pour un électron libre est donc parabolique.

Revenons maintenant à l'électron dans une boîte. La longueur d'onde de L. de Broglie permet de donner la taille caractéristique évoquée précédemment. Pour une particule avec une masse non nulle, on peut écrire $p^2 c^2 = E^2 - m_0 c^2$. Il est également possible de séparer l'énergie E en énergie cinétique et énergie de repos $E = E_{cin} + m_0 c^2$. Ceci implique après simplification que $pc = \sqrt{E_{cin}^2 + 2E_{cin}m_0 c^2}$. L'équation de L. de Broglie donne donc

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{E_{cin}^2 + 2E_{cin}m_0 c^2}} \quad (1.13)$$

Pour un électron avec une énergie cinétique de 1 eV, sachant que $m_0c^2 = 511$ keV, on obtient $\lambda = 1.23$ nm.

Cette valeur constitue une taille caractéristique de changement des propriétés de cet électron car quand la largeur de la boîte L est du même ordre de grandeur, l'électron ressent fortement les parois de cette dernière.

En d'autres termes, le caractère ondulatoire de l'électron se retrouve confiné. Comme c'est le cas en physique classique, ceci donne naissance à des ondes stationnaires.

Prenons par exemple le cas d'une corde fixée aux deux extrémités. Les ondes stationnaires qui peuvent exister ont des longueurs d'onde quantifiées et égales à $\lambda_n = 2L/n$, où L est la distance entre les deux extrémités, et n est un entier. Ceci est exactement le résultat que l'on retrouve pour l'électron dans une boîte quantique lorsque l'on résout l'équation de Schrödinger, on retrouve une quantification du nombre d'onde $k_n = n\pi/L$ (sachant que $k = 2\pi/\lambda$). La forme des différents modes de vibration est également identique à la forme de la fonction d'onde de l'électron dans une boîte.

En ce qui concerne les énergies que peut avoir l'électron, elles sont également quantifiées. En remplaçant l'expression des k_n dans l'équation (1.12), on obtient

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \quad (1.14)$$

La conclusion est donc que lorsque l'électron est confiné dans une boîte, les énergies qu'il peut prendre sont quantifiées en niveaux discrets.

Propriétés optiques des nanocristaux

Les nanocristaux sont des boîtes quantiques à 3 dimensions, c'est-à-dire la fonction d'onde de l'électron est confinée dans les 3 directions de l'espace. Pour un nanocristal sphérique, le potentiel de confinement est une sphère, représentée par la surface du nanocristal. Imaginons pour le moment que les surfaces se comportent comme des barrières de potentiel infinies (nous verrons dans la suite comment la passivation de la surface des nanocristaux permet de se rapprocher de cela).

L'énergie de l'électron dans le nanocristal est donc quantifiée en plusieurs niveaux [39, 48]. Comme on a pu le voir au début de cette section, la fonction d'onde dans un semi-conducteur est décrite comme un produit d'une fonction périodique (ondes de Bloch) et d'une onde plane progressive. L'onde plane va donc devenir une onde stationnaire dans la boîte quantique. Le premier niveau arbore donc une fonction d'onde enveloppe à symétrie sphérique qui représente le premier mode de vibration (figure 1.6a). Elle s'annule à la surface de la sphère et ne présente aucun nœud. En analogie avec les orbitales électroniques des atomes, le premier état électronique d'un nanocristal semi-conducteur est dit de type *S*. Le second état (trois fois dégénéré) quant à lui possède un nœud au centre du nanocristal (figure 1.6b), il est dit de type *P*.

Ce modèle (confinement d'électron libre de masse effective m^*) s'applique très bien aux états électroniques issus de la bande de conduction. Bien que les états de valence soient également quantifiés en plusieurs niveaux, il est plus compliqué de les décrire par le précédent modèle à

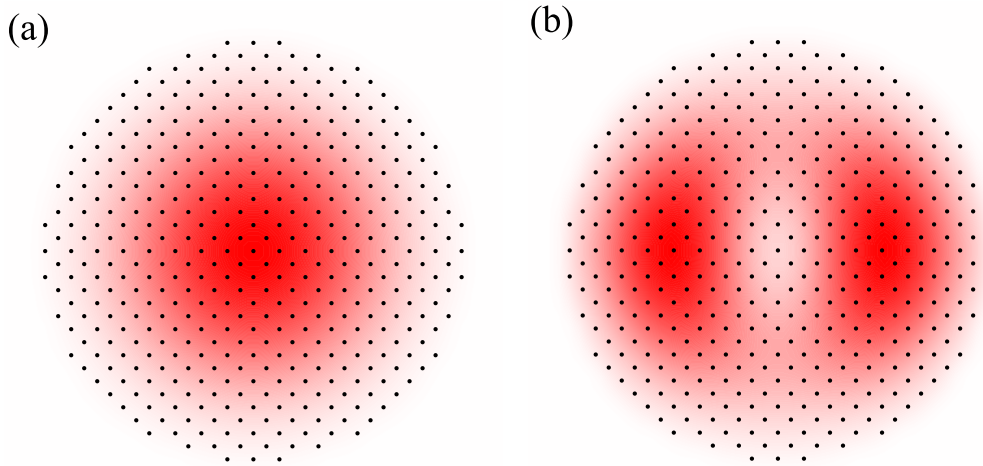


FIGURE 1.6 – **Fonctions enveloppes des états d'un nanocristal semi-conducteur.** (a) L'état de plus basse énergie d'un nanocristal semi-conducteur possède une fonction enveloppe à symétrie sphérique de type S . (b) Les états suivants possèdent une fonction enveloppe avec un nœud au centre, s'apparentant à une orbitale de type P . Les points noirs représentent les atomes du nanocristal. Les fonctions enveloppes présentées sont obtenues par la méthode des liaisons fortes atomistique. Vue en coupe passant par le centre du nanocristal.

cause de la présence de plusieurs bandes.

Des transitions optiques sont possibles entre les états de valence et les états de conduction (figure 1.7a). Ces transitions donnent des pics assez fins dans les spectres d'absorption et de fluorescence dus à la quantification des niveaux d'énergie, comme c'est le cas pour des molécules. La figure 1.7b montre un exemple de spectre d'absorption calculé pour un nanocristal CdSe de 6 nanomètres de diamètre. Dans la figure 1.7c, on retrouve un exemple de spectres expérimentaux d'absorption et de photoluminescence pour un nanocristal CdSe de 5.6 nm extraits de la référence [49]. Bien qu'il existe une différence sur la structure (les mesures ont été faites sur un nanocristal Wurtzite et non pas Zinc-Blende), on retrouve des pics d'absorption en accord avec nos résultats théoriques.

L'avantage des nanocristaux est que les fréquences des transitions optiques sont facilement modulables en changeant la taille des nanocristaux. En effet, comme on a pu le voir dans le cas d'une boîte quantique à une dimension, la séparation en énergie des différents niveaux dépend de la taille de la boîte [39].

En pratique, la barrière de confinement n'est pas infinie et est définie par l'environnement du nanocristal. Si un autre matériau est utilisé comme barrière énergétique, la fonction d'onde peut s'étendre dans le matériau en question. Elle s'étend de plus en plus que la barrière est faible. Ceci a pour conséquence de modifier les comportements optiques et électroniques du semi-conducteur, de même que sa réponse à un champ magnétique (voir section 3.1).

Les applications des nanocristaux

Grâce à leurs diverses propriétés, les nanocristaux semi-conducteurs présentent des applications potentielles prometteuses. Voici quelques unes d'entre elles.

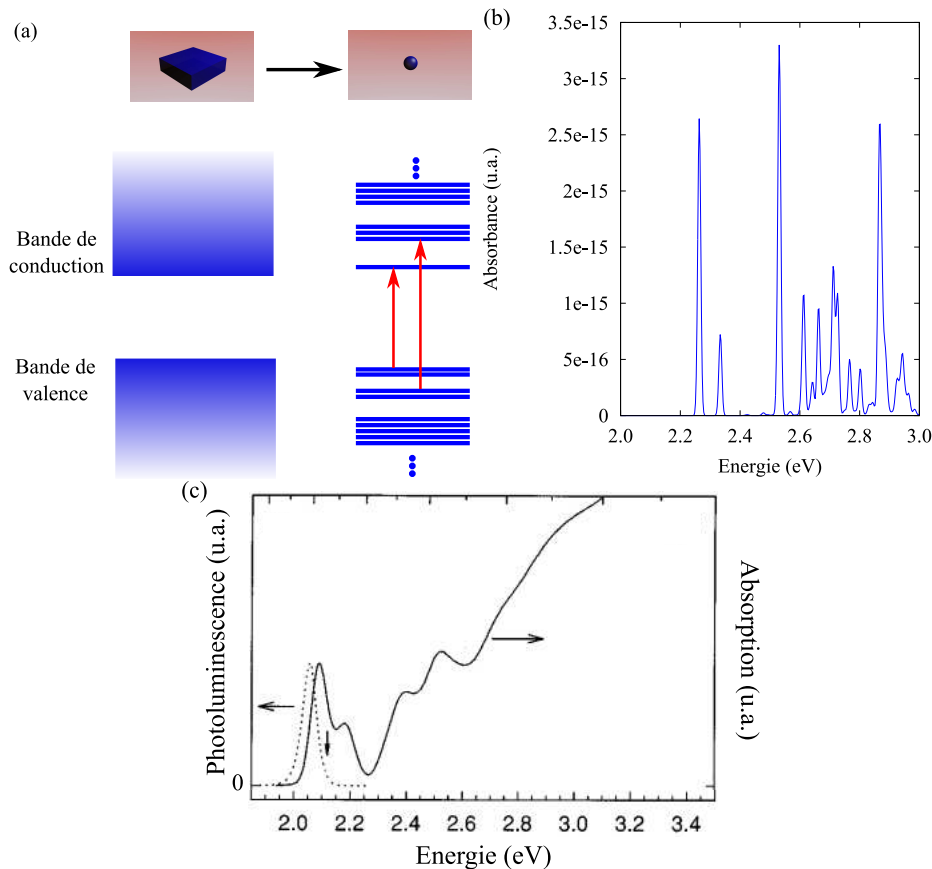


FIGURE 1.7 – **Spectre d’absorption d’un nanocrystal semi-conducteur.** (a) Dans un nanocrystal, les bandes de conduction et de valence du matériau massif se discrétisent en plusieurs niveaux d’énergie. Des transitions optiques (flèches rouges) sont possibles entre ces différents niveaux. (b) Un exemple de spectre d’absorption calculé par la méthode des liaisons fortes pour un nanocrystal CdSe de 6 nanomètres de diamètre. Des pics assez fins sont visibles, représentant les différentes transitions optiques permises. (c) Un exemple de spectres expérimentaux d’absorption (ligne continue) et de photoluminescence (ligne discontinue) d’un nanocrystal CdSe de 5.6 nanomètres de diamètre. La figure est extraite, adaptée et traduite à partir de la référence [49].

Affichage électronique La première application exploite les propriétés optiques, principalement celles de fluorescence [50]. Les nanocristaux semi-conducteurs sont aujourd’hui utilisés dans les écrans comme filtres. Afin de reconstituer une image, un écran émet trois couleurs distinctes par pixel, à savoir le rouge, le vert et le bleu. Chaque pixel contient donc trois sous-pixels dont l’intensité est indépendamment contrôlée. Les différentes combinaisons de couleurs permettent de générer toutes les couleurs du spectre optique. Pour avoir une grande fidélité des couleurs, le spectre d’émission de chaque sous-pixel doit être le plus fin possible, autour de la longueur d’onde de la couleur considérée (rouge, vert ou bleu). Avec leur spectre d’émission discret, les nanocristaux semi-conducteurs sont donc des candidats idéaux pour la constitution des sous-pixels. Ils sont maintenant présents dans des téléviseurs commercialisés.

Biomarqueurs Comme discuté précédemment, la surface des nanocristaux colloïdaux peut être recouverte de molécules organiques appelées ligands. Ces surfaces peuvent donc être fonctionnalisées dans le but d’utiliser les nanocristaux comme biomarqueurs [51]. Par exemple, les nanocristaux permettraient de détecter des cellules cancéreuses en s’agrégeant à ces dernières, puis en émettant par fluorescence. Des tests in-vitro ont déjà fait preuve de succès. Pour une utilisation in-vivo, la toxicité des nanocristaux rentre en jeu. En effet, les nanocristaux les plus

répandus sont à base de Cadmium qui est un élément lourd et potentiellement toxique [51]. Des nanocristaux d'éléments plus légers sont donc actuellement étudiés pour cette application, par exemple des nanocristaux de silicium et d'InP [52].

Panneaux Photovoltaïques Les nanocristaux semi-conducteurs sont également utilisés dans le cadre des énergies renouvelables [53, 54]. Ils permettent de remplacer les matériaux massifs utilisés habituellement tels que le silicium. Les nanocristaux colloïdaux présentent plusieurs avantages. D'abord, les niveaux d'énergie étant facilement modulables, il est alors plus simple d'obtenir des systèmes capables d'absorber tout le spectre solaire, notamment dans le proche infrarouge. De plus, les nanocristaux ayant des niveaux discrets, cela pourrait réduire les pertes par thermalisation des électrons en utilisant par exemple les propriétés de multiplication de porteurs. Enfin, les méthodes de formation et de dépôt des nanocristaux colloïdaux sont nettement plus économiques que celles des matériaux massifs.

Informatique quantique En informatique classique, le codage des informations se fait dans le système binaire, c'est-à-dire en 0 ou en 1. Le composant élémentaire permettant de retenir cette information binaire est appelé *un bit*. Pour un système à n bits, l'espace de codage est donc 2^n . En physique quantique, il est possible d'avoir une superposition d'états, l'espace de codage d'un qubit (contraction de *quantum bit*) est donc \mathbb{C}^2 . Pour un système à n qubits, l'espace est \mathbb{C}^{2^n} .

En pratique, ces qubits sont matérialisés par les états quantiques d'un système donné. Une manière de le faire est de coder l'information dans le spin de l'état électronique d'un nanocristal ou d'une boîte quantique [55, 56]. L'avantage de cette approche est que la position en énergie d'un état peut être manipulée en appliquant un champ électrique. Ceci peut se faire par la modification du facteur de *Landé* de l'état en question (voir chapitre 3). De même, le spin de l'état le plus bas (et par conséquent l'information) peut être manipulé de manière électrique en utilisant le couplage spin-orbite [57].

1.2 | Les réseaux cohérents

De nombreux travaux théoriques décrivent la physique des électrons se déplaçant sur des réseaux bidimensionnels. Chaque nœud du réseau est généralement considéré comme étant un atome. Cependant, grâce au confinement quantique vu précédemment, les nanocristaux semi-conducteurs peuvent être considérés comme des atomes artificiels. Il est alors envisageable de construire des réseaux bidimensionnels artificiels, où chaque nœud serait représenté par un nanocristal semi-conducteur. L'étude des propriétés de ces réseaux artificiels est le sujet de cette thèse.

Dans cette section, nous passons en revue quelques éléments de la physique des électrons dans les principaux réseaux bidimensionnels et nous présentons leurs propriétés électroniques. Ainsi, dans les chapitres suivants, nous pourrions comparer les propriétés des réseaux artificiels avec celles décrites dans cette section. Outre les principaux réseaux présentés ici, d'autres réseaux peuvent être formés à partir des nanocristaux et seront introduits directement dans les chapitres correspondants.

1.2.1 | Les différents réseaux bidimensionnels

Le réseau carré

Le réseau le plus simple est le réseau carré (figure 1.8). Ce réseau est construit sur une maille élémentaire quadratique avec un atome par maille. La première zone de Brillouin du réseau réciproque est également carrée. Les points de hautes symétries de cette zone sont le centre de la zone Γ , le centre d'une arête X et un sommet M (figure 1.8a).

Dans le modèle des liaisons fortes à une orbitale S par atome, le réseau carré est défini par deux paramètres : l'énergie de l'orbitale S , notée E_s et le terme de couplage $V_{ss\sigma}$ (souvent noté t).

Pour obtenir la relation de dispersion qui permet de relier l'énergie E au vecteur d'onde \mathbf{k} , la procédure consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, à savoir

$$H(\mathbf{k})|\psi\rangle = E(\mathbf{k})|\psi\rangle \quad (1.15)$$

où $H(\mathbf{k})$ est l'Hamiltonien du système écrit dans la base des orbitales atomiques (dans ce cas une seule orbitale S), $E(\mathbf{k})$ est l'énergie des états électroniques du système et $|\psi\rangle$ sa fonction d'onde correspondante. Ce problème se résume à diagonaliser la matrice $H(\mathbf{k})$, $E(\mathbf{k})$ étant ses valeurs propres et $|\psi\rangle$ ses vecteurs propres.

Les vecteurs de périodicité du réseau carré sont $\mathbf{a}_1 = (1,0)a$ et $\mathbf{a}_2 = (0,1)a$, où a est la distance entre deux atomes premiers voisins. Un atome donné (disons celui à l'origine des axes $(0,0)$) est donc entouré de 4 premiers voisins, situés à \mathbf{a}_1 , $-\mathbf{a}_1$, \mathbf{a}_2 et $-\mathbf{a}_2$. Comme développé

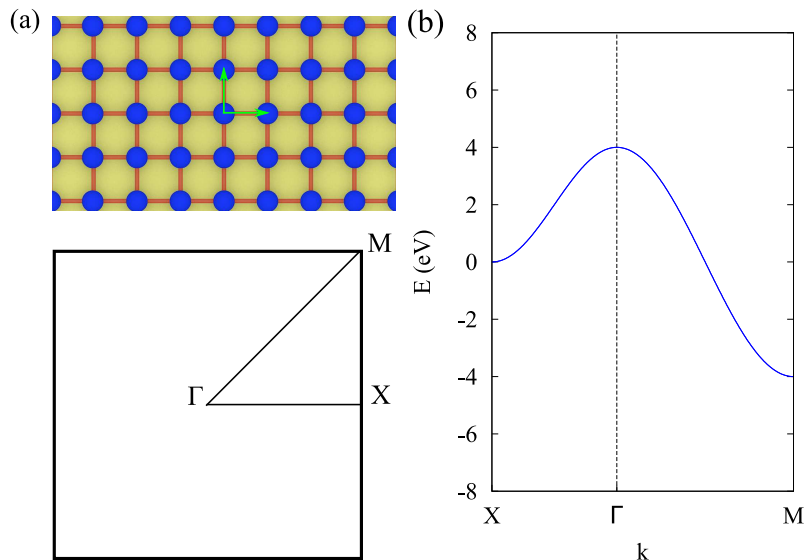


FIGURE 1.8 – **Le réseau bidimensionnel carré.** (a) Le réseau carré comporte un atome sur chaque sommet des carrés. Les atomes sont représentés en bleu et les connexions aux premiers voisins en rouge. Les vecteurs de translation du réseau sont représentés en vert. La zone de Brillouin est également de forme carrée et comporte plusieurs points de haute symétrie, à savoir le centre de la zone Γ , le centre d'une arête X et le sommet de la zone M . (b) La structure de bandes du réseau carré est obtenue avec les paramètres $E_s = 0$ eV et $t = 1$ eV.

à la sous-section 1.1.1, dû à la périodicité du système, les états propres s'écrivent comme des états de Bloch

$$|\psi\rangle = c(\mathbf{k}) \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} |\phi_n\rangle \quad (1.16)$$

où $|\phi_n\rangle$ sont les orbitales atomiques sur l'atome n (dans notre cas, il n'y a qu'une seule orbitale S par atome).

En projetant l'équation de Schrödinger (1.15) sur l'orbitale de l'atome en $(0, 0)$ (notée $|\phi_0\rangle$), on obtient

$$\langle\phi_0|H(\mathbf{k})|\psi\rangle = E(\mathbf{k})\langle\phi_0|\psi\rangle \quad (1.17)$$

Dans le réseau carré développé ici, les seules termes non-nuls de l'Hamiltonien sont ceux entre premiers voisins (égaux à t) et les énergies sur-site (E_s). L'équation (1.17) devient

$$c_0(\mathbf{k})E_s + c_0(\mathbf{k})(te^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + te^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + te^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + te^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}) = c_0(\mathbf{k})E(\mathbf{k}) \quad (1.18)$$

En simplifiant cette expression, on obtient la relation de dispersion du réseau carré

$$E(\mathbf{k}) = E_s + 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \quad (1.19)$$

La figure 1.8b montre un tracé de la relation de dispersion suivant le chemin $X \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ dans la première zone de Brillouin.

Le réseau en nid d'abeilles

L'un des réseaux bidimensionnels le plus étudiés ces dernières années est sans aucun doute le réseau en nid d'abeilles (figure 1.9a). Ce dernier a connu une hausse d'intérêt après l'isolement d'une couche monoatomique de graphite (baptisée graphène) et qui arbore cette symétrie.

Le réseau en nid d'abeilles est construit sur une maille élémentaire hexagonale avec deux atomes par maille. Chaque atome permet donc de construire un sous-réseau hexagonal que l'on note A et B. La première zone de Brillouin du réseau réciproque est également sous forme d'hexagone. Les points de hautes symétries de cette zone sont le centre de la zone Γ , le milieu d'une arête M et un sommet de l'hexagone K .

On suppose dans le calcul de la structure de bandes suivant qu'il y a une orbitale S par atome. Les énergies E_s sont supposées identiques pour les sous-réseaux A et B. Le terme de couplage aux premiers voisins t couple un atome du sous-réseau A avec un atome du sous-réseau B.

Les vecteurs de périodicité du réseau en nid d'abeilles sont $\mathbf{a}_1 = (3, \sqrt{3})a/2$ et $\mathbf{a}_2 = (3, -\sqrt{3})a/2$. Pour un atome donné du sous-réseau B, ses premiers voisins se trouvent suivant les vecteurs $\delta_1 = (1, \sqrt{3})a/2$, $\delta_2 = (1, -\sqrt{3})a/2$ et $\delta_3 = (-1, 0)a$.

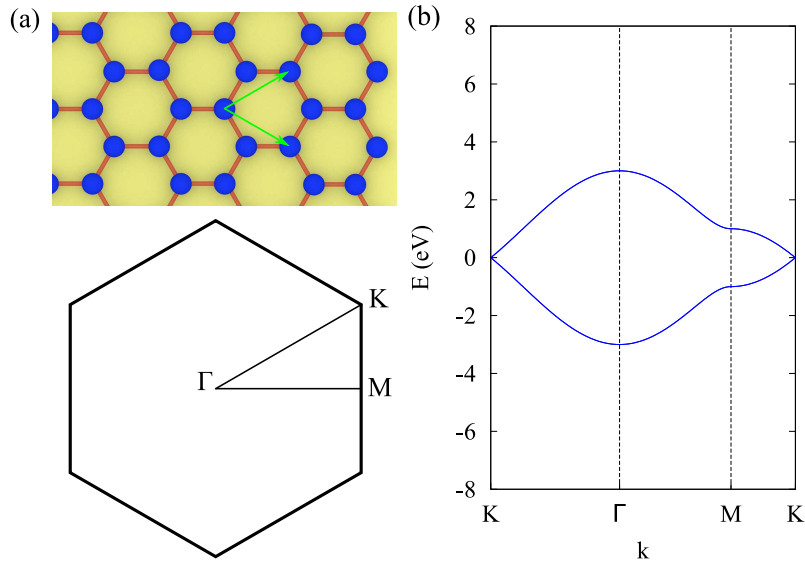


FIGURE 1.9 – **Le réseau bidimensionnel en nid d’abeilles.** (a) Le réseau en nid d’abeilles comporte deux atomes par maille élémentaire. Les atomes sont représentés en bleu et les connexions aux premiers voisins en rouge. Les vecteurs de translation du réseau sont représentés en vert. La zone de Brillouin est de forme hexagonale et comporte plusieurs points de haute symétrie, à savoir le centre de la zone Γ , le centre d’une arête M et le sommet de la zone K . (b) La structure de bandes du réseau en nid d’abeilles est obtenue avec les paramètres $E_s = 0$ eV et $t = 1$ eV.

En suivant la même méthodologie que pour le réseau carré, on obtient après calcul [7, 58]

$$E(\mathbf{k}) = E_s \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{k})} \quad (1.20)$$

où $f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}ak_y) + 4 \cos(\sqrt{3}ak_y/2) \cos(3ak_x/2)$. La figure 1.9b montre un tracé de cette structure de bandes suivant le chemin $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow K$ dans la première zone de Brillouin. La structure de bandes comporte deux bandes car il y a deux orbitales par maille élémentaire (une orbitale S sur chaque atome). Ces bandes sont appelées les bandes π et π^* car, dans le graphène, les orbitales impliquées ne sont pas de type S mais P_z et $t \equiv V_{PP\pi}$. Elles ne se touchent qu’aux points K (et K') de la zone de Brillouin et autour de ces points, la relation de dispersion évolue de manière linéaire. Les bandes possèdent donc une forme conique autour des points K . Comme précisé à la section 1.1, une relation de dispersion linéaire est liée à une masse effective nulle. Les électrons autour des points K (et K') ont donc un comportement relativiste.

Cette dispersion conique est appelée cône de Dirac car l’Hamiltonien effectif au voisinage de K (K') peut s’écrire comme l’équation de Dirac à 2D.

Le réseau kagome

Le réseau kagome a également été intensément étudié ces dernières années. Il est construit sur une maille élémentaire hexagonale avec trois atomes par mailles (figure 1.10a). La première zone de Brillouin du réseau réciproque est identique à celle du réseau en nid d’abeilles.

Le réseau kagome comporte donc trois sous-réseaux (A, B et C). On considère également

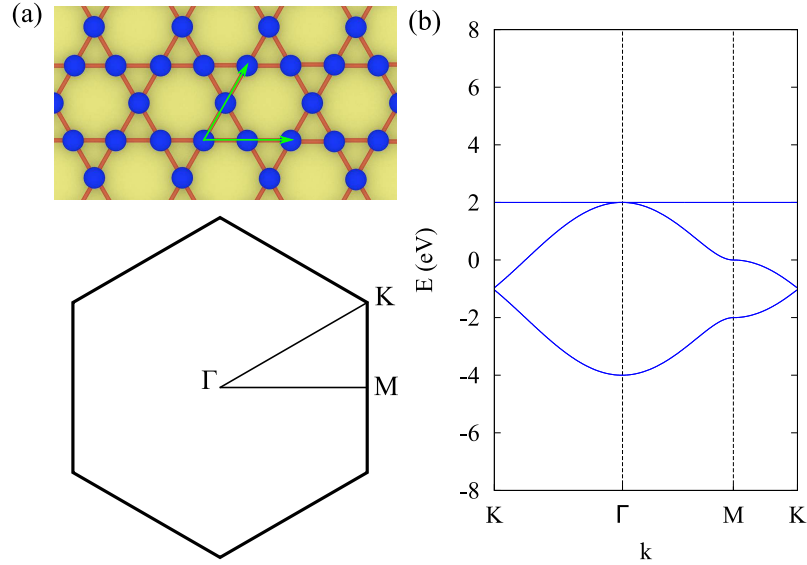


FIGURE 1.10 – **Le réseau bidimensionnel kagome.** (a) Le réseau kagome comporte trois atomes par maille élémentaire. Les atomes sont représentés en bleu et les connexions aux premiers voisins en rouge. Les vecteurs de translation du réseau sont représentés en vert. La zone de Brillouin est de forme hexagonale et comporte plusieurs points de haute symétrie, à savoir le centre de la zone Γ , le centre d’une arête M et le sommet de la zone K . (b) La structure de bandes du réseau kagome est obtenue avec les paramètres $E_s = 0$ eV et $t = 1$ eV.

pour ce réseau une orbitale S par atome à une énergie E_s (identique sur tous les sous-réseaux) et un terme de couplage t . La structure de bandes résultante est donc composée de trois bandes (figure 1.10b). Deux d’entre elles se comportent comme les bandes $\pi - \pi^*$ du graphène avec des points de Dirac au point K , la troisième étant une bande plate non-triviale qui touche la bande π^* au point Γ . Par conséquent, le spectre est constitué d’une bande plate à $E = E_s + 2t$ et de deux bandes dispersives dont les expressions sont [59]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_s + t[-1 \pm \sqrt{4A(\mathbf{k}) - 3}] \quad (1.21)$$

avec $A(\mathbf{k}) = \cos^2 k_1 + \cos^2 k_2 + \cos^2 k_3$, où $k_n = \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n$ avec $\mathbf{a}_1 = (1, 0)a$, $\mathbf{a}_2 = \frac{(1, \sqrt{3})a}{2}$, et $\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1$, les trois vecteurs premiers voisins de longueur a .

Le réseau Lieb

Le réseau Lieb est construit sur une maille élémentaire quadratique avec trois atomes par maille (figure 1.11a). À partir du réseau carré, le réseau Lieb est construit en ajoutant des atomes au centre des arêtes. Tous les atomes ne possèdent pas le même nombre de premiers voisins. En effet, les atomes d’arêtes possèdent seulement deux premiers voisins, contre quatre pour les atomes des sommets.

Les vecteurs de périodicité sont $\mathbf{a}_1 = (1, 0)a$ et $\mathbf{a}_2 = (0, 1)a$. On considère une orbitale S par atome avec une énergie E_s et un terme de couplage t . La structure de bandes obtenue comporte trois bandes, deux dispersives et une bande plate située à $E(\mathbf{k}) = E_s$. Pour les deux autres bandes, la relation de dispersion s’écrit comme

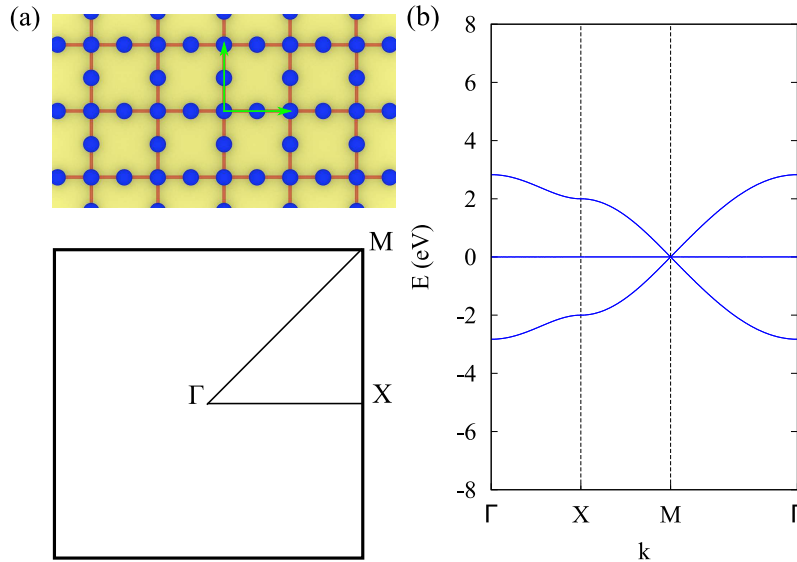


FIGURE 1.11 – **Le réseau bidimensionnel Lieb.** (a) Le réseau Lieb comporte trois atomes par maille élémentaire. Les atomes sont représentés en bleu et les connexions aux premiers voisins en rouge. Les vecteurs de translation du réseau sont représentés en vert. La zone de Brillouin est de forme carrée et comporte plusieurs points de haute symétrie, à savoir le centre de la zone Γ , le centre d’une arête X et le sommet de la zone M . (b) La structure de bandes du réseau Lieb est obtenue avec les paramètres $E_s = 0$ eV et $t = 1$ eV.

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_s \pm \sqrt{4t^2[\cos^2(k_x \frac{a}{2}) + \cos^2(k_y \frac{a}{2})]} \quad (1.22)$$

Le deux bandes dispersives se croisent au point M de la zone de Brillouin, donnant naissance ainsi à un cône de Dirac (figure 1.11b). Ce cône est traversé par la bande plate. Cette bande plate est la conséquence d’un état localisé sur les arêtes du réseau. En effet, vu que les atomes d’arêtes ne sont connectés qu’à travers les atomes de sommets, un poids nul de la fonction d’onde sur ces derniers entraîne la formation d’une bande plate. Ce comportement au point M peut être décrit par un Hamiltonien de fermions de pseudo-spin 1 [60].

1.2.2 | Introduction aux verres de spin

Les verres de spin sont des matériaux magnétiques désordonnés où deux éléments peuvent interagir aléatoirement d’une manière ferromagnétique ou antiferromagnétique [61–67]. Ce désordre est par exemple un reflet d’un désordre structural dans le matériau où des impuretés magnétiques sont réparties aléatoirement dans le système. En fonction des distances entre les différentes impuretés, les interactions peuvent être ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Les verres de spin portent leurs nom à cause de l’absence d’ordre magnétique à longue portée [61, 65, 66].

Au niveau théorique, les verres de spin représentent des systèmes avec des phases magnétiques métastables présentant des minima d’énergie locaux (le minimum d’énergie global étant associé à l’état fondamental du système). Ces états quantiques sont causés par la présence de frustrations magnétiques dans le système où des spins interagissant de manière ferromagnétique (resp. antiferromagnétique) se retrouvent opposés (resp. alignés). Une conséquence de ces phénomènes de frustration est une grande dégénérescence en énergie de ses états métastables

due à un simple phénomène combinatoire. En effet, plusieurs manières d'orienter les différents spins confèrent au système une même énergie totale.

Le modèle d'Ising

Dans le cadre de ce travail, les verres de spin nous intéressent que dans un cas particulier, celui d'un réseau d'Ising carré (2D) avec une distribution bimodale des interactions indépendantes du temps.

Dans le modèle d'Ising sur un réseau carré, chaque sommet comporte un moment magnétique de spin. Ces moments interagissent entre eux par une interaction d'échange dont l'Hamiltonien s'écrit sous la forme

$$H_{\text{échange}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j = \sum_{\langle i,j \rangle} H_{ij} \quad (1.23)$$

où i et j représentent deux sites premiers voisins, σ_i et σ_j les valeurs de leurs spin respectifs (± 1) et J_{ij} le couplage entre les deux. Pour une valeur de J_{ij} positive (resp. négative), le couplage est dit ferromagnétique (resp. antiferromagnétique) car la configuration qui donne H_{ij} minimal est celle avec σ_i et σ_j suivant la même direction (resp. direction opposée). Dans le système avec une distribution aléatoire bimodale, le terme de couplage prend aléatoirement les valeurs $\pm J$, avec J une constante positive.

Il est à noter que les termes H_{ij} de l'Hamiltonien d'échange ne sont pas indépendants les uns des autres. En particulier, dans le cas d'une distribution aléatoire des couplages, tous les termes H_{ij} ne pourront pas être minimisés car une fois les directions de σ_i et σ_j fixées, elles sont valables pour toutes les interactions qui incluent les sites i et j .

Les connexions $\langle i, j \rangle$ pour lesquelles H_{ij} n'est pas minimal sont dites frustrées (ou non-satisfaites).

Dans un système sans aucune connexion frustrée, l'énergie de chaque connexion est minimale, c'est-à-dire $H_{ij} = -J$. Pour un réseau carré $N \times N$ sur un tore (avec des conditions périodiques aux bords), le nombre de connexions total est $2N^2$. L'énergie totale de l'état fondamental s'écrit donc

$$E_{\text{ordonné}} = -2N^2 J \quad (1.24)$$

Supposons maintenant qu'il y ait N_f connexions frustrées. Pour chaque connexion frustrée, $H_{ij} = J$, ce qui représente une augmentation de $2J$ par rapport au cas où cette connexion était satisfaite. L'énergie totale de l'état fondamental s'écrit donc

$$E_{\text{désordonné}} = -2N^2 J + 2N_f J = 2J(N_f - N^2) \quad (1.25)$$

Pour connaître l'énergie totale de l'état fondamental, il suffit donc de connaître le nombre minimal de connexions frustrées. Les états fondamentaux sont fortement dégénérés car il existe plu-

sieurs manières d’orienter les moments magnétiques qui donnent le même nombre de connexions frustrées.

Obtenir le nombre minimal de connexions frustrées n’est pas une tâche facile, car le nombre de combinaisons augmente exponentiellement avec la taille du système N . Des algorithmes avec un temps d’exécution polynomial (par rapport à N) ont été développés afin d’obtenir ce nombre. Ces algorithmes se basent sur la théorie des graphes et une brève explication de leur fonctionnement est donnée dans la sous-section 4.2.2. Le but ici n’étant pas d’explicitier leur lien avec la théorie des graphes, nous redirigeons le lecteur vers les références [68, 69] pour plus d’information.

Nous verrons par la suite dans quel cadre le désordre magnétique dans les verres de spin est analogue à un désordre particulier dans les réseaux de nanocristaux et comment utiliser les algorithmes évoqués précédemment pour caractériser ce désordre.

1.3 | Introduction aux phases quantiques topologiques

1.3.1 | Le couplage spin-orbite

Généralités

Nous verrons dans la suite que les états électroniques d’une nanostructure peuvent être fortement influencés par le couplage spin-orbite qui est un effet quantique relativiste. Lorsqu’une particule chargée électriquement se déplace dans un champ électrique, par une transformation de Lorentz, ce champ électrique est perçu comme un champ magnétique dans le référentiel propre à la charge. Ce champ magnétique va ensuite interagir avec le moment magnétique de spin intrinsèque à la charge. Un couplage entre le spin et l’orbite se met donc en place.

Le couplage spin-orbite dans les semi-conducteurs

Dans les atomes, la présence du couplage spin-orbite est due à de fortes variations du potentiel au niveau des noyaux. Ce couplage est par conséquent particulièrement important dans les atomes lourds. Le couplage spin-orbite se retrouve sur chacun des atomes d’un semi-conducteur. Dans la méthode des liaisons fortes, il est donc décrit par des termes intra-atomiques. Dans les solides cristallins, le couplage spin-orbite induit des modifications importantes des bandes d’énergie $E_n(\mathbf{k})$, par exemple des séparations en spin dans les structures de bandes pouvant être décrites par des Hamiltoniens effectifs.

Dans les semi-conducteurs binaires, les charges se déplaçant dans le matériau ressentent un champ électrique dû à des asymétries d’inversion de charge. Par exemple, dans les semi-conducteurs massifs de type Zinc-Blende, cette asymétrie d’inversion est appelée *Bulk Inversion Asymmetry* (BIA), ou asymétrie d’inversion de volume.

Dans les nanostructures, d’autres sources d’asymétries d’inversion existent, à savoir les asymétries dues à la présence de potentiels à la surface (*Surface Inversion Asymmetry* (SIA), asymétrie d’inversion de surface) et les asymétries dues aux liaisons chimiques au niveau des

interfaces (*Natural Interface Asymmetry* (NIA), asymétrie d'interface naturelle). Dans les trois cas, le déplacement des charges dans le champ électrique induit par l'asymétrie d'inversion résulte en un couplage spin-orbite effectif [70].

Dans les semi-conducteurs Zinc-Blende, le couplage spin-orbite est dominant en haut de la bande de valence, et négligeable en bas de la bande de conduction (à $\mathbf{k} = 0$). En bande de valence, le couplage spin-orbite sépare les six bandes (en comptant le spin) issues des orbitales P de l'anion en $4 + 2$ bandes (voir figure 1.3b). Les quatre bandes supérieures possèdent un moment cinétique total $J = L + S = 3/2$, pour les deux autres plus basses en énergie $J = 1/2$. Ces deux groupes de bandes sont séparés par une énergie Δ_{SO} directement liée à l'intensité du couplage spin-orbite dans le matériau. La bande de valence la plus haute a une projection de J égale à $M = \pm 3/2$ et est appelée bande de *trous lourds*, à cause de sa masse effective élevée. La seconde bande avec $M = \pm 1/2$ est appelée bande de *trous légers*, à cause de sa masse effective plus faible. Les bandes de trous lourds et légers sont dégénérées en Γ , et non-dégénérées sur le reste de la zone de Brillouin.

Les bandes de conduction les plus basses sont issues des orbitales S du cation. Par conséquent, le couplage spin-orbite y est faible. Cependant, le couplage entre les bandes de valence et de conduction introduit de manière perturbative un couplage spin-orbite dépendant de \mathbf{k} dans ces dernières. Nous développerons ceci en détail dans le chapitre 3.

1.3.2 | Effet Hall Quantique de Spin (EHQS)

Effets Hall classique et quantique

En 1879, *Edwin Herbert Hall* a découvert qu'en appliquant un courant dans un matériau soumis à un champ magnétique, une tension électrique apparaissait suivant la direction perpendiculaire au courant appliqué. Ce phénomène trouve son explication dans la force de *Lorentz* que subit un électron en déplacement dans un champ magnétique et qui s'écrit $\mathbf{F} = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$. Le produit vectoriel implique que la force est perpendiculaire au sens de déplacement d'où la naissance d'une tension perpendiculaire. La conductivité transverse (notée σ_{xy}) est proportionnelle

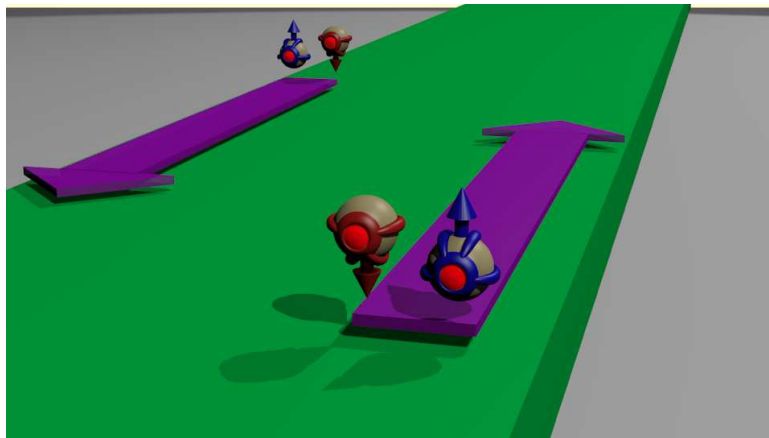


FIGURE 1.12 – **Schéma montrant l'effet Hall quantique.** Les électrons de spin up (en bleu) et de spin down (en rouge) se déplacent de manière balistique sur les bords du gaz 2D soumis à un champ magnétique externe. Sur un bord donné, les électrons se déplacent dans le même sens. Le sens de déplacement sur un bord est opposé au sens sur le second bord.

au champ magnétique \mathbf{B} et devint dès lors un paramètre caractérisant l'effet Hall.

En 1980, c'est-à-dire un siècle plus tard, Klitzing *et al.* ont mesuré une conductivité transverse qui n'est pas proportionnelle à \mathbf{B} mais qui présente des plateaux [71, 72]. Ces mesures ont été réalisées sur un gaz d'électrons bidimensionnel soumis à un champ magnétique intense. Dans ces conditions, les particules chargées ne peuvent occuper que des niveaux d'énergie discrétisés appelés *niveaux de Landau*. Cette discrétisation explique la quantification de la conductivité transverse pour des valeurs entières de remplissage [73, 74]. Dans ces niveaux, le nombre d'électrons maximal est proportionnel au champ magnétique et s'écrit $\frac{eB}{h}$. L'existence de plateaux (pour un remplissage quelconque des niveaux) est due à la combinaison des effets de discrétisation et des effets induits par le désordre dans le système [75].

En négligeant le potentiel de confinement, les électrons du gaz bidimensionnel sous fort champ magnétique ont une trajectoire cyclotron qui peut être traitée en tant qu'oscillateur harmonique. Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique correspondent aux niveaux de Landau. Cependant, près du bord de l'échantillon, le potentiel varie fortement et n'est plus négligeable. La vitesse de groupe s'écrivant comme $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$, elle est nulle dans le volume de l'échantillon. Aux bords de ce dernier, la dispersion étant grande, une vitesse v non nulle apparaît. Les électrons se déplacent donc exclusivement sur les bords, c'est ce que l'on appelle les *états de bords*.

L'absence de transport dans le volume peut être expliquée par la localisation des orbitales cyclotrons sous l'effet des fluctuations de potentiel dues à la présence de désordre [75]. Les orbitales cyclotrons au niveau des bords sont quant à elles insensibles au désordre [75, 76]. Ceci peut s'expliquer intuitivement par le fait que la présence du bord (équivalent à un potentiel tendant vers l'infini) crée des orbitales cyclotrons fuyantes (*skipping orbits*), qui assurent le transport sans rétro-diffusion [75–77]. Les électrons présentent un caractère chiral et se déplacent de manière balistique en sens opposés sur les deux bords de l'échantillon (figure 1.12).

Le modèle de Haldane

Est-il possible d'obtenir l'effet Hall quantique sans champ magnétique externe ?

C'est la question que s'est posée Haldane dans un travail pionnier en 1987 [78]. Dans l'effet Hall quantique, le champ magnétique externe brise la symétrie par renversement du temps. Haldane a basé son étude sur le réseau en nid d'abeilles dans lequel il est possible de briser cette symétrie sans nécessairement appliquer un champ magnétique externe. Pour faire cela, il a introduit un terme de couplage complexe aux seconds voisins dans le modèle du graphène à une orbitale par site (introduit à la sous-section 1.2.1). Ce terme couple donc les atomes des sous-réseaux ensemble, c'est-à-dire les atomes du sous-réseau A (resp. B) avec les atomes du même sous-réseau A (resp. B). Le changement de phase induit par ce terme est équivalent à celui induit par un champ magnétique traversant la cellule unitaire. Pour obtenir un flux total nul, l'astuce consiste à prendre des signes de couplage opposés pour les sous-réseaux A et B.

En brisant la symétrie par renversement du temps, un gap s'ouvre au niveau du point de Dirac du graphène et l'effet Hall quantique est obtenu. Cette phase porte le nom d'*effet Hall quantique anormale* (EHQA) car elle ne nécessite pas de champ magnétique externe. Les états de bords balistiques sont également obtenus dans l'EHQA pour les mêmes raisons que dans l'effet Hall quantique.

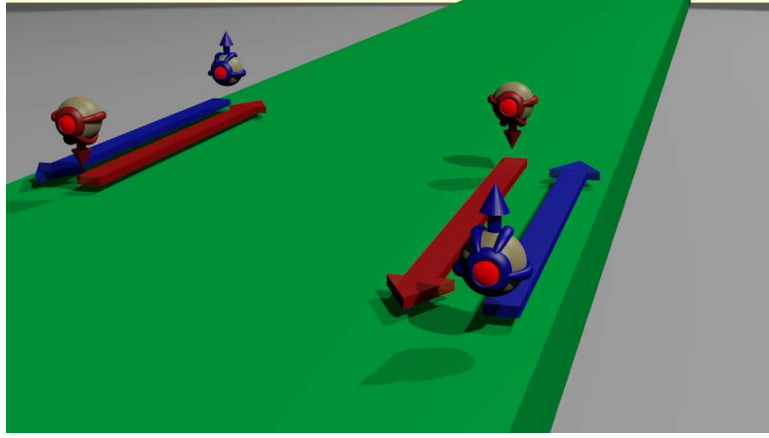


FIGURE 1.13 – **Schéma montrant l'effet Hall quantique de spin.** Les électrons de spin up (en bleu) et de spin down (en rouge) se déplacent de manière balistique sur les bords du matériau. Sur un bord donné, les électrons se déplacent dans deux sens opposés. Le sens de déplacement sur un bord est opposé au sens sur le second bord.

Effet Hall quantique de spin

Bien que le modèle d'*Haldane* ait été réalisé expérimentalement avec des atomes froids [79], il reste néanmoins difficile à réaliser expérimentalement dans le domaine de la matière condensée. Cependant, un système proche de ce dernier est obtenu grâce au couplage spin-orbite. Le couplage spin-orbite permet d'obtenir le changement de signe recherché entre les sous-réseaux A et B. La différence (majeure) est que dans le modèle d'*Haldane*, les états électroniques de spin up et down sont couplés de la même manière. Dans le cas où le couplage spin-orbite est introduit, le couplage entre les états de spin up est opposé à celui des états de spin down.

Contrairement au modèle d'*Haldane*, la symétrie par renversement du temps n'est pas brisée. Cependant, si l'on regarde qu'une seule orientation de spin, l'effet Hall quantique est obtenu. Cette phase porte donc le nom d'*Effet Hall Quantique de Spin* (EHQS). Elle est également caractérisée par l'ouverture d'un gap au niveau du point de Dirac du graphène. L'effet Hall quantique de spin peut donc être vu comme une superposition de deux modèles de Haldane (un modèle pour chaque orientation de spin, figure 1.13). Cette phase a été prédite dans le graphène par *Kane* et *Mele* quelques mois après la réalisation expérimentale du graphène [80]. Des calculs *ab initio* ont montré par la suite que la largeur du gap énergétique ouvert par le couplage spin-orbite dans le graphène est de l'ordre du μeV , ce qui trop faible pour être observé expérimentalement [81–83] (il est à noter que la valeur du gap ouvert dans le graphène n'est pas encore certaine et reste débattue dans la littérature).

Dans un travail théorique, Bernevig, Hughes et Zhang ont prédit l'observation du EHQS dans les puits quantiques HgTe/CdTe [84]. Peu de temps après, la réalisation expérimentale de ces systèmes a permis de confirmer ces travaux [85]. L'EHQS a également été prédit théoriquement et observé expérimentalement dans des systèmes tridimensionnels [86–91].

Isolant topologique et invariants

Les phases quantiques introduites précédemment peuvent être caractérisées par des *invariants topologiques* [92]. Dans le cas de l'effet Hall quantique, première phase topologique dé-

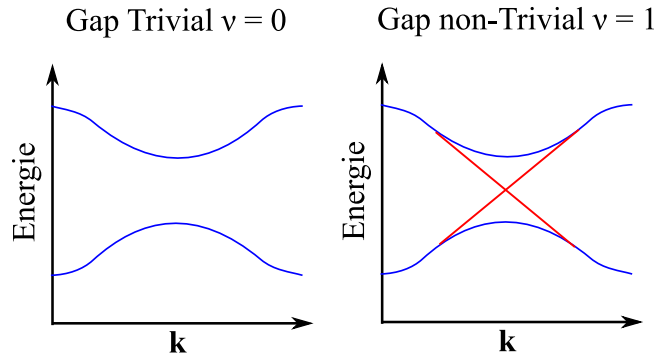


FIGURE 1.14 – **États de bords d'un système 1D d'isolant topologique.** Dans un ruban 1D construit à partir d'un isolant topologique 2D, des bandes (rouges) apparaissent dans le gap énergétique non-trivial caractérisé par $\nu = 1$. Ces bandes représentent des états électroniques localisés sur les bords du ruban, à l'interface entre le volume du système (gap non-trivial) et l'environnement (gap trivial). Ces états sont protégés topologiquement et ne peuvent disparaître que dans le cas où le caractère non-trivial du gap est détruit.

couverte, les gaps présents entre les niveaux de Landau sont différents des gaps dans les isolants usuels. Les ondes de Bloch des états occupés représentés dans la première zone de Brillouin (sur un tore en 2D) sont caractérisées par une topologie non-triviale qui peut être identifiée par un nombre entier, appelé *invariant de Chern*. En pratique, l'invariant de Chern est directement lié au nombre de canaux balistiques dans les états de bords ("*bulk-edge correspondence*"). Un gap usuel a un invariant de Chern nul, et le gap est dit *trivial*.

Dans l'effet Hall quantique de spin, un invariant de Chern est défini pour chaque direction de spin (notés C_{\uparrow} et C_{\downarrow})¹. La symétrie par renversement du temps impose $C_{\uparrow} + C_{\downarrow} = 0$, par contre $C_{\uparrow} - C_{\downarrow}$ peut être non nul. Un nouvel invariant, appelé invariant Z_2 , est introduit et s'écrit comme [92, 93]

$$\nu = \frac{C_{\uparrow} - C_{\downarrow}}{2} \text{ mod } 2. \quad (1.26)$$

L'invariant Z_2 permet de différencier entre un gap arborant l'effet Hall quantique de spin ($\nu = 1$, gap topologique non-trivial) et un gap ordinaire ($\nu = 0$, gap trivial). Les isolants possédant un gap topologique non-trivial sont appelés *isolants topologiques*. L'utilisation en physique des solides des concepts mathématiques de topologie a valu à Thouless, Haldane et Kosterlitz le prix Nobel de physique 2016 [94].

États de bords

Les invariants présentés permettent d'expliquer l'apparition des états de bords d'une manière plus intuitive. Dans le cas où le matériau exhibe un gap topologique non-trivial dans son volume, l'interface avec un isolant trivial arbore obligatoirement des états conducteurs (figure 1.14). En effet, il est impossible de passer spatialement d'un isolant non-trivial à un isolant trivial sans fermer le gap énergétique à l'interface. Les bords contiennent donc obligatoirement des états métalliques. Ces états sont protégés topologiquement, car leur présence ne peut être

1. Ceci n'est vrai que lorsque le système conserve la symétrie S_z [92]. Dans le cas contraire, l'invariant Z_2 (ν) garde son sens, mais ne s'exprime plus aussi simplement.

compromise par un faible désordre. La seule manière de les supprimer est de supprimer le caractère topologique du gap non-trivial.

Dans l'effet Hall quantique de spin, les électrons de spin up se déplacent en sens opposé des électrons de spin down sur un bord donné (figure 1.13). Ceci annule donc le courant de charge mais donne naissance à un courant de spin. Une autre conséquence est la suppression du phénomène de rétro-diffusion. Pour une orientation de spin donnée, il n'y a aucun canal balistique dans la direction opposée, les électrons ne peuvent donc se déplacer que dans un seul sens et ne sont pas diffusés par des impuretés. Cependant, des impuretés magnétiques peuvent causer une rétro-diffusion car dans ce cas une inversion de l'orientation de spin est possible via l'interaction d'échange.

Plan de la thèse

Les différentes sections présentées de ce chapitre 1 représentent différents aspects abordés dans cette thèse. Nous avons ainsi pu voir ce que sont les nanocristaux, les réseaux bidimensionnels, le couplage spin-orbite ainsi que les phases quantiques topologiques, pour finir avec les verres de spin et le désordre. Ces aspects sont pour la plupart décorrélés de manière générale, mais se retrouvent impliqués dans les propriétés physiques des réseaux artificiels à base de nanocristaux semi-conducteurs.

Chaque chapitre qui va suivre va donc puiser dans ces ressources afin d'étudier une propriété donnée des réseaux artificiels. La figure 1.15 résume toutes ces connexions.

Dans le chapitre 2, nous allons caractériser les propriétés électroniques des réseaux artificiels. Ce chapitre repose donc sur les notions de confinement quantique dans les nanocristaux ainsi que les propriétés électroniques des réseaux bidimensionnels. Nous présenterons deux approches pour la construction des réseaux artificiels, une approche ascendante et une approche descendante. Nous présenterons les impacts de chaque approche sur les propriétés électroniques et introduirons des modèles simplifiés pour les représenter.

Dans le chapitre 3, nous étudions la réponse des nanocristaux semi-conducteurs à un champ magnétique externe. Ce chapitre se base sur les notions de couplage spin-orbite et leurs effets dans les nanocristaux. Nous montrerons qu'il existe une loi universelle permettant de prédire ce comportement en fonction d'un seul paramètre, le gap énergétique de la nanostructure.

Le chapitre 4 quant à lui traite des problèmes de désordre. Nous avons scindé ce chapitre en

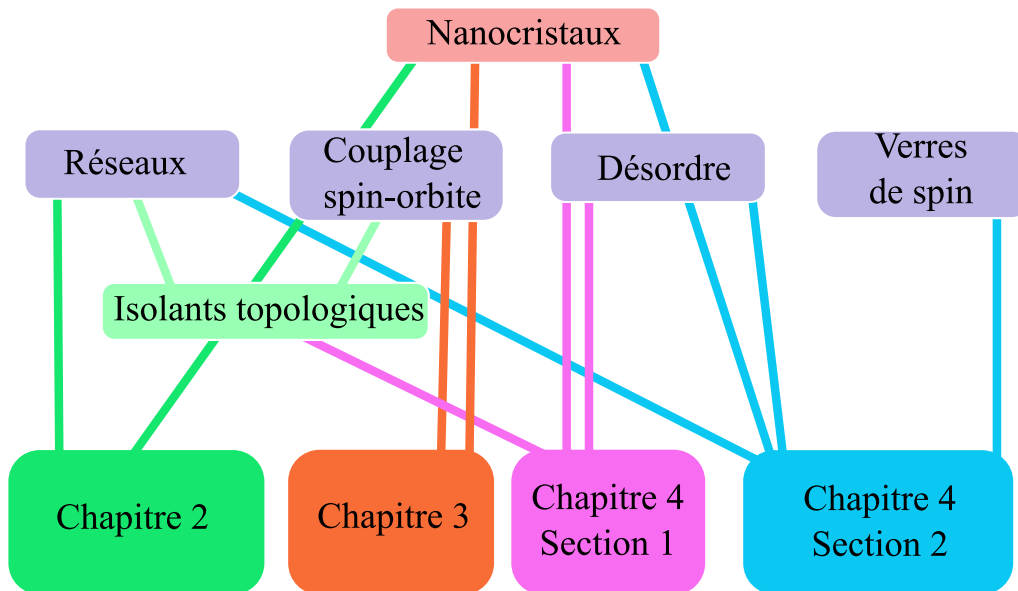


FIGURE 1.15 – Schéma montrant le lien entre chaque chapitre et les différentes notions présentées au chapitre 1. Chaque chapitre repose sur quelques notions. Le chapitre 2 (en vert) se base sur les notions de réseaux et de nanocristaux. Le chapitre 3 (en orange) se base sur les notions de nanocristaux et de couplage spin-orbite. La section 4.1 (en magenta) repose sur les notions de désordre, d'isolants topologiques et de nanocristaux. La section 4.2 (en bleu) se base sur les notions de désordre, de réseaux, de nanocristaux et fait le lien avec les notions de verres de spin.

deux sections indépendantes. Dans la section 4.1, nous aborderons le désordre dans les réseaux artificiels présentant des phases topologiques. Les phases topologiques étant elles induites par le couplage spin-orbite, les résultats du chapitre 3 nous permettront de comprendre la réponse des réseaux artificiels à un champ magnétique externe. Nous montrerons en particulier que tous les états ne réagissent pas de la même manière face au désordre, et que leur réponse au champ magnétique permet de les discerner.

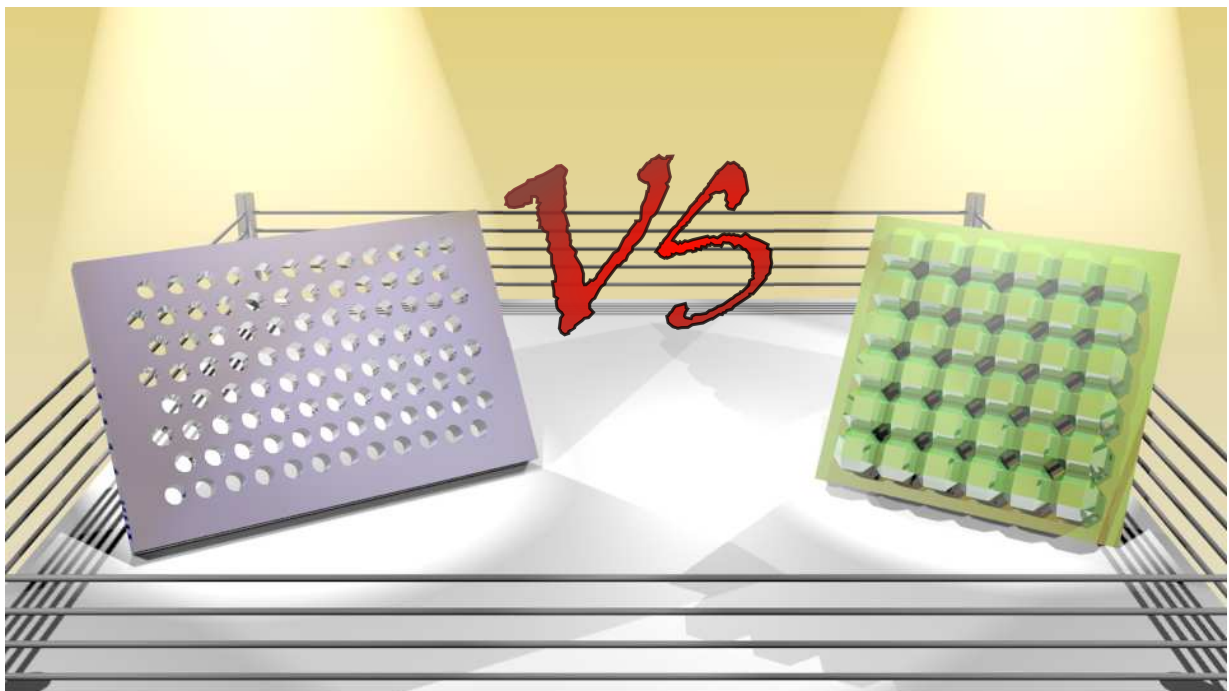
Dans la section 4.2, nous présentons un nouveau type de désordre présent principalement dans les réseaux artificiels PbSe. Ce désordre concerne le signe des termes de couplage entre les nanocristaux. Nous montrerons que ce désordre peut être réduit par transformation de jauge et développerons des algorithmes permettant de le caractériser. Nous montrerons que ce désordre est analogue au cas ferro/antiferromagnétique dans les verres de spin et que les deux approches donnent des résultats en bon accord. Enfin, une discussion sur la localisation des fonctions d'onde permettra de conclure que ce désordre n'est pas le plus dominant dans les réseaux artificiels PbSe.

Pour finir, le dernier chapitre permettra de rassembler ces résultats et conclure. Nous présenterons également quelques perspectives de travaux futurs.

Propriétés électroniques des réseaux artificiels

AFIN d'étudier les propriétés électroniques des réseaux artificiels, nous devons nous intéresser aux méthodes permettant leur obtention. L'approche employée dans la synthèse expérimentale est importante car elle détermine les caractéristiques de ces derniers.

Dans ce chapitre, nous présentons deux approches, une approche ascendante (*bottom-up*) et une approche descendante (*top-down*). La première section est consacrée à l'approche ascendante représentée par la synthèse colloïdale. Nous développerons un modèle simplifié permettant de prédire les structures électroniques de ces systèmes. Nous présenterons également les avantages et inconvénients de l'approche ascendante. Dans la deuxième section, nous proposons une approche descendante permettant de pallier les inconvénients de la première. Nous montrons que cette approche permet de reproduire un large panel de réseaux (ainsi que leurs propriétés), qui dans certains cas ne sont que théoriques et n'existent pas (encore) expérimentalement.



2.1 | Réseaux artificiels colloïdaux

2.1.1 | Quand les nanocristaux s'auto-assemblent

Assemblage orienté des nanocristaux

Les nanocristaux colloïdaux (NCs, figure 2.1) peuvent être utilisés afin de synthétiser des solides à une dimension (1D), 2D et 3D dans lesquels ces derniers forment un super-cristal [2, 95–99]. Lors de la cristallisation, les ligands organiques qui recouvrent les NCs peuvent être conservés. Dans ce cas, l'interaction entre les nanocristaux est faible. La structure de bandes électronique est alors une simple addition des niveaux d'énergie d'un nanocristal isolé. Ceci a pour conséquence une faible mobilité des porteurs de charge dans le super-cristal. Néanmoins, la mobilité peut être augmentée en remplaçant les ligands de surface par d'autres radicaux permettant un plus fort couplage entre les NCs et menant à une plus grande conductivité [100–106].

Depuis peu de temps, il existe un autre processus de synthèse permettant de remédier à ce problème, à savoir l'assemblage orienté de nanocristaux (méthode décrite ci-dessous). Lors de l'assemblage orienté, des connexions épitaxiales (quasi-cylindriques) se forment entre les nanocristaux. Les nanocristaux étant facettés, les connexions se forment entre des facettes de même orientation cristallographique. Ceci est dû aux interactions électrostatiques entre les facettes des nanocristaux et au réarrangement des atomes lors de la cristallisation [107–112].

Des exemples remarquables d'un tel processus peuvent être obtenus avec des nanocristaux de chalcogénure de plomb PbX ($X = S, Se, Te$) [114]. Ces nanocristaux ont une forme de nanocubes tronqués. Ils présentent des surfaces d'orientation cristallographique $\{100\}$ ainsi que des faces tronquées d'orientation $\{111\}$ (figure 2.1). La présence de facettes d'orientation $\{110\}$ n'est pas certaine et fait encore l'objet de débats [98, 115].

Bien que l'assemblage orienté via ces différentes orientations ait été expérimentalement rapporté, les travaux récents indiquent que l'assemblage suivant l'orientation $\{100\}$ est domi-

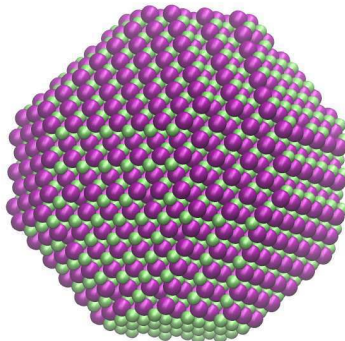


FIGURE 2.1 – **Exemple d'un nanocristal colloïdal considéré dans les simulations numériques.** Les nanocristaux semi-conducteurs ont une structure cristallographique de type Zinc-Blende (III-V et II-VI, montré ici) ou de type NaCl (IV-VI). Les sphères violettes et vertes représentent les atomes du semi-conducteur. Cette figure, ainsi que toutes les figures montrant des structures atomiques, ont été obtenues en utilisant le logiciel open-source VMD [113].

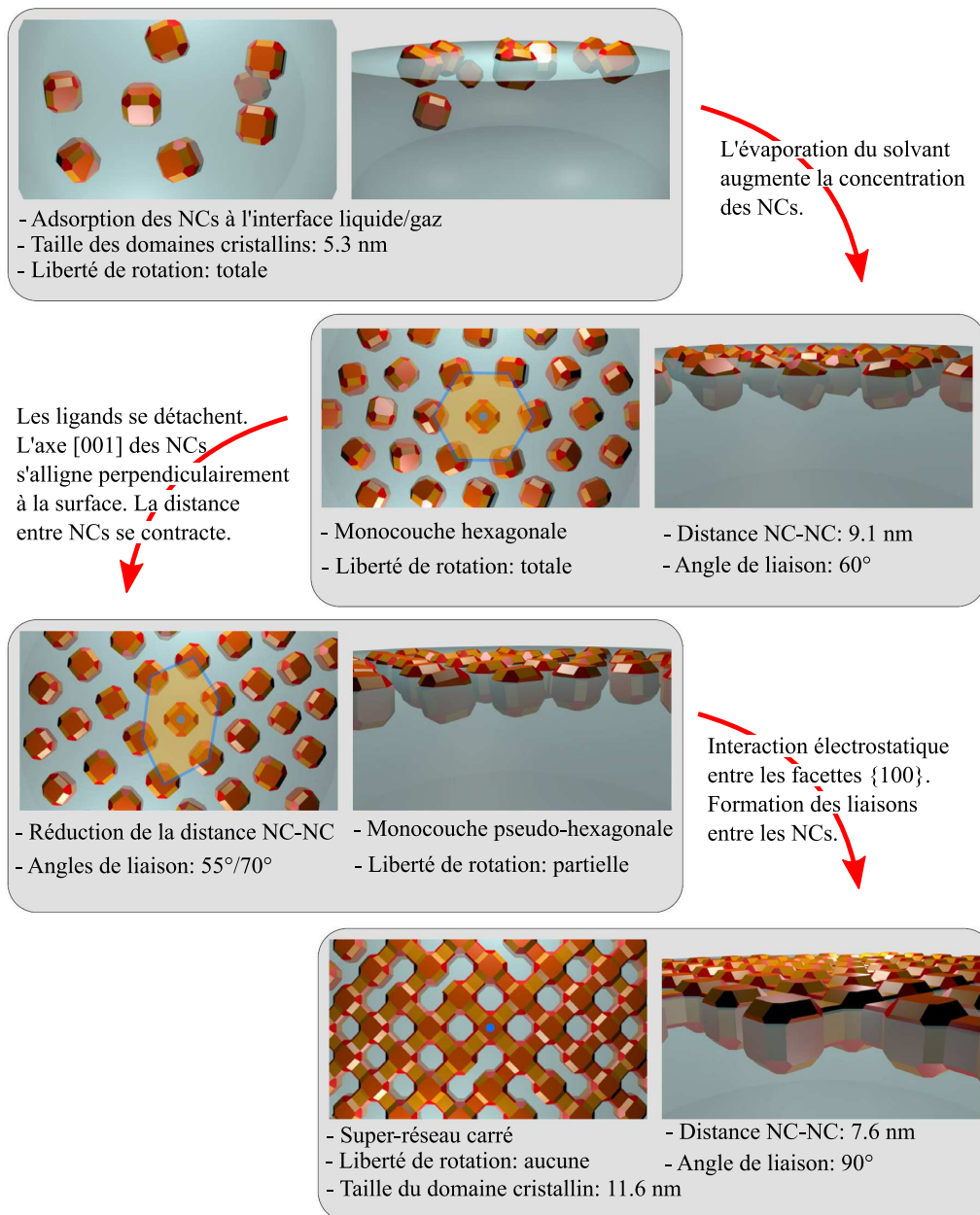


FIGURE 2.2 – **Processus d'auto-assemblage des nanocristaux colloïdaux.** Lors de l'auto-assemblage, le système passe par plusieurs phases afin d'obtenir le super-réseau cohérent. Cette figure est une version traduite de la référence [117].

nant [2, 12, 116, 117]. Ce type d'assemblage orienté produit principalement des super-réseaux carrés (voir sous-section 2.1.1) [2, 12, 110, 117]. Cependant, des structures en nid d'abeilles de type silicène peuvent aussi être synthétisées [2, 12]. Dans ce cas, l'axe perpendiculaire au super-réseau est orienté suivant la direction [111] même si les nanocristaux sont attachés via les faces {100}.

En outre, d'autres travaux expérimentaux ont permis d'obtenir des multicouches de super-réseaux carrés, des chaînes linéaires, des chaînes en zigzag et des dimères, tous connectés suivant l'orientation {100} [118–120].

Suivi in-situ du processus d'assemblage

Afin de mieux comprendre le processus, des analyses in-situ ont été réalisées récemment [117]. Les nanocristaux sont en suspension dans le liquide et leurs surfaces sont passivées avec des ligands. Le processus d'assemblage se produit soit à l'interface entre un liquide et un gaz, soit à l'interface entre deux liquides.

Pour qu'il y ait un assemblage des nanocristaux, la procédure consiste en l'évaporation du solvant. Lors de l'évaporation de ce dernier, la concentration des nanocristaux augmente. Avant d'obtenir le super-réseau carré, l'ensemble des nanocristaux passent par plusieurs phases transitoires (figure 2.2).

Durant la première phase, les nanocristaux s'arrangent sous forme d'un super-réseau hexagonal. La distance entre eux est approximativement 1.7 fois leur diamètre, sachant que les ligands sont toujours présents à leur surface. Lors de la deuxième phase, les ligands se détachent. Ceci permet à la distance entre les nanocristaux de décroître et entraîne un alignement des directions hors-plan des nanocristaux suivant l'orientation [001]. Le super-réseau ainsi formé a une symétrie pseudo-hexagonale. Lors de la dernière phase, les faces d'orientation {100} des nanocristaux s'attirent de manière électrostatique. La symétrie devient alors carrée et les nanocristaux fusionnent afin de former le super-réseau.

Dans ce cas de figure, le super-réseau obtenu est carré. Cependant, il est aussi possible d'obtenir un super-réseau en nid d'abeilles de type silicène comme précisé antérieurement. Les paramètres à ajuster pour passer d'un cas à l'autre sont la vitesse de réaction ainsi que la pression ambiante. Bien que la synthèse se fasse maintenant avec une grande reproductibilité, le suivi in-situ de la formation de super-réseau en nid d'abeilles fait encore l'objet d'études. Concrètement, on ignore encore à quelle phase transitoire la synthèse change afin d'obtenir un super-réseau en nid d'abeilles au lieu d'un super-réseau carré.

Processus d'échange de cations

Les procédures expérimentales décrites ici sont réalisées pour la famille de matériaux PbX (X = S, Se, Te), Cependant il est possible d'échanger par un procédé chimique le cation afin d'obtenir d'autres types de chalcogénures. Ce procédé a permis l'obtention de réseaux de nanocristaux de CdSe (CdS et CdTe également possibles avec cette approche) [2, 121]. Le processus d'échange de cations est aujourd'hui bien contrôlé et permet également l'obtention de nanocristaux en configuration cœur-coquille [122, 123].

Récemment, ce processus a été utilisé dans le cas des nanoplaquettes afin d'obtenir des nanostructures de HgTe à partir de CdTe [124]. Des tests précédents avaient échoué à maintenir la cohésion du nanocristal lors de la cinétique de réaction. Cette étape permet d'envisager l'application de la même méthode aux super-réseaux de nanocristaux de CdTe, voire PbTe. Dans la section 4.1.1, nous discuterons des propriétés remarquables que prédit la théorie pour des super-réseaux en nid d'abeilles de nanocristaux HgTe. Le procédé d'échange de cations ouvre la porte vers ce type de structure.

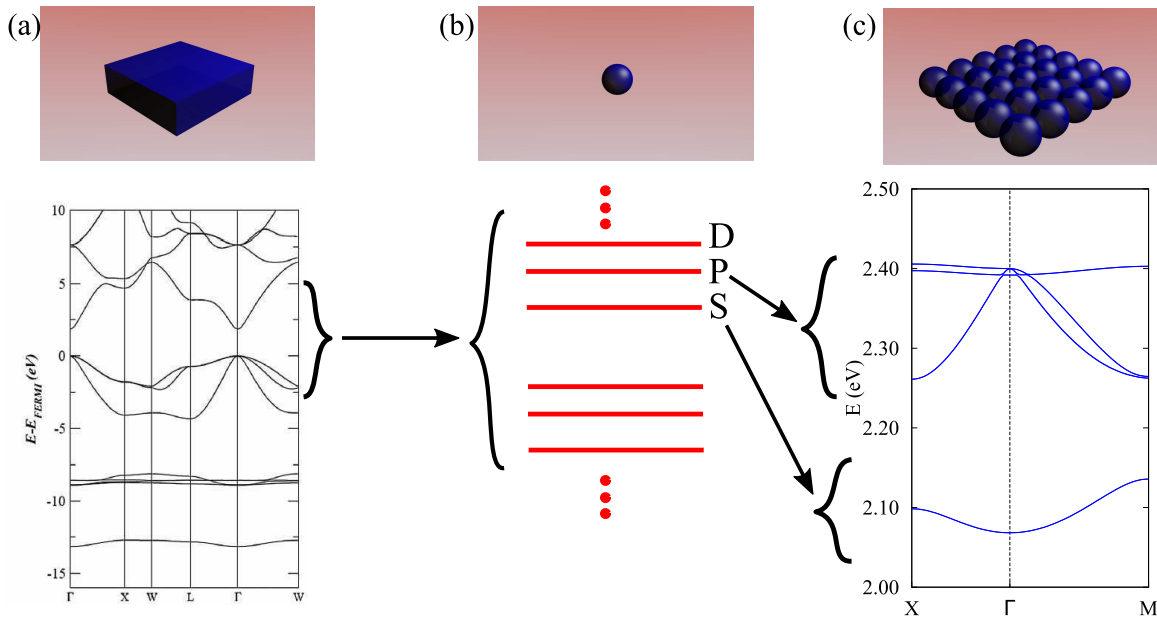


FIGURE 2.3 – **Formation des mini-bandes dans les super-réseaux cohérents.** (a) Structure de bandes d'un semi-conducteur massif. Ici, le Séléniure de Cadmium (CdSe) est pris à titre d'exemple. (b) États électroniques d'un nanocristal de CdSe. À cause du confinement électronique, les bandes du semi-conducteur massif se discrétisent dans le nanocristal. L'état de conduction le plus bas en énergie est de type *S* et les états suivants de type *P*. (c) Lorsqu'un super-réseau de nanocristaux est assemblé, les états des nanocristaux se couplent générant ainsi des mini-bandes électroniques. Au sein des états de conduction, nous nommerons dans la suite région *S* (resp. région *P*) les mini-bandes générées par les états de type *S* (resp. de type *P*).

Formation des mini-bandes

Lorsque des réseaux cohérents de nanocristaux sont formés, les états discrets se couplent entre eux. Le couplage dépend de la nature des connexions. En effet, il est impératif de distinguer les cas où les connexions sont continues (comme dans les réseaux auto-assemblés, sujet de ce présent travail) des cas où les ligands permettent de lier les nanocristaux. Dans ce dernier cas, le couplage est faible (voire négligeable), les états discrets ne peuvent donc pas se coupler.

Dans le cas des réseaux auto-assemblés, où les nanocristaux fusionnent, le couplage est suffisamment fort pour former des bandes électroniques (figure 2.3c). Ces bandes sont appelées *mini-bandes* afin de les distinguer des bandes beaucoup plus larges du matériau massif en question (par exemple CdSe, figure 2.3a). Une autre manière de voir la naissance de ces mini-bandes est la diffusion des électrons sur le super-réseau ainsi formé. En effet, au lieu de considérer le super-réseau comme un assemblage de nanocristaux, on peut le voir comme un puits quantique auquel on a enlevé certains atomes afin de créer un motif correspondant au super-réseau. Ces atomes manquants constituent ainsi des défauts périodiques. Les électrons dans la bande de conduction du matériau diffusent sur ces défauts périodiques créant ainsi des gaps dans cette dernière et donnant naissance aux mini-bandes.

À l'heure actuelle, il n'y a eu aucune mesure directe des structures de bandes dans les super-réseaux de nanocristaux. Néanmoins, une mobilité électronique de $260 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 0.6 THz a été rapporté dans le cas de super-réseaux carrés de nanocristaux PbSe [125]. Ceci constitue une première indication qu'un fort couplage existe entre les nanocristaux. Cette conclusion est supportée par de récentes mesures des spectres d'absorption optique de ces super-réseaux [126].

Composé	E_{s1}	E_{s2}	E_{s3}	E_{s4}	E_{s5}	E_{s6}	$V_{SS\sigma}$	a	d_{cyl}	m_r^*/m_0
CdSe	2123.9	2117.2	2115.9	2109.4	2108.2	2101.9	-10.9	5.47	2.74	0.23
PbSe (c)	505.4	504.0	504.0	502.5	502.5	501.1	8.5	5.51	2.20	0.29
PbSe (v)	-219.3	-219.1	-219.1	-218.9	-218.9	-218.6	-8.3	5.51	2.20	0.30

TABLE 2.1 – **Paramètres de l’Hamiltonien LEGO[®] pour CdSe (bandes de conduction) et PbSe (bandes de conduction (c) et valence (v))**. E_{si} avec $i = 1, 2, \dots, 6$ sont les énergies de site pour les nanocristaux avec i premiers voisins et $V_{SS\sigma}$ est le terme de couplage aux premiers voisins. $m_r^* = \hbar^2/(|V_{SS\sigma}|a^2)$ est un paramètre de masse qui intervient dans les expressions des masses effectives au point Γ pour tous les super-réseaux. Toutes les énergies sont données en meV et m_0 est la masse de l’électron libre. Le diamètre des nanocristaux ($= a$) et le diamètre des connexions cylindriques sont en nm. Le zero des énergies correspond au haut de la bande de valence du matériau massif.

2.1.2 | Qui s’assemblent se ressemblent : le modèle LEGO[®]

Les nanocristaux comme pièces de LEGO[®]

Un comportement cohérent peut être déduit des résultats expérimentaux lorsque l’on considère les nanocristaux comme étant des pièces de LEGO[®]. En effet, différents super-réseaux peuvent être obtenus en utilisant les mêmes briques élémentaires, les mêmes connexions cylindriques ainsi que la même orientation des facettes. En réalité, toutes les structures synthétisées par un assemblage via les faces $\{100\}$ peuvent être perçues comme étant des sous-structures du super-réseau cubique 3D (figure 2.4a).

En parallèle à notre méthode des liaisons fortes atomistique présentée précédemment, nous avons donc développé un modèle d’Hamiltonien effectif simplifié nommé : le modèle LEGO[®]. Dans ce modèle, les pièces de LEGO[®] sont les nanocristaux auxquels on attribue une orbitale électronique effective de type S à une énergie donnée E_s . Cette description minimaliste se justifie par le fait que dans un nanocristal isolé de semi-conducteur CdX et HgX, il y a un fort confinement quantique. Les états discrets sont donc fortement séparés en énergie. L’état de plus basse énergie, caractérisé par une fonction enveloppe de type $1S$, est donc isolé des états suivants à plus haute énergie [13, 48] (voir sous-section 1.1.3). Ceci est également valable dans le cas PbX. De plus, les états de valences les plus hauts dans les nanocristaux PbX sont aussi de type S et peuvent être représentés par le modèle LEGO[®] [26, 127]. Cependant, le modèle LEGO[®] ne peut pas être appliqué aux bandes de valence des super-réseaux de CdX et HgX. Ces mini-bandes électroniques présentent de nombreuses complications dues au couplage entre trous-lourds et trous-légers.

Dans le modèle LEGO[®], les connexions cylindriques observées expérimentalement [12, 108] sont prises en compte. Cela implique que des nanocristaux avec un nombre de coordination (premiers voisins) différent ont différentes énergies E_s , car l’énergie de l’orbitale effective S d’un nanocristal dépend de son volume qui lui-même dépend légèrement du nombre de connexions cylindriques. Pour obtenir des résultats plus précis, nous choisissons de prendre en compte ces légères différences. De ce fait, un nanocristal avec un nombre i de premiers voisins a une énergie E_{si} , avec $i = 1, 2, \dots, 6$. Vu que toutes les connexions sont suivant la même orientation $\{100\}$, un seul et unique paramètre de couplage suffit, noté $V_{SS\sigma}$.

Nous montrons dans la suite que ces sept paramètres constants (pour un composé donné) permettent de reproduire les mini-bandes électroniques de tous les super-réseaux.

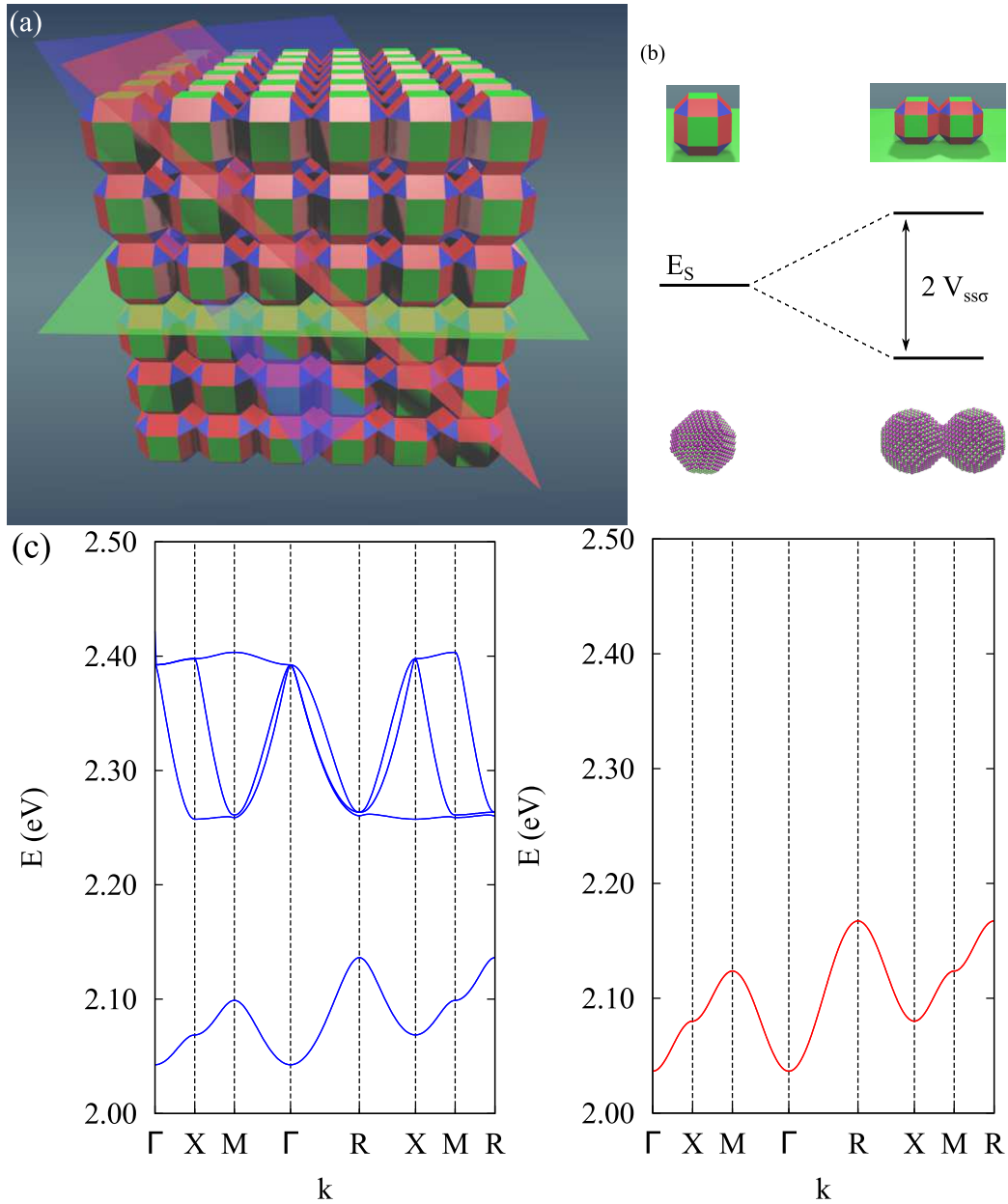


FIGURE 2.4 – **Bases du modèle LEGO[®]**. (a) Le super-réseau cubique de nanocristaux connectés suivant les facettes $\{100\}$. Les facettes $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ des nanocubes tronqués sont présentées en vert, rouge et bleu, respectivement. Les plans cristallographiques de même couleur sont suivant les mêmes orientations. (b) Schéma montrant les deux états (liant et anti-liant) du dimère. Pour plus de clarté dans ce qui suit, les figures montreront des nanocristaux facettés. Cependant les calculs électroniques sont réalisés avec des nanocristaux sphériques reliés par des connexions cylindriques, ce qui se rapproche plus de l'expérimentation. (c) La structure de bandes (bas de la bande de conduction) du super-réseau cubique de CdSe obtenue en liaisons fortes atomistique (bleu) et avec l'Hamiltonien LEGO[®] (rouge).

Afin d'obtenir les valeurs des paramètres, nous avons considéré la plus petite super-structure, c'est-à-dire le dimère. Le couplage entre les deux orbitales S induit la séparation des états en un état liant et un état anti-liant, comme indiqué sur la figure 2.4b. L'énergie séparant les deux états est égale à $2V_{SS\sigma}$ et la valeur moyenne est égale à E_{s1} ($i = 1$ car dans un dimère, chaque nanocristal a un seul premier voisin). L'obtention des cinq autres paramètres se fait par calcul direct. Les niveaux d'énergie d'un nanocristal isolé avec i connexions cylindriques sont calculées, l'énergie E_{si} correspondant à celle de l'état de conduction le plus bas. Dans la suite,

nous présentons d'abord les résultats obtenus pour le sélénure de cadmium (CdSe), avant de se pencher sur le cas du sélénure de plomb (PbSe).

Il est à noter qu'une légère différence de valeurs pour E_{s1} peut apparaître entre le calcul direct (des niveaux d'énergie d'un nanocristal avec une connexion cylindrique) et le calcul du dimère. Cette différence, que l'on note ΔE_s , est principalement due aux couplages entre les états S et les états P (à plus haute énergie). En effet, la formation d'un cylindre entre deux nanocristaux entraîne une légère hybridation des états S avec les états P [25], que l'on ne prend pas en compte lors du calcul direct (car on considère un nanocristal isolé). Dans la suite, nous considérons que le terme ΔE_s ne dépend pas du nombre de connexions cylindriques, et agit ainsi comme un simple décalage en énergie pour tous les paramètres. Par conséquent, ΔE_s est additionné à tous les paramètres, et les valeurs finales obtenues sont présentées pour CdSe et PbSe dans le tableau 2.1. L'accord des résultats entre le modèle LEGO[®] et les calculs atomistiques validera *a posteriori* cette hypothèse. Dans notre approche des liaisons fortes, l'énergie nulle correspond au maximum de la bande de valence du composé massif. Par conséquent, dans toutes les figures, les bandes aux énergies positives (respectivement négatives) correspondent à des états de conduction (respectivement de valence).

L'Hamiltonien du modèle LEGO[®] s'écrit sous la forme simplifiée suivante

$$H_{LEGO} = E_{si}c_{\alpha}^{\dagger}c_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}^{\dagger}V_{SS\sigma}c_{\beta} \quad (2.1)$$

où les valeurs de E_{si} sont choisies en fonction du nombre de connexions pour chaque nanocristal dans la super-cellule unitaire, α, β représentent les indices de sites premiers voisins et $V_{SS\sigma}$ est le terme de couplage. c_{α} et c_{α}^{\dagger} sont les opérateurs de création et d'annihilation d'états sur le site α .

La figure 2.4c montre la structure de bandes du super-réseau cubique en 3D (représenté par la figure 2.4a). On observe un bon accord entre les résultats du modèle LEGO[®] et ceux du calcul atomistique. L'expression analytique de la relation de dispersion est donnée dans le tableau 2.2. Pour plus de clarté dans ce qui suit, les figures montreront des nanocristaux facettés. Cependant les calculs électroniques sont réalisés avec des nanocristaux sphériques (figure 2.4b) reliés par des connexions cylindriques, ce qui se rapproche plus des observations expérimentales.

Dans la figure 2.4c, les bandes d'énergie obtenues par le calcul atomistique et se trouvant au-dessus de 2.2 eV sont issues du couplage des états $1P$. Par construction, le modèle LEGO[®] ne reproduit pas ces bandes car seuls les états $1S$ sont considérés. Ces états P ne seront pas discutés dans ce chapitre. Néanmoins, le modèle LEGO[®] pourrait être amélioré afin de les inclure.

Dans les sous-sections suivantes, nous présentons les résultats de quelques super-réseaux 2D. Tous ces super-réseaux sont des sous-structures du super-réseau cubique 3D. Les expressions analytiques des relations de dispersion sont regroupées dans le tableau 2.2.

Structures expérimentalement synthétisées

Expérimentalement, la structure 2D la plus reproductible lors des synthèses est le super-réseau carré [117]. Ce réseau peut être vu comme étant une monocouche suivant la direction

Nom	Orientation	Nombre de couches	Vecteurs du super-réseau	Relations de dispersion $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$	Masses effectives
Cubique		∞	$\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0)$ $\mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0)$ $\mathbf{a}_3 = a(0, 0, 1)$	$E(\mathbf{k}) = E_{s6} + 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$	$m_r^*/2$
Carré	(100)	1	$\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0)$ $\mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0)$	$E(\mathbf{k}) = E_{s4} + 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$	$m_r^*/2$
Carré bicouche	(100)	2	$\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0)$ $\mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0)$	$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_{s5} + 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \pm V_{ss\sigma}$	$m_r^*/2$
Carré tricouche	(100)	3	$\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0)$ $\mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0)$	$E_1(\mathbf{k}) = E_{s5} + 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$ $E_{2,3}(\mathbf{k}) = \alpha \pm \sqrt{\beta}$ $\alpha = \left(\frac{E_{s5} + E_{s6}}{2}\right) + 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$ $\beta = \alpha^2 - E_{s5}E_{s6} - 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \times \left[\left(\frac{E_{s5} + E_{s6}}{2}\right) + \alpha\right] + 2V_{ss\sigma}^2$	$m_r^*/2$
Silicène	(111)	2	$\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{2}, 0, 0)$ $\mathbf{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{6}}{2}, 0\right)$	$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_{s3} \pm V_{ss\sigma}\sqrt{3 + f(\mathbf{k})}$ $f(\mathbf{k}) = 4\cos\left(\frac{\sqrt{2}}{2}k_x a\right)\cos\left(\frac{\sqrt{6}}{2}k_y a\right) + 2\cos(\sqrt{2}k_x a)$	m_r^*
	(111)	3	$\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{2}, 0, 0)$ $\mathbf{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{6}}{2}, 0\right)$	$E_1(\mathbf{k}) = E_{s3}$ $E_{2,3}(\mathbf{k}) = \frac{E_{s3} + E_{s6}}{2} \pm \sqrt{\frac{\delta_{36}^2}{4} + 2V_{ss\sigma}^2(3 + f(\mathbf{k}))}$	$m_r^* \frac{\sqrt{72V_{ss\sigma}^2 + \delta_{36}^2}}{12 V_{ss\sigma} } \approx \frac{m_r^*}{\sqrt{2}}$
	(110)	2	$\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{2}, 0, 0)$ $\mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0)$	$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_{s4} + 2V_{ss\sigma}[\cos(k_y a) \pm \cos(k_x \frac{\sqrt{2}}{2} a)]$	$\parallel x : m_r^*$ $\parallel y : m_r^*/2$
	(110)	3	$\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{2}, 0, 0)$ $\mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0)$	$E_1(\mathbf{k}) = E_{s4} + 2V_{ss\sigma}\cos(k_y a)$ $E_{2,3}(\mathbf{k}) = \alpha \pm \sqrt{\beta}$ $\alpha = \left(\frac{E_{s4} + E_{s6}}{2}\right) + 2V_{ss\sigma}\cos(k_y a)$ $\beta = \alpha^2 - E_{s4}E_{s6} - 2V_{ss\sigma}\cos(k_y a) \left[\left(\frac{E_{s4} + E_{s6}}{2}\right) + \alpha\right] + 8V_{ss\sigma}^2 \cos^2\left(k_x \frac{\sqrt{2}}{2} a\right)$	$\parallel x : m_r^* \frac{\sqrt{32V_{ss\sigma}^2 + \delta_{46}^2}}{8 V_{ss\sigma} } \approx \frac{m_r^*}{\sqrt{2}}$ $\parallel y : m_r^*/2$
Chaîne linéaire	(100)	1	$\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0)$	$E(\mathbf{k}) = E_{s2} + 2V_{ss\sigma}\cos(k_x a)$	$m_r^*/2$
Chaîne zigzag	(110)	1	$\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{2}, 0, 0)$	$E(\mathbf{k}) = E_{s2} + 2V_{ss\sigma}\cos(k_x \frac{\sqrt{2}}{2} a)$	m_r^*

TABLE 2.2 – **Expressions analytiques des relations de dispersion ainsi que les masses effectives pour différentes structures (3D, 2D et 1D) considérées dans le présent travail et qui sont toutes dérivées du super-réseau cubique.** Les masses effectives sont données pour la bande de conduction la plus basse au point Γ . a est la distance entre les centres des nanocristaux adjacents. L'orientation des plans (en 2D) et des axes (en 1D) est définie par rapport au super-réseau cubique. Pour chaque structure, la direction Ox est choisie suivant le vecteur \mathbf{a}_1 du super-réseau, et la direction Oy lui est orthogonale. Les vecteurs du super-réseau ainsi que le vecteur d'onde \mathbf{k} sont définis dans ce même système de coordonnées. Les quantités $m_r^* = \hbar^2/(|V_{ss\sigma}|a^2)$, $\delta_{36} = E_{s3} - E_{s6}$, $\delta_{46} = E_{s4} - E_{s6}$ sont définies dans le but de simplifier les expressions algébriques.

[001] du super-réseau cubique 3D, comme le montrent les figures 2.4a et 2.5a. L'Hamiltonien LEGO[®] est simple dans ce cas car il y a un seul nanocristal par super-cellule unitaire (possédant 4 premiers voisins). Ceci donne une seule bande S comme le montre la figure 2.5b. On retrouve donc la structure de bandes du réseau carrée décrite à la sous-section 1.2.1.

Comme vu précédemment, des super-réseaux hexagonaux analogues au silicène sont aussi obtenus expérimentalement [2, 128]. Le silicène est un réseau en nid d'abeilles de Si où les sous-réseaux A et B ne se situent pas dans le même plan. De la même manière que le super-réseau carré, ces super-réseaux silicène peuvent être extraits à partir du super-réseau cubique 3D. En effet, ils représentent une coupe suivant le plan cristallographique $\{111\}$ comme le montrent les figures 2.4a et 2.5c. Cependant, contrairement aux plans $\{100\}$, les nanocristaux d'un unique plan $\{111\}$ ne sont pas connectés. Un second plan est donc nécessaire afin de former une structure assemblée. Ceci est différent du super-réseau carré bicouche, également observé expérimentalement. Dans ce cas, la seconde couche est seulement superposée sur la première et n'est pas nécessaire à l'obtention d'une structure assemblée. Ces considérations reflètent la

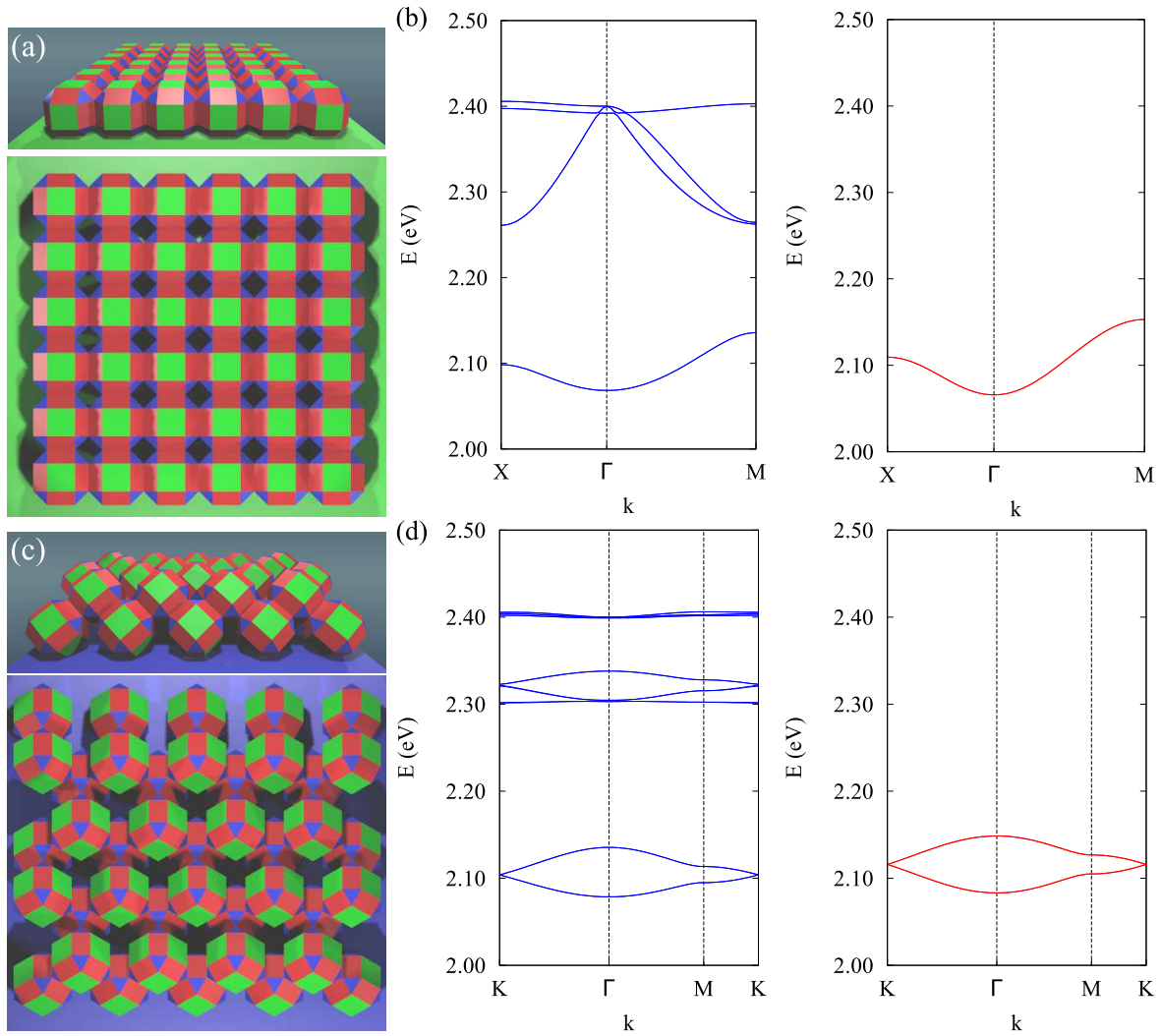


FIGURE 2.5 – Structures expérimentalement synthétisées avec leurs structures de bandes. (a) Super-réseau carré de nanocristaux correspondant à une monocouche suivant la direction $[001]$. (b) La structure de bandes du super-réseau carré de CdSe obtenue en liaisons fortes atomistique (bleu) et avec l’Hamiltonien LEGO[®] (rouge). (c) Super-réseau de type silicène de nanocristaux correspondant à deux couches successives suivant la direction $[111]$. (d) La structure de bandes du super-réseau de type silicène de CdSe obtenue en liaisons fortes atomistique (bleu) et avec l’Hamiltonien LEGO[®] (rouge).

richesse du processus d’assemblage, ouvrant ainsi le champ des possibles et incitant l’exploration d’éventuelles nouvelles structures. Dans le cas silicène, la super-cellule unitaire contient donc deux nanocristaux possédant 3 premiers voisins chacun.

La physique des électrons dans le réseau silicène a également été étudiée dans la littérature [129–131]. Dans un modèle à une orbitale S par site, on retrouve des bandes dispersives avec un cône de Dirac au point K , comme dans le réseau en nid d’abeilles du graphène (voir sous-section 1.2.1). Ceci est due au fait que le couplage $V_{SS\sigma}$ entre les orbitales S est isotrope, la différence d’altitude des sous-réseaux A et B n’influe pas sur la forme globale de ces bandes.

La figure 2.5d montre la structure de bandes obtenue pour le super-réseau de type-silicène avec des nanocristaux CdSe (voir tableau 2.2 pour la relation de dispersion). On retrouve effectivement le cône de Dirac dans la région S . Il est à noter que dans la région P , on retrouve des comportements similaires à ceux d’un modèle de bandes $P_{x,y}$ sur un réseau en nid d’abeilles

de type graphène, à savoir une bande plate ainsi qu'un cône de Dirac [132, 133] (voir également sous-section 2.2.2).

Vers des structures complexes

Au-delà des structures expérimentalement réalisées, il est possible d'envisager d'autres super-réseaux potentiels. En jouant avec les briques du LEGO[®], on peut par exemple construire un super-réseau 2D correspondant au plan $\{110\}$ du réseau cubique (voir figure 2.4a et 2.6a). Cette structure peut-être considérée comme un arrangement de chaînes en zigzag reliées entre elles. En effet, un tel arrangement a été observé expérimentalement [119]. Cependant, les chaînes étaient déconnectées les unes des autres, pour des raisons qui doivent encore être éclaircies. La structure de bandes pour ce super-réseau 2D est présentée dans la figure 2.6b.

Il est également possible d'envisager l'existence d'une troisième couche au-dessus de la structure $\{110\}$ précédente (voir figure 2.6c). En effet, les systèmes à couches multiples sont possibles et ont été reportés expérimentalement dans le cas du réseau carré [118]. Dans ce cas, la structure de bandes exhibe trois bandes, avec l'ouverture d'un gap au niveau du point M (voir figure 2.6d).

Un dernier exemple de structures complexes est le système à trois couches suivant le plan cristallographique $\{111\}$ (voir figure 2.6e). La structure de bandes obtenue grâce au modèle atomistique montre l'existence de trois bandes, une bande plate qui intercepte un cône de Dirac. Cela résulte du fait que l'Hamiltonien est formellement celui d'un pseudo-spin $S=1$ [134]. En effet, cette structure comporte trois sous-réseaux (représentés par les trois plans), le plan central étant le seul lien entre les deux autres. Ceci est formellement analogue aux réseaux Dice et Lieb, où un sous-réseau connecte les deux autres, réseaux très étudiés dans la littérature pour leurs propriétés topologiques [60, 135, 136]. Par conséquent, la structure de bandes est similaire à celles des réseaux Dice et Lieb. En particulier, la bande plate est associée à l'annulation de la fonction d'onde sur le plan central. La figure 2.6f montre que le modèle LEGO[®] reproduit l'Hamiltonien de pseudo-spin $S=1$ et donne un excellent accord sur la structure de bandes (voir tableau 2.2 pour la relation de dispersion).

De manière générale, les résultats présentés montrent un bon accord entre le modèle LEGO[®] et le modèle atomistique. De faibles différences peuvent être constatées, principalement sur la position des bandes et leur largeur. Ceci montre les limites du modèle LEGO[®] qui est basé sur une description minimale des bandes (une orbitale par NC). Néanmoins, l'accord reste remarquable vu la simplicité du modèle LEGO[®]. Nous avons aussi calculé les structures de bandes pour les chaînes linéaires et en zigzag de nanocristaux CdSe. Ces résultats, présentés dans l'annexe A, valident le modèle LEGO[®] pour des super-réseaux 1D.

Le modèle LEGO[®] est également utile dans l'interprétation ou la modélisation des propriétés de transport. Les expressions analytiques des relations de dispersion peuvent être utilisées afin d'en déduire les masses effectives. Celles de la bande la plus basse au point Γ sont données dans le tableau 2.2. Pour toutes les structures, les masses effectives obtenues sont proportionnelles à un paramètre commun $m_r^* = \hbar^2/(|V_{ss\sigma}|a^2)$. Pour les tailles de nanocristaux considérées, m_r^* est de l'ordre de 0.2-0.3 m_0 (tableau 2.1). Les super-réseaux étudiés sont donc tous caractérisés par des masses effectives relativement faibles.

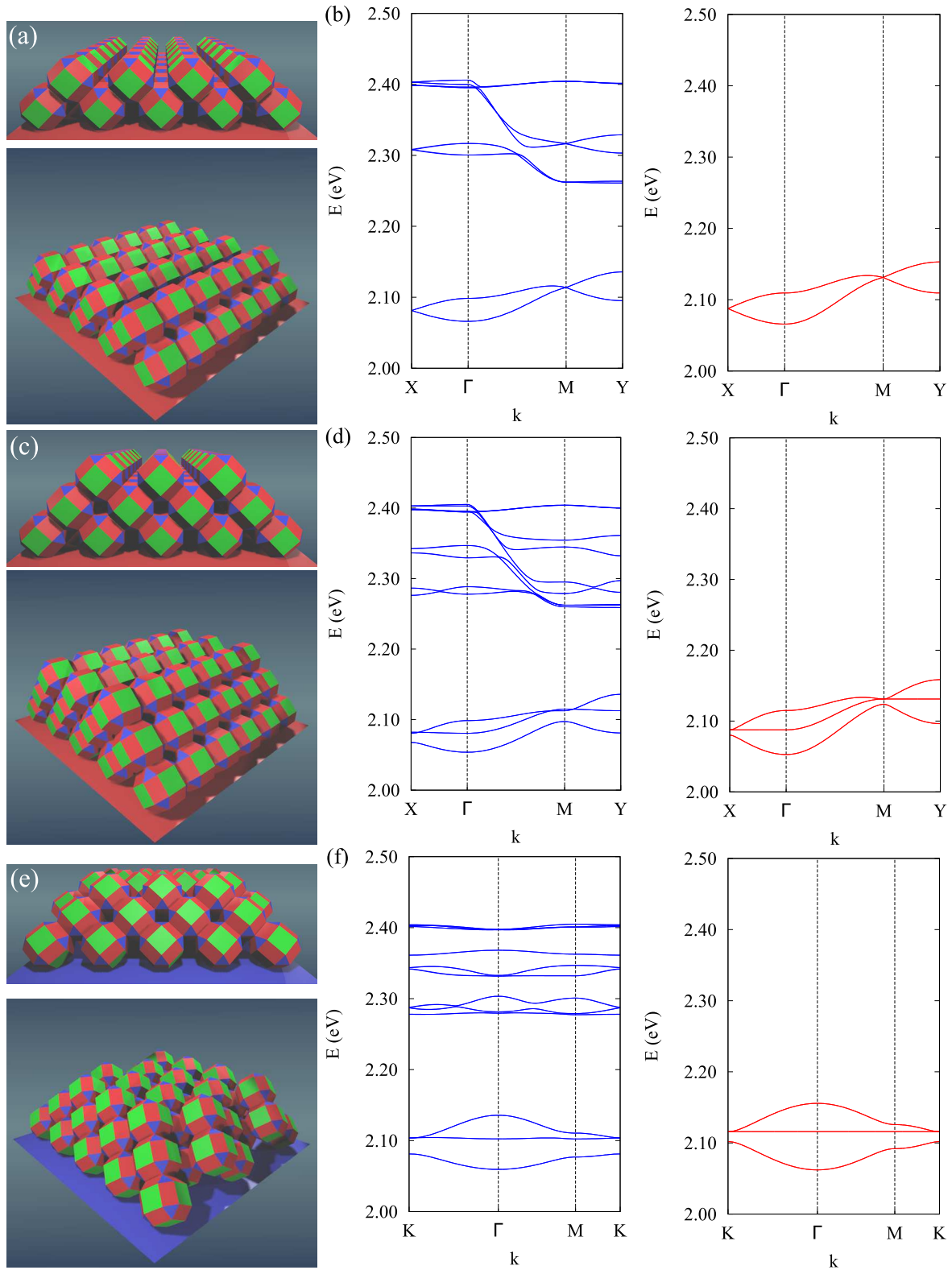


FIGURE 2.6 – **Systèmes complexes expérimentalement envisageables avec leurs structures de bandes correspondantes.** (a) Super-réseau 2D de nanocristaux constitué de deux couches successives (plans [110] du réseau cubique). (c) Idem pour trois couches successives. (e) Super-réseau constitué de trois couches successives (plans [111] du réseau cubique). (b) (d) (f) Structures de bandes électroniques des systèmes présentés en (a), (c), (e), respectivement. Les résultats concernent le matériau CdSe et ont été obtenus en liaisons fortes atomistique (bleu) et avec l'Hamiltonien LEGO[®] (rouge).

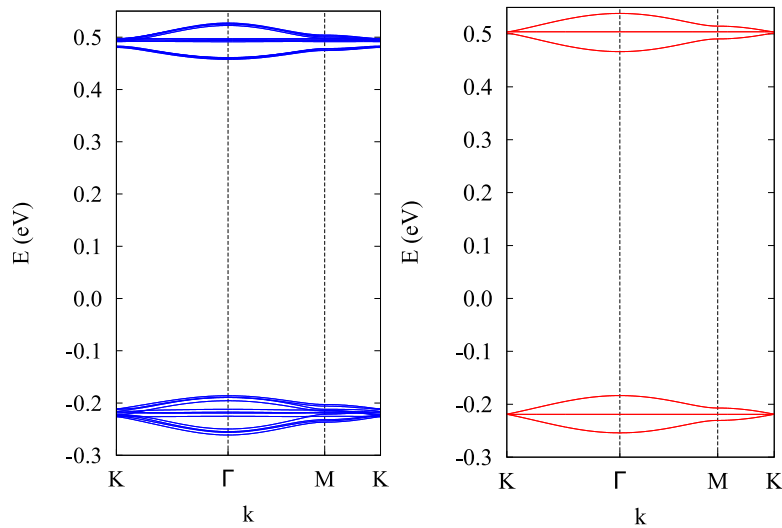


FIGURE 2.7 – **Résultats pour du PbSe.** La structure de bandes pour un super-réseau d'orientation [111] de nanocristaux PbSe constitué de trois couches successives. Les résultats ont été obtenus en liaisons fortes atomistique (bleu) et avec l'Hamiltonien LEGO® (rouge). Les bandes ayant des énergies négatives (resp. positives) sont des bandes de valence (resp. conduction).

Le cas PbSe

La structure de bandes électronique des systèmes PbX (X= S, Se, Te) arbore une plus grande complexité due à la dégénérescence de vallée. En effet, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence dans PbX massif sont localisés aux points L de la zone de Brillouin (voir figure 1.3c du chapitre 1). Cela augmente la dégénérescence des orbitales S dans les nanocristaux qui se retrouvent 4 fois dégénérées. Cette dégénérescence est en réalité légèrement levée grâce aux couplages inter-vallées induits par le confinement quantique.

Néanmoins, le modèle LEGO® reste utilisable. En outre, vu que la bande de valence et la bande de conduction de PbSe sont assez symétriques (absence de trous lourds et trous légers), le modèle LEGO® peut être appliqué à ces deux types de bandes dans les super-réseaux. La figure 2.7 montre la structure de bandes d'un super-réseau PbSe de trois couches suivant le plan $\{111\}$, calculée par le modèle atomistique. Le résultat est qualitativement comparable au cas CdSe (voir figure 2.6f). Ceci est dû au fait que pour des nanocristaux de l'ordre de 5 nm de diamètre (ce qui correspond aux tailles expérimentalement observées), le couplage inter-vallées est suffisamment faible pour que les bandes quasi-dégénérées restent regroupées. Par conséquent, la structure de bandes est la même que dans le cas CdSe mais avec une quasi-dégénérescence plus élevée. Le modèle LEGO® donne un bon accord à condition que les paramètres soient bien ajustés (figure 2.7b). L'ajustement des paramètres a été fait également sur le cas du dimère, et les E_{si} ont été considérées comme étant les barycentres des niveaux quasi-dégénérés (voir tableau 2.1).

Il est à noter que, par construction, le modèle LEGO® ne reproduit pas la légère levée de dégénérescence entre les bandes qui est induite par le couplage inter-vallées. Nous présentons dans l'annexe A les structures de bandes d'autres super-réseaux de PbSe. Nous montrons que le modèle LEGO® est en bon accord avec le modèle atomistique, pour la bande de conduction et la bande de valence.

Il est également à noter que des multi-couches de super-réseaux de nanocristaux PbSe d'orientation [111] ont été synthétisées très récemment dans le groupe de D. Vanmaekelbergh

à Utrecht (publication soumise).

À retenir

- Les structures de bandes des super-réseaux de nanocristaux peuvent être décrites par un modèle d'Hamiltonien effectif. Ce modèle, nommé LEGO[®], utilise le fait que les nanocristaux sont identiques et se couplent systématiquement via les faces $\{100\}$. Le modèle LEGO[®] permet d'obtenir des expressions analytiques de ces structures de bandes.
- Vu que les super-réseaux obtenus par auto-assemblage peuvent être considérés comme des sous-structures du super-réseau cubique 3D, d'autres super-réseaux ont été imaginés.
- Les résultats du modèle LEGO[®] ont été comparés à ceux du modèle des liaisons fortes atomistique. De manière générale, on retrouve un bon accord pour toutes les structures étudiées. Ceci est valable pour la bande de conduction pour des semi-conducteurs CdX et HgX, et pour les bandes de conduction et de valence pour la famille des PbX.

2.2 | Réseaux artificiels lithographiés

2.2.1 | Du nanocristal sphérique au triangulaire

Limites de l'approche colloïdale

Bien que l'approche colloïdale présente de nombreux avantages, elle n'en demeure pas moins limitée notamment au niveau du contrôle des paramètres structuraux. En effet, la distance inter-nanocristaux est fixée par la taille de ces derniers.

Une autre limite concerne le type de super-réseau obtenu. Comme développé à la section précédente, l'approche colloïdale permet d'obtenir plusieurs types de réseaux tels que le super-réseau carré et le nid d'abeilles. Cependant, à deux dimensions, il existe d'autres types de réseaux tels que le *kagome* ou le *Lieb*. La symétrie étant fixée par le processus d'auto-assemblage, en l'état actuel de développement de l'approche, ces réseaux ne sont pas obtenus.

Enfin, la dernière limite concerne l'extension en taille des super-réseaux obtenus. Fabriquer des échantillons de quelques micromètres de largeur est nécessaire afin d'envisager des applications dans le domaine de l'électronique. Bien que les structures présentent un ordre à longue distance, ce dernier est limité pour le moment à quelques centaines de nanomètres. Des méthodes plus contrôlables permettraient d'obtenir des extensions latérales plus grandes, et peut-être moins de désordre.

Les deux méthodes présentées ci-après (dont la méthode lithographique qui est le cœur de cette section) ont pour but de pallier ces limites.

Confinement par l'électrostatique

Dans ce contexte, plusieurs groupes ont proposé une approche descendante (top-down) afin de fabriquer des réseaux artificiels en nid d'abeilles [137–142]. Ces méthodes se basent sur les gaz d'électrons à deux dimensions confinés dans les puits quantiques semi-conducteurs. L'idée est d'appliquer une modulation de potentiel afin de confiner les électrons dans un réseau en nid d'abeilles vu qu'il a été démontré que des fermions de Dirac peuvent être générés autour des coins de la zone de Brillouin du super-réseau [137, 138, 141] en analogie avec le cas du graphène. Des travaux expérimentaux concernant cette approche ont été réalisés sur des hétérostructures AlGaAs/GaAs sujets à une modulation de potentiel générée par des électrodes périodiquement arrangées en nid d'abeilles [138–142] (figure 2.8). Cependant, la présence de fermions de Dirac sans masse n'a pas été démontrée, principalement à cause de la largeur des mini-bandes $\ll 1$ meV qui est trop faible par rapport aux effets de désordre et de température [142].

Une des limites de l'approche électrostatique est que le potentiel de confinement latéral résultant n'est pas assez abrupte. Le confinement latéral n'étant pas optimal, ceci cause l'écrasement de la largeur des mini-bandes. Appliquer un potentiel plus grand ne permet pas de résoudre ce problème, car le gaz électronique serait trop confiné dans les sommets et le couplage entre les atomes artificiels faible. Une solution envisageable est de réduire la périodicité de la modulation du potentiel afin d'élargir les mini-bandes. Cependant, cela représente un défi technologique en l'état actuel de la recherche.

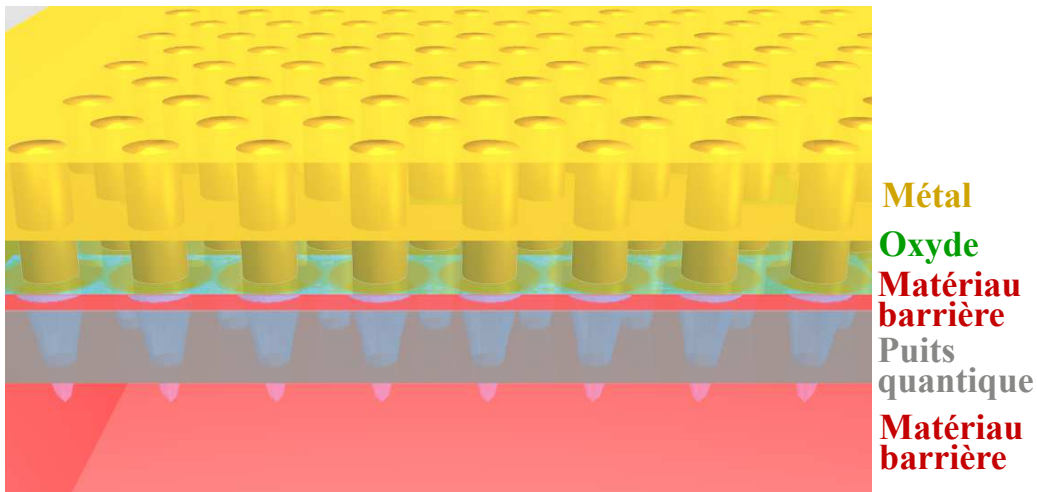


FIGURE 2.8 – **Exemple de structures obtenues par confinement électrostatique.** La figure représente une coupe transversale dans un échantillon type. Les différentes couches sont : une couche conductrice (jaune), une couche d'oxyde isolant (vert), un matériau semi-conducteur barrière (rouge) et un puits quantique (gris). Une couche conductrice est également présente en dessous de l'échantillon (non représentée sur la figure). Des électrodes cylindriques arrangées en un réseau hexagonal traversent la couche d'oxyde. Un potentiel répulsif est imposé par ces dernières (représenté en bleu). Ce potentiel a pour but de confiner latéralement le gaz d'électrons dans le puits quantique. Comme le montre la figure, la variation spatiale (latérale) du potentiel ne peut se faire que graduellement, ce qui fait que le confinement n'est pas parfait.

Confinement par lithographie

Une autre solution envisageable est d'appliquer un potentiel de confinement latéral plus abrupte. Nous avons donc proposé la méthode lithographique comme solution afin d'obtenir ce potentiel. La méthode lithographique consiste à graver des trous directement dans le puits quantique semi-conducteur. Nous supposons que, comme pour les surfaces de nanocristaux, les parois des trous sont passivées par des pseudo-atomes d'hydrogène. Ceci permet d'introduire des barrières de confinement latéral quasi-infinies. Les largeurs des mini-bandes sont ainsi considérablement agrandies.

Dans le cadre de cette approche lithographique, nous avons considéré des super-réseaux obtenus à partir de puits quantiques semi-conducteurs d'une épaisseur e dans lesquels les électrons peuvent être injectés par un processus de dopage ou par l'application d'un champ électrostatique (grille). Nous ajoutons à cela un arrangement périodique de trous (généralement cylindriques), qui forment ainsi des barrières de potentiel pour les électrons du puits (figure 2.9). Ces trous peuvent être réalisés en gravant la couche par des techniques de lithographie par faisceau d'électrons et gravure. Dans nos calculs, les surfaces des puits quantiques sont passivées par des pseudo-atomes d'hydrogène, comme décrit à la sous-section 1.1.1. Ainsi, les électrons sont entièrement confinés dans les parties restantes de la couche. Les électrons, initialement libre de se déplacer dans le puits quantique, se retrouvent diffusés par les trous gravés. Ceci cause la formation des mini-bandes dans la bande de conduction du super-réseau.

Plusieurs types de super-réseaux ont été étudiés et les résultats obtenus seront présentés tout au long de ce chapitre (voir figure 2.10). Le premier (discuté à la sous-section 2.2.2) est un super-réseau carré obtenu par gravure de trous cylindriques arrangés en un réseau carré (figure 2.10a). Le deuxième type (sous-section 2.2.2) est obtenu par un arrangement hexagonal

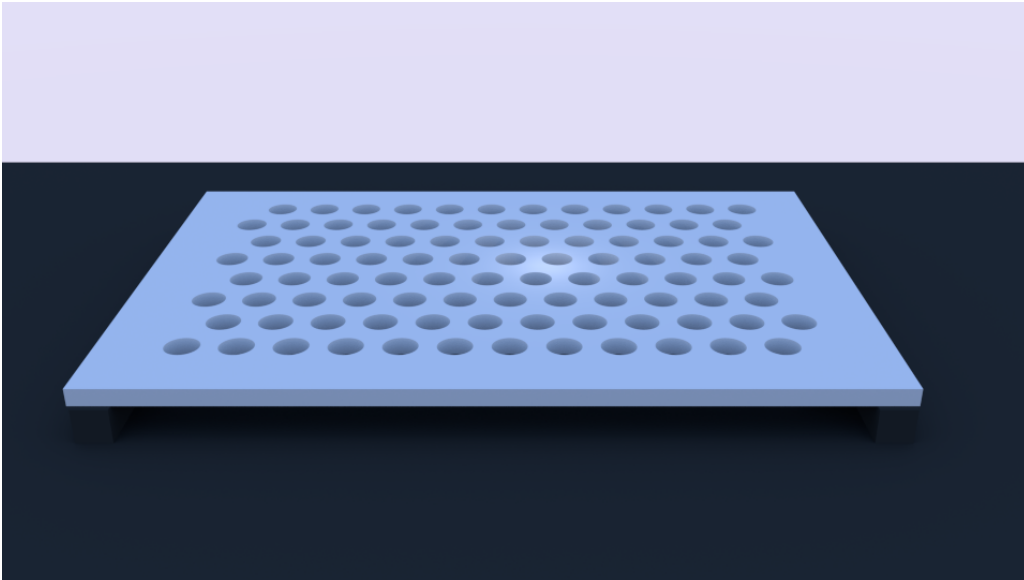


FIGURE 2.9 – **Exemple de structure par lithographie.** Des trous cylindriques arrangés en un réseau en nid d'abeilles sont directement gravés dans le puits semi-conducteur. Le confinement latéral se fait donc de la même manière que sur les surfaces du puits. La figure est volontairement simplifiée pour plus de clarté. Dans les structures expérimentales, les surfaces doivent être recouvertes d'un matériau barrière.

des trous (figure 2.10b). C'est donc une forme de graphène artificiel vu que les électrons seront confinés dans les sommets du réseau en nid d'abeilles résultant de la gravure. Dans ces deux super-réseaux, les paramètres principaux sont le diamètre des trous D et la distance centre-à-centre entre eux d (qui correspond également au paramètre de périodicité de la super-cellule unitaire).

Nous avons également considéré des super-réseaux que l'on peut qualifier de "exotiques" (sous-section 2.2.3). Le super-réseau *kagome* ainsi que le super-réseau en nid d'abeilles distordu possèdent une symétrie hexagonale avec trois et six atomes artificiels par super-cellule unitaire, respectivement (figures 2.10c et 2.10d). Le super-réseau *kagome* est obtenu en ajoutant au super-réseau en nid d'abeilles un second type de trous avec un diamètre plus faible comme indiqué sur la figure 2.10c. Le super-réseau en nid d'abeilles distordu est quant à lui obtenu en remplaçant les trous cylindriques par des trous ellipsoïdaux (figure 2.10d). Les trois ellipses par super-cellule unitaire sont orientées à 120° les unes des autres. Le super-réseau *Lieb* est caractérisé par trois atomes artificiels par super-cellule unitaire carrée et s'obtient en mélangeant deux types de trous de diamètres D et D' (figure 2.10e). Le super-réseau en nid d'abeilles désaccordé s'obtient quant à lui en désaccordant les diamètres des trous comme indiqué sur la figure 2.10f.

L'axe hors-plan correspond à la direction $[001]$ dans le cas des super-réseaux carré et Lieb et correspond à la direction $[111]$ dans le cas des super-réseaux en nid d'abeilles et *kagome*. Dans ces conditions, les vecteurs du super-réseau sont cohérents avec le réseau atomique du semi-conducteur Zinc-Blende.

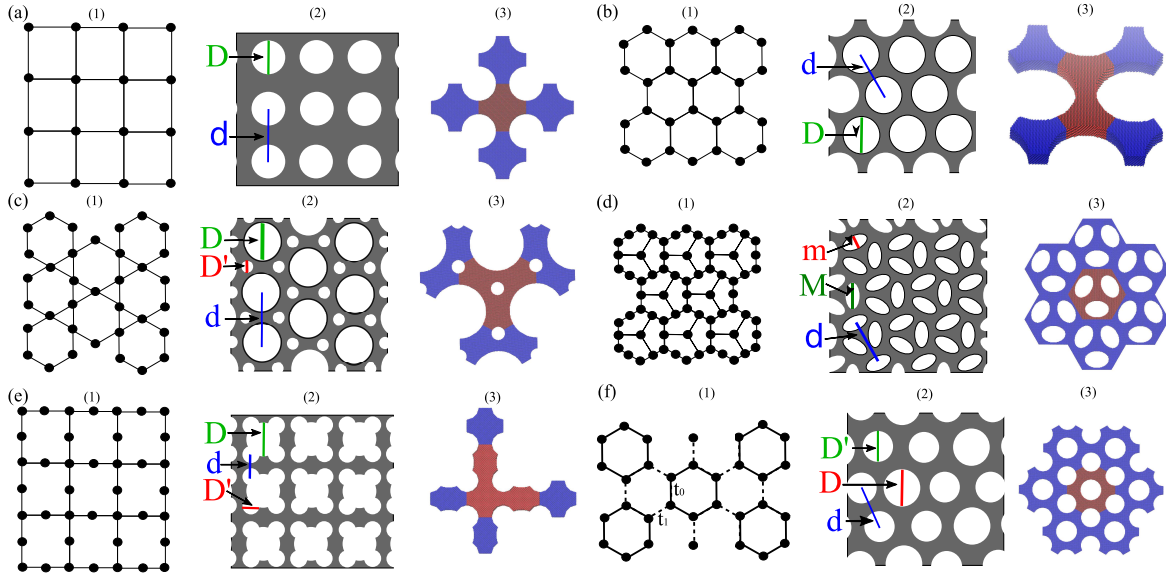


FIGURE 2.10 – **Géométries des super-réseaux étudiés.** Schémas montrant les manières de reproduire les réseaux atomiques (1) en faisant des trous dans les puits quantiques semi-conducteurs (2) ainsi que la cellule unitaire du super-réseau final (3). Super-réseaux (a) carré, (b) en nid d’abeilles, (c) kagome, (d) nid d’abeilles distordu, (e) Lieb et (f) nid d’abeilles désaccordé. Les atomes (non visibles à cette échelle) de la cellule unitaire sont en rouge et ceux des cellules voisines (pour la périodicité) sont en bleu. Les paramètres structuraux principaux sont : Pour (a) et (b) : D est le diamètre des trous et d la distance les séparant, pour (c), (e) et (f) : D et D' sont les diamètres des deux types de trous et d est la distance les séparant, pour (d) : M est la longueur du grand axe de l’ellipse et m est la longueur de son petit axe, d étant la distance entre deux trous mesurée à l’intersection du grand et petit axe. Les tailles caractéristiques pour les trous vont de 7 à 21 nm et les distances entre eux vont de 12 à 38 nm.

2.2.2 | Reproduction de réseaux simples

Le réseau carré

Afin de comprendre le mécanisme de formation des réseaux artificiels dans les puits quantiques de semi-conducteur lithographiés, nous allons commencer par présenter le simple super-réseau carré (voir figure 2.10a). La figure 2.11a montre la structure de bandes de conduction d’un puits quantique d’InAs avec $D = 17.6$ nm, $d = 24.2$ nm et une épaisseur $e = 6.1$ nm. Il est possible de distinguer deux groupes de mini-bandes. Leur origine est la suivante.

Les électrons sont principalement confinés au niveau des sommets du super-réseau carré. Pour minimiser leur énergie, ils se placent préférentiellement au centre des espaces les plus étendus, c’est-à-dire au centre des carrés formés par quatre trous voisins. Ces espaces forment une sorte de boîte quantique pour les électrons. Ceci résulte en des niveaux discrets d’énergie qui se couplent par les arêtes, ce qui génère des mini-bandes. Les deux niveaux d’énergie les plus bas ont des fonctions d’onde enveloppes de type S , comme on peut le voir sur la figure 2.11b. Les quatre autres niveaux exhibent deux lobes opposés et un unique nœud central dans le plan $x-y$, indiquant que leurs fonctions enveloppes sont de type $P_{x,y}$. Le fort confinement quantique dans la direction verticale (z) donne aux fonctions enveloppes une forme 2D au lieu de 3D. Les états P_z sont à plus hautes énergies (non visibles sur la figure). Ceci n’était pas le cas pour les réseaux colloïdaux où le confinement est plus isotrope dans un nanocristal.

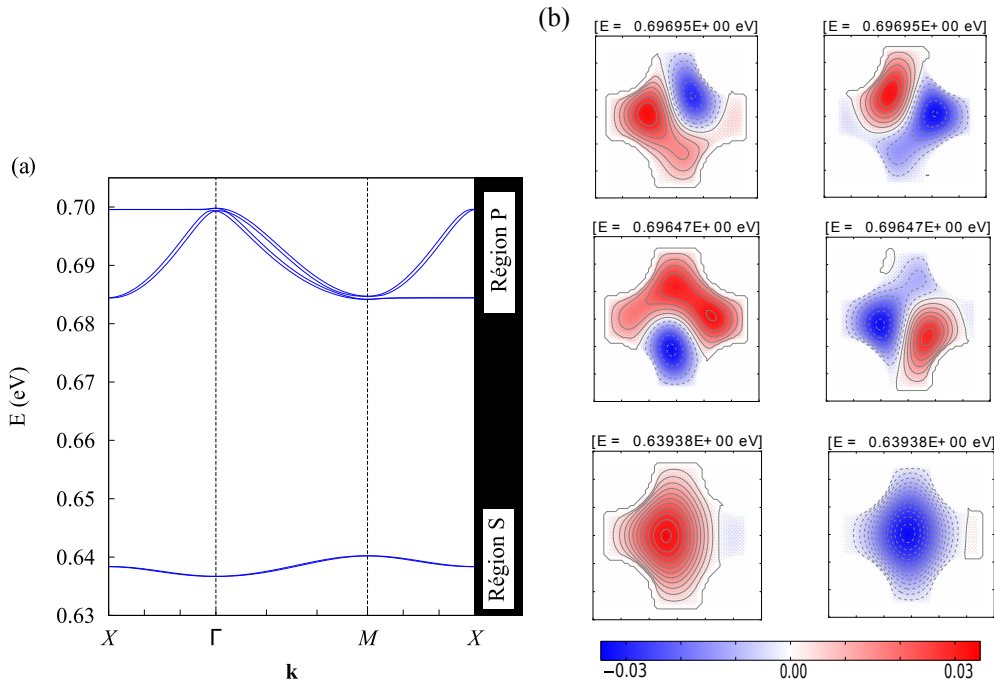


FIGURE 2.11 – Résultats concernant le super-réseau carré lithographié dans un puits quantique d’InAs. (a) Structure de bandes de conduction obtenue pour le super-réseau carré avec $d = 24.2$ nm, $D = 17.6$ nm et une épaisseur $e = 6.1$ nm. (b) Fonctions d’onde des six états de conduction les plus bas dans un nanocrystal d’InAs isolé. Les deux états les plus bas d’énergie $E = 0.63938$ eV arborent une fonction enveloppe en deux dimensions de type S , tandis que les quatre états plus hauts en énergie ($E = 0.69647$ eV et $E = 0.69695$ eV) ont une fonction enveloppe 2D de type $P_{x,y}$. La légère séparation entre les états de type P est due à la présence du couplage spin-orbite.

La structure de bandes présentée dans la figure 2.11a est celle attendue dans le cas d’un modèle des liaisons fortes simplifié de type LEGO[®]. En effet, le résultat est proche de celui des super-réseaux de nanocristaux colloïdaux (voir sous-section 2.1.2). La figure 2.11b montre également que les états P ne sont pas des états purement P_x et P_y , mais un mélange existe. Le couplage spin-orbite en est la cause, ce qui crée également une levée de dégénérescence. Ces effets sont également visibles sur la séparation des mini-bandes à certains points \mathbf{k} dans la figure 2.11a.

Graphène artificiel

La figure 2.12 présente les résultats obtenus pour un super-réseau en nid d’abeilles (voir figure 2.10), incluant un exemple de structure de bandes obtenue. Cette structure de bandes présente plusieurs cônes de Dirac ainsi que des bandes plates non-triviales. Toutes les mini-bandes sont deux fois dégénérées à cause du spin. Le comportement des mini-bandes les plus basses s’explique, comme dans le super-réseau carré, par le fait que les sommets du super-réseau peuvent être considérés comme des atomes artificiels. La figure 2.12b montre que les fonctions enveloppes des deux états les plus bas sont bien de type S , alors que celles des quatre autres états plus hauts en énergie sont de type P . Sachant que la super-cellule unitaire comporte deux nanocristaux, les états S et $P_{x,y}$ sont à l’origine de douze mini-bandes (en comptant la dégénérescence de spin).

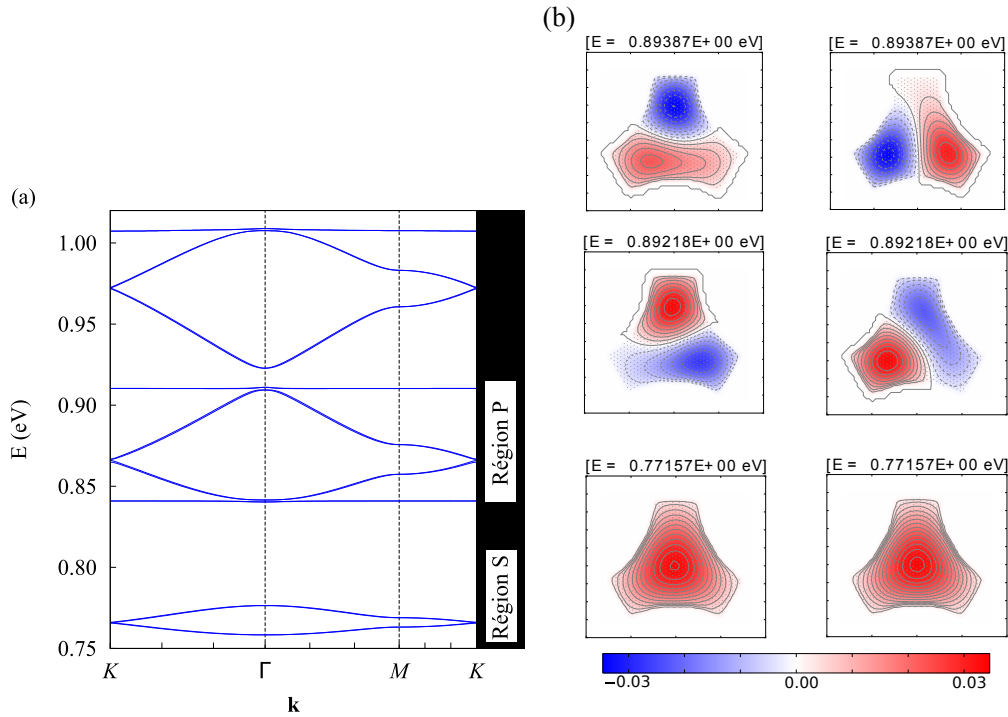


FIGURE 2.12 – Résultats concernant le super-réseau en nid d’abeilles lithographié dans un puits quantique d’InAs. (a) Structure de bandes de conduction obtenue pour le super-réseau en nid d’abeilles avec $d = 24.5$ nm, $D = 19.7$ nm et une épaisseur $e = 3.9$ nm. (b) Fonctions d’onde des six états de conduction les plus bas dans un nanocrystal d’InAs isolé défini comme la moitié de la super-cellule unitaire. Les deux états les plus bas d’énergie $E = 0.77157$ eV ont une fonction enveloppe 2D de type S , tandis que les quatre états plus hauts en énergie ($E = 0.89218$ eV et $E = 0.89387$ eV) ont une fonction enveloppe 2D de type $P_{x,y}$.

Dû à la symétrie du réseau en nid d’abeilles, les mini-bandes issues des états S contiennent des cônes de Dirac au point K . La relation de dispersion est donc similaire à celle des bandes π et π^* du graphène (voir sous-section 1.2.1). Les états $P_{x,y}$ forment également des bandes de type π , ainsi que des bandes plates non-triviales. La symétrie hexagonale induit une frustration des orbitales effectives $P_{x,y}$, ceci résultant en des interférences destructives qui causent l’apparition de bandes plates [132,133]. Ces bandes plates sont connectées aux bandes de type π au point Γ . Les points de croisement sont protégés topologiquement par la symétrie du super-réseau [133, 143, 144]. Ces comportements ont également été obtenus pour dans le cadre de l’approche colloïdale (section précédente).

L’énergie séparant les deux bandes π et π^* au point M de la zone de Brillouin (nommée ci-après *largeur de bandes*) est une mesure de la dispersion des bandes. Elle varie de manière significative avec le rapport D/d , pour les bandes S et $P_{x,y}$ (figure 2.13a). Dans la région P , elle évolue de manière inversement proportionnelle à D/d en conséquence de l’affaiblissement du couplage entre les orbitales des atomes artificiels. Pour des valeurs inférieures à 0.6, les bandes de type π dans la région P se mélangent avec des bandes de plus haute énergie (figure 2.13b). Dans la région S , la largeur de bande est réduite pour des valeurs faibles de D/d à cause de l’accroissement du couplage entre états S et états P . Néanmoins, des largeurs de bandes au point M au-dessus de 10 meV peuvent être obtenues avec des dimensions accessibles expérimentalement (figure 2.13a).

En l’absence d’énergie cinétique, les bandes plates non-triviales deviennent intéressantes

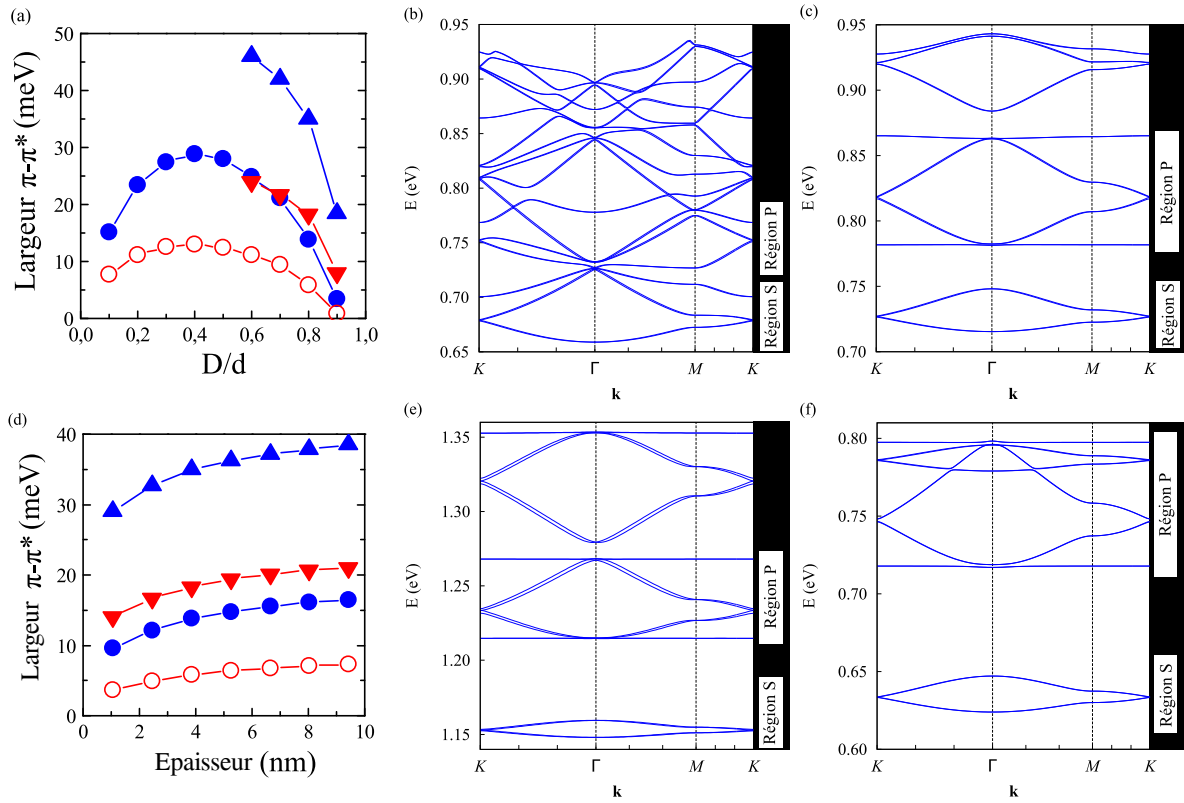


FIGURE 2.13 – Évolution de la structure de bandes du super-réseau en nid d’abeilles en fonction des différents paramètres structuraux. (a) Évolution de la largeur des bandes π - π^* au point M de la zone de Brillouin en fonction du rapport D/d , où D est le diamètre des trous lithographiés et d est la distance entre deux trous adjacents. L’épaisseur du puits quantique est fixée à $e = 3.9$ nm. ● bleu : bandes dans la région S avec $d = 15.6$ nm, ○ rouge : bandes dans la région S avec $d = 24.5$ nm, ▲ bleu : bandes dans la région P avec $d = 15.6$ nm, ▼ rouge : bandes dans la région P avec $d = 24.5$ nm. (b) Les mini-bandes de conduction les plus basses pour $d = 24.5$ nm, $D = 5.0$ nm ($D/d = 0.2$) et $e = 3.9$ nm. (c) Les mini-bandes de conduction les plus basses pour $d = 24.5$ nm, $D = 17.3$ nm ($D/d = 0.7$) et $e = 3.9$ nm. (d) Évolution de la largeur des bandes π - π^* au point M de la zone de Brillouin en fonction de l’épaisseur e du puits quantique. Le rapport D/d est fixée à 0.8. ● bleu : bandes dans la région S avec $d = 15.6$ nm, ○ rouge : bandes dans la région S avec $d = 24.5$ nm ; ▲ bleu : bandes dans la région P avec $d = 15.6$ nm, ▼ rouge : bandes dans la région P avec $d = 24.5$ nm. (e) Les mini-bandes de conduction les plus basses pour $d = 24.5$ nm, $D = 19.7$ nm et $e = 1.1$ nm. (f) Les mini-bandes de conduction les plus basses pour $d = 24.5$ nm, $D = 19.7$ nm et $e = 9.4$ nm.

pour l’étude de systèmes électroniques fortement corrélés. Des études théoriques ont prédit des phases quantiques exotiques telles que l’effet Hall quantique fractionnaire en présence de couplage spin-orbite [145–147]. La figure 2.13b montre que ces bandes plates n’existent plus pour des faibles valeurs de D/d à cause du couplage avec des bandes plus hautes.

Les bandes au-dessus des $P_{x,y}$ dans la figure 2.12a sont issues d’orbitales effectives D (en 2D) des nanocristaux. Elles sont caractérisées par des cônes de Dirac dans les bandes de type π et d’une bande plate au dessus de ces dernières. Le croisement entre ces bandes se fait également au point Γ . Ceci montre le côté multi-orbital des super-réseaux artificiels qui est certainement plus rare à retrouver dans les systèmes atomiques réels.

L’évolution de la largeur de bandes dans les régions S et P par rapport à l’épaisseur du puits quantique est monotone et présente un quasi-plateau (figure 2.13d). Cependant, cette

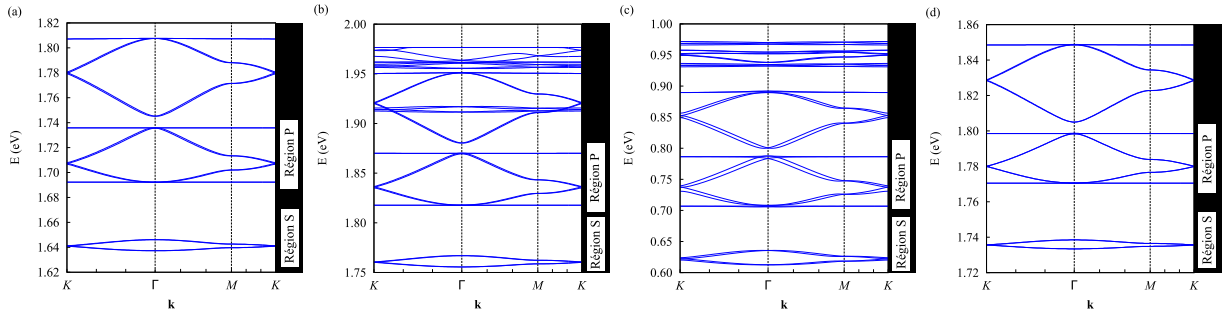


FIGURE 2.14 – Résultats pour les super-réseaux en nid d’abeilles lithographiés sur différents matériaux III-V et II-VI. Mini-bandes de conduction les plus basses pour (a) InP avec $d = 23.7$ nm, $D = 19.0$ nm et $e = 3.7$ nm, (b) GaAs avec $d = 22.8$ nm, $D = 18.3$ nm et $e = 3.6$ nm, (c) InSb avec $d = 26.2$ nm, $D = 21.0$ nm et $e = 4.1$ nm et (d) CdTe avec $d = 26.2$ nm, $D = 21.0$ nm et $e = 4.1$ nm.

représentation cache une information importante, que l’on peut retrouver sur les figures 2.13e et 2.13f. Les états du puits quantique les plus hauts en énergie (de type P_z , avec un nœud suivant l’axe vertical) et qui découlent du confinement suivant l’axe vertical se couplent entre eux pour créer des mini-bandes. Lorsque l’épaisseur du puits augmente, ces mini-bandes descendent en énergie et se couplent avec celles issues des $P_{x,y}$. Si l’on s’intéresse seulement aux mini-bandes S , alors cet effet a peu d’importance. Par contre, si l’on s’intéresse aux mini-bandes $P_{x,y}$, alors l’épaisseur du puits quantique doit être plus faible que 10 nm afin d’éviter ce mélange.

Il est à noter que plus grands sont les diamètres des trous (à un rapport D/d fixé), plus faible est la largeur de bandes. Ceci est attendu car le confinement quantique est plus faible lorsque la taille des atomes artificiels augmente. Néanmoins, pour le reste de ce chapitre, nous choisissons d’étudier des diamètres expérimentalement atteignables ($\gg 10$ nm) par les techniques de lithographie / gravure actuellement disponibles dans les plateformes de technologie microélectronique.

Super-réseaux à partir de différents semi-conducteurs

L’origine de la formation des mini-bandes, cônes de Dirac et bandes plates indique que la nature du composé semi-conducteur n’est pas l’élément le plus important. La seule réelle condition est que la bande de conduction de ce dernier soit composée d’une seule vallée avec une masse effective relativement faible afin d’avoir un effet de confinement quantique notable.

Nous présentons alors dans ce paragraphe des résultats non-exhaustifs à partir d’autres semi-conducteurs III-V et II-VI, à savoir InP (figure 2.14a), GaAs (figure 2.14b), InSb (figure 2.14c) et CdTe (figure 2.14d). Afin de comparer avec les résultats précédents, nous avons considéré un super-réseau de $D/d \approx 0.8$.

Les structures de bandes pour ces semi-conducteurs (figure 2.14) sont similaires à celle d’InAs (figure 2.13c). Elles présentent des largeurs de bandes comparables, les plus grandes correspondant aux matériaux à faible masse effective (InSb, InAs). Néanmoins, la dispersion est légèrement différente dans le cas InSb. Dû au fort couplage spin-orbite ainsi qu’à la brisure de la symétrie d’inversion (les directions $\{111\}$ et $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ perpendiculaires aux super-réseaux ne sont pas équivalentes à cause du réseau Zinc-Blende sous-jacent), le couplage spin-orbite de type *Rashba* induit une séparation visible des bandes (levée de dégénérescence de spin),

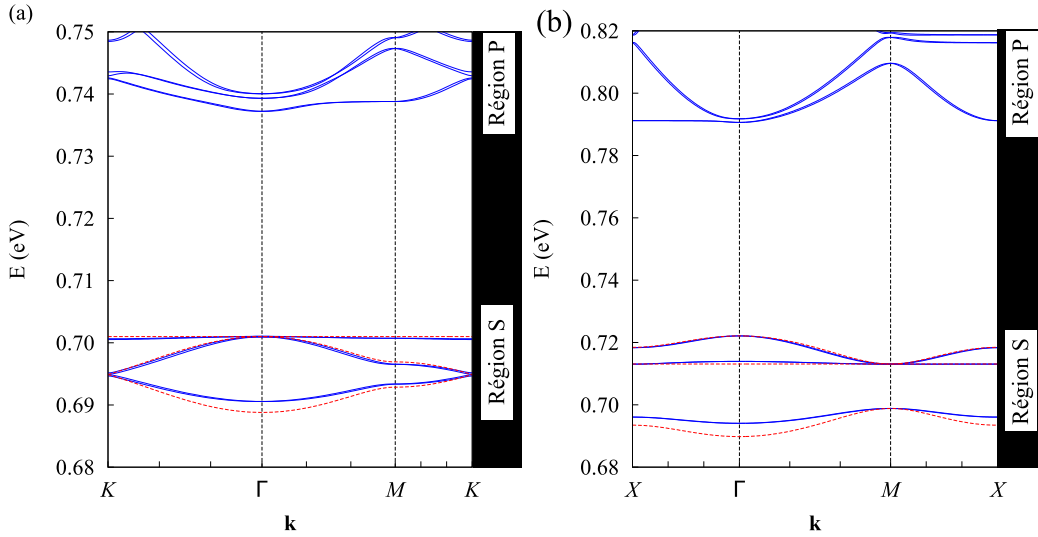


FIGURE 2.15 – **Résultats pour les super-réseaux kagome et Lieb lithographiés sur des puits quantiques d’InAs.** (a) Mini-bandes de conduction les plus basses en énergie pour le super-réseau kagome avec $d = 38.6$ nm, $D = 22.3$ nm, $D' = 6.7$ nm et $e = 3.8$ nm. La ligne discontinue dans la région S montre les résultats de l’Hamiltonien effectif. (b) Mini-bandes de conduction les plus basses en énergie pour le super-réseau Lieb avec $d = 12.1$ nm, $D = 15.3$ nm, $D' = 7.6$ nm et $e = 6.1$ nm. La ligne discontinue dans la région S montre les résultats de l’Hamiltonien effectif.

spécialement dans la région P .

Dans le reste du chapitre, les résultats présentés porteront uniquement sur des structures à base d’InAs. Il est tout à fait possible de généraliser ces résultats aux autres composés III-V et II-VI qui viennent d’être présentés.

2.2.3 | Vers des réseaux exotiques

Reproduire les réseaux carrés et nid d’abeilles est certes une étape nécessaire, mais n’apporte pas plus d’intérêt par rapport à l’approche colloïdale mis-à-part le choix des dimensions des nanocristaux. L’intérêt de l’approche lithographique réside plutôt dans la possibilité d’explorer d’autres super-réseaux. Ces réseaux, dits exotiques, présentent des Hamiltoniens effectifs ainsi que des structures de bandes originales. Nous montrons dans cette section la possibilité de reproduire ces Hamiltoniens dans les systèmes lithographiés. Certains de ces Hamiltoniens sont seulement théoriques et des systèmes réels associés n’existent pas. L’approche lithographique permettrait alors de les ramener à la réalité.

Le réseau kagome

Nous avons étudié la structure de bandes d’un réseau kagome artificiel avec un puits quantique d’InAs. La géométrie de ce super-réseau est décrite dans la figure 2.10c. Comme dans le cas du nid d’abeilles, la première zone de Brillouin est également hexagonale. Le modèle effectif du réseau kagome avec une orbitale par site et un terme de couplage constant a été largement étudié dans la littérature [59, 148, 149]. Trois bandes (dégénérées en spin) sont prédites (voir sous-section 1.2.1). Deux d’entre elles se comportent comme les bandes $\pi - \pi^*$ du graphène avec

TABLE 2.3 – Paramètres du modèle des liaisons fortes effectif pour les super-réseaux kagome, Lieb et graphène bicouche AA. t est le terme de couplage premiers voisins et γ est le couplage inter-couches. Dans les cas du kagome et bicouche AA de graphène, E_s est l'énergie de l'orbitale effective S sur chaque site. Dans le cas du super-réseau Lieb, E_s est la valeur moyenne des énergies de sites de sommet et d'arête, 2Δ étant la différence entre ces deux dernières.

Paramètres pour le modèle effectif (meV)				
Réseau	E_s	t	γ	Δ
kagome	696.93	2.03		
Lieb	705.96	5.13		7.13
graphène AA	800.05	2.48	4.13	

des points de Dirac au point K , la troisième étant une bande plate non-triviale qui touche la bande π^* au point Γ . Par conséquent, le spectre est constitué d'une bande plate à $E = E_s + 2t$ et de deux bandes dispersives dont les expressions sont [59]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_s + t[-1 \pm \sqrt{4A(\mathbf{k}) - 3}] \quad (2.2)$$

avec $A(\mathbf{k}) = \cos^2 k_1 + \cos^2 k_2 + \cos^2 k_3$, où E_s est l'énergie de l'orbitale, t le terme de couplage premiers voisins, et $k_n = \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n$ avec $\mathbf{a}_1 = (1, 0)a$, $\mathbf{a}_2 = \frac{(1, \sqrt{3})a}{2}$, et $\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1$, les trois vecteurs premiers voisins de longueur a .

On retrouve sur la structure de bandes de la figure 2.15a le comportement attendu dans la région S ainsi qu'un bon accord avec le modèle effectif (les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 2.3). Ceci insiste sur le fait que le super-réseau artificiel reproduit l'Hamiltonien théorique du réseau kagome. Une asymétrie est présente entre les dispersions des bandes π et π^* dans les structures artificielles. Ceci est dû à l'interaction entre ces bandes et les bandes de la région P . Le modèle effectif ne comporte pas cette asymétrie car il ne considère que la région S .

Pour la taille de structure étudiée, la largeur des mini-bandes $\pi - \pi^*$ au point Γ est égale à 10.4 meV. La bande supérieure dans la région S est extrêmement plate, montrant que les couplages effectifs entre les orbitales S des atomes artificiels sont restreints aux nanocristaux premiers voisins. Le point de croisement entre la bande π^* et la bande plate au point Γ est protégé par la topologie. Dans la région P , on retrouve une dispersion plus complexe des bandes due à un mélange des états $P_{x,y}$.

Le réseau Lieb

Le réseau Lieb, formé de trois sites dans la cellule unitaire, a été étudié dans la littérature aussi bien théoriquement qu'expérimentalement dans les systèmes à base d'atomes froids ainsi que des réseaux phononiques [60, 136, 150–154]. Dans les systèmes électroniques, le réseau Lieb a été récemment produit expérimentalement par l'adsorption de molécules d'oxyde de carbone sur des surfaces de cuivre (111) [10]. Les molécules imposent aux états électroniques de surfaces un potentiel répulsif permettant de confiner les électrons aux endroits de leur absence. Les molécules sont positionnées en utilisant la pointe d'un microscope à effet tunnel afin que le réseau résultant corresponde au réseau Lieb [10].

Le modèle des liaisons fortes effectif du réseau Lieb avec une orbitale S par site donne trois bandes. Dans le cas où les énergies par site sont égales, deux bandes se croisent au point M , formant ainsi un cône de Dirac. Une troisième bande non-dispersive intercepte le cône de Dirac au même point (voir sous-section 1.2.1).

Dans le cas où les énergies des sites de sommets (notés A) ne sont pas égales à l'énergie du site d'arête (noté B), un gap s'ouvre et les fermions de Dirac acquièrent une masse effective [60]. Le spectre est alors constitué d'une bande plate à $E = E_s + \Delta$ et de deux bandes dispersives

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_s \pm \sqrt{\Delta^2 + 4t^2[\cos^2(k_x \frac{a}{2}) + \cos^2(k_y \frac{a}{2})]} \quad (2.3)$$

où 2Δ est la différence entre les énergies des sites A et B, E_s est leur valeur moyenne, t est le terme de couplage aux premiers voisins et a le paramètre de la super-maille.

Le réseau Lieb est reproduit en lithographie en utilisant deux trous de diamètres différents (voir figure 2.10e). Les atomes artificiels qui en résultent sont de deux types, les sites de type A avec 4 premiers voisins et ceux de type B avec 2 premiers voisins. Les sites de type B sont tous équivalents dû à la symétrie entre les directions $[100]$ et $[010]$. Un exemple de structure de bandes du super-réseau Lieb est montré dans la figure 2.15b. Comme attendu, la structure de bandes est caractérisée par trois bandes dans la région S . Cependant, le cône de Dirac est absent car, par construction, les énergies des atomes artificiels de type A et B sont différentes. Ceci est dû au nombre d'atomes qui n'est pas le même à cause des connexions premiers voisins manquantes. Les bandes dispersives acquièrent donc une masse effective au point M [60].

Néanmoins, la troisième bande est remarquablement plate. Cette dernière touche une des autres bandes, en bon accord avec le modèle de liaisons fortes effectif (les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 2.3). Comme dans le cas du kagome, une asymétrie existe entre les deux bandes dispersives due aux couplages avec les bandes de plus haute énergie, qui sont absentes dans le modèle effectif.

Si dans le modèle effectif, le couplage aux seconds voisins est également considéré, il est démontré que la bande plate devient elle aussi dispersive [155]. Par conséquent, la présence d'une bande plate dans le super-réseau confirme qu'un modèle effectif avec seulement un couplage aux premiers voisins est suffisant.

Déformation du réseau en nid d'abeilles

En plus de l'accès à des réseaux exotiques, l'approche lithographique permet d'appliquer des déformations et distorsions aux réseaux. Une nouvelle structure, présentée dans la figure 2.10d, a été imaginée. Ce réseau contient 6 atomes artificiels par cellule unitaire et des connexions de différentes orientations et amplitudes. La figure 2.16a montre que la région S de la structure de bandes est constituée de six bandes dégénérées en spin. Deux groupes de bandes de type $\pi - \pi^*$ sont visibles, résultant en deux cônes de Dirac au point K . En outre, deux autres bandes moins dispersives sont présentes dans la région S . Pour le cas montré ici, la largeur de bandes au point Γ du premier groupe de bandes $\pi - \pi^*$ est de 25 meV, celle du second étant égale à 54 meV.

Un modèle effectif qui prend en compte la distorsion du réseau en nid d'abeilles est présentée

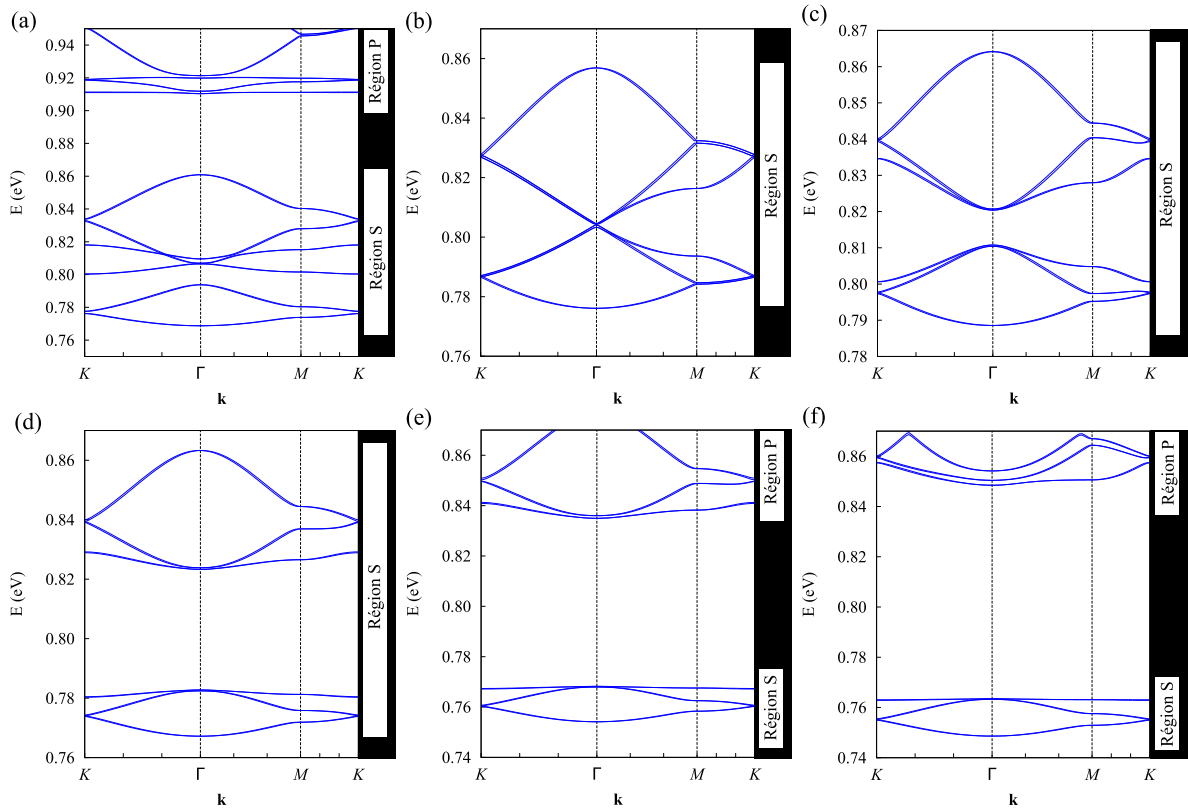


FIGURE 2.16 – Résultats pour les super-réseaux en nid d’abeilles distordus. (a) Mini-bandes de conduction les plus basses en énergie pour le super-réseau en nid d’abeilles distordu avec $d = 26.1$ nm, $M = 12.5$ nm, $m = 8.7$ nm et $e = 3.9$ nm. (c) Idem pour le super-réseau en nid d’abeilles désaccordé avec $d = 14.0$ nm, $D' = 10.5$ nm, $D = 11.6$ nm ($D/D' = 1.1$) et $e = 3.9$ nm. (b) Idem pour le super-réseau en nid d’abeilles avec $d = 14.0$ nm, $D = D' = 10.5$ nm et $e = 3.9$ nm représentées dans la même zone de Brillouin que celle du réseau désaccordé. (d) Idem que (c) avec $D' = 8.9$ nm et $D = 13.1$ nm ($D/D' = 1.5$). (e) Idem que (c) avec $D' = 7.3$ nm et $D = 14.6$ nm ($D/D' = 2.0$). (f) Idem que (c) avec $D' = 6.0$ nm and $D = 16.0$ nm ($D/D' = 2.7$).

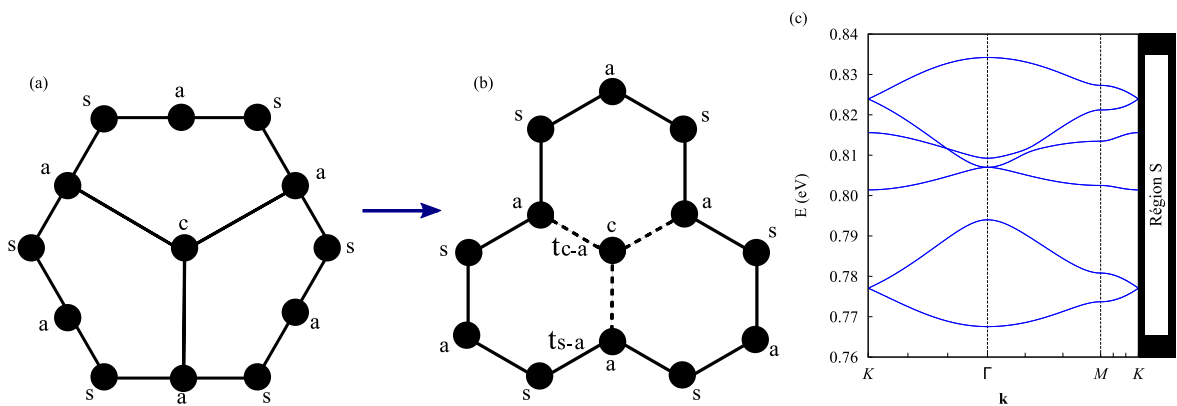


FIGURE 2.17 – Modèle effectif modélisant le super-réseau en nid d’abeilles distordu. (a) Cellule unitaire du réseau en nid d’abeilles distordu et (b) son équivalent lorsque les distorsions sont incluses dans les termes de couplage t_{s-a} (lignes continues) et t_{c-a} (lignes discontinues). Les lettres c, a et s représentent les sites du centre, arêtes et sommets, respectivement. (c) La structure de bandes obtenue avec le modèle des liaisons fortes effectif.

dans la figure 2.17. Cette figure montre la transition du nid d'abeilles original vers le nid d'abeilles distordu. À cause de la distorsion, les îlots centraux, ceux des arêtes et ceux des sommets arborent des formes différentes. Cela est modélisé dans le modèle effectif par différentes énergies de site, à savoir E_c , E_a et E_s respectivement. De plus, la distorsion augmente la distance entre le site central et les sites d'arêtes. Cela peut être modélisé par deux termes de couplage différents : un terme sommet-arête (t_{s-a}) et un terme centre-arête (t_{c-a}).

La figure 2.17c montre la structure de bandes obtenue et les paramètres ajustés sont présentés dans le tableau 2.4. La structure de bandes est proche de celle du super-réseau atomistique (figure 2.16a). La différence principale étant les largeurs de bandes obtenues. Encore une fois, ceci vient du fait que le modèle effectif ne considère pas les couplages de type SP . De plus, dans ce cas précis, la distorsion fait que la fonction enveloppe des nanocristaux n'est pas purement S . Néanmoins, ce simple modèle permet de reproduire une structure de bandes complexe.

L'approche lithographique permet également d'avoir sur un même réseau plusieurs termes de couplage (par exemple, $t_0 \neq t_1$). Un récent article a montré théoriquement qu'en désaccordant le réseau en nid d'abeilles d'une manière particulière, un gap s'ouvre dans la structure de bandes et une transition de phase topologique a lieu [156]. L'approche lithographique permet de réaliser une telle modification.

À partir du super-réseau en nid d'abeilles, il est possible de considérer une super-cellule unitaire regroupant six atomes artificiels, c'est-à-dire trois fois plus grande que celle du graphène artificiel. Ceci résulte en un repliement des bandes $\pi - \pi^*$ dans la nouvelle zone de Brillouin (qui est trois fois plus petite, voir figure 2.16b). Il est possible ainsi d'augmenter le couplage entre ces hexagones en prenant $t_0 < t_1$, ce qui a pour résultat d'ouvrir un gap dans la structure de bandes (figure 2.16c). Cette augmentation du couplage peut être réalisée simplement en modifiant les diamètres des trous comme montré dans la figure 2.10f, le désaccord réalisé ici correspondant à $D/D' = 1.1$.

Si le rapport D/D' augmente encore, la structure de bandes tend de manière continue vers celle du super-réseau kagome (figures 2.16d-f). Il est en effet facile de voir sur la figure 2.10f que si $D' \ll D$, la structure tend vers celle du kagome présentée dans la figure 2.10c. Cela se fait parce que les atomes artificiels fusionnent deux par deux, réduisant ainsi le nombre de sites par cellule unitaire à 3. Sur la structure de bandes, cette fusion résulte en la division de la région S en une région S et P , la région P correspondant à des combinaisons anti-liantes des deux états S des îlots fusionnés. Par exemple, pour $D/D' = 2.7$, la structure de bandes est formellement identique à celle du réseau kagome (figures 2.16f et 2.15a).

L'approche lithographique permet ainsi d'avoir une nouvelle manière de voir les structures de bandes. Même s'il est clair que les réseaux en nid d'abeilles et kagome partagent la même symétrie hexagonale, le lien entre leurs relations de dispersion n'est pas évident si l'on se base sur un modèle effectif, car il est impossible de fusionner deux sites (le nombre de site doit rester constant dans un modèle effectif). L'approche lithographique permettrait également de

TABLE 2.4 – **Paramètres du modèle effectif pour les super-réseaux en nid d'abeilles distordus.** E_c , E_a et E_s sont respectivement les énergies des sites de centre, arête et sommet. t_{s-a} est le terme de couplage entre un site de sommet et un site d'arête et t_{c-a} est le terme de couplage entre le site central et un site d'arête.

Paramètres du modèle effectif (eV)									
E_c	0.810	E_a	0.807	E_s	0.794	t_{s-a}	-0.0130	t_{c-a}	-0.0040

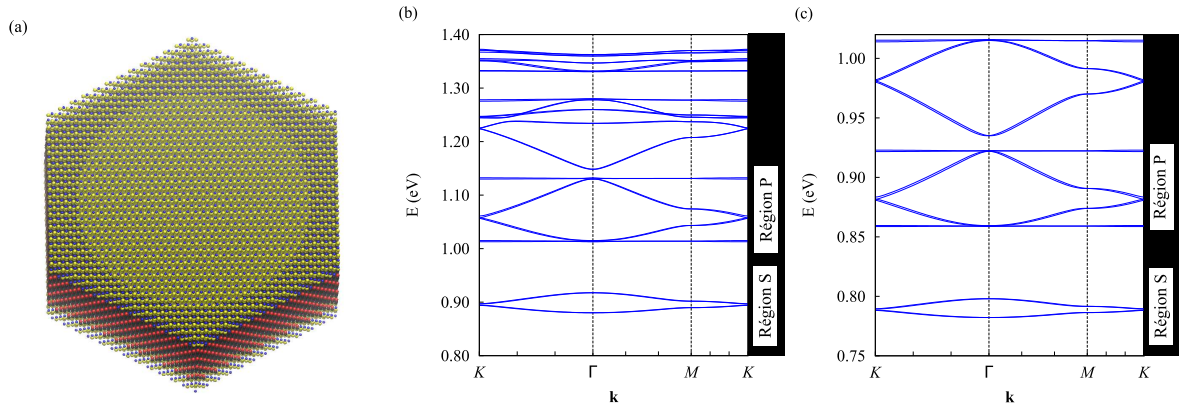


FIGURE 2.18 – Résultats pour des super-réseaux en nid d’abeilles réalisés avec une hétérostructure InAs/AlSb. (a) Vue oblique d’une cellule unitaire de l’hétérostructure InAs/AlSb : les trous gravés dans le puits quantique d’InAs sont remplis de AlSb. Les surfaces d’InAs sont recouvertes de quelques couches d’AlSb. Les surfaces d’AlSb sont passivées par des pseudo-atomes d’hydrogène (non montrés sur la figure). Les atomes d’In sont en rouge, As sont en noir, Al sont en jaune et Sb sont en bleu. (b) Mini-bandes de conduction les plus basses pour une structure avec $d = 16.0$ nm, $D = 12.8$ nm et $e = 3.9$ nm. (c) Mini-bandes de conduction les plus basses pour une structure avec $d = 24.6$ nm, $D = 19.7$ nm et $e = 3.9$ nm.

suivre de manière continue l’évolution des propriétés électroniques du graphène artificiel vers le kagome, ce qui est impossible dans les systèmes réels.

2.2.4 | Multicouches et graphène AA

En plus du graphène, le graphène bicouche a également fait l’objet d’intenses études ces dernières années [157–167]. Deux empilements sont possibles, à savoir l’empilement vertical AA ou bien l’empilement AB où la seconde couche est décalée suivant une connexion premiers voisins. L’empilement AA a été prédit comme étant structuralement instable [168, 169]. Néanmoins, certaines études théoriques ont été faites sur ce système et ont montré des propriétés prometteuses telles que l’effet tunnel de type *Klein* et l’effet Hall de spin [170–176].

En alternant des couches d’un matériau barrière et de puits quantiques, il est possible de créer du graphène artificiel bicouche de type AA. En effet, les couches de semi-conducteurs peuvent être empilées par croissance épitaxiale avant la procédure de lithographie. Ensuite, la lithographie permettra de créer le super-réseau sur toutes les couches en même temps. Enfin, une seconde croissance du matériau barrière après la lithographie permettra de remplir les trous et ainsi confiner les électrons latéralement (voir exemple récent démontrant cette possibilité de recroissance sélective [177]).

À titre d’exemple, la combinaison AlSb et InAs a été utilisée dans la présente étude. Les hétérostructures InAs/AlSb ont été largement étudiées car elles présentent une grande mobilité des porteurs de charge [178–180]. AlSb forme naturellement une barrière de 1.35 eV pour les électrons avec 1.3% de différence sur le paramètre de maille, ce qui donne donc une structure avec des contraintes élastiques pas trop importantes. La figure 2.18 montre que dans le cas du simple graphène artificiel, la barrière d’AlSb présente un confinement suffisant pour obtenir des structures de bandes proches des résultats précédents (avec des surfaces recouvertes de pseudo-hydrogènes, voir sous-section 2.2.2)

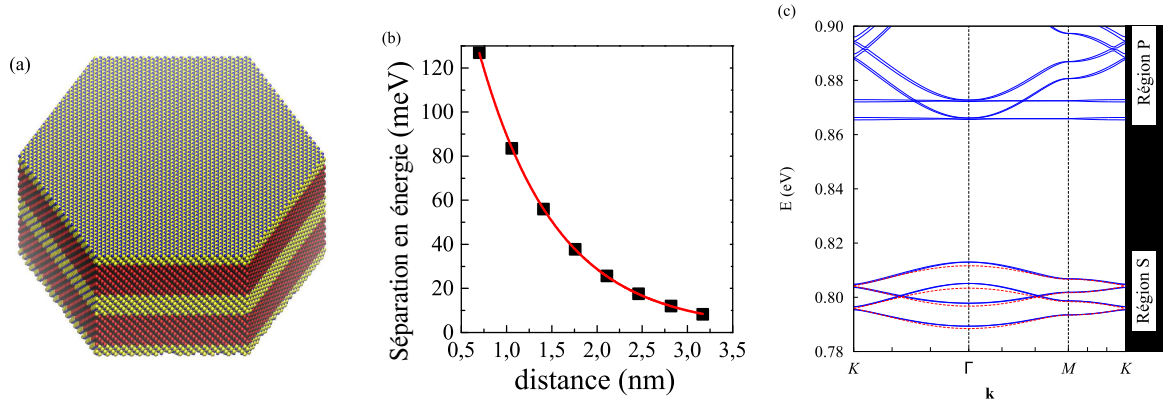


FIGURE 2.19 – Résultats pour le graphène bicouche AA réalisé avec une hétérostructure InAs/AlSb. (a) Vue oblique de l’empilement vertical (AA) de l’hétérostructure InAs/AlSb. Les trous lithographiés dans les deux puits quantiques d’InAs sont remplis avec le matériau barrière AlSb. Les surfaces (supérieure et inférieure) sont passivées avec quelques couches d’AlSb. Les surfaces d’AlSb sont quant à elles recouvertes de pseudo-atomes d’hydrogène (non représentés sur la figure). Les atomes d’In sont en rouge, les atomes d’As sont en noir, les atomes d’Al sont en jaune et les atomes de Sb sont en bleu. (b) Évolution de la séparation en énergie (■) entre les deux points de Dirac dans la région S en fonction de l’épaisseur d' de la couche d’AlSb séparant les deux puits quantiques d’InAs. La ligne continue est ajustée numériquement en prenant l’hypothèse que l’énergie de séparation est proportionnelle à $\exp(-\alpha d')$. (c) Mini-bandes de conduction les plus basses pour $d = 24.6$ nm, $D = 19.7$ nm, $d' = 3.2$ nm et $e = 3.9$ nm. La ligne discontinue dans la région S montre les résultats du modèle effectif.

Le spectre du graphène bicouche de type AA consiste en une duplication des bandes $\pi - \pi^*$ avec une séparation en énergie des deux groupes de bandes de 2γ , où γ est le couplage inter-couches. La relation de dispersion des bandes $\pi - \pi^*$ est écrite comme [7]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_s \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{k})} \quad (2.4)$$

avec $f(\mathbf{k}) = \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a) \cos(\frac{3}{2}k_x a)$, où E_s est l’énergie du site, t est le terme de couplage aux premiers voisins et a est le paramètre de maille.

La figure 2.19c montre la structure de bandes électronique d’un système bicouche. Dans la région S , une duplication des bandes $\pi - \pi^*$ est bien observée. Un bon accord est retrouvé entre le calcul atomistique et le modèle effectif, dont les paramètres sont présentés dans le tableau 2.3.

Afin de s’assurer que la séparation en énergie résulte du couplage entre les deux couches de graphène artificiel à travers la couche du matériau barrière ($\Delta E = 2\gamma$), un modèle simple a été développé. En supposant que le couplage γ est proportionnel à la probabilité de l’effet tunnel à travers la barrière d’AlSb, il est possible d’écrire

$$\gamma \propto e^{-\frac{\sqrt{2m^*(V-E_s)}}{\hbar} d'} \equiv e^{-\alpha d'} \quad (2.5)$$


où d' est la distance entre les deux couches de graphène artificiel (c’est-à-dire l’épaisseur de la barrière d’AlSb), V est le potentiel de la barrière, E_s est l’énergie de l’état S artificiel, et m^* est la masse effective de l’électron du matériau barrière. La figure 2.19b montre que les résultats obtenus sont bien reproduits par une exponentielle décroissante. L’ajustement des paramètres

de l'exponentielle donne $\alpha = 1.17 \text{ nm}^{-1}$. Si l'on considère $V = 1.35 \text{ eV}$ et $E_s = 0.789 \text{ eV}$ comme le montre la position du cône de Dirac au point K à la figure 2.19c, on retrouve $m^* = 0.093m_0$ où m_0 est la masse de l'électron. Ce résultat est proche des valeurs usuelles ($\approx 0.1m_0$) retrouvées dans la littérature concernant AlSb [18, 181–183], et proche de la masse effective ($0.109m_0$) au point Γ extraite des paramètres des liaisons fortes utilisés dans le présent travail [18]. Par conséquent, la structure de bandes obtenue résulte bien du couplage entre deux couches de graphène artificiel.

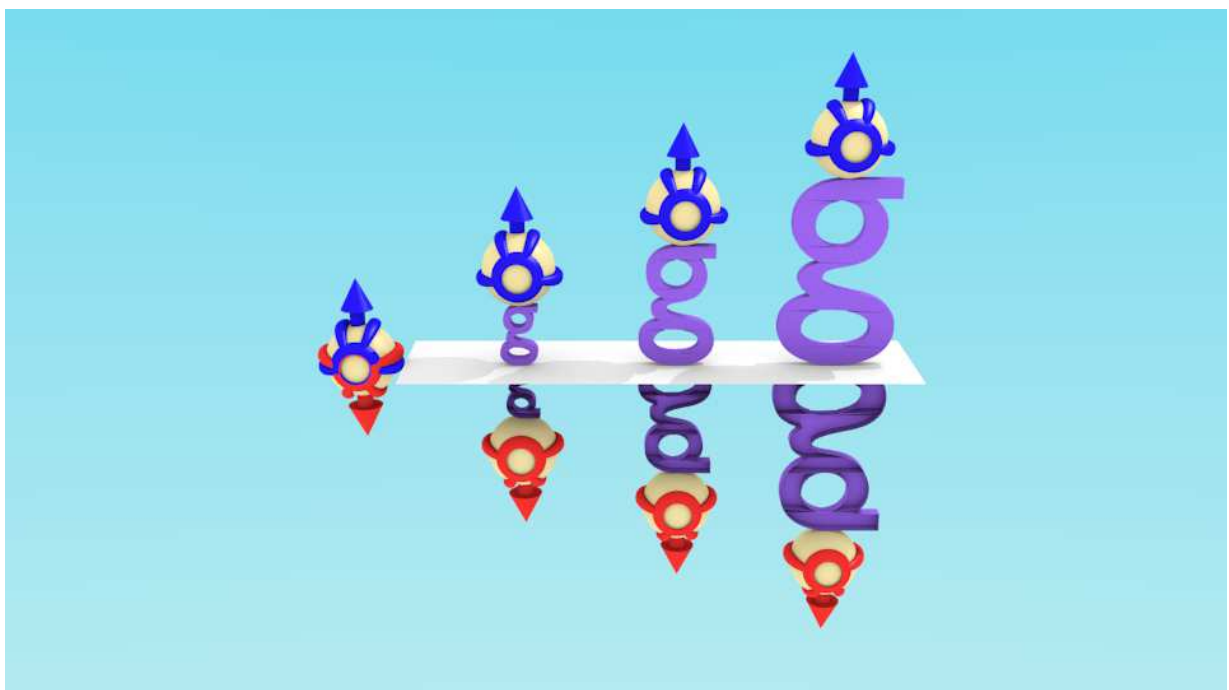
À retenir

- La structure de bandes d'électrons confinés dans des puits quantiques semi-conducteurs peut être manipulée en créant un réseau périodique de trous réalisables par des techniques de lithographie.
- L'approche lithographique permet d'obtenir des potentiels de confinements latéraux plus abruptes que l'approche électrostatique. Ceci augmente la largeur des mini-bandes du super-réseau.
- Comparée à l'approche colloïdale, l'approche lithographique permet d'avoir un plus grand contrôle sur les dimensions des atomes artificiels. Enfin, des géométries plus exotiques peuvent être envisagées, en particulier pour étudier des transitions topologiques.

Les facteurs g dans les nanostructures

 SOUS l'influence d'un champ magnétique, les états électroniques dégénérés en spin se séparent d'une énergie proportionnelle à une constante nommée facteur g (effet Zeeman). Afin de caractériser la réponse des réseaux artificiels à un champ magnétique, une connaissance approfondie des facteurs g dans les nanocristaux est nécessaire. De manière surprenante, nous nous sommes aperçus que cette connaissance restait très incomplète dans la littérature.

Dans ce chapitre, nous montrons que pour un semi-conducteur donné, l'évolution des facteurs g est universelle à toutes les nanostructures, indépendamment de leurs forme, taille et dimensionnalité. Cette évolution se fait suivant un unique paramètre : le gap énergétique de la nanostructure.



3.1 | Généralités sur les facteurs g

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le domaine d'études des nanocristaux semi-conducteurs s'est fortement développé ces dernières décennies. Il est en effet aujourd'hui possible de synthétiser des nanostructures sous différentes formes, tailles et dimensionnalités. Parmi les méthodes de synthèse, l'approche colloïdale permet aujourd'hui d'obtenir des nanocristaux sphériques, des nanobâtonnets, des nanofils et des nanoplaquettes.

Nous avons également vu dans le chapitre 1 l'intérêt potentiel des nanocristaux dans la spintronique et les composants de l'informatique quantique. Par exemple, le spin dans les nanocristaux peut être manipulé en appliquant un simple champ électrique [57]. Cette manipulation se fait en présence d'un champ magnétique, afin de séparer les énergies des deux états de spin opposés. La caractérisation de la réponse des nanostructures à un champ magnétique est donc cruciale pour ce type d'applications. Dans ce chapitre, nous proposons d'établir cette caractérisation en l'absence de champ électrique, afin de cerner l'état du spin dans les nanocristaux avant de chercher à le manipuler. Outre son intérêt intrinsèque, cette étude est également un préliminaire à nos travaux sur la réponse d'un réseau artificiel à un champ magnétique présentés au chapitre suivant.

3.1.1 | Les facteurs g dans les nanocristaux

Les déviations du facteur g

Lorsqu'un matériau semi-conducteur est soumis à un champ magnétique statique, non seulement les trajectoires des électrons sont modifiées (niveaux de Landau), mais aussi les états dégénérés en spin se séparent. La séparation est due à la présence d'un moment magnétique non nul de l'électron au sein du matériau. Pour des faibles valeurs de champ magnétique, l'interaction entre ce dernier et le moment magnétique est décrite par l'Hamiltonien de Zeeman, $H_{Zeeman} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, où $\boldsymbol{\mu}$ est le moment magnétique et \mathbf{B} est le champ magnétique statique appliqué.

La relation entre la séparation en énergie et le champ magnétique est linéaire. Pour un électron libre, le moment magnétique dû au moment cinétique de spin (intrinsèque) est donné par l'expression suivante $\boldsymbol{\mu}_s = g\mu_B\mathbf{S}$, où g est le facteur de Landé (ou facteur g), μ_B est le magnéton de Bohr et \mathbf{S} est le spin. Le spin ainsi que le magnéton de Bohr étant des constantes, la réponse de l'électron au champ magnétique peut être décrite simplement par le facteur g . Pour un électron libre, le facteur g est égal à $g_0 = 2.0023$.

Dans un semi-conducteur massif, il a été montré (et vérifié expérimentalement) que la séparation en spin des états de conduction et de valence ne suivait pas la loi décrite plus haut. Bien que l'énergie soit linéaire en \mathbf{B} , le facteur g dévie de g_0 .

Pourquoi y a-t-il une déviation dans les semi-conducteurs ?

Dans l'expression de l'Hamiltonien, c'est bien le moment magnétique qui interagit avec le champ magnétique. Or dans les semi-conducteurs massifs, le moment magnétique électronique n'est pas purement dû au spin, mais comporte une autre composante orbitale. Cette composante est issue de la présence du couplage spin-orbite. Le moment magnétique dans le bas de bande

de conduction peut donc être écrit comme la somme des deux $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_s + \boldsymbol{\mu}_l$ que l'on écrit encore sous la forme $g\mu_B\mathbf{S}$.

Le moment magnétique orbital va donc ajouter une contribution au facteur g qui va dévier sa valeur de g_0 . Comme la déviation dépend directement de l'intensité du couplage spin-orbite, elle variera d'un composé semi-conducteur à un autre.

Et dans les nanostructures ?

Dans les nanostructures, le confinement quantique va changer la valeur de cette déviation ($g - g_0$). En effet, lorsque l'électron est confiné dans le nanocristal, la composante orbitale va être réduite pour des raisons que nous allons expliciter dans la suite. Dans la littérature, plusieurs études ont essayé de caractériser ce phénomène. La plupart des études concernent le matériau modèle CdSe. Cependant, on retrouve de fortes disparités entre les résultats publiés. Certaines études montrent que le facteur g est très proche de g_0 (autour de 2) [184] dans les nanocristaux, quand d'autres montrent qu'il en est éloigné (autour de 1) [185, 186]. De plus, la mesure expérimentale du facteur g dans la bande de conduction est compliquée. La plupart des mesures concernant le facteur g excitonique, il est donc difficile de trancher entre les études divergentes.

Outre les divergences concernant les valeurs de $(g - g_0)$ dans les nanostructures, on retrouve aussi des questions ouvertes quant aux anisotropies. En effet, dans le cas des nanostructures, les systèmes peuvent comporter des anisotropies (taille, forme) suivant les différentes directions qui peuvent induire des anisotropies du facteur g . Là encore, on retrouve une divergence entre les prédictions de l'amplitude de ces anisotropies. L'origine physique de ces anisotropies est aussi mal connue.

D'une manière générale, une vision claire de l'évolution du facteur g avec la taille, la forme et la dimensionnalité du nanocristal est manquante. De plus, il est impératif d'aller au delà du matériau modèle CdSe. Le but de l'étude qui va suivre est donc d'établir cette vision pour des nanostructures de composition homogène. Dans ce chapitre, nous ne considérons que des nanostructures de semi-conducteurs à gap direct en Γ . Nous ne traitons que le facteur g pour l'état le plus bas de la bande de conduction. Cet état étant deux fois dégénéré ($S = 1/2$), ceci permet de définir un facteur g *effectif* au sein du doublet.

Dans le futur, il serait très utile d'étendre ces études à d'autres cas, états dans la bande de valence, semi-conducteurs indirects (Si, Ge) ou directs en L (PbSe, PbS, PbTe).

3.1.2 | Le cas des nanocristaux sphériques

Calcul du facteur g

Afin d'explorer la physique des facteurs g dans des structures semi-conductrices homogènes de différentes dimensionnalités, deux méthodes de calcul ont été utilisées. La première est basée sur le modèle des liaisons fortes atomistique, la seconde méthode est quant à elle basée sur le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Les facteurs g ont été calculés en 3D (matériau massif), 2D (puits quantiques), 1D (nanofils et nanobâtonnets à section circulaire et carrée), et 0D (nanocristaux sphériques,

nanocubes, nanoplaquettes à section circulaire et carrée). Par convention, les puits quantiques et nanoplaquettes sont confinés suivant la direction z . L'axe de longueur des nanofils et nanobâtonnets est également suivant l'axe z .

Calculs en liaisons fortes Le modèle des liaisons fortes atomistique décrit à la sous-section 1.1.1 a été utilisé. Deux approches de passivations des surfaces ont été considérées. La première est celle utilisée au chapitre précédent qui consiste à saturer les liaisons pendantes par des pseudo-atomes d'hydrogène. La seconde approche consiste à enlever de manière effective l'orbitale sp^3 qui forme la liaison pendante à la surface. Cette seconde approche reproduit l'effet d'une hypothétique barrière infinie. Elle est donc proche des modèles utilisés dans le cas de fort confinement des porteurs de charge, tel que dans l'approximation de la fonction enveloppe [13, 15]. Les composés chimiques étudiés ont été séparés en deux groupes : les structures à base de GaAs, InP et InAs ont été passivées suivant la première approche, celles à base de CdSe, CdTe et InSb l'ont été suivant la seconde.

Afin de calculer le facteur g , un champ magnétique faible est inclus en utilisant la méthode de substitution de Peierls [187] qui consiste à multiplier les termes de couplage t_{ij} de l'Hamiltonien par un terme de phase. On ajoute également le terme Zeeman de l'électron libre. Le facteur g est ensuite obtenu à partir de la séparation en énergie (séparation de Zeeman) de l'état de conduction le plus bas. Cette approche a été utilisée pour les calculs de toutes les structures 0D. Elle permet de considérer des structures contenant un large nombre d'atomes (jusqu'à 4 millions) car il n'est pas nécessaire d'obtenir toutes les énergies propres de l'Hamiltonien. Une diagonalisation partielle telle que décrite dans la référence [32] est suffisante.

Dans les structures 0D, il est toujours possible de considérer un champ magnétique \mathbf{B} suffisamment faible tel que la séparation Zeeman des états dégénérés en spin soit plus faible que celle entre les différents niveaux d'énergie. Par conséquent, le facteur g peut aussi être calculé en utilisant une théorie de perturbation au premier ordre dans laquelle le terme magnétique de l'Hamiltonien $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_B / \hbar (g_0 \mathbf{s} + \mathbf{I}) \cdot \mathbf{B}$ est traité comme une perturbation. Ici, $\mu_B = e\hbar / (2m_0)$ est le magnéton de Bohr, $-e$, m_0 et $g_0 = 2.0023$ sont la charge de l'électron libre, sa masse et son facteur g , respectivement. \mathbf{s} et \mathbf{I} sont respectivement les opérateurs du moment cinétique de spin et du moment cinétique orbital.

Le facteur g suivant la direction z s'écrit alors

$$g_z = g_0 + 2\langle \Psi_{c\uparrow} | l_z | \Psi_{c\uparrow} \rangle / \hbar \quad (3.1)$$

où $\Psi_{c\uparrow}$ est l'état de conduction le plus bas ayant un spin up et obtenu en l'absence de champ magnétique. Des équations similaires peuvent être dérivées pour les directions x et y . En l'absence de couplage spin-orbite, la fonction d'onde $\Psi_{c\uparrow}$ peut être prise comme étant purement réelle. Les éléments de matrice de l'opérateur imaginaire \mathbf{I} sont nécessairement nuls [188]. Par conséquent, une déviation quelconque de g_z par rapport à g_0 est induite par l'effet du couplage spin-orbite sur la fonction d'onde de l'électron.

L'approche $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Dans le cas de systèmes étendus (1D, 2D et 3D), une autre approche est souvent utilisée pour le calcul du facteur g . Ceci est particulièrement requis lorsque l'on ne peut définir une jauge permettant de conserver la périodicité de l'Hamiltonien sur le réseau [187]. Le facteur g suivant la direction z s'écrit alors [19, 189]

Composé	g_{massif} [LF]	g_{massif} [Exp.]	E_g^m (eV)	Δ_{SO} (eV)
CdSe	0.633	0.68 [190]	1.8174	0.3871
CdTe	-1.236	-1.66 [191]	1.6108	0.8221
GaAs	-0.065	-0.44 [192]	1.5190	0.3399
InP	1.224	1.20 [191]	1.4236	0.1077
InAs	-14.20	-14.70 [193]	0.4176	0.3801
InSb	-62.68	-51.3 [194, 195]	0.2253	0.8729
Composé	E_p (eV) [LF]	E_p (eV) [Lit.]	\tilde{g}_0	E_0 (eV)
CdSe	21.40	17.5 [196]	2.179	2.2247
CdTe	19.57	21.07 [197]	2.684	3.1172
GaAs	25.34	25.5-29.0 [183]; 25.61 [19]	2.673	2.4617
InP	20.45	20.93 [197]; 16.6-20.7 [183]; 18.74 [19]	2.195	1.3737
InAs	21.11	21.5-22.2 [183]; 21.30 [19]	2.590	1.6610
InSb	27.40	23.3 [183]; 24.34 [19]	0.685	1.7105

TABLE 3.1 – **Facteurs g électroniques des matériaux massifs (g_{massif}) à 0K déterminés à partir des expériences [Exp.] et à partir de nos calculs en liaisons fortes [LF].** Les paramètres pour l’approche $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ sont obtenus en liaisons fortes et comparés aux valeurs trouvées dans la littérature [Lit.] : E_g^m est l’énergie du gap, Δ_{SO} est l’énergie du couplage spin-orbite et E_p est l’élément de matrice du couplage inter-bandes tel que défini dans le modèle de Kane [14] (voir sous-section 1.1.1). \tilde{g}_0 et E_0 sont les paramètres pour l’équation (3.4) déterminés à partir de l’ajustement sur les facteurs g électroniques des nanocristaux sphériques (courbe de référence).

$$g_z = g_0 - 2 \frac{i}{m_0} \sum_n \frac{\langle \Psi_{c\uparrow} | \hat{p}_x | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{p}_y | \Psi_{c\uparrow} \rangle}{E_c - E_n} - \frac{\langle \Psi_{c\uparrow} | \hat{p}_y | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{p}_x | \Psi_{c\uparrow} \rangle}{E_c - E_n} \quad (3.2)$$

où n parcourt tous les états électroniques possibles Ψ_n d’énergie E_n , E_c est l’énergie de l’état $\Psi_{c\uparrow}$ de spin up suivant z . Tous les états sont calculés à $\mathbf{k} = 0$. Les éléments de matrice de l’opérateur impulsion $\hat{\mathbf{p}}$ sont déduits à partir de la dérivée de l’Hamiltonien en liaisons fortes par rapport au vecteur d’onde [187]. Une diagonalisation complète de la matrice d’Hamiltonien est nécessaire afin de prendre en compte le couplage avec tous les états Ψ_n . Ceci limite le nombre d’atomes par cellule unitaire à environ 1000 atomes avec les ressources numériques à notre disposition (matrice 20000 x 20000 pour 20 orbitales atomiques par atome). Comme attendu (point discuté par la suite), la contribution majeure à la somme de l’équation (3.2) vient des états du haut de la bande de valence. Cependant, la contribution des autres états, en particulier ceux de la bande de conduction, est non négligeable (voir annexe C).

Pour plus de clarté, les valeurs numériques calculées (approximativement 370 gaps et 620 facteurs g) sont présentées sous forme de tableaux dans l’annexe C.

Le facteur g dans le cas massif

Comme discuté dans la sous-section 3.1.1, le facteur g de l’électron dans les semi-conducteurs massifs g_{massif} dévie de sa valeur g_0 dû à la présence du couplage spin-orbite [189, 192, 198, 199]. Ceci donne des variations importantes de g_{massif} entre les différents composés chimiques (Tableau 3.1). Les déviations $g - g_0$ peuvent être faibles comme dans le cas de l’InP ($g_{massif} = 1.224$) ou très grandes comme dans le cas de l’InSb ($g_{massif} = -62.68$).

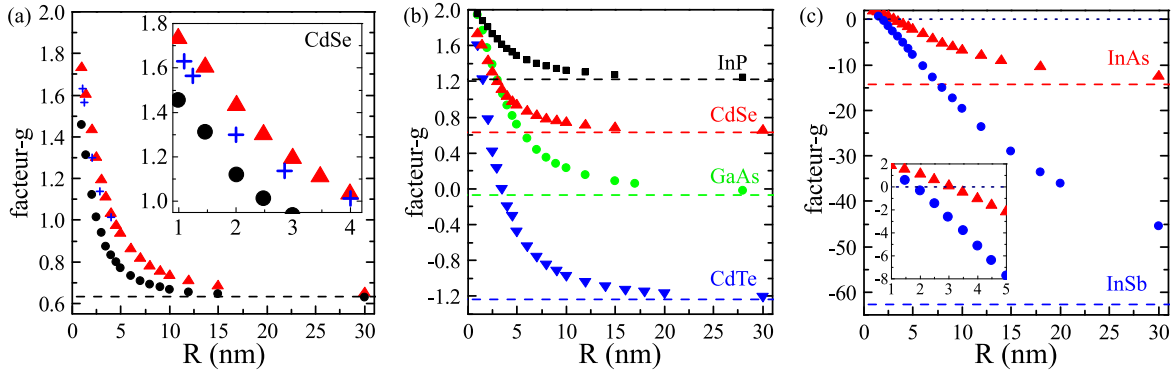


FIGURE 3.1 – Évolution du facteur g dans les nanocristaux sphériques semi-conducteurs en fonction du rayon. (a) Résultats pour des nanocristaux de CdSe (\blacktriangle rouge). Les valeurs obtenues par la méthode des liaisons fortes sont comparées à celles obtenues par l'équation (3.3) (\bullet noir). Les croix représentent les valeurs expérimentales de la référence [185]. La figure incrustée montre un agrandissement autour de la région des faibles rayons. (b) Résultats pour des nanocristaux d'InP (\blacksquare noir), CdSe (\blacktriangle rouge), GaAs (\bullet vert) et CdTe (\blacktriangledown bleu). (c) Résultats pour des nanocristaux d'InAs (\blacktriangle rouge) et InSb (\bullet bleu). La figure incrustée montre un agrandissement autour de 0. La ligne discontinue représente les résultats calculés pour les matériaux massifs g_{massif} . La ligne en pointillés indique un facteur g nul. Les valeurs numériques présentées dans ces figures sont fournies dans l'annexe C.

Les valeurs calculées sont en bon accord avec celles retrouvées dans la littérature. La quantité $|g_{massif} - g_0|$ permet d'estimer les divergences entre les calculs et les valeurs expérimentales. Les erreurs retrouvées sont de l'ordre de 18% pour InSb, 15% pour GaAs, 12% pour CdTe, 3% pour InAs, 2% pour CdSe et 1% pour InP. Il est à noter qu'il existe d'importantes incertitudes dans la littérature, particulièrement concernant InSb. En effet, un facteur g de -58 ± 1 a été expérimentalement rapporté dans le cas de nanofils d'InSb, ce qui dépasse largement la valeur de l'InSb massif que l'on retrouve dans la littérature [200]. Nos résultats confirment que des valeurs aussi larges du facteur g sont possibles puisque nous trouvons une valeur plus grande pour le matériau massif (-62.7).

Dans le cas du GaAs, d'autres paramètres en liaisons fortes ont été testés et comparés. Nous avons obtenu $g_{massif} = -0.123$ avec les paramètres de la référence [201] et $g_{massif} = -0.125$ avec ceux de la référence [202]. Les paramètres à notre disposition (pour une structure de bandes à 0K) donnent donc des résultats similaires. Par conséquent, l'origine de l'écart de 15% reste inconnue, même s'il est probablement dû en grande partie à la méthode des liaisons fortes elle-même (par exemple, base des orbitales atomiques incomplète). Néanmoins, en moyenne, la méthode des liaisons fortes donne une bonne description des facteurs g d'électrons dans les semi-conducteurs, ceci est remarquable car elle n'a pas été développée dans ce but.

Afin de comparer nos résultats avec les expériences, nous posons comme hypothèse que les erreurs de l'approche des liaisons fortes sont les mêmes dans les nanostructures que dans les matériaux massifs. Cette hypothèse sera validée ultérieurement dans les cas de GaAs et de CdTe.

Le facteur g des nanocristaux sphériques

La figure 3.1 montre les facteurs g d'électrons obtenus pour des nanocristaux sphériques. Une forte dépendance en taille existe pour chaque composé semi-conducteur. Les valeurs obtenues dans le cas du matériau massif sont également reportées sur la figure.

La déviation de g par rapport à g_0 peut être expliquée par les arguments suivants [15]. Dans le matériau massif, l'état de conduction le plus bas a un caractère purement S au point $\mathbf{k} = 0$, mais contient des composantes d'orbitales atomiques P pour $\mathbf{k} \neq 0$. Par exemple, dans le modèle de Kane basé sur la théorie $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, ce mélange d'orbitales résulte du couplage interbandes caractérisé par le terme E_p [14, 203] (voir sous-section 1.1.1). Dans les nanocristaux, la localisation de la fonction d'onde dans l'espace réel induit une délocalisation dans l'espace réciproque (espace des \mathbf{k}). Ceci ajoute un caractère atomique P à la fonction d'onde qui se retrouve influencée par le couplage spin-orbite. Le terme $\langle \Psi_{c\uparrow} | l_z | \Psi_{c\uparrow} \rangle$ de l'équation (3.1) n'est plus nul.

La dépendance en taille de g peut donc être interprétée comme suit. D'une part, lorsque le rayon du nanocristal tend vers zéro, le moment cinétique orbital est inhibé ($\langle \Psi_{c\uparrow} | l_z | \Psi_{c\uparrow} \rangle \approx 0$) et le facteur g tend vers une valeur proche de g_0 [188, 204]. D'autre part, lorsque le rayon du nanocristal augmente, le facteur g tend vers celui du matériau massif. Dans le cas InSb, une grande variation entre ces deux valeurs est obtenue. La figure 3.1c montre que le facteur g n'atteint pas encore la valeur g_{massif} même à un diamètre de 60 nm.

Dans le cas de composés ayant un g_{massif} négatif, il existe un rayon pour lequel la séparation Zeeman s'annule ($g = 0$). Un facteur g nul est intéressant pour les processus de conversion photon-vers-spin dans le cadre des bits quantiques [205, 206]. Cette annulation se fait pour un diamètre de 7 nm pour CdTe, 48 nm pour GaAs, 6 nm pour InAs et 4 nm pour InSb. Dans le cas CdSe, les facteurs g obtenus sont en excellent accord avec les données expérimentales de la référence [185]. Ils présentent également un bon accord avec les travaux théoriques de Rodina *et al.* [186] (non présentés sur les figures).

La figure 3.1a présente une comparaison entre nos résultats et les valeurs données par l'expression obtenue par Kiselev *et al.* [199],

$$g = g_0 - \frac{2E_p \Delta_{SO}}{3(E_g^m + E)(E_g^m + E + \Delta_{SO})} \quad (3.3)$$

où E_g^m est l'énergie du gap dans le matériau massif, E est l'énergie de confinement de l'électron et Δ_{SO} est l'énergie du spin-orbite (écart entre les bandes de valences de trous-lourds et split-off). Dans la limite du matériau massif ($E = 0$), l'équation (3.3) coïncide avec la relation de Roth-Lax-Zwerdling [189]. Les valeurs de l'élément de matrice correspondant au couplage interbandes E_p ont été calculées (Tableau 3.1) et présentent un bon accord avec celles retrouvées dans la littérature [19, 183, 196, 197]. L'équation 3.3 a été établie à partir du modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de Kane.

La figure 3.1a montre que l'équation (3.3) dans laquelle sont injectées les valeurs de E_p , E en fonction de la taille et Δ_{SO} donne l'allure correcte de l'évolution du facteur g , mais il existe d'importantes différences par rapport aux valeurs de g calculées en liaisons fortes. Ceci montre les limites du modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de Kane pour le calcul des facteurs g .

3.2 | Universalité des facteurs g

3.2.1 | Comportement universel

Bien que les résultats de la section précédente aient été représentés en fonction du rayon du nanocrystal, ce dernier ne constitue pas le paramètre principal régissant l'évolution du facteur g . Dans la suite, nous montrons que le paramètre principal est l'énergie du gap. Un comportement universel du facteur g existe alors pour toutes les nanostructures quelles que soient leurs taille, forme et dimensionnalité. Les figures qui vont suivre comparent ces nanostructures au cas sphérique présenté précédemment. Dans ce qui suit, la courbe de g en fonction du gap E_g calculée pour les nanocristaux sphériques servira de *courbe de référence*.

Expression universelle

Nous avons trouvé que les courbes de référence pour les différents composés sont très bien décrites par une expression étonnement simple, à savoir

$$g(E_g) = \tilde{g}_0 - (E_0/E_g)^2, \quad (3.4)$$

où les paramètres \tilde{g}_0 et E_0 sont donnés dans le tableau 3.1.

La figure 3.2 montre que la qualité de l'ajustement réalisé sur les facteurs g des nanocristaux sphériques est excellente. Quelques écarts apparaissent dans le cas des très petites structures caractérisées par les plus grands gaps. Remarquablement, l'équation (3.4) calculée pour E_g^m , la valeur du matériau massif, donne un facteur g proche de g_{massif} , alors que ce dernier n'a pas été considéré lors de l'ajustement des paramètres.

La déviation de \tilde{g}_0 par rapport à g_0 montre que, même si l'énergie du gap atteint de grandes valeurs, l'électron dans le bas de la bande de conduction ne se comporte pas tel un électron libre. Ceci malgré le fait que sa fonction d'onde contienne moins de contributions des états de Bloch de la bande de valence. Dans cette limite de très fort confinement, la fonction d'onde de l'électron est principalement dérivée des états de conduction de haute énergie. Ces états ont un poids important sur les orbitales atomiques P et restent ainsi affectés par le couplage spin-orbite.

Dans la suite, les résultats sont présentés pour des nanostructures de différentes dimensionnalités, tailles et formes. Les facteurs g obtenus sont dans la plupart des cas proches de la courbe de référence. Les situations dans lesquelles ces valeurs sont les plus proches sont identifiées, ainsi que celles où les valeurs sont le plus éloignées de la courbe. À cet effet, les structures étudiées sont séparées en deux catégories, celles *avec* ou *sans* axe de symétrie cylindrique.

La figure 3.2 montre les résultats des structures caractérisées par une forme symétrique par rotation (en négligeant le caractère discret de la structure atomique sous-jacente), à savoir les puits quantiques, les nanoplaquettes circulaires (ou disques) et les nanobâtonnets cylindriques. Quelle que soit la structure, les valeurs de g suivant l'axe de symétrie cylindrique sont représentées par des triangles, celles suivant les autres directions par des carrés. Il est clair que les facteurs g suivant un axe de symétrie cylindrique présentent un excellent accord avec la courbe

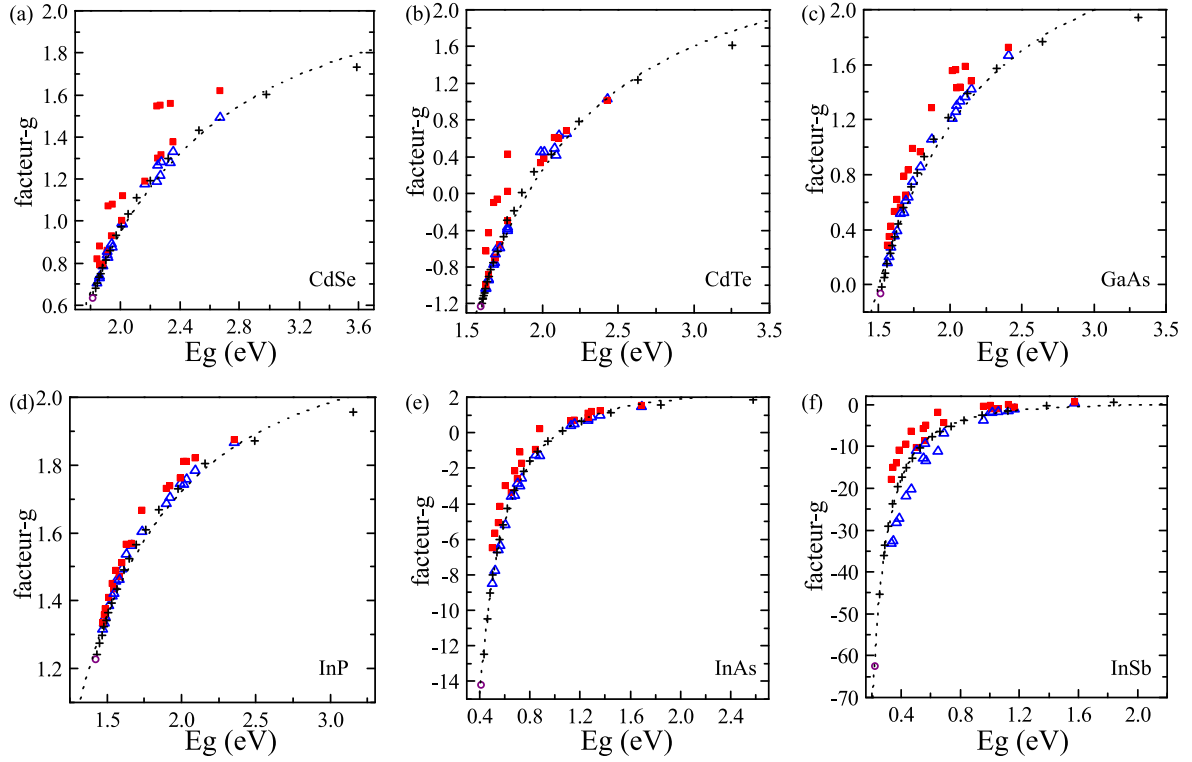


FIGURE 3.2 – Évolution du facteur g de l'électron en fonction de l'énergie du gap dans des systèmes possédant un axe de symétrie cylindrique. L'axe de symétrie cylindrique est suivant la direction z et les résultats concernent les puits quantiques, nanoplaquettes circulaires et nanobâtonnets cylindriques (\triangle bleu pour g_z , \blacksquare rouge pour g_x). Les résultats sont obtenus pour CdSe (a), CdTe (b), GaAs (c), InP (d), InAs (e) et InSb (f). Les valeurs obtenues dans le cas des nanocristaux sphériques ont été reportées (croix noires) et g_{massif} est représenté par les \circ violets. Les valeurs numériques des données présentées dans ces figures sont fournies dans l'annexe C. Les courbes en pointillés représentent les facteurs g en fonction de l'énergie du gap obtenus par l'équation (3.4) en utilisant les paramètres du tableau 3.1.

de référence. Par conséquent, les déviations de la courbe de référence des facteurs g suivant les autres directions résultent essentiellement d'anisotropies ($|g_x - g_z| \neq 0$). Dans la plupart des cas, l'anisotropie relative que l'on définit par le rapport $\Delta_{\bar{g}} = |g_x - g_z| / |g_0 - g_{massif}|$ est suffisamment faible pour être négligée en première approximation. Les amplitudes de ces anisotropies seront discutées dans la sous-section 3.2.3. Les plus grandes déviations de g_z de la courbe de référence ainsi que les plus grandes anisotropies sont obtenues pour des puits quantiques d'InSb, pour des raisons discutées à la sous-section 3.2.3.

Il est à noter que, parmi toutes les nanostructures synthétisées expérimentalement, la plupart présentent un axe de symétrie cylindrique. Ceci est le cas des puits quantiques et d'une large majorité des nanobâtonnets et nanofils. Les dimensions latérales des nanoplaquettes sont généralement suffisamment grandes pour les considérer comme étant des puits quantiques [207]. Dans tous ces cas, les résultats montrent que le facteur g de l'électron suivant un axe de symétrie cylindrique peut être prédit de manière directe à partir de la courbe de référence. La courbe de référence donne également une première estimation suivant les autres directions.

La figure 3.3 présente les résultats pour les structures sans symétrie cylindrique, à savoir les nanocubes, les nanoplaquettes et les nanobâtonnets à section carrée. Ces résultats montrent que, lorsque une symétrie cylindrique est absente, les déviations par rapport au cas sphérique

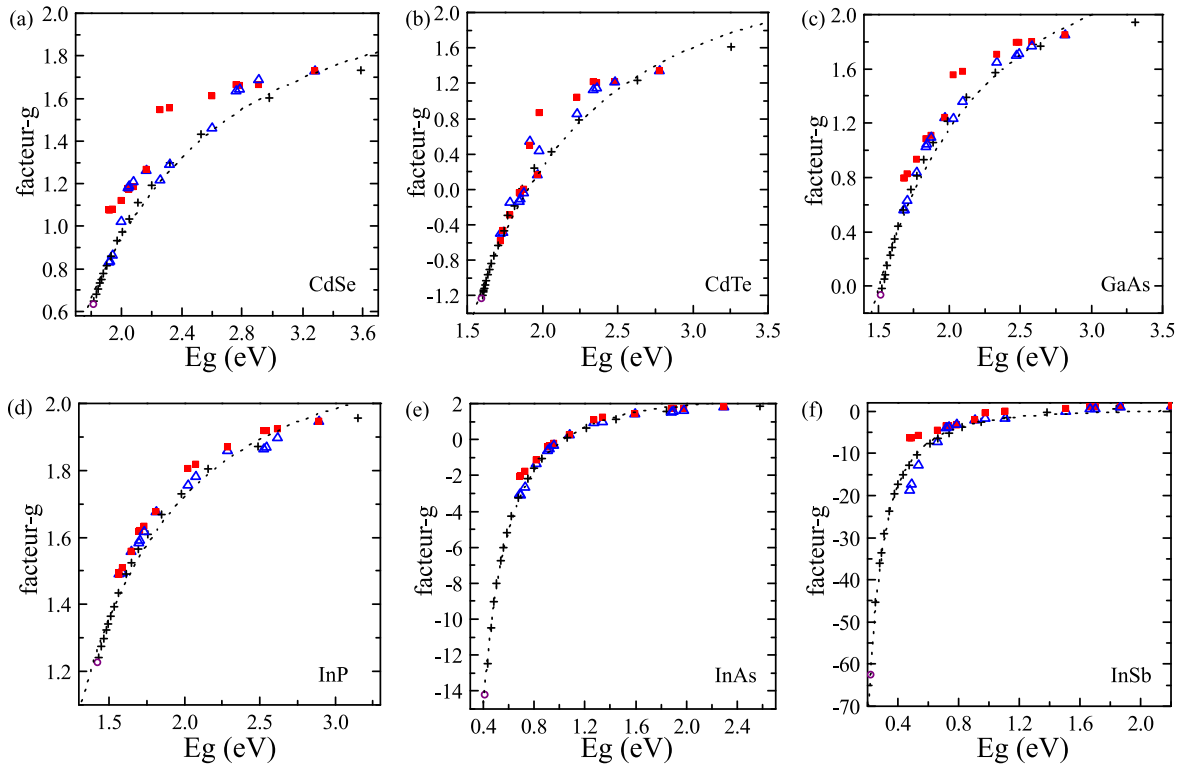


FIGURE 3.3 – Évolution du facteur g de l'électron en fonction de l'énergie du gap dans des systèmes sans axe de symétrie cylindrique. Idem que la figure 3.2 pour des nanocubes, nanoplaquettes carrées et nanobâtonnets carrés (\triangle bleu pour g_z , \blacksquare rouge pour g_x). Les valeurs numériques des données présentées dans ces figures sont fournies dans l'annexe C.

sont légèrement plus importantes, mais l'évolution par rapport à l'énergie du gap suit une allure similaire. Ces déviations de la courbe de référence varient d'une structure à une autre mais sont relativement faibles dans la plupart des cas.

Validation expérimentale

Dans cette section, les prédictions théoriques sont comparées aux données expérimentales présentes dans la littérature pour InAs, GaAs, CdTe et InP.

InAs Dans un récent travail expérimental, les facteurs g de l'électron ont été mesurés dans des disques circulaires d'InAs intégrés dans une matrice d'InP [208]. Malgré le fait que l'InP ne constitue pas une barrière infinie pour l'InAs (barrière de 0.6 eV pour les électrons), il est néanmoins intéressant de comparer les résultats expérimentaux à la courbe de référence (figure 3.4). Un excellent accord est trouvé suivant la direction hors-plan pour le facteur g (suivant l'axe de symétrie cylindrique du disque). L'anisotropie de ces structures vient principalement de la déviation des facteurs g suivant la direction parallèle au plan. Par conséquent, ces résultats confirment les prédictions présentées précédemment.

La figure 3.4a présente également les facteurs g calculés pour les structures expérimentales, c'est-à-dire des disques d'InAs intégrés dans une matrice d'InP. Dans le but d'étudier l'évolution de ces facteurs g avec l'énergie du gap, nous avons considéré plusieurs configurations dans lesquelles l'épaisseur et le diamètre des disques varient dans un intervalle correspondant à celui

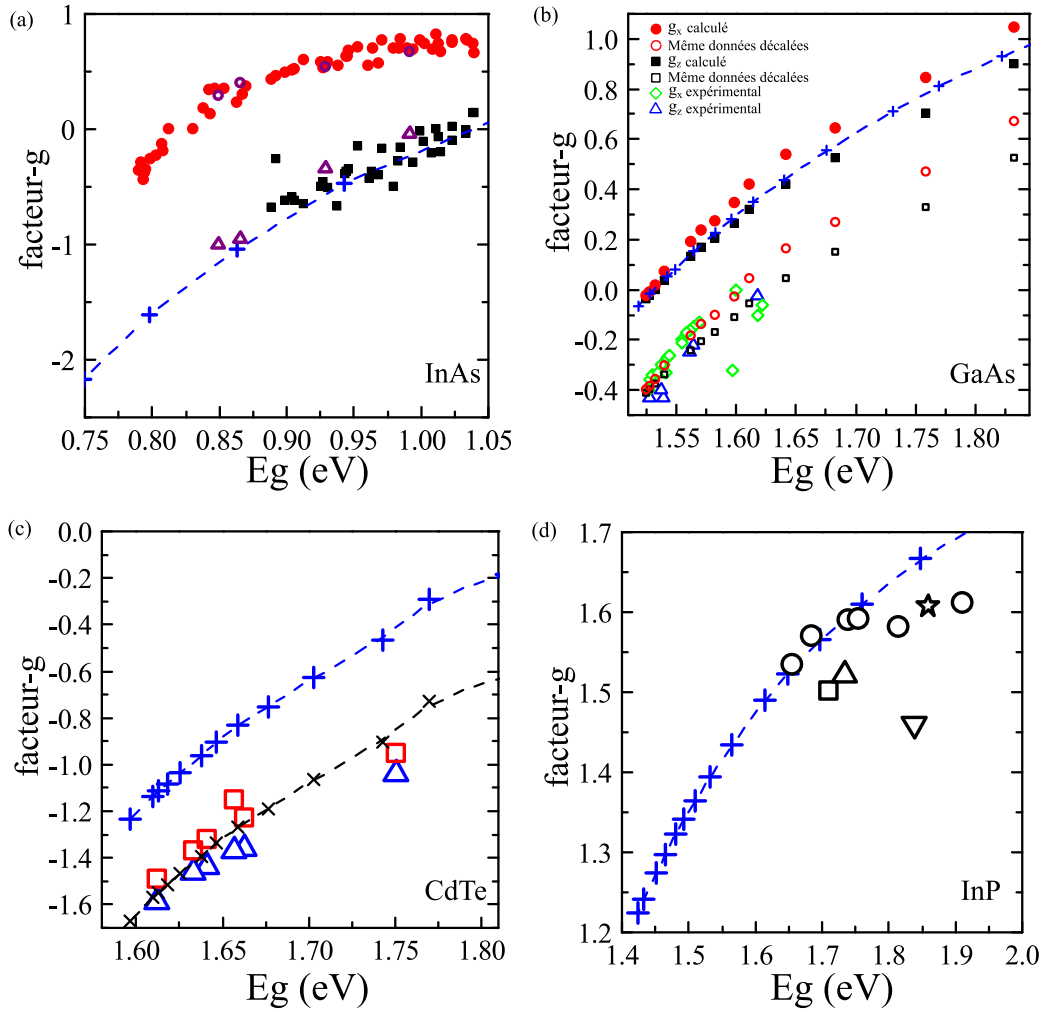


FIGURE 3.4 – Comparaisons entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques des facteurs g en fonction de l'énergie du gap pour différents systèmes. Dans les figures (a-d), les croix bleues (+) connectées par une ligne discontinue représentent les courbes de référence. (a) Résultats pour InAs. Les valeurs expérimentales de la référence [208] du facteur g hors-plan [g_z] (carrés noirs) et dans le plan [g_x] (disques rouges) sont comparées à nos calculs (triangles violets pour g_z , cercles violets pour g_x), pour des disques de InAs/InP. (b) Résultats pour GaAs. Les valeurs théoriques des facteurs g pour des puits quantiques de GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ sont représentées par des carrés pleins pour g_z et des disques rouges pour g_x . Les carrés vides et les cercles rouges représentent les mêmes données décalées vers le bas de 0.375 afin de prendre en compte l'erreur sur le facteur g massif. Les données expérimentales de la référence [209] pour des puits quantiques de GaAs et AlGaAs sont représentées par des triangles bleus pour g_z et par des losanges verts pour g_x . (c) Résultats pour CdTe. Les croix noires (\times) connectées par une ligne discontinue représentent la courbe de référence décalée vers le bas de 0.4245 afin de prendre en compte l'erreur sur le facteur g massif. Les valeurs expérimentales de la référence [210] pour des puits quantiques de CdTe/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ sont représentées par des triangles bleus pour g_z et par des carrés rouges pour g_x . (d) Résultats pour InP. Les valeurs expérimentales sont issues des références [211] (étoiles), [212] (cercles), [213] (carrés), [214] (Δ) et [215] (∇) pour des nanocristaux de InP/GaInP.

des expériences [208]. L'effet des contraintes dues à la différence des paramètres de mailles entre InP et InAs a été pris en compte. Les détails des techniques de calcul des effets des contraintes sont présentés dans la référence [216]. Les facteurs g calculés sont en très bon accord avec les

expériences, pour les deux directions. L'anisotropie des facteurs g est correctement reproduite. Les effets de contraintes sur les facteurs g sont faibles mais non-négligeables. Les corrections peuvent atteindre 0.3 (voir dans l'annexe C la figure C.3, sans les effets de contraintes).

GaAs Nous avons également calculé les facteurs g d'électrons dans des puits quantiques de GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As pour différentes épaisseurs (figure 3.4b). Vu que la barrière constituée pour les électrons est faible (0.24 eV), l'intervalle dans lequel varient les énergies, et par conséquent les facteurs g , est assez limité. Encore une fois, les valeurs de g_z sont en excellent accord avec la courbe de référence, particulièrement à de faibles énergies. Ceci résulte du fait que la fonction d'onde de l'électron est mieux confinée à de faibles énergies.

Afin de comparer avec les données expérimentales, une correction a été apportée aux valeurs du facteur g calculées pour prendre en compte l'erreur obtenue dans le cas du g_{massif} (voir la sous-section 3.1.2). Après correction, l'accord entre la théorie et l'expérience est bon (voir également dans l'annexe C d'autres comparaisons). Ce résultat suggère que dans le cadre d'utilisations futures, la courbe de référence doit être décalée avec la même correction. Nos calculs justifient donc l'existence d'une courbe universelle et l'évolution du facteur g hors-plan suivant cette courbe en fonction de l'énergie du gap [209].

CdTe La figure 3.4c présente les facteurs g expérimentaux mesurés dans des puits quantiques de CdTe/Cd_{1-x}Mg_xTe [210]. Des paramètres en liaisons fortes pour cette configuration n'étant pas disponibles, nous n'avons pas pu faire les calculs pour ce système. Cependant, il est intéressant de voir que ces données expérimentales sont proches de la courbe de référence de CdTe après la correction du g_{massif} comme dans le cas GaAs.

InP Dans le cas de l'InP, des données expérimentales sont disponibles pour des points quantiques de InP/Ga_{0.51}In_{0.49}P. Certaines données à basse énergie sont clairement en bon accord avec la courbe de référence (figure 3.4d). Néanmoins, l'importante dispersion des valeurs rend la comparaison difficile. Pour des énergies de transition de l'ordre de 1.9 eV, proche de l'énergie du gap de Ga_{0.51}In_{0.49}P, la pénétration de la fonction d'onde dans le matériau barrière est probablement importante [217]. De plus, comme pour le cas InAs/InP, l'effet des contraintes est probablement non-négligeable.

Validité et limite des comparaisons Il est important de rappeler que les prédictions autour de l'universalité des facteurs g concernent des structures fortement confinées et dans lesquelles les surfaces agissent comme des barrières infinies pour l'électron. Le facteur g ainsi que les anisotropies vont varier de manière plus complexe si la fonction d'onde de l'électron recouvre plusieurs régions de compositions et dimensionnalités différentes [186, 199, 218]. Ceci est visible dans le cas des disques InAs/InP. Les valeurs de g_z prédites sont légèrement décalées par rapport à la courbe universelle, ce qui n'est pas le cas de disques d'InAs avec une barrière plus haute en énergie à la surface. Le même effet explique les petites déviations de g_z de la courbe de référence pour les puits quantiques de GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As. Cependant, comme GaAs et Al_{0.3}Ga_{0.7}As partagent le même anion qui est principalement responsable du couplage spin-orbite, la pénétration de la fonction d'onde dans le matériau barrière a très peu d'effet sur les facteurs g [209].

Il est à noter que la composante dans-le-plan g_x dépend plus fortement de la nature du matériau barrière que la composante hors-plan g_z . Ce point est discuté dans les sections suivantes et dans l'annexe C.

D'autres études expérimentales seraient très utiles afin de confirmer l'universalité de la courbe de référence. Les études sur les structures colloïdales seraient idéales vu que leurs surfaces sont recouvertes de ligands moléculaires qui généralement se comportent comme des barrières hautes en énergie.

3.2.2 | Calcul et obtention d'une expression analytique

Arguments généraux

L'évolution constatée du facteur g électronique permet de conclure que le seul paramètre important est le gap énergétique, en d'autres termes que l'évolution est indépendante de la forme de la nanostructure. Cette universalité est particulièrement vérifiée suivant un axe de symétrie cylindrique, pour lequel le facteur g suit la courbe de référence.

L'origine physique de ce phénomène d'universalité est abordée dans cette section. Dans la littérature, on peut déduire des références [199, 218] que les facteurs g des puits quantiques, nanofils et nanocristaux sphériques peuvent être décrits par une même équation en fonction de l'énergie de confinement de l'état de conduction le plus bas (équation (3.3)). Les raisons physiques pour lesquelles les facteurs g peuvent être donnés par cette même équation n'ont pas été éclaircies. En outre, ces travaux sont basés sur le modèle de Kane. Nos calculs montrent que les effets des bandes distantes en énergie (négligés dans le modèle de Kane) et les déviations par rapport à l'équation (3.3) sont importantes même si la courbe de référence est valide pour plusieurs types de nanostructures semi-conductrices. Par conséquent, l'universalité du facteur g doit être basée sur de solides arguments physiques qui sont discutés dans cette section.

À partir de la comparaison entre les équations (3.1) et (3.4), il est possible de déduire que l'élément de matrice $\langle \Psi_{c\uparrow} | l_z | \Psi_{c\uparrow} \rangle$ du moment cinétique orbital doit être proportionnel à $\frac{1}{E_g^2}$. De plus, à une valeur donnée de gap et suivant un axe de symétrie cylindrique de la structure, l'universalité de la courbe de référence montre que l'élément de matrice ne dépend pas de l'extension latérale de la fonction d'onde vu que la même valeur de facteur g est retrouvée dans les sphères, nanobâtonnets cylindriques et nanoplaquettes. La même conclusion est valable dans les systèmes étendus tels que les puits quantiques, les nanofils et le matériau massif, à condition d'utiliser pour $\Psi_{c\uparrow}$ une fonction d'onde quelconque de l'Hamiltonien respectant une symétrie de rotation, par exemple la fonction d'onde de l'orbitale cyclotron. Autrement dit, $\langle \Psi_{c\uparrow} | l_z | \Psi_{c\uparrow} \rangle$ doit être indépendant de la forme de la fonction d'onde $|\Psi_{c\uparrow}\rangle$.

Courants de spin-orbite

De la discussion précédente, nous tirons la conclusion que le facteur g de l'électron est dans une large mesure indépendant de sa fonction d'onde et est seulement déterminé par le gap énergétique. Ceci est vrai quelles que soient la taille, la forme et la dimensionnalité (0D-3D) de l'objet (en négligeant les effets d'anisotropies). Dans ce contexte, il est intéressant de décomposer le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ de l'électron en ses contributions pour chaque cellule

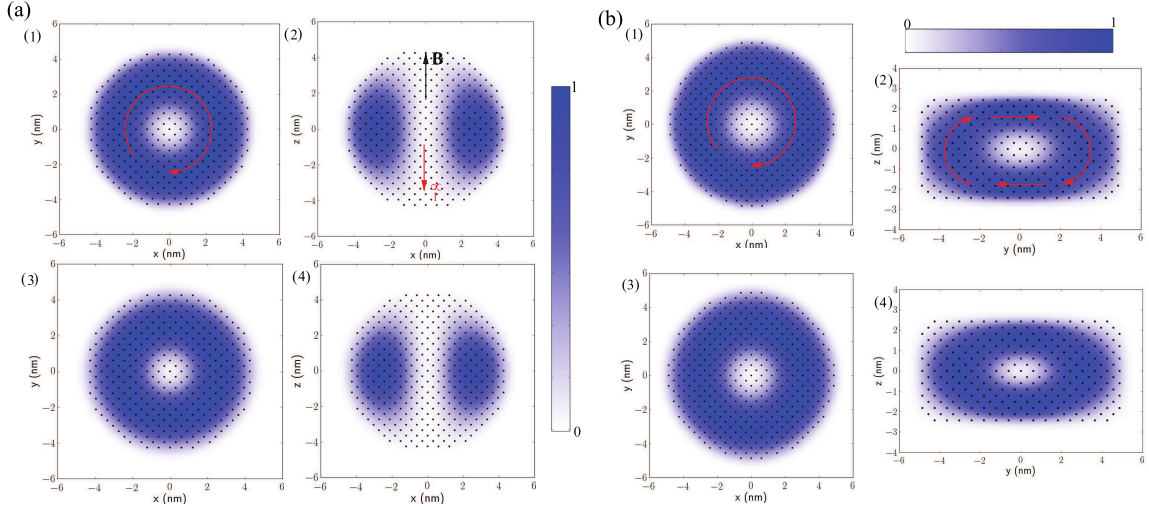


FIGURE 3.5 – **Densité normalisée de $g_0 - g_z$ sur chaque atome.** (a) La densité normalisée est calculée pour un nanocristal sphérique de CdSe (diamètre = 9 nm) pour un champ magnétique suivant z . La densité est montrée dans les plans xOy (1) et xOz (2) passant par le centre de la sphère. Ces données peuvent être vues comme l'amplitude locale du terme orbital $\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$ du moment magnétique (flèche rouge) induit par les courants de spin-orbite [représentés par les flèches circulaires dans (1)]. Les atomes sont représentés par des points noirs. (3),(4) Idem que (1),(2), respectivement, mais calculés en utilisant l'expression analytique de la fonction enveloppe, (Annexe C). (b) Idem que (a) mais pour une nanoplaquette circulaire (diamètre = 10 nm et épaisseur = 5 nm). (1) Densité de $g_0 - g_z$ dans le plan xOy quand le champ magnétique est suivant z , l'axe de symétrie de la nanoplaquette. (2) Densité de $g_0 - g_x$ dans le plan yOz quand le champ magnétique est suivant x . (3),(4) Idem que (1),(2), respectivement, mais calculés en utilisant l'expression analytique de la fonction enveloppe (Annexe C).

unitaire n du matériau,

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_n \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_n) = \sum_n [\boldsymbol{\mu}_s(\mathbf{r}_n) + \boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r}_n)], \quad (3.5)$$

où $\boldsymbol{\mu}_s(\mathbf{r})$ et $\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$ sont les termes des moments cinétiques locaux de spin et orbital, respectivement, \mathbf{r}_n étant le vecteur pointant vers la cellule n . Le terme $\boldsymbol{\mu}_s(\mathbf{r})$ est à l'origine du terme g_0 du facteur g , il est proportionnel à $|\Psi_{c\uparrow}(\mathbf{r})|^2$ [219]. La fonction d'onde étant normalisée, le moment total de spin $\boldsymbol{\mu}_s$ est égal à $-\mu_B g_0 \mathbf{s} / \hbar$ quel que soit $\Psi_{c\uparrow}$.

Par conséquent, il est tentant d'appliquer le même raisonnement concernant le terme orbital $\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$. Cependant, comme démontré dans la référence [219], $\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$ n'est pas proportionnel à $|\Psi_{c\uparrow}(\mathbf{r})|^2$ car le moment orbital est issu de courants orbitaux circulaires causés par le couplage spin-orbite, résultant ainsi en une structure spatiale complexe du terme $\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$. Ceci est clairement visible sur les figures 3.5a et 3.5b où le moment orbital $\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$ normalisé est tracé. Ces moments ont été calculés en liaisons fortes pour un nanocristal sphérique et une nanoplaquette circulaire. Dans les deux cas, la structure spatiale du moment magnétique local résulte du courant de spin-orbite induit par la polarisation du spin sous l'effet du champ magnétique. Un résultat similaire ($\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$) a été obtenu pour des nanocristaux sphériques traités dans le cadre de l'approximation de la fonction enveloppe dans la référence [219]. L'orientation du spin de l'électron détermine le sens du courant. La forme ainsi que l'extension de la boucle de courant dépend fortement de la géométrie de la nanostructure [208]. Par exemple, dans la cas de nano-

plaquettes circulaires dans lesquelles un champ magnétique dans le plan est appliqué, les boucles de courants sont contraintes par l'épaisseur de ces derniers (figure 3.5b2). Par conséquent, la boucle a une forme rectangulaire et non circulaire. Dans ces conditions, il n'est pas trivial de comprendre pourquoi le moment magnétique total donné par l'équation (3.5) ne dépend pas de la fonction d'onde de l'électron.

Calcul approximatif

Il est possible de dériver une expression pour le moment magnétique orbital ainsi que pour les facteurs g en se basant sur la théorie $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (voir sous-section 1.1.1). Dans la suite, les formules obtenues seront généralisées et comparées aux résultats des calculs en liaisons fortes. La cause de l'indépendance du moment magnétique orbital global par rapport à la forme (alors que sa valeur locale en dépend) sera révélée.

Pour commencer, un système fini (0D) est considéré. Toutes les informations concernant le facteur g et les courants induits par le spin-orbite sont contenues dans la fonction d'onde $\Psi_{c\uparrow}(\mathbf{r})$. Pour une nanostructure suffisamment grande par rapport à la cellule unitaire dans les trois directions de l'espace, il est possible de subdiviser son volume V en une région de surface ayant un volume V_{surf} et une région interne de volume $V_{in} = V - V_{surf}$. La région interne est définie comme la zone dans laquelle la fonction d'onde $\Psi_{c\uparrow}(\mathbf{r})$ peut être écrite dans l'approximation de la fonction enveloppe [13, 15, 203]

$$\Psi_{c\uparrow}(\mathbf{r}) \approx \sum_i F_i(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

où $F_i(\mathbf{r})$ est une fonction enveloppe lentement variable dans l'espace. La somme dans l'équation (3.6) contient tous les états de Bloch $u_i(\mathbf{r})$ correspondant à la bande i calculés dans le matériau massif à $\mathbf{k} = 0$. Pour $\Psi_{c\uparrow}$, le terme principal contient l'état de Bloch de type S $u_{s\uparrow}$ qui décrit l'état cristallin de spin up au minimum de la bande de conduction. De faibles contributions sont issues des états de Bloch de type P du haut de la bande de valence, noté habituellement $u_{x\uparrow}$, $u_{y\uparrow}$, $u_{z\uparrow}$, $u_{x\downarrow}$, $u_{y\downarrow}$, $u_{z\downarrow}$. D'autres contributions, encore plus faibles, peuvent provenir des autres bandes.

Le moment magnétique orbital dans la cellule n est lié à la densité de courant orbital $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = (e\hbar/m_0) \text{Im}\{\Psi_{c\uparrow}^*(\mathbf{r})\nabla\Psi_{c\uparrow}(\mathbf{r})\}$ par

$$\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r}_n) = \frac{1}{2} \int_{\text{cell}_n} \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.7)$$

En utilisant les équations (3.5), (3.6) et (3.7), le moment orbital dans V_{in} peut être décomposé en différents termes issus des vitesses de Bloch (gradient de la fonction de Bloch) ou des vitesses de l'enveloppe [219]. De plus, le courant orbital dans la cellule unité n peut être séparé en une contribution itinérante $\langle \mathbf{j} \rangle_n$ et une contribution localisée $\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \langle \mathbf{j} \rangle_n$ [220]. Il a été démontré dans la référence [219] et confirmé par nos calculs que la contribution dominante au moment magnétique est due au courant itinérant issu de la vitesse de Bloch

$$\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r}_n) \approx -\mu_B V_0 \sum_{i \neq j} \text{Im}\{F_i^*(\mathbf{r}_n) F_j(\mathbf{r}_n) (\mathbf{r}_n \times \langle u_i | \nabla | u_j \rangle)\} \quad (3.8)$$

avec V_0 le volume de la cellule unitaire, $\langle u_i | \nabla | u_j \rangle$ est défini comme $V_0^{-1} \int_{V_0} u_i^*(\mathbf{r}) \nabla u_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, en utilisant la condition de renormalisation $\int_{V_0} |u_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = V_0$. Les termes avec $i = j$ sont exclus car $\langle u_i | \nabla | u_i \rangle = 0$ [203].

Afin d'établir une expression pour μ_l , le principal défi est donc de dériver les fonctions d'onde enveloppes en utilisant une approche générale qui ne dépend pas de la forme de la nanostructure. Pour cela, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [14, 15, 203]. Comme explicité à la sous-section 1.1.1, un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ est défini dans une base restreinte d'états de Bloch u_i . Un Hamiltonien effectif est écrit dans cette base comme $H = H_0 + H_{kp} + H_{SO}$ où H_{SO} est le couplage spin-orbite et $H_{kp} = \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m_0}$ est défini par des paramètres renormalisés afin d'inclure l'effet des bandes distantes [14, 203] non incluses dans la base. Pour décrire les états de conduction comme $\Psi_{c\uparrow}(\mathbf{r})$, il est en principe suffisant de travailler avec l'unique état de Bloch $u_{s\uparrow}$. Dans ce cas, $F_s(\mathbf{r})$ est simplement solution de l'équation différentielle [13, 15, 203]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta + V_{\text{conf}}(\mathbf{r}) \right) F_s(\mathbf{r}) = E_s F_s(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

où m_e^* est la masse effective dans la bande de conduction et $V_{\text{conf}}(\mathbf{r})$ est le potentiel de confinement.

À ce niveau d'approximation, le moment orbital magnétique s'annule car le couplage spin-orbite n'existe qu'en présence de composantes P . L'étape suivante est donc de considérer un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ tel que le modèle de Kane incluant les états de Bloch de type P du haut de la bande de valence [14, 15] et d'inclure leurs contributions dans l'équation (3.6). Néanmoins, comme le poids de $\Psi_{c\uparrow}$ sur les orbitales P est faible, il est suffisant de considérer le couplage entre les états S et P comme un terme de perturbation au premier ordre. En travaillant dans l'espace réciproque (espace de Fourier), c'est-à-dire $F_s(\mathbf{r}) \rightarrow F_s(\mathbf{k})$ et $F_j(\mathbf{r}) \rightarrow F_j(\mathbf{k})$, nous pouvons écrire [15, 203]

$$F_j(\mathbf{k}) \approx \frac{\hbar}{m_0} \frac{\mathbf{k} \cdot \langle u_j | \mathbf{p} | u_s \rangle}{E_s^0 - E_j^0} F_s(\mathbf{k}) \quad (3.10)$$

où $E_j^0 = \langle u_j | H_0 + H_{SO} | u_j \rangle$ calculé à $\mathbf{k} = 0$. E_s^0 est E_j^0 pour $j = s$. Ce traitement au premier ordre de H_{kp} au voisinage de $\mathbf{k} \approx 0$ est justifié car les fonctions enveloppes varient lentement dans l'espace réel [15, 203].

Les contributions principales dans l'équation (3.8) sont celles avec $F_i = F_s$ (ou $F_j = F_s$) et des éléments de matrice non nuls du gradient $\langle u_s | \nabla | u_j \rangle$ ($\langle u_i | \nabla | u_s \rangle$). L'équation (3.8) est donc donnée par la somme des termes contenant $F_j(\mathbf{k})$ pour lesquels il faut appliquer la transformation de Fourier inverse. En utilisant $\mathbf{k} F_s(\mathbf{k}) \rightarrow -i \nabla F_s(\mathbf{r})$, l'équation (3.8) devient

$$\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r}_n) \approx 2\mu_B V_0 \frac{\hbar^2}{m_0} \sum_j \text{Im} \left\{ F_s^*(\mathbf{r}_n) \frac{1}{E_s^0 - E_j^0} \nabla F_s(\mathbf{r}_n) \cdot \langle u_j | \nabla | u_{s\uparrow} \rangle (\mathbf{r}_n \times \langle u_{s\uparrow} | \nabla | u_j \rangle) \right\} \quad (3.11)$$

où le facteur 2 vient des contributions identiques lorsque les indices i et j sont permutés dans l'équation (3.8).

À cette étape, il est préférable de considérer une base des états de Bloch u_j dans laquelle la matrice $H_0 + H_{SO}$ est diagonale à $\mathbf{k} = 0$ [15]. Pour le haut de la bande de valence, ces états de Bloch peuvent être écrits comme $|J, M\rangle$, ils forment un quadruplet d'énergie $E_{3/2}$ caractérisé par un moment cinétique total $J = 3/2$ de symétrie Γ_8 , ainsi qu'un doublet d'énergie $E_{1/2}$ avec $J = 1/2$ de symétrie Γ_7 . M est la projection du moment cinétique total suivant l'axe z . Nous utilisons les notations de la référence [221] pour les représentations irréductibles du groupe $T_d \times \Gamma_6$. La séparation en énergie des multiplets due au couplage spin-orbite s'écrit $\Delta_{SO} = E_{3/2} - E_{1/2}$. Ces états $|J, M\rangle$ sont exprimés comme une combinaison linéaire des fonctions de Bloch $u_{x\uparrow}, u_{y\uparrow}, u_{z\uparrow}, u_{x\downarrow}, u_{y\downarrow}, u_{z\downarrow}$ [15].

Les éléments non nuls de l'opérateur de vitesse sont $P = -\hbar\langle u_s | \partial/\partial x | u_x \rangle / m_0$ (idem pour y et z). Après quelques simplifications, et en remplaçant la somme sur n dans l'équation (3.5) par une intégrale $V_0^{-1} \int_V d\mathbf{r}$, nous obtenons en utilisant $E_P = 2m_0 P^2$ et $E_g^m = E_s^0 - E_{3/2}^0$:

$$\boldsymbol{\mu}_l \approx \frac{\mu_B}{3} \frac{E_P \Delta_{SO}}{E_g^m (E_g^m + \Delta_{SO})} \begin{vmatrix} \int_V F_s^*(\mathbf{r}) z \frac{\partial}{\partial x} F_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \int_V F_s^*(\mathbf{r}) z \frac{\partial}{\partial y} F_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ - \int_V F_s^*(\mathbf{r}) \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} \right) F_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

Cette équation concerne l'électron de spin up orienté suivant z , l'opposé étant retrouvé pour le cas spin down. Pour un spin suivant les directions x et y , une formule formellement identique est obtenue en permutant les termes ainsi que les directions x , y et z . Ces résultats peuvent être réunis en une seule formule

$$\boldsymbol{\mu}_l \approx -\frac{\mu_B}{3} \frac{E_P \Delta_{SO}}{E_g^m (E_g^m + \Delta_{SO})} \langle F_s | \mathbf{r} \times (\mathbf{e}_s \times \nabla) | F_s \rangle, \quad (3.13)$$

où \mathbf{e}_s est l'orientation du spin.

Dans le cas du nanocrystal sphérique de rayon R , la fonction d'onde enveloppe, solution de l'équation (3.9), s'écrit sous la forme

$$F_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi R}} \sin\left(\frac{\pi r}{R}\right) \quad (3.14)$$

dans le système de coordonnées sphériques, pour un puits de potentiel infini. Les termes x et y de $\boldsymbol{\mu}_l$ s'annule et l'intégrale dans le terme z de l'équation (3.12) est égal à -1 . Si le moment magnétique de spin est ajouté $-\mu_B g_0/2$, le moment magnétique total peut s'écrire comme $-\mu_B g_z/2$. Nous déduisons l'expression du facteur g

$$g_z = g_0 - \frac{2}{3} \frac{E_P \Delta_{SO}}{E_g^m (E_g^m + \Delta_{SO})} \quad (3.15)$$

ce qui correspond exactement à la relation de Roth-Lax-Zwerdling [189].

Ce résultat est universel au sens qu'il ne dépend pas de F_s . Il est simple de vérifier en intégrant par partie que l'intégrale du terme suivant z dans l'équation (3.12) est toujours égale à -1 pour une fonction F_s normalisée quelconque. Les intégrales suivant x et y s'annule quelle

que soit la fonction F_s . Par conséquent, l'équation (3.15) est valide quelle que soit la forme de la nanostructure.

Expression générale

La conclusion du paragraphe précédent est que la relation de Roth-Lax-Zwerdling peut être retrouvée pour des nanostructures ayant des formes arbitraires. Ceci dit, la dérivation de cette équation est basée sur des approximations, à savoir un simple modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et une théorie de perturbation au premier ordre. Par conséquent, l'équation (3.15) ne donne pas les valeurs correctes pour le facteur g , comme nous l'avons vu dans la sous-section 3.1.2. Cependant, nous avons trouvé que la loi universelle donnée par l'équation (3.12) décrit très bien les résultats obtenus en liaisons fortes, excepté la présence d'un préfacteur devant l'intégrale qui doit être modifié afin d'obtenir les bonnes valeurs.

Par conséquent, dans ce qui suit, nous proposons une expression générale du moment magnétique ainsi que du facteur g de l'électron dans un semi-conducteur arbitraire de type III-V ou II-VI. Dans un premier temps, les expressions seront formulées. Ensuite, dans un second temps, leurs propriétés principales seront discutées et ces expressions seront justifiées à partir d'arguments physiques généraux. Enfin, ces expressions seront comparées aux résultats en liaisons fortes et ainsi validées.

En partant des résultats présentés aux sections précédentes, nous proposons les expressions suivantes pour le moment magnétique total d'un électron de fonction enveloppe $F_s(\mathbf{r})$,

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{1}{2}\mu_B g_0 \mathbf{e}_s + \boldsymbol{\mu}_{surf} + \frac{1}{2}\mu_B \left\{ \tilde{g}_0 - g_0 - \left(\frac{E_0}{E_g} \right)^2 \right\} \langle F_s | \mathbf{r} \times (\mathbf{e}_s \times \nabla) | F_s \rangle, \quad (3.16)$$

et pour le tenseur g

$$[g] = g_0[I] + [g_{surf}] - \left\{ \tilde{g}_0 - g_0 - \left(\frac{E_0}{E_g} \right)^2 \right\} \langle F_s | [\Xi] | F_s \rangle \quad (3.17)$$

avec

$$[\Xi] = \begin{bmatrix} y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} & -y \frac{\partial}{\partial x} & -z \frac{\partial}{\partial x} \\ -x \frac{\partial}{\partial y} & x \frac{\partial}{\partial x} + z \frac{\partial}{\partial z} & -z \frac{\partial}{\partial y} \\ -x \frac{\partial}{\partial z} & -y \frac{\partial}{\partial z} & x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} \end{bmatrix}. \quad (3.18)$$

$[I]$ est le tenseur identité. Le vecteur \mathbf{e}_s dans l'équation (3.16) indique l'orientation du spin de l'électron. $\boldsymbol{\mu}_{surf}$ est une fonction implicite de \mathbf{e}_s . La fonction d'onde enveloppe de l'électron F_s est la solution de l'équation (3.9). \tilde{g}_0 et E_0 sont donnés dans le tableau 3.1.

Dans les équations (3.16) et (3.17), le premier terme est lié au moment magnétique de spin, le deuxième et le troisième sont quant à eux liés au moment cinétique orbital induit par le couplage spin-orbite. Le deuxième terme, non spécifié dans le présent travail (mais discuté par la

suite), vient des moments magnétiques induits spécifiquement à la surface de la nanostructure. Par conséquent, le troisième terme peut donc être désigné par l'appellation *terme de volume*.

Vu que tous les éléments non-diagonaux de $[\Xi]$ s'annulent, le tenseur g se simplifie sous la forme

$$[g] = \left\{ \tilde{g}_0 - \left(\frac{E_0}{E_g} \right)^2 \right\} [I] + [g_{surf}]. \quad (3.19)$$

Par conséquent, en l'absence de termes de surface, le facteur g est isotrope et suit une loi universelle qui ne dépend que du gap énergétique du système. Cette loi est valable des nanostructures 0D jusqu'au matériau massif.

À partir de l'équation (3.16), il est aisé de voir que le moment magnétique orbital local $\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$ dans la nanostructure, étant proportionnel à $F_s^*(\mathbf{r})[\mathbf{r} \times (\mathbf{e}_s \times \nabla)]F_s(\mathbf{r})$ dépend fortement de F_s et donc de la taille et forme du système. Cependant les éléments de matrice $\langle F_s | x \frac{\partial}{\partial x} | F_s \rangle$, $\langle F_s | y \frac{\partial}{\partial y} | F_s \rangle$ et $\langle F_s | z \frac{\partial}{\partial z} | F_s \rangle$ sont égaux à $-1/2$, quelle que soit la fonction d'onde F_s .

Les éléments de matrice diagonaux de Ξ sont tous égaux à -1 . Par conséquent, le facteur g est totalement isotrope en absence des termes de surfaces, peu importent la forme, la taille et la dimensionnalité du système. En d'autres termes, les anisotropies ne peuvent venir que des termes de surface. Pour toutes ces raisons, les préfacteurs dans les équations (3.16) et (3.17) ont été définis de manière à ce que, en l'absence de termes de surface, les termes diagonaux de l'équation (3.19) coïncident avec l'équation (3.4) dérivée à partir des calculs en liaisons fortes.

Justification de l'expression générale

Dans les paragraphes suivants, nous ne démontrerons pas l'expression générale mais nous présenterons quelques arguments permettant de la justifier.

Les équations (3.12) et (3.13) ont été établies sur la base d'un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. La forme de l'opérateur présent dans les intégrales de l'équation (3.12), c'est-à-dire dans le terme de volume, est la résultante de deux facteurs. Premièrement, les états de Bloch de conduction de type S sont couplés aux états de valence de type P_x par un terme proportionnel à k_x dans l'espace réciproque (via le terme P), induisant ainsi une fonction d'onde enveloppe sur les états P_x proportionnelle à $\frac{\partial}{\partial x} F_s$ (idem pour y et z). Deuxièmement, pour un spin suivant z , l'électron passe de l'orbitale atomique P_x à P_y à cause du couplage spin-orbite, la direction de mouvement dépendant de l'orientation du spin. Ceci induit un courant \mathbf{j} dû au couplage spin-orbite suivant y pour les orbitales P_x , et suivant x pour les orbitales P_y . Un moment magnétique ($\propto \mathbf{r} \times \mathbf{j}$) est ainsi généré suivant z et prend la forme $F_s^*(\mathbf{r}) \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} \right) F_s(\mathbf{r})$ comme retrouvé à l'équation (3.12).

Formellement, il serait en principe possible de calculer les facteurs g en utilisant une méthodologie améliorée par l'addition d'autres états de Bloch dans la base du modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et aller vers des théories de perturbation d'ordre supérieur [222, 223]. Par exemple, une meilleure approche (mais approximée tout de même) permettrait d'obtenir la formule de Kiselev *et al* (équation (3.3)) [199]. En outre, les effets des bandes distantes peuvent en principe être décrits par des techniques de projections [203, 224]. Cependant, ceci requièrent des développements analytiques lourds que nous n'avons pas entrepris dans le cadre de cette thèse. Nos résultats en liaisons

fortes montrent que tous ces effets amènent des corrections aux facteurs g non-négligeables. Pour prendre en compte ces effets, nous avons donc modifié le préfacteur de l'équation (3.12), ce qui donne l'équation (3.16).

Néanmoins, les opérateurs à l'intérieur des intégrales ne doivent pas être changés, et ceci pour les raisons suivantes. Dans le cas d'addition d'états de Bloch dans le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, les fonctions d'onde enveloppes F_j pour $j \neq s$ seront toujours données par un terme proportionnel à $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Pour des raisons de symétrie, les éléments de matrice $\langle u_s | \partial / \partial x | u_j \rangle$ couplent les états u_s de symétrie Γ_6 seulement aux états u_j de symétries Γ_7 et Γ_8 qui se comportent comme x (respectivement pour y et z) [223]. Par conséquent, la fonction d'onde enveloppe totale liée aux orbitales x restera proportionnelle à $\frac{\partial}{\partial x} F_s$. De plus, les effets du couplage spin-orbite dans les états de Bloch u_j se comportant comme x , y et z peut toujours être écrits dans la base $|J, M\rangle$. Par conséquent, toutes les règles établies concernant les intégrales de l'équation (3.12) restent valables, il n'y a que le préfacteur qui change. Évidemment, tout ceci mériterait d'être démontré plus rigoureusement.

Comme discuté lors de l'introduction de l'équation (3.6), l'approximation de la fonction enveloppe est seulement justifiée dans le volume interne de la nanostructure (V_{in}). Les modifications de la fonction d'onde de l'électron aux abords de la surface (dans V_s) par rapport à son expression de l'équation (3.6) peuvent être conséquents. Ces effets changent localement le courant induit par le couplage spin-orbite ainsi que le moment magnétique orbital. Dans l'équation (3.16), ces changements sont décrits par le terme $\boldsymbol{\mu}_{surf}$. Pour les mêmes raisons, les intégrales des équations (3.12), (3.16) et (3.17) doivent être calculées sur le volume V_{in} . Cependant, il est toujours possible d'intégrer sur le volume entier V et de mettre les corrections dans le terme de surface. C'est cette procédure qui a été utilisée pour dériver les équations (3.16) et (3.17).

L'universalité de la courbe de référence constitue à elle seule un argument solide en faveur de nos expressions pour le moment magnétique et le facteur g vu que cette universalité est directement liée à l'invariance des intégrales dans les équations (3.16) et (3.17) par rapport à la fonction d'onde de l'électron.

Nous avons également comparé de manière quantitative les résultats analytiques et en liaisons fortes. Le moment magnétique local $\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{r})$ a été calculé pour différents types de nanostructures à partir de l'équation (3.16) en utilisant les fonctions d'onde enveloppes $F_s(\mathbf{r})$. Deux exemples des résultats sont présentés dans les figures 3.5a et 3.5b pour un nanocristal sphérique et une nanoplaquette circulaire respectivement. Les expressions analytiques correspondantes de la densité du moment magnétique orbital sont données dans l'annexe C. Dans les deux cas, l'accord entre les calculs analytiques et en liaisons fortes est excellent. Ceci démontre que les courants induits par le couplage spin-orbite sont correctement décrits par notre formule. Ce résultat est remarquable vu que tout est obtenu à partir d'une simple fonction enveloppe. Une analyse plus fine des données présentées dans les figures 3.5a et 3.5b montre une erreur moyenne en dessous de 5% entre le résultat analytique et en liaisons fortes, sauf au voisinage de la surface, ce qui était attendu.

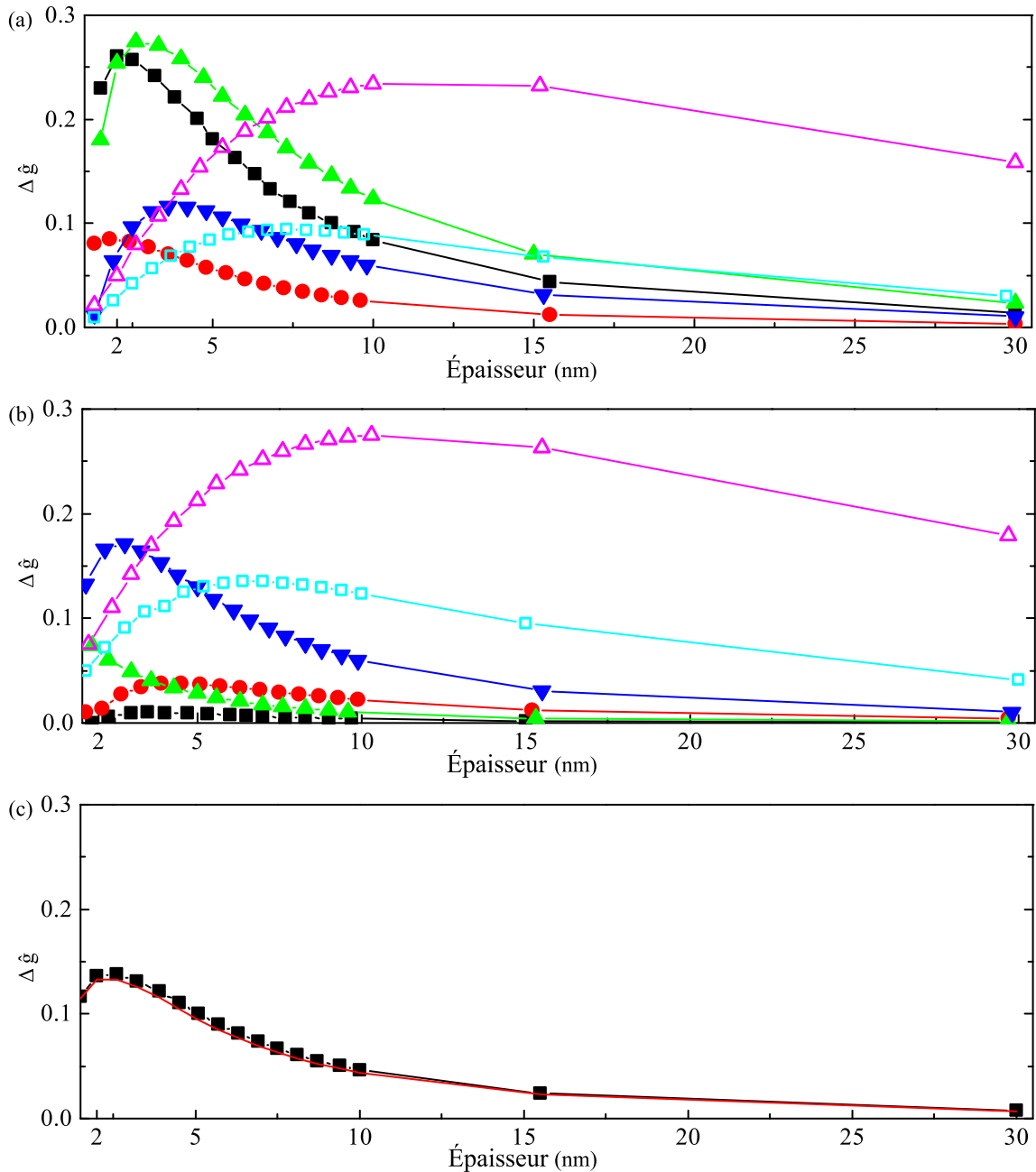


FIGURE 3.6 – Évolution de l'amplitude relative des anisotropies $\Delta\tilde{g}$ dans les puits quantiques en fonction de l'épaisseur. Résultats pour CdSe (■ noir), CdTe (▲ vert), GaAs (▼ bleu), InP (● rouge), InAs (□ cyan) et InSb (△ magenta). (a) Résultats pour des puits quantiques dont les surfaces sont terminées par des anions. (b) Idem mais pour des surfaces terminées par des cations. (c) Résultats pour des puits quantiques de CdSe avec une surface terminée par des cations et l'autre par des anions (■ noir). La ligne rouge montre la moyenne des $\Delta\tilde{g}$ des puits quantiques de CdSe terminées par des anions et des cations.

3.2.3 | Anisotropies et termes de surface

Anisotropies

Des anisotropies claires des facteurs g sont observées dans certains systèmes tels que les puits quantiques. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, le facteur g hors-plan (g_z)

est identique à celui d'une sphère avec un même gap énergétique. En effet, c'est le facteur g dans le plan qui dévie de la courbe de référence. Dans cette section, nous allons quantifier les anisotropies du facteur g .

Le cas des puits quantiques est pris comme exemple. La figure 3.6 montre l'amplitude relative des anisotropies ($\Delta\tilde{g} = |g_x - g_z|/|g_0 - g_{massif}|$) en fonction de l'épaisseur du puits quantique. Nous trouvons que $\Delta\tilde{g}$ à travers g_x est hautement sensible à la passivation de la surface, particulièrement pour de faibles épaisseurs. Ceci est démontré en traçant séparément $\Delta\tilde{g}$ pour les puits quantiques terminés par des anions (figure 3.6a) ou cations (figure 3.6b). Par exemple, dans CdSe et CdTe, lorsque les plans de surface sont composés d'atomes de Se(Te), l'anisotropie est grande (figure 3.6a). Ceci est l'opposé du cas où les surfaces sont terminées Cd, où l'anisotropie s'annule.

Il est intéressant de noter que ces effets de surfaces sont additifs. En effet, $\Delta\tilde{g}$ d'une structure terminée par une surface d'anions d'un côté et une surface de cations de l'autre est égale à la moyenne des $\Delta\tilde{g}$ des puits quantiques terminés totalement par des anions et totalement par des cations, comme le montre la figure 3.6c dans le cas CdSe. Ce résultat montre sans aucune ambiguïté que $\Delta\tilde{g}$ prend son origine à la surface. Une telle dépendance des facteurs g sur la composition des plans de surface vient des termes de surface du couplage spin-orbite [186, 199] (voir discussion dans la sous-section suivante). Expérimentalement, il a été rapporté que les surfaces des nanoplaquettes de CdSe et CdTe sont toujours de type Cd [225], par conséquent les anisotropies devraient être très faibles (néanmoins, comme nos modèles de liaisons fortes décrivent la passivation des surfaces par les ligands de manière très imparfaite, cette conclusion se doit d'être nuancée).

Il est également intéressant de noter que les différences entre les cas anions et cations sont réduites pour GaAs, InP et InAs, c'est-à-dire les composés pour lesquels nous avons utilisé la première méthode de passivation qui consistait à saturer les liaisons pendantes par des pseudo-atomes d'hydrogène. Comme discuté dans la section 3.1.2, le premier modèle décrit un potentiel de confinement à la surface moins abrupte que celui du second modèle utilisé pour InSb, CdSe et CdTe. Nous avons vérifié que la sensibilité aux surfaces est augmentée dans le cas GaAs, InP et InAs quand le second modèle de passivation est utilisé. Par conséquent, notre travail confirme que la nature du potentiel de confinement a une influence visible sur les facteurs g des nanostructures [184, 186, 199]. Dans les puits quantiques (ainsi que les nanoplaquettes), la sensibilité est considérablement plus grande pour le terme dans le plan (g_x) que pour le terme hors-plan (g_z).

La figure 3.6 montre que dans tous les cas, $\Delta\tilde{g}$ décroît avec l'épaisseur du puits, lorsque les fonctions d'ondes sont de moins en moins sensibles aux effets de surface et que les effets du champ magnétique dus au couplage spin-orbite sur les états de conduction diminue. Cependant, le comportement général de $\Delta\tilde{g}$ en fonction de l'épaisseur dans InAs et InSb est clairement différent par rapport aux autres matériaux. Dans ces composés, l'anisotropie relative augmente dans un premier temps afin d'atteindre un maximum, puis diminue dans un second temps. Dans les autres semi-conducteurs, l'anisotropie relative moyenne décroît continuellement avec la taille. Le comportement différent dans InAs et InSb est sans doute lié à leur faible gap énergétique dans le matériau massif ce qui résulte en un fort couplage spin-orbite dans la bande de conduction (via le couplage $S - P$).

Sauf dans le cas InSb et les puits quantiques ultra fins de CdSe (CdTe), la déviation relative $\Delta\tilde{g}$ est plus faible que 0.15 (voir figure 3.6). Ceci indique, que dans une première approximation, la courbe de référence peut être utilisée pour la plupart des structures et des orientations de

champs (pour des systèmes fortement confinés). Même si les anisotropies viennent des formes anisotropes des systèmes, leurs grandes valeurs dans le cas d'InAs et InSb ($|g_x - g_z|$ atteint 18) ne sont pas liées aux dimensions des nanocristaux, mais plutôt à la large déviation de g_{massif} par rapport à g_0 . Ceci est clairement visible sur les figures 3.2 et 3.3 où les valeurs obtenues semblent proches de la courbe de référence lorsqu'elles sont tracées dans l'intervalle $[g_{massif}, g_0]$.

Termes de surface

Le travail actuel s'est concentré sur le caractère universel des facteurs g , par conséquent sur la contribution du volume interne. Des travaux futurs concernant les effets de surface sont clairement nécessaires. Ces effets peuvent avoir deux origines différentes. Premièrement, les déviations de l'équation (3.8) sont attendues dans la région proche de la surface (dans V_{surf}) où l'approximation de la fonction enveloppe devient progressivement non valable. En d'autres termes, la fonction d'onde totale $\Psi_{c\uparrow}(\mathbf{r})$ est composée de termes dus aux bandes distantes et caractérisés par de larges vecteurs d'onde \mathbf{k} qui ne sont pas correctement décrits dans l'approximation de la fonction enveloppe.

Deuxièmement, des termes spécifiques au couplage spin-orbite et aux liaisons chimiques de surface peuvent apparaître. Il est à noter que les calculs en liaisons fortes montrent la contribution totale de la surface est faible voire nulle pour le facteur g suivant un axe de symétrie cylindrique, dans le régime de fort confinement (sous-section 3.2.1 et annexe C). Dans ce cas, les calculs en liaisons fortes montrent que le moment magnétique orbital local est faible proche de la surface (voir par exemple la figure 3.5a pour le cas sphérique et la figure 3.5b pour les nanoplaquettes suivant l'axe z). Au contraire, le poids du moment magnétique orbital local (des courants induits par le couplage spin-orbite) dans la région proche de la surface est plus grand (voir figure 3.5b pour la nanoplaquette circulaire suivant z). Cependant, des études plus quantitatives seraient nécessaires pour une meilleure compréhension du comportement de ces termes de surface.

À retenir

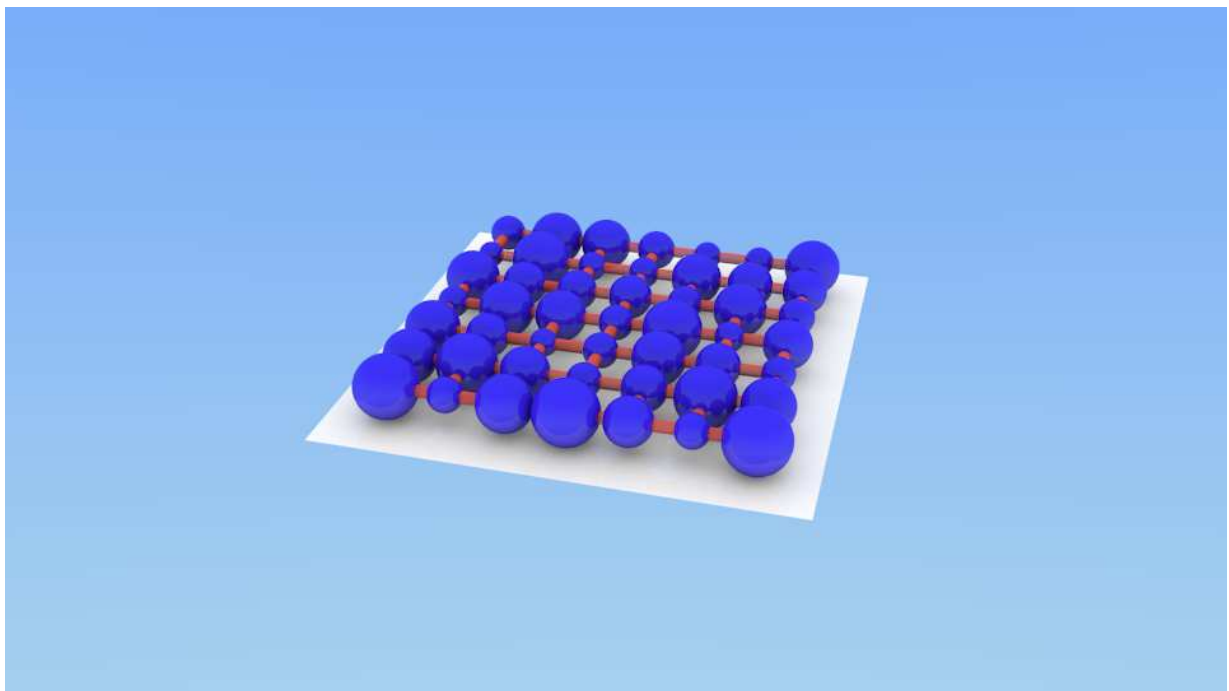
- Le facteur g électronique dans les nanostructures suit une courbe universelle qui dépend essentiellement du gap énergétique de la structure. Cette courbe universelle peut être obtenue à partir des nanocristaux sphériques. Pour une nanostructure arbitraire, les facteurs g suivant un axe de symétrie cylindrique sont en parfait accord avec la courbe universelle. Les facteurs g suivant les autres axes en sont légèrement déviés.
- Une expression analytique a été dérivée pour le calcul du facteur g dans les nanostructures. Il a été démontré que le facteur g est une somme de deux contributions : une contribution de volume et une contribution de surface. La contribution de volume est isotrope et ne dépend pas de la forme du système. Pour des raisons encore inconnues, les termes de surface sont négligeables suivant un axe de symétrie cylindrique, ce qui rend le facteur g suivant cette direction indépendant de la forme et dimensionnalité de la nanostructure.
- La comparaison des calculs avec des données expérimentales a permis de confirmer le caractère universel du facteur g suivant un axe de symétrie cylindrique du système. On retrouve également un bon accord sur la déviation des facteurs g de la courbe universelle suivant les autres axes.

Désordre dans les réseaux de nanocristaux

QUELLE que soit l'approche expérimentale utilisée, la présence d'un désordre est quasi-inévitable. Ce désordre intervient le plus souvent sur les tailles des nanocristaux obtenus ainsi que sur les connexions entre eux. Il est alors important de mesurer l'ampleur de ses effets sur les propriétés des réseaux artificiels.

Dans ce chapitre, nous étudions ces effets dans deux cas particuliers. Le premier cas est celui des réseaux en nid d'abeilles de nanocristaux HgTe car il a été prédit qu'ils présentent des phases quantiques topologiques. Nous montrerons qu'en présence de désordre, la réponse de leurs états électroniques à un champ magnétique dépend de leur protection topologique.

Le second cas est celui des super-réseaux carrés de PbSe. Les fluctuations en taille des nanocristaux introduisent un désordre qui porte sur le signe des termes de couplage (de saut). Nous étudierons les propriétés singulières de ce désordre inhabituel.



4.1 | Désordre inhérent de type Anderson

Des travaux expérimentaux [106] ont récemment montré la présence de désordre dans les réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs. Ce désordre se manifeste dans une distribution en taille des diamètres des nanocristaux et des rayons des cylindres les connectant. Dans les deux cas, il a été montré que les distributions peuvent être raisonnablement représentées par une loi normale. L'écart type de la distribution sur les diamètres de nanocristaux PbSe a été estimé à $\sigma = 0.19$ nm pour un diamètre moyen de $D = 5.75$ nm [106]. Les effets de ce désordre sur des réseaux carrés de nanocristaux PbSe ont été étudiés théoriquement et expérimentalement par des chercheurs de l'université de Cornell [106].

Dans cette section, nous allons étudier l'influence de ce désordre sur les réseaux de nanocristaux HgTe, qui ont été prédits comme présentant une phase Hall quantique de spin [226].

4.1.1 | EHQS dans les réseaux HgTe

Graphène artificiel

Comme nous l'avons expliqué à la sous-section 1.3.2, peu de temps après la prédiction de l'effet Hall quantique de spin dans le graphène par Kane et Mele [80], d'autres études ont donné des valeurs quantitatives concernant le gap énergétique topologique. Il s'est avéré que le couplage spin-orbite causant ces effets topologiques est faible dans le graphène.

Une possible solution à ce problème est donc d'avoir recours au graphène artificiel, par exemple sous forme de réseaux de nanocristaux. Ceci a été l'idée de départ du travail de la référence [226]. Dans ce travail, la structure électronique des super-réseaux en nid d'abeilles de nanocristaux HgTe a été étudiée. HgTe fut choisi à cause de son couplage spin-orbite conséquent. Dans la suite, nous considérons des super-réseaux dont l'axe perpendiculaire est orienté suivant la direction [111] et les connexions entre les nanocristaux sont suivant les facettes {110}. Les résultats obtenus montrent la présence de l'effet Hall quantique de spin dans ces systèmes. Dans le paragraphe suivant, nous résumons les principaux résultats de ce travail. Ces résultats ont une portée bien plus générale, pouvant s'appliquer à d'autres isolants topologiques en présence de désordre.

Afin de mesurer l'impact du fort couplage spin-orbite, il est judicieux de comparer avec un système ayant un couplage plus faible, comme par exemple CdSe. La figure 4.1a montre la structure de bandes du graphène artificiel constitué à partir de nanocristaux CdSe et calculée par la méthode des liaisons fortes atomistique. Dans la région S , des mini-bandes $\pi - \pi^*$ avec un cône de Dirac au point K sont obtenues comme dans le graphène. Le caractère multi-orbitale des nanocristaux crée d'autres mini-bandes dans la région P . Ces mini-bandes contiennent des bandes plates, ainsi qu'un second cône de Dirac. Ces bandes sont issues du couplage entre les orbitales P_{xy} sur le réseau en nid d'abeilles tel que montré dans la référence [132] et au chapitre 1. Les bandes plates sont non-triviales et résultent d'interférences destructives.

La figure 4.1b montre la structure de bandes du graphène artificiel constitué à partir de nanocristaux HgTe. Dans la région S , le fort couplage spin-orbite ouvre des gaps énergétiques au niveau du cône de Dirac comme prédit par Kane et Mele. Dans la région P , en plus du gap au niveau du cône de Dirac, les bandes plates se séparent des bandes $\pi - \pi^*$ ouvrant

ainsi d'autres gaps [227]. Le calcul de l'invariant topologique Z_2 de tous ces gaps énergétiques dus au fort couplage spin-orbite indique qu'ils sont tous topologiquement non-triviaux [226]. Outre l'invariant topologique, l'apparition d'états dans ces gaps dans le cas de structures 1D permet de confirmer leur caractère topologique. La figure 4.1c montre la structure de bandes d'un ruban construit à partir du réseau en nid d'abeilles de nanocristaux HgTe. Des bandes (colorées en rouge et bleu) apparaissent dans les gaps topologiques. Ces états sont séparés en spin et localisés sur les bords du ruban [226].

Pour les tailles de nanocristaux étudiés (diamètre ≈ 5 nm) ainsi que celles des connexions (diamètre ≈ 2.5 nm), la largeur du gap de la région S est de 6 meV, ceux des régions P dépassent les 30 meV, ce qui est remarquable.

Modèle effectif

Afin d'étudier les effets de désordre dans ces systèmes, il est nécessaire de construire un modèle effectif de type LEGO[®] (chapitre 2). Les effets topologiques ayant pour cause le couplage spin-orbite, il est nécessaire de l'intégrer dans le modèle LEGO[®] présenté à la section 2.1. De plus, ces effets sont plus importants dans la région P , il faut donc intégrer les orbitales P dans le modèle effectif. Chaque nanocristal est donc représenté par une orbitale de type S (fonction enveloppe) ainsi que trois orbitales de type P , pour chaque orientation de spin (8 orbitales par nanocristal).

Nous avons donc utilisé pour cette partie le modèle effectif développé dans la référence [226],

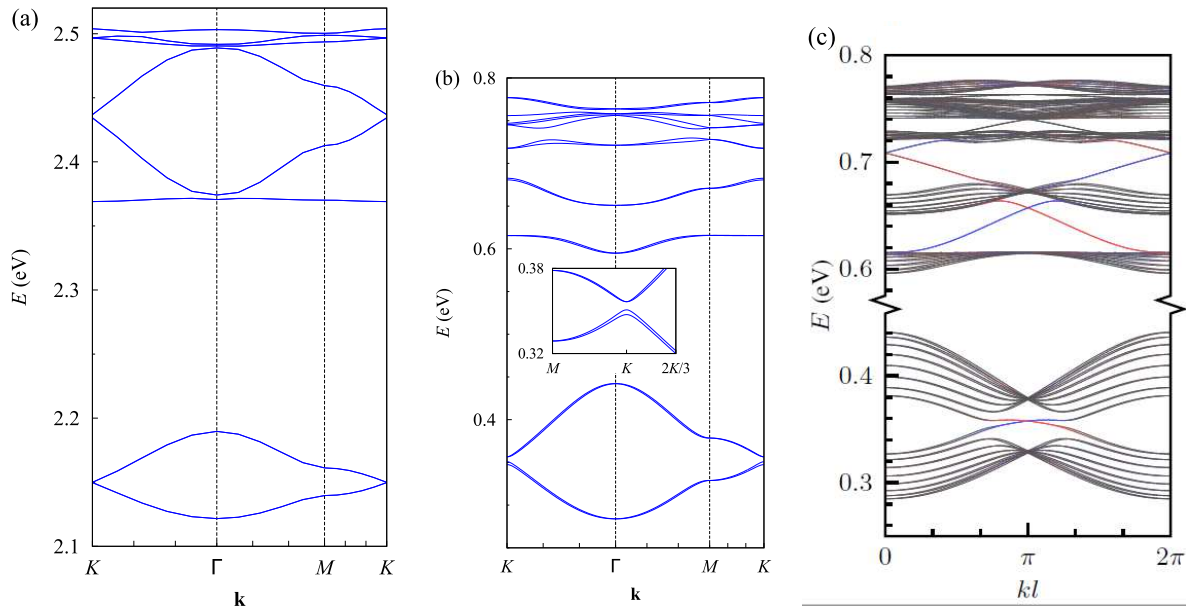


FIGURE 4.1 – **Structures de bandes du super-réseau en nid d'abeilles.** (a) Structure de bandes du graphène artificiel de nanocristaux CdSe. (b) Structure de bandes du graphène artificiel (bidimensionnel) de nanocristaux HgTe. (c) Structure de bandes d'un ruban de graphène artificiel (unidimensionnel) de nanocristaux HgTe avec une largeur de 16 nanocristaux. Dans la figure (c), les bandes colorées apparaissant dans les gaps sont les états topologiques localisés sur les bords du ruban. Toutes ces structures de bandes sont obtenues avec la méthode des liaisons fortes atomistique pour des nanocubes tronqués. Les figures sont reproduites avec permission à partir de la référence [226].

dont l'Hamiltonien s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} & \sum_i \sum_{\alpha, b} E_b c_{i, b, \alpha}^\dagger c_{i, b, \alpha} + \sum_{\langle i, j \rangle} \sum_{\substack{\alpha \\ b, b'}} c_{i, b, \alpha}^\dagger V_{i, b; j, b'} c_{j, b', \alpha} + \lambda_{\text{ISO}}^p \vec{L} \cdot \sigma \\ & + i \lambda_{\text{ISO}}^s \sum_{\langle\langle i, j \rangle\rangle} \sum_{\alpha} c_{i, s, \alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\alpha}^z \nu_{ij} c_{j, s, \alpha} + i \sum_{\langle i, j \rangle} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ b, b'}} c_{i, b, \alpha}^\dagger \gamma_{i, b; j, b'} [\hat{z} \cdot (\sigma \times \vec{r}_{ij})]_{\alpha\beta} c_{j, b', \beta} \end{aligned} \quad (4.1)$$

où i, j représentent les sites du réseau, $\langle i, j \rangle$ sont les paires de sites premiers voisins (connectés par le vecteur \vec{r}_{ij}), α, β correspondent aux orientations du spin (\uparrow, \downarrow), et b, b' représentent les orbitales. Le premier terme de l'équation 4.1 permet d'inclure les énergies des orbitales E_b et le deuxième terme le couplage premiers voisins $V_{i, b; j, b'}$. Le troisième terme ($\propto \lambda_{\text{ISO}}^p$) est le terme de couplage spin-orbite intrinsèque dans la région P , \vec{L} étant le moment cinétique orbital et $\vec{S} = \sigma/2$ celui de spin. Le quatrième terme ($\propto \lambda_{\text{ISO}}^s$) permet d'inclure le couplage spin-orbite intrinsèque dans la région S comme un couplage aux seconds voisins. $\langle\langle i, j \rangle\rangle$ représentent les sites seconds voisins et $\nu_{ij} = \pm 1$, le signe dépendant de produit tensoriel des deux vecteurs premiers voisins connectant les sites i et j . C'est ce terme qui avait été introduit dans le papier de Kane et Mele. Le dernier terme ($\propto \gamma_{i, b; j, b'}$) prenant la forme d'un couplage premiers voisins permet d'inclure le couplage spin-orbite Rashba.

Les paramètres du modèle effectif ont été ajustés sur les calculs de liaisons fortes atomistique dans la référence [226] et sont présentés dans le tableau 4.1. Ce modèle a permis notamment de retrouver les états de bords dans les structures 1D, c'est-à-dire les rubans issus des réseaux de nanocristaux de HgTe. Les valeurs de l'invariant topologique Z_2 sont également correctement prédits par le modèle effectif [226].

4.1.2 | Flocons et moments magnétiques

Méthodologie

La figure 4.2a montre la structure de bandes du super-réseau en nid d'abeilles de nanocristaux HgTe. Cette structure de bandes a été obtenue par le modèle effectif et montre un excellent accord avec celle obtenue par le modèle atomistique et présentée précédemment (figure 4.1b).

Énergie sur-site	Termes de couplage	Couplage S-O Rashba	Couplage S-O intrinsèque
$E_s = 0.365$ eV	$V_{ss\sigma} = -26.4$ meV	$\gamma_{ss\sigma} = 0.56$ meV	$\lambda_{\text{ISO}}^s = 0.71$ meV
$E_{p_x} = 0.691$ eV	$V_{pp\sigma} = 45.6$ meV	$\gamma_{pp\sigma} = 1.50$ meV	$\lambda_{\text{ISO}}^p = 15.8$ meV
$E_{p_y} = 0.691$ eV	$V_{pp\pi} = -2.7$ meV	$\gamma_{pp\pi} = 0.80$ meV	
$E_{p_z} = 0.747$ eV	$V_{sp\sigma} = 31.1$ meV		

TABLE 4.1 – **Paramètres du modèle effectif.** Les paramètres pour le super-réseau de nanocristaux HgTe ont été dérivés dans la référence [226]. E_s, E_{p_x}, E_{p_y} , et E_{p_z} sont respectivement les énergies sur-site des orbitales S, P_x, P_y et P_z . $V_{ss\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}$ et $V_{sp\sigma}$ sont les termes de couplages (suivant la notation de la référence [17]). $\gamma_{ss\sigma}, \gamma_{pp\sigma}$ et $\gamma_{pp\pi}$ sont les termes représentant le couplage spin-orbite (S-O) de type Rashba. Le couplage spin-orbite intrinsèque est défini par λ_{ISO}^s dans la région S et par λ_{ISO}^p dans la région P .

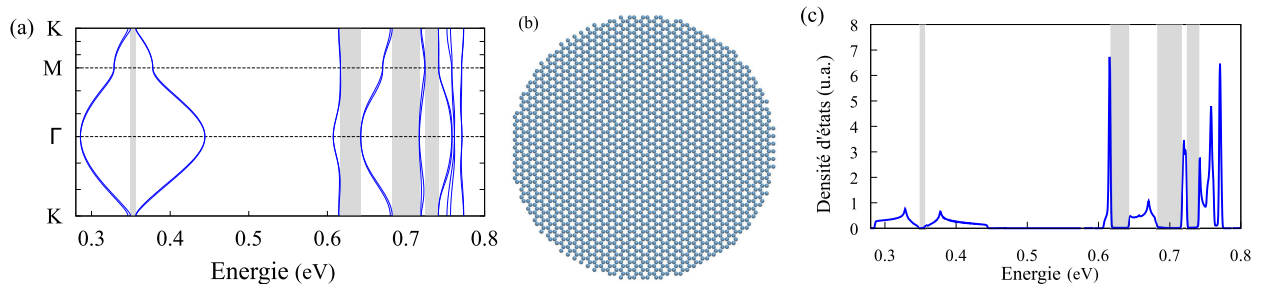


FIGURE 4.2 – **Densité d'états d'un flocon de graphène artificiel.** (a) Structure de bandes du super-réseau de nanocristaux HgTe obtenue par le modèle effectif. (b) Flocon circulaire de graphène artificiel d'un diamètre de 300 nm (sachant que le diamètre des nanocristaux est de ≈ 5 nm). Les sphères représentent les sites du modèle effectif, chaque site correspondant à un nanocristal. (c) Densité d'états du flocon de 300 nm de diamètre obtenue par la méthode effective.

Cette structure de bandes comporte quatre gaps (régions de couleur grise) non-triviaux. Dans la suite, nous noterons ces gaps E_{gi} numérotés dans un ordre croissant en énergie ($i \in [1, 4]$). Les bandes entre 0.28 et 0.45 eV représentent la région S et celles entre 0.61 et 0.78 eV la région P .

À partir de la structure en nid d'abeilles, nous avons construit des flocons (îlots) de géométrie circulaire (figure 4.2b). Dans la suite, les résultats que nous montrons sont tous obtenus avec le modèle effectif nous permettant d'explorer de grandes tailles, jusqu'à 300 nm de diamètre.

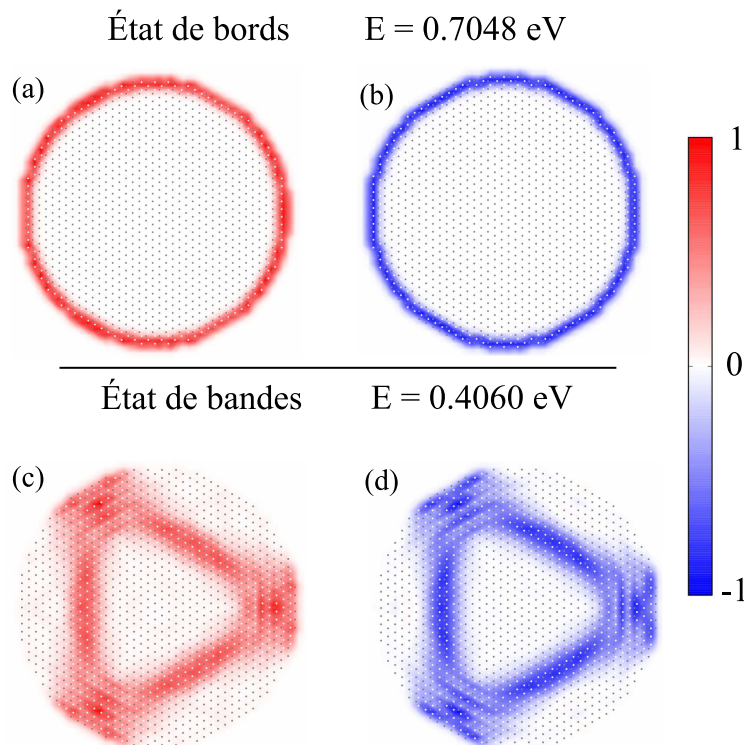


FIGURE 4.3 – **Fonctions d'onde et densités de moments magnétiques d'un flocon de graphène artificiel.** (a) Fonction d'onde d'un état de bords présent dans un gap topologique. (b) Densité du moment magnétique du même état de bords. (c) Fonction d'onde d'un état de bandes présent dans une bande électronique. (d) Densité du moment magnétique du même état de bandes. L'échelle des couleurs est normalisée.

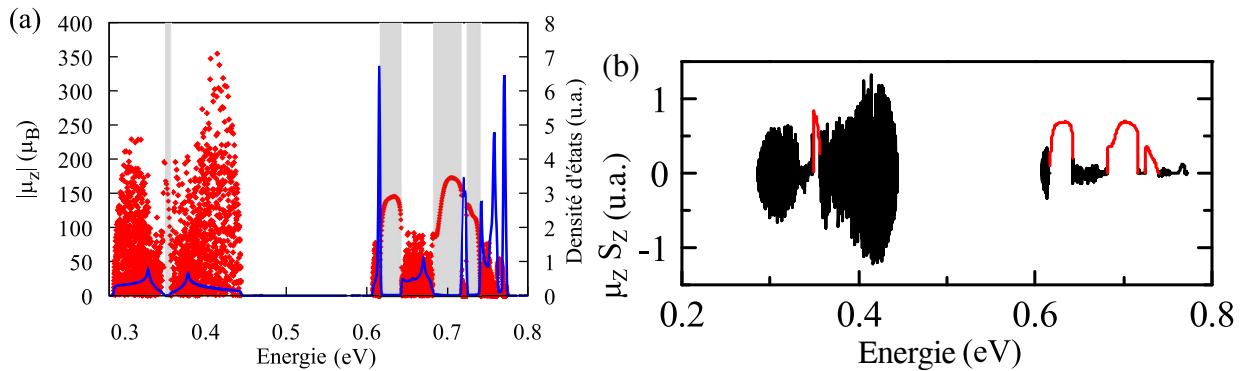


FIGURE 4.4 – **Moments magnétiques d'un flocon de graphène artificiel.** (a) Moments magnétiques (en rouge) en fonction de l'énergie de l'état associé. La figure a été superposée à la densité d'états du flocon. (b) Projection du moment magnétique sur l'orientation du spin de l'état associé en fonction de l'énergie de ce dernier. Les états des gaps topologiques sont en rouge et les états de bandes en noir.

Un champ magnétique constant perpendiculaire au flocon peut être introduit en utilisant la méthode de substitution de Peierls [187]. Les moments magnétiques pour les états d'énergie E sont extraits à partir de la séparation des paires de Kramers comme $\mu_z = -\partial E/\partial B$.

Densité d'états

La figure 4.2c montre la densité d'états du flocon. Cette dernière est en accord avec la structure de bandes du réseau bidimensionnel. Cependant, on note la présence d'états dans les gaps non-triviaux. Les figures 4.3a et 4.3c montrent la fonction d'onde d'un état de gaps et d'un état de bandes¹. Les deux états forment une boucle. L'état de gaps n'est pas étendu sur tout le flocon mais confiné aux bords de ce dernier. Ces états de gaps sont donc bien liés aux états de bords que l'on retrouve dans les rubans 1D d'isolants topologiques. Le passage du ruban (1D) au flocon (0D) fait que l'état de bords se referme sur lui-même, formant ainsi une boucle sur le bord du flocon.

Moments magnétiques

Outre la différence sur la localisation des fonctions d'onde, les états de bandes et de gaps diffèrent-ils sur les moments magnétiques? La figure 4.4a montre les moments magnétiques obtenus. Ces derniers présentent de très grandes valeurs, jusqu'à $355 \mu_B$ pour les états de bandes et $173 \mu_B$ pour les états de bords. Les moments magnétiques des états de bords dessinent des courbes en cloche en fonction de l'énergie des états. Ceci est contraire aux états de bandes dont les moments magnétiques forment des nuages de points en fonction de l'énergie des états.

De grands moments magnétiques ont été récemment prédits dans des îlots d'isolants topologiques tels que les disques HgTe/CdTe et les flocons de Bi(111) [228, 229]. L'origine des moments magnétiques dans les états de bords peut être comprise par une approche semi-classique. Pour un ruban 1D, les états de bords forment des bandes dans les gaps non-triviaux dans lesquelles les électrons ont une impulsion $\mathbf{p} = m_0 \hbar^{-1} \partial E / \partial \mathbf{k}$ liée à l'orientation du spin. Dans les flocons,

1. On appelle "état de bandes" un état du flocon à une énergie se situant dans une bande permise du matériau massif.

pour une orientation de spin donnée, ceci génère des boucles de courant permanent qui à leur tour génèrent un moment magnétique orbital lié au moment cinétique orbital $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Ceci explique également la courbe en cloche vu que \mathbf{p} des états de bords est maximal autour du centre des gaps non-triviaux (voir la structure de bandes du ruban, figure 4.1c).

Cette explication (simple) ne peut pas être appliquée aux états de bandes. L'origine de ces derniers se trouve dans les courants circulaires de spin-orbite présentés à la sous-section 3.2.2. Les figures 4.3b et 4.3d montrent la densité du moment magnétique dans un état de bords et un état de bandes. Comme attendu, la densité du moment magnétique dans l'état de bords est localisée au bord du flocon. Celle des états de bandes est étendue sur tout le flocon, mais forme une boucle également due au courant de spin-orbite. Ces boucles sont donc à l'origine des larges moments magnétiques dans les états.

La section 3.1 traitait des moments magnétiques dans un nanocristal isolé. Lorsque les nanocristaux sont couplés entre eux en formant un super-réseau, on retrouve le même phénomène, c'est-à-dire des courants de spin-orbite générant de larges moments magnétiques (dans la section 3.1, le moment magnétique est proportionnel au facteur g).

Bien que la direction des courants de spin-orbite dépende de l'orientation du spin de l'état considéré, il existe tout de même une différence majeure entre les états de bandes et les états de bords. La figure 4.4b montre que pour les états de bords, un état de spin up (resp. down) possède systématiquement un moment magnétique μ_z positif (resp. négatif). Ceci n'est pas le cas des états de bandes où d'une paire de Kramers à une autre, l'état de spin up (resp. down) peut avoir un moment magnétique positif (resp. négatif) ou négatif (resp. positif) de manière visiblement aléatoire. Les états de bandes ne présentent donc pas de corrélation entre spin et direction de propagation, caractéristique des états de bords topologiques.

4.1.3 | Les flocons face au désordre

Comment se comportent les moments magnétiques en présence de désordre ?

Pour adresser cette question, nous avons repris le modèle effectif de la sous-section 4.1.2 ainsi que les systèmes étudiés, auxquels nous avons ajouté un désordre sur site.

Dans les super-réseaux, le désordre observé peut venir d'une distribution des diamètres des nanocristaux [106]. Dans le modèle effectif, en première approximation, cette distribution se traduit par une distribution gaussienne des énergies d'orbitales. Nous avons donc introduit dans le modèle des potentiels aléatoires sur chaque site avec une distribution gaussienne d'écart type σ , la moyenne de ces potentiels ajoutés étant nulle.

La figure 4.5a montre l'effet d'un désordre modéré ($\sigma = 15$ meV) sur les moments magnétiques. Une différence remarquable avec le cas sans désordre est observée. Tous les moments magnétiques associés aux états de bandes sont détruits, tandis que ceux associés aux états de bords sont quasi-inchangés (plus grands que $150 \mu_B$). La densité d'états montre également que des états avec de faibles moments magnétiques apparaissent dans les gaps non-triviaux. Ces états entrent dans le gap en commençant par les bords de bandes, ce qui a pour conséquence la réduction de la largeur du gap non-trivial apparent.

Dans le cas où le désordre est fort (figure 4.5b), les gaps non-triviaux se referment complètement. Tous les moments magnétiques se retrouvent détruits, y compris ceux associés aux

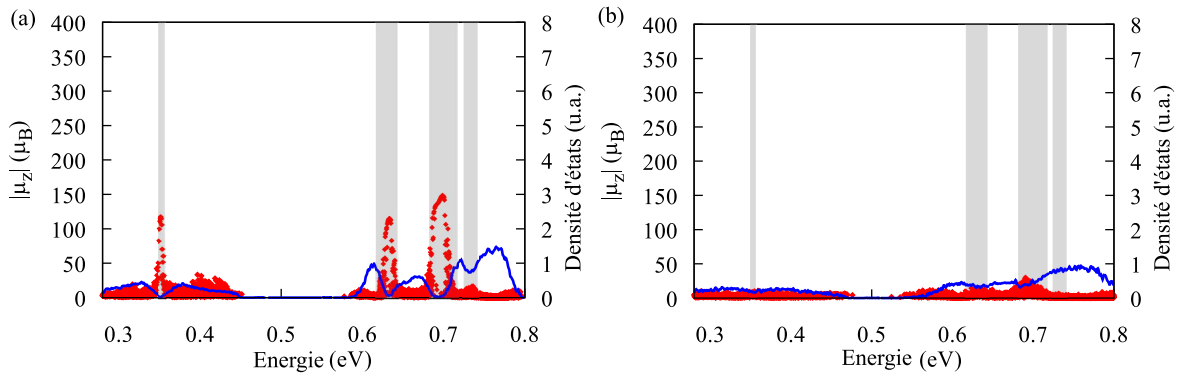


FIGURE 4.5 – **Moments magnétiques d'un flocon de graphène artificiel en présence de désordre.** (a) Moments magnétiques (en rouge) en fonction de l'énergie de l'état associé en présence d'un désordre sur les énergies sur-site avec une distribution gaussienne d'écart type $\sigma = 15$ meV. La figure a été superposée à la densité d'états du flocon. (b) Idem avec $\sigma = 30$ meV.

états de bords.

En présence d'un désordre modéré, les densités de moments magnétiques associés aux états de bords sont préservées (figure 4.5a) parce que les fonctions d'onde (et par conséquent les boucles de courant) sont protégées topologiquement (figures 4.6a et 4.6b). Ceci est contraire au cas des états de bandes où la localisation de leurs fonctions d'onde induite par le désordre (figure 4.6c) est responsable de la destruction de leurs moments magnétiques (figure 4.6d). Les courants circulaires dus au couplage spin-orbite continuent d'exister mais les boucles formées deviennent très petites.

Une étude plus détaillée du désordre en fonction du diamètre du flocon D et de la force du désordre σ est présentée dans la figure 4.7. Pour chaque valeur de σ , nous avons fait une moyenne sur dix configurations de désordre. Afin de comparer ces résultats, nous notons le moment magnétique maximal des états de bandes $\mu_{z,b}^>$, dans le i -eme gap topologique $\mu_{z,g_i}^>$, et de tous les gaps confondus $\mu_{z,g}^>$. Dans tous les cas, $\mu_{z,b}^>$ et $\mu_{z,g}^>$ suivent une loi de variation linéaire en fonction du diamètre D (figures 4.7a et 4.7b), sachant que le diamètre maximal de la boucle de courant augmente linéairement en fonction de D .

En l'absence de désordre, les pentes de $\mu_{z,b}^>(D)$ et de $\mu_{z,g}^>(D)$ sont comparables. Pour un faible désordre, cette pente décroît fortement dans les états de bandes, alors que celle des états de bords est quasi-inchangée. Ceci montre l'effet immédiat de la localisation des états de bandes sur les courants circulaires de spin-orbite.

Pour un désordre suffisamment fort, les moments magnétiques sont également détruits dans les états de bords. Ceci définit un large intervalle de force du désordre, dans lequel les états de bords peuvent être clairement distingués des états de bandes en mesurant leur moment magnétique. Néanmoins, la figure 4.7c montre que le désordre n'a pas le même effet sur tous les gaps non-triviaux. Dans la région P ($i \in [2, 4]$), une valeur de σ de l'ordre de la largeur du gap E_{g_i} entraîne une destruction quasi-complète des moments magnétiques associés aux états de bords. Dans la région S , une valeur plus grande de σ/E_{g_1} est nécessaire afin d'avoir la même réduction des moments magnétiques. Ceci est également visible sur la figure 4.5a, qui montre que pour une même valeur de σ , les moments magnétiques restent plus grands dans le premier gap que dans les quatre autres, même si E_{g_1} est plus faible que E_{g_4} .

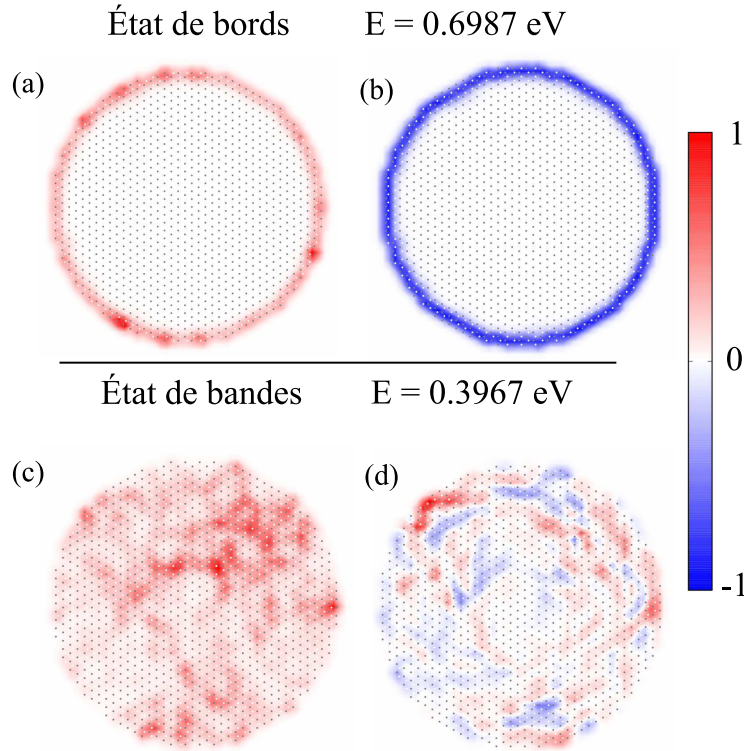


FIGURE 4.6 – **Fonctions d’onde et densités de moments magnétiques d’un flocon de graphène artificiel en présence d’un désordre avec $\sigma = 15$ meV.** (a) Fonction d’onde d’un état de bords présent dans un gap topologique. (b) Densité du moment magnétique du même état de bords. (c) Fonction d’onde d’un état de bandes présent dans une bande électronique. (d) Densité du moment magnétique du même état de bandes. L’échelle des couleurs est normalisée.

Ce comportement dans la région S est causé par la combinaison de deux effets : la protection topologique du gap et sa position au point de Dirac qui s’ouvre à cause du couplage spin-orbite. En effet, des simulations numériques sur les bandes π du graphène ont montré qu’un désordre de type Anderson modéré ($\sigma < V_{i,s;j,s}$) ne détruit pas le cône de Dirac et sa densité d’états reste faible au point de Dirac. Cependant, cela renormalise la vitesse de groupe [230–232]. Cette protection supplémentaire contre le désordre n’existe pas dans la région P , où les gaps non-triviaux sont entourés par de très fortes densités d’états. Ceci est en particulier vrai pour les gaps en contact avec des bandes quasi-plates. Dans ces cas, le désordre peut facilement amener des états à partir des bandes vers le gap. Ceci explique la décroissance rapide des moments magnétiques dans le quatrième gap lorsque σ augmente.

Une analogie claire peut être faite entre l’évolution des moments magnétiques dans les figures 4.7a et 4.7b et l’évolution de l’invariant Z_2 par rapport au désordre, comme décrit dans les références [233, 234]. En présence de désordre, les isolants topologiques bidimensionnels passent progressivement d’une phase isolante non-triviale avec $\nu = 1$ à une phase de gap nul avec $\nu = 0$, ν étant moyenné sur plusieurs configurations de désordre. La décroissance de l’invariant Z_2 présente deux régimes distincts : une décroissance lente pour un faible désordre et une décroissance abrupte pour un fort désordre.

Le comportement des moments magnétiques associés aux états de bords est par conséquent une illustration directe d’une telle transition. Ceci est particulièrement intéressant car, contrairement à l’invariant Z_2 , les moments magnétiques peuvent être mesurés expérimentalement.

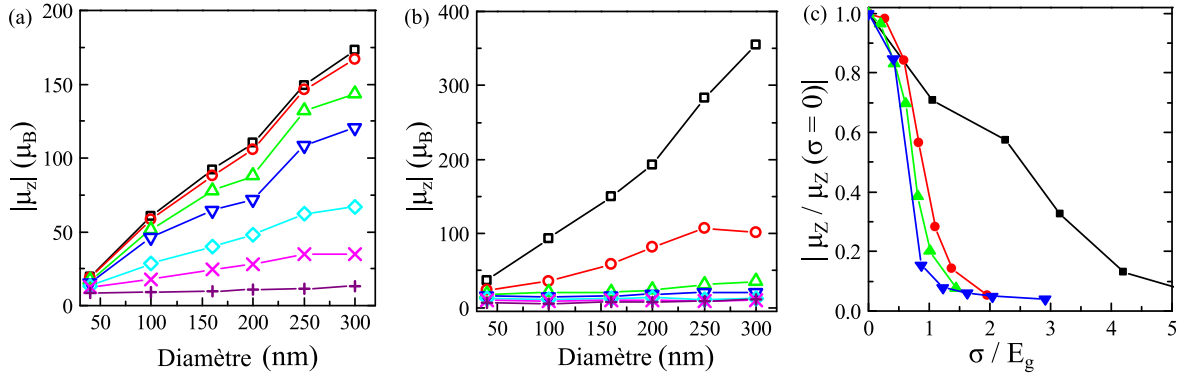


FIGURE 4.7 – **Évolution des moments magnétiques en fonction du diamètre.** (a) Évolution du moment magnétique maximal des états de bords $\mu_{z,g}^>$ (tous gaps confondus) en fonction du diamètre du flocon. (b) Évolution du moment magnétique maximal des états de bandes $\mu_{z,b}^>$ en fonction du diamètre du flocon. Pour les deux figures, l'évolution est calculée à différentes valeurs de désordre, à savoir $\sigma = 0$ meV (\square noir), $\sigma = 7$ meV (\circ rouge), $\sigma = 15$ meV (\triangle vert), $\sigma = 21$ meV (∇ bleu), $\sigma = 28$ meV (\diamond cyan), $\sigma = 35$ meV (\times magenta) et $\sigma = 50$ meV ($+$ violet). (c) Moment magnétique maximal des états de bords $\mu_{z,g_i}^>$ du premier (\blacksquare noir), deuxième (\bullet rouge), troisième (\blacktriangle vert) et quatrième (\blacktriangledown bleu) gap non-trivial. Dans chacun des cas, $\mu_{z,g_i}^>$ est normalisé par rapport au cas sans désordre ($\sigma = 0$ meV) et tracé en fonction de σ/E_g^i où E_g^i est la largeur du i -ème gap non-trivial (à $D = 300$ nm).

À retenir

- Des travaux précédents ont montré que les super-réseaux de graphène artificiel à base de nanocristaux HgTe présentent des phases quantiques topologiques. Ces phases résultent d'ouverture de gaps dans la structure de bandes à cause du fort couplage spin-orbite dans HgTe. L'effet Hall quantique de spin est prédit et des états de bords apparaissent dans les rubans à une dimension.
- Dans les structures 0D (flocons) de graphène artificiel, les états de bords se referment afin de former des boucles. Ces boucles présentent un courant permanent pour chaque orientation de spin. Ainsi, lorsque la dégénérescence de spin est levée, de très grands moments magnétiques apparaissent dans ces états de bords.
- De grands moments magnétiques existent également dans les états de bandes. Ces moments ont pour origine les courants circulaires de spin-orbite. Les orientations de ces moments magnétiques ne présentent pas de cohérence avec l'orientation du spin des états associés.
- Les états de bords et leur moment magnétique sont caractérisés par une très grande robustesse en présence de désordre, au contraire des états de bandes.

4.2 | Désordre particulier dans les réseaux PbSe

4.2.1 | Un désordre réductible, quésaco ?

Signes des termes de couplage entre nanocristaux

Outre le désordre sur les tailles des nanocristaux (discuté à la sous-section précédente), un second type de désordre existe dans les super-réseaux de PbSe. Ce désordre se manifeste dans les signes de couplage entre les nanocristaux. À notre connaissance, ce type de désordre est très original et n'a presque jamais fait l'objet d'études théoriques approfondies.

L'origine de ce désordre est la suivante. Dans chaque nanocristal, la vraie fonction d'onde (de l'état le plus bas de la bande de conduction ou le plus haut de la bande de valence) n'est pas une orbitale purement S mais un produit d'une fonction enveloppe S par une fonction de Bloch du bord de bandes. Dans le cas des matériaux PbX, les extrema des bandes de valence et conduction sont localisés aux points L de la zone de Brillouin, et sont quatre fois dégénérés. Par conséquent, dans chaque nanocristal, l'état de conduction (resp. valence) le plus bas (resp. le plus haut) est composé d'un groupe de huit états (en comptant la dégénérescence de spin). La dégénérescence de ces états est légèrement levée à cause des couplages inter-vallées induits

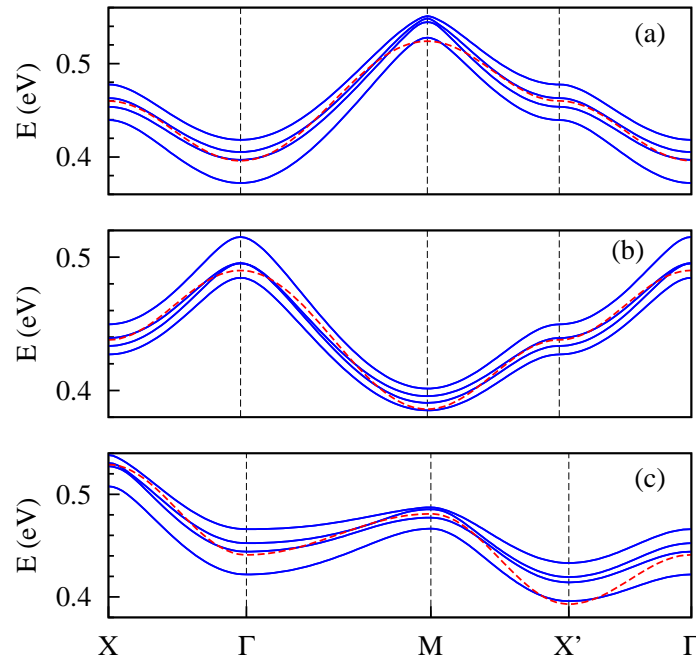


FIGURE 4.8 – **Structures de bandes de super-réseaux carrés de PbSe.** (a) Bandes de conduction les plus basses (bleu) calculées par la méthode des liaisons fortes atomistique pour un super-réseau de nanocristaux PbSe. La distance centre-à-centre de deux nanocristaux premiers voisins (c'est-à-dire le paramètre du réseau) est $a = na_0$ où $n = 8$ et a_0 est le paramètre de maille atomique (de PbSe). La courbe rouge représente la relation de dispersion obtenue par l'équation (4.2) avec $E_s = 0.460$ eV et $t = -0.032$ eV. (b) Idem avec $n = 9$, $E_s = 0.438$ eV et $t = +0.026$ eV. (c) Idem mais pour un super-réseau rectangulaire avec $E_s = 0.461$ eV, $n = 8$ suivant la direction $[100]$ ($t = -0.044$ eV), et $n = 9$ suivant la direction $[010]$ ($t = +0.024$ eV).

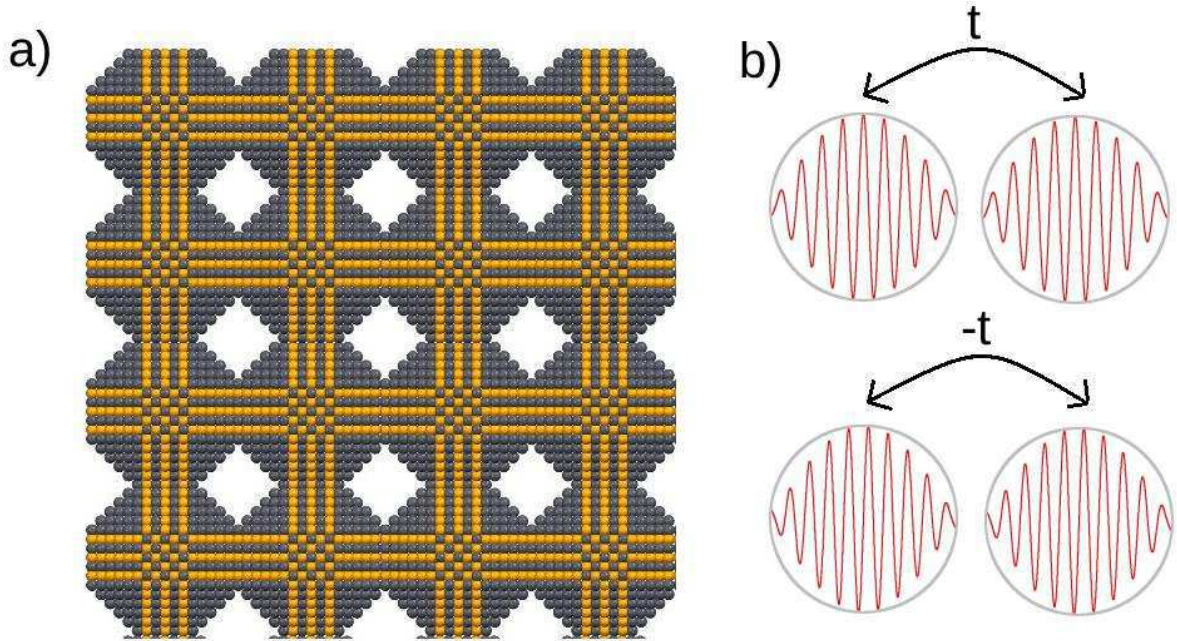


FIGURE 4.9 – **Nanocristaux PbSe et termes de couplage.** (a) Super-réseau carré de nanocristaux PbSe attachés via les facettes $\{100\}$. Chaque nanocristal est un nanocube tronqué avec six facettes $\{100\}$, huit facettes $\{111\}$ et douze facettes $\{110\}$. Les sphères grises (resp. jaunes) représentent les atomes Pb (resp. Se). (b) Schéma montrant la fonction d'onde électronique de deux nanocristaux voisins. Deux situations sont possibles avec des signes opposés du terme de couplage t .

par le confinement quantique.

Quand des nanocristaux identiques sont attachés afin de former un super-réseau carré, cela génère quatre bandes (deux fois dégénérées) au lieu d'une seule, mais la relation de dispersion est approximativement décrite par l'équation (4.2) (voir section 2.1 sur le modèle LEGO®) comme le montre la figure 4.8.

$$E(\mathbf{k}) = E_s + 2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \quad (4.2)$$

Cependant, les figures 4.8a et 4.8b montrent un résultat remarquable : les deux structures de bandes ont des termes de couplage (termes de saut) aux premiers voisins t de signes opposés. Ces structures de bandes ont été obtenues pour des super-réseaux carrés de nanocristaux PbSe avec un paramètre du super-réseau $a = na_0$ (distance centre-à-centre) où a_0 est le paramètre de maille microscopique (du PbSe massif) et n est un entier. Les figures 4.8a et 4.8b sont obtenues pour $n = 8$ et $n = 9$, respectivement.

En effet, il a été montré dans la référence [24] que le signe de t dépend de la parité de n . Ce signe est déterminé par la fonction de Bloch de l'électron (et trou) qui oscille rapidement dans chaque nanocristal, comme le montre la figure 4.9b de manière schématique.

La figure 4.8c montre que cet effet est dissociable. Lorsque l'on considère $n = 8$ dans la direction $[100]$ et $n = 9$ dans la direction $[010]$, la structure de bandes montre que les deux directions arborent deux termes de couplage opposés en signe.

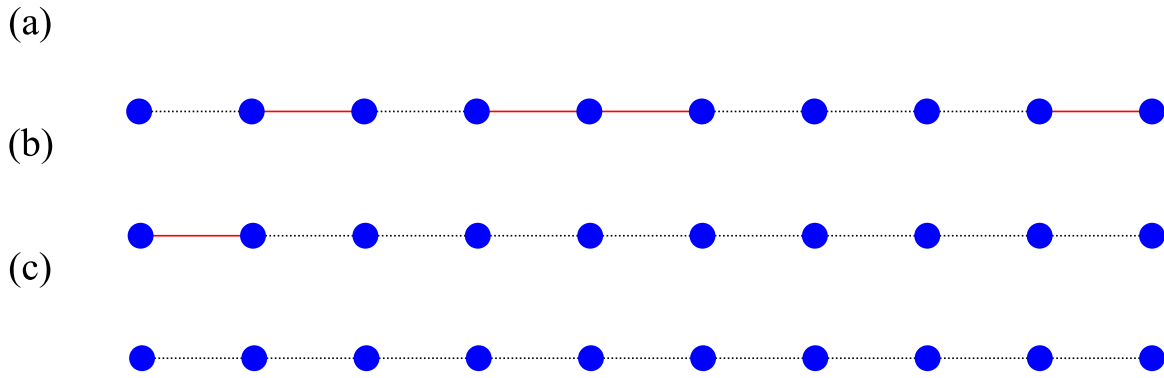


FIGURE 4.10 – **Réduction du désordre de signes dans les systèmes 1D.** Les atomes de la chaîne 1D sont représentés par les points bleus. Les segments rouges (resp. noirs) représentent les liaisons avec un terme de couplage négatif (resp. positif). Un exemple d'un désordre de signes est montré dans (a). (b) Afin de réduire le nombre de liaisons négatives, des renversements sont appliqués sur le deuxième, cinquième et dernier atomes (en comptant à partir de la gauche). (c) La liaison négative restante est éliminée en appliquant un renversement au premier atome.

Dans ce contexte, la dispersion en taille des nanocristaux naturellement présente dans les super-réseaux PbSe doit engendrer un désordre sur les signes des termes de couplage, en plus des autres types de désordre.

Dans la suite, nous parlerons de liaisons positives ou négatives, par abus de langage. Afin de simplifier l'étude, nous considérons des réseaux carrés en présence du seul désordre de signes pour en étudier ses spécificités. Comme pour le cas des flocons (sous-section précédente), il n'est pas possible d'incorporer ces effets de désordre dans le modèle atomistique à cause du nombre d'atomes trop important. Par conséquent, nous avons utilisé le modèle effectif. Le problème étant symétrique par rapport au changement de signe de toutes les liaisons, nous prenons la convention que le désordre est représenté par la proportion de liaisons négatives dans le réseau.

Invariance de jauge

Avant de considérer le réseau bidimensionnel, il est intéressant de discuter des résultats de la littérature autour du système 1D. Dans le cas d'une chaîne finie, il a été montré qu'il n'y a aucun moyen d'avoir du désordre induit par les signes de couplage [235]. En effet, si l'on considère une chaîne comportant quelques liaisons négatives, il est toujours possible de réécrire l'Hamiltonien afin d'obtenir que des liaisons positives (et donc de supprimer le désordre de signes).

Afin de simplifier l'Hamiltonien, la procédure est simple. Dans l'approche des liaisons fortes, la matrice de l'Hamiltonien est écrite dans une base d'orbitales atomiques. Ces orbitales, comme toute fonction d'onde, sont définies à un facteur de phase près. Par conséquent, il est possible de multiplier une orbitale atomique donnée par un scalaire, sans changer les valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien (transformation unitaire). En pratique, si l'on change le signe devant l'orbitale atomique du i -ème atome, on multiplie la i -ème ligne *et* la i -ème colonne de la matrice par -1 . Autrement dit, le système est invariant par transformation de jauge locale.

Cette procédure, que nous appellerons *renversement*, correspond à inverser les signes de toutes les connexions du i -ème atome. En appliquant une série de renversements, il est donc possible de changer la position d'un terme de couplage négatif le long de la chaîne 1D. Par conséquent, il est trivial de voir que tous les signes peuvent être changés dans le cas d'une

chaîne finie. La figure 4.10 montre un exemple de suppression (en 2 étapes) du désordre de signes dans une chaîne 1D finie.

Cette suppression systématique du désordre n'est pas vraie dans le cas d'une chaîne infinie (avec des conditions périodiques aux bords). Par exemple, dans une chaîne de N sites avec des conditions aux bords cycliques, chaque atome possède deux connexions. Par conséquent, le cas avec une seule liaison négative dans toute la chaîne ne peut jamais être réduit à celui avec zéro liaison négative. Ceci vient du fait que chaque renversement va inverser les signes des deux connexions d'un atome donné. Par conséquent, n'importe quelle série de renversements ne fera que déplacer cette liaison négative.

À partir de ce résultat, nous déduisons que dans le cas d'une chaîne 1D périodique, il y a deux classes de configurations : les configurations avec une liaison négative et les configurations avec zéro liaison négative. Toutes les autres configurations avec un nombre plus élevé de liaisons négatives peuvent être réduites à un des deux cas précédents. Cependant, les éléments de chaque classe sont totalement déconnectés, c'est-à-dire qu'il est impossible de trouver une série de renversements qui permet de transformer une configuration d'une classe donnée, en une autre appartenant à l'autre classe.

Le cas bidimensionnel

Le cas bidimensionnel est naturellement plus complexe à cause des degrés de liberté plus élevés. Afin de l'étudier, nous considérons le cas des réseaux carrés de $N \times N$ sites, avec une orbitale S par site. Pour simplifier la lecture des résultats, nous considérons un terme de couplage $|t| = 1$ et une énergie potentielle par site $E_s = 0$. L'Hamiltonien s'écrit donc comme

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \pm 1, \text{ si } i @ j \\ &= 0 \text{ sinon} \end{aligned} \quad (4.3)$$

où @ désigne les sites adjacents et les signes des liaisons (\pm) sont distribués aléatoirement avec une concentration initiale de liaisons négatives notée p . H est une matrice symétrique de dimension N^2 .

Des propriétés importantes découlent de cette définition. H possède 2^{N^2-1} représentations qui gardent le déterminant inchangé. Comme discuté pour le cas 1D, ces représentations correspondent au fait de multiplier les orbitales atomiques par un signe moins. Ces 2^{N^2-1} représentations constituent une classe d'éléments équivalents. Il est à noter que si le nombre total des configurations est plus grand que 2^{N^2-1} , il existe par conséquent plusieurs classes.

Dans le reste de ce travail, nous considérons uniquement le cas des conditions aux bords périodiques. Chaque site possède donc $V = 4$ liaisons. Le nombre total des liaisons dans le système est donné par $N_l = \frac{N^2 V}{2}$. Le facteur $\frac{1}{2}$ permet de ne pas compter la même liaison deux fois.

L'espace des configurations, c'est-à-dire tous les Hamiltoniens que l'on peut générer, contient $N_{Cf} = 2^{N_l} = 2^{\frac{N^2 V}{2}}$ éléments, vu que chaque liaison peut prendre deux valeurs (± 1) indépendamment des valeurs des autres liaisons.

En utilisant le fait que chacun de ces éléments possède 2^{N^2-1} représentations équivalentes, le nombre de classes d'équivalence est $N_{Cl} = \frac{2^{\frac{N^2V}{2}}}{2^{N^2-1}} = 2^{N^2(\frac{V}{2}-1)+1}$. Il est simple de vérifier que pour le cas 1D ($V = 2$), le nombre de classes est de 2. De plus, pour $V > 2$, ce qui est le cas des réseaux bidimensionnels, le nombre de classes évolue en fonction de N , la taille du système.

Nous définissons une configuration irréductible comme une configuration dans laquelle le nombre de liaisons négatives ne peut être réduit par aucune série de renversements. Dans la suite, nous utiliserons la terminologie *désordre résiduel* pour qualifier ce désordre qui ne peut pas être éliminé. Ces définitions impliquent par construction que chaque classe possède au moins une configuration irréductible, celle avec le nombre le plus faible de liaisons négatives (pouvant être nul).

Contrairement au cas 1D, les classes ne peuvent plus être définies par le nombre de liaisons négatives de la configuration irréductible. Deux configurations irréductibles avec le même nombre de liaisons négatives n'appartiennent pas nécessairement à la même classe. Par exemple, considérons l'exemple simple d'une seule liaison négative sur le i -ème site. Le site possède au total quatre liaisons, donc quatre configurations possibles pour choisir une d'elles négative. Ces quatre configurations ne peuvent pas appartenir à la même classe car il est impossible de déplacer la liaison négative autour du i -ème site en gardant toutes les autres liaisons du système inchangées. Par conséquent, différentes configurations irréductibles avec le même nombre de liaisons négatives peuvent appartenir à différentes classes, les classes ne peuvent donc plus être définies par le nombre de liaisons négatives.

4.2.2 | Comment connaître le désordre résiduel ?

Critère de réductibilité

Avant de chercher à connaître le désordre résiduel, il nous faut établir un critère de *réductibilité*. C'est-à-dire avoir un test qui permet de savoir si la configuration du désordre contient le minimum de désordre ou non. Pour trouver ce critère, il est judicieux de commencer par la définition même de l'invariance de jauge donnée à la sous-section précédente.

Lorsqu'un site est entouré de 3 ou 4 liaisons négatives, il est alors possible de réduire ce nombre en changeant tous les signes, ceci donne 1 ou 0 liaison négative. Si le site est entouré de 0 ou 1 liaison négative, il ne faut pas le renverser, car cela donnerait 4 ou 3 liaisons négatives après renversement. Le cas de 2 liaisons négatives est neutre.

Le critère de renversement ou non d'un site est donc lié à la proportion de liaisons négatives par rapport à celles positives qui entourent le site en question. Si les liaisons négatives sont plus nombreuses, alors il est intéressant de renverser le site.

Cependant, ce critère n'est pas suffisant pour obtenir le désordre minimal sur la configuration. Comme le montre la figure 4.11(1), tous les sites ont 2 liaisons négatives, à priori, il n'y a donc aucune raison de renverser un site. Cependant, il est clair que s'il on renverse deux sites adjacents d'une même ligne, le nombre de liaisons négatives est réduit.

Où est la faille dans le raisonnement ?

La subtilité vient du fait que l'on regarde localement, sur un seul site, afin de décider s'il

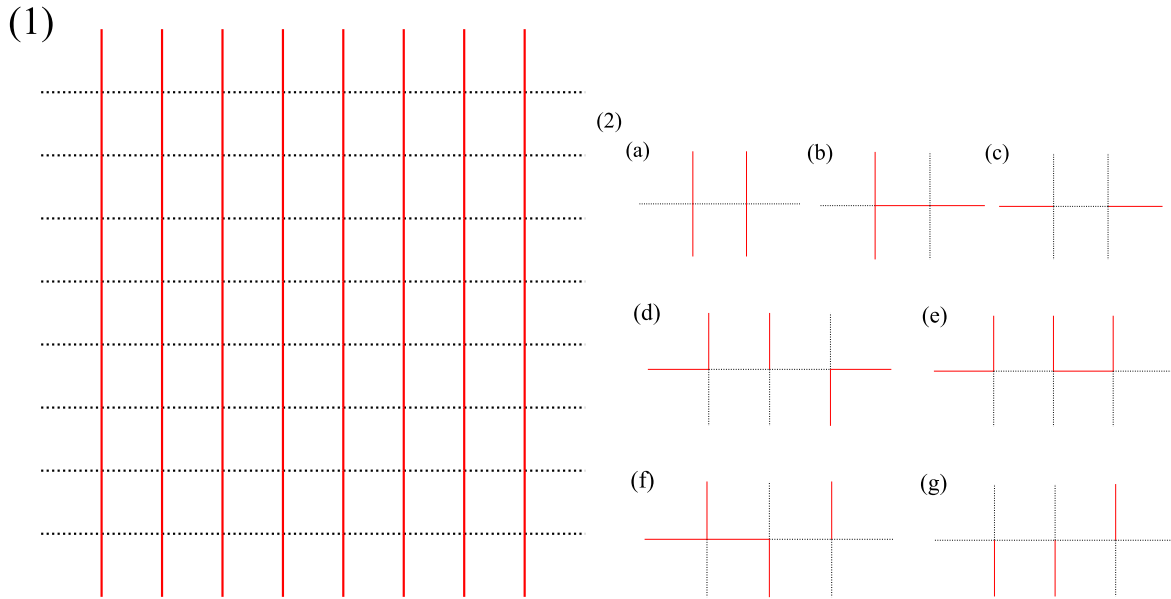


FIGURE 4.11 – **Réduction du désordre dans différents systèmes.** (1) Une configuration montrant les limites d'un critère purement sur site. Les segments rouges (resp. noirs) représentent les termes de couplages négatifs (resp. positifs). Les sites sont représentés par les croisements des segments. Les premières et dernières connexions de chaque ligne (ou colonne) sont identiques à cause des conditions périodiques aux bords. (2) Exemples de réduction du désordre de signes dans des chaînes de deux et trois atomes. (a) Une configuration initiale avec 4 liaisons négatives. (b) Un renversement est appliqué sur l'atome de droite, ce qui induit une concentration de 3 connexions négatives sur l'atome de gauche. (c) Un renversement est appliqué sur l'atome de gauche. (d) Une configuration initiale avec 5 connexions négatives. Les renversements sont appliqués dans l'ordre sur l'atome de droite (e), du centre (f) et celui de gauche (g). Ceci permet de réduire le désordre de 5 à 3 connexions négatives.

faut le renverser ou non. Or, comme dans le cas présenté ici, le renversement d'un site peut créer une condition favorable sur un site adjacent. Le critère ne doit donc pas se limiter au site en question, mais considérer les sites adjacents également.

Concrètement, cela correspond à considérer un chemin qui entoure les paires de sites, et regarder la proportion de liaisons négatives par rapport aux positives. Si les liaisons négatives sont plus nombreuses, alors il est intéressant de renverser les deux sites encerclés par le chemin. Les connexions internes au domaine défini par le chemin ne sont pas considérées dans le critère car lorsque les deux sites sont renversés, la connexion commune ne change pas de signe $((-1) \cdot (-1) = 1)$. Les figures 4.11(2)a-c montrent un exemple d'une telle réduction.

Les figures 4.11(2)d-g montrent que tester les paires de sites seulement ne suffit pas pour obtenir la configuration réduite. Dans ce cas, il faut tester les trois sites. Si le chemin entourant ces sites contient plus de liaisons négatives que positives, alors tous les sites doivent être renversés. Les connexions communes ne jouent aucun rôle comme dans le cas précédent.

Quel est le critère absolu ?

Ces exemples montrent qu'il faut considérer tous les sites ayant au moins une connexion négative. S'il est possible de trouver un chemin entourant une partie (ou la totalité) de ces sites tel que le nombre de liaisons négatives est dominant, alors la configuration est réductible en renversant tous les sites encerclés par le chemin.

Trouver la configuration irréductible (avec le minimum de connexions négatives) consiste alors à trouver le chemin qui entoure une partie (ou la totalité) des sites ayant au moins une connexion négative et qui présente la plus grande différence entre le nombre de liaisons négatives et positives. Cette différence constitue le nombre de liaisons négatives qui vont être supprimées après renversement de la totalité des sites entourés par ce chemin.

Algorithmes de réduction

Pour caractériser les effets du désordre résiduel sur les propriétés électroniques, il n'est pas nécessaire de retrouver la configuration irréductible. Le désordre étant par définition invariant de jauge, les effets physiques ne changent pas car ces configurations appartiennent à la même classe. Nous discutons de ces effets dans la sous-section suivante.

Cependant, il est tout de même intéressant de connaître le pourcentage irréductible de liaisons négatives. C'est-à-dire, si on tire au hasard une configuration avec 50 % de désordre, quel est en moyenne le pourcentage réel (irréductible) de désordre ?

Nous avons utilisé deux approches pour obtenir ce pourcentage.

La première approche consiste à utiliser le critère de réduction présenté précédemment. La seconde utilise les techniques développées dans la littérature afin d'obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un verre de spin.

Première approche Pour utiliser le critère absolu dans l'obtention de la configuration irréductible, il faut trouver le chemin optimal tel que défini par le critère. Ceci est un problème complexe et à priori sans solution exécutable en temps polynomial (par rapport au nombre de sites considérés). En effet, de ce que l'on sait, la seule manière d'être sûr que le chemin choisi est le chemin optimal, est de tester tous les chemins possibles.

De ce fait, nous avons choisi d'implémenter une version simplifiée de ce critère. Notre implémentation utilise l'algorithme de Schwalm *et al.* comme sous-programme [236].

L'algorithme de Schwalm *et al.* consiste à parcourir les sites, et tester localement si le nombre de liaisons négatives entourant le site est dominant ou non. Si c'est le cas, le site est renversé. Les sites du réseau carré sont séparés en deux sous-réseaux (carrés également) et chaque sous-réseau est parcouru seul afin de ne pas tester une liaison deux fois de suite. Une itération est faite lorsque tous les sites du système ont été testés. Si, d'une itération à une autre, le nombre de liaisons négatives total est inchangé, l'algorithme s'arrête. À la fin de l'exécution de cet algorithme, les sites peuvent avoir 0, 1 ou 2 connexions négatives.

Dans notre implémentation, après avoir exécuté l'algorithme de Schwalm *et al.*, nous faisons ensuite une liste de tous les sites ayant 2 liaisons négatives. Ensuite, nous construisons une chaîne linéaire de sites à partir d'un de ces sites (choisi aléatoirement). À chaque ajout d'un nouveau site à la chaîne, nous vérifions que ce nouveau site contient au moins une connexion négative. Ceci est dû au fait que chaque nouveau site apporte deux nouvelles connexions au nombre total (rappel : on ne compte pas les connexions communes).

Toute l'astuce de cette implémentation réside dans le fait d'avoir le même nombre de connexions négatives et positives lors de la construction de la chaîne. Ainsi, dès qu'un nou-

veau site apporte 2 nouvelles liaisons négatives, un surplus de connexions négatives est créé. On peut donc réduire le nombre total en renversant tous les sites de la chaîne ainsi construite. Si, pour une chaîne donnée, il n'est plus possible de l'agrandir (impossible de trouver un site à ajouter avec au minimum une connexion négative), alors la chaîne est détruite et la construction d'une nouvelle est entamée (à partir d'un site de la liste choisi aléatoirement). Une itération est faite à chaque fois qu'une chaîne est détruite, soit parce qu'elle ne peut plus être agrandie, soit parce que les sites ont été renversés. Dans ce dernier cas, l'algorithme de Schwalm *et al.* est une nouvelle fois exécuté et la liste des sites avec 2 connexions négatives est actualisée.

La convergence est testée sur le nombre total de liaisons négatives après quelques milliers d'itérations. Si le nombre total stagne, on considère que l'algorithme a convergé.

Cette implémentation repose sur le fait que l'on néglige les chemins optimaux peu probables tels que les chemins entourant une grappe entière de sites ou plusieurs grappes éloignées les unes des autres. Nous montrerons dans la suite que c'est une bonne approximation. Nous présentons également une possibilité d'amélioration en intégrant des choix probabilistes.

Seconde approche Dans la référence [236], Schwalm *et al.* indiquent la présence d'un lien entre les verres de spin et le désordre de signes. En effet, comme introduit à la sous-section 1.2.2, l'Hamiltonien d'Ising d'un réseau carré s'écrit comme

$$H_{\text{échange}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j = \sum_{\langle i,j \rangle} H_{ij} \quad (4.4)$$

où i et j représentent deux sites premiers voisins, σ_i et σ_j les valeurs de leurs spin respectifs (± 1) et J_{ij} le couplage entre les deux. Le terme de couplage $J_{ij} = \pm 1$ est choisi de manière aléatoire. Ainsi, les spins sur deux sites adjacents s'orientent de telle sorte à minimiser le terme dans l'Hamiltonien. Si J_{ij} est positif, les spins des sites i et j vont s'orienter suivant la même direction. Si J_{ij} est négatif, les spins s'orientent avec des directions opposées. Cependant, comme le réseau est bidimensionnel, il y a des situations où toutes les conditions sur les liaisons entourant un site ne peuvent pas être satisfaites. Une connexion non-satisfaite (dont le terme H_{ij} n'est pas minimal) est appelée connexion frustrée. Pour connaître l'énergie de l'état fondamental, il suffit de connaître le nombre de liaisons frustrées du système.

L'analogie est claire entre les deux situations. Dans notre système, au lieu d'inverser l'orientation du spin sur un site, on multiplie son orbitale par -1 . Le nombre de connexions irréductibles est donc le même que le nombre de liaisons frustrées dans les verres de spin. L'utilisation des algorithmes développés dans le contexte des verres de spin va nous permettre donc de caractériser le désordre résiduel dans nos réseaux. Le principe de fonctionnement de ces algorithmes peut être résumé comme suit.

À partir du réseau désordonné en signes, un réseau dual correspondant aux plaquettes traversées par un flux magnétique π est construit (voir l'annexe B pour la relation entre plaquettes et désordre de signes). Ces plaquettes constituent les sommets d'un graphe $G = (V, E)$, où V est l'ensemble des sommets et $E = V \times V$ est l'ensemble des arêtes les reliant deux à deux. En notant (x_i, y_i) les coordonnées dans le plan d'une plaquette i , la distance de Manhattan entre deux plaquettes est définie comme $w_{ij} = |x_i - x_j| + |y_i - y_j|$. Dans notre cas ($J_{ij} = \pm 1$ et $\sigma_i = \pm 1$), cette distance (w_{ij}) est le poids associé à l'arête reliant les deux plaquettes i et j [68]. Un couplage parfait du graphe (noté M) est un sous-ensemble d'arêtes de E , où chaque

sommet est exactement connecté à un seul autre sommet. Le poids d'un couplage $W(M)$ est défini comme la somme des poids des arêtes de ce couplage.

Le problème de trouver le nombre de connexions frustrées (N_f) du système est réduit à trouver le couplage parfait du graphe G dont le poids est minimal (*minimum-weighted perfect matching*). Dans ce cas, $W(M) = N_f$ [69]. Il est à noter que ces algorithmes donnent la solution exacte au problème en un temps d'exécution polynomial. Cependant, ils ne permettent pas d'obtenir la configuration finale, mais seulement le nombre de connexions frustrées dans celle-ci.

Désordre résiduel

La figure 4.12 montre les résultats de l'application de l'algorithme développé ci-dessus (première approche) sur une structure donnée. Pour cet exemple, nous avons choisi une super-cellule unitaire carrée ($N \times N$) avec $N = 10$ et un désordre initial de 50 % (100 liaisons négatives), comme le montre la figure 4.12a. L'algorithme de Schwalm *et al.* est appliqué et donne une configuration réduite à 30 % de désordre (figure 4.12b). Comme le montre cette même figure, le désordre de cette configuration peut être encore réduit. En effet, la paire d'atomes encerclée en bleu possède 4 liaisons négatives, ce qui peut être réduit à deux en appliquant une transformation sur les deux atomes.

Après la convergence du nouvel algorithme (dont l'algorithme de Schwalm *et al.* est inclus dans un sous-programme), le désordre résiduel est de 17 % (34 liaisons négatives, figure 4.12c). Ceci montre que le désordre résiduel est trois fois plus faible que le désordre initial. Cependant, vu que le nouvel algorithme est une implémentation simplifiée du critère de réductibilité, il ne donne pas forcément la configuration irréductible. Dans cet exemple, on voit en effet dans la figure 4.12d qu'il existe un chemin permettant d'enlever encore 2 autres liaisons négatives. Malgré cela, la structure obtenue est une bonne approximation de la configuration irréductible.

Cet exemple représente une configuration donnée à un désordre initial de 50 %. Afin de mieux comprendre comment évolue le désordre résiduel, nous avons testé plus de mille configurations avec un désordre initial compris entre 0 et 50 %. De plus, l'évolution avec la taille de la structure a été étudiée en considérant deux tailles différentes, $N = 20$ et $N = 50$. La figure 4.13 montre les résultats obtenus.

Un comportement intéressant peut être observé dans l'évolution de la courbe du désordre résiduel. Cette courbe présente deux régimes différents. Un premier régime linéaire pour des concentrations faibles de désordre, et un second régime de saturation pour des concentrations élevées avec un intervalle de transition entre les deux.

Le régime linéaire reflète le fait que pour des concentrations faibles, les liaisons négatives ont une grande probabilité d'être isolées les unes des autres. Par conséquent, il n'est pas possible de réduire leur nombre sans créer plus de liaisons négatives. En d'autres termes, il n'est pas possible de trouver un chemin entourant des atomes et qui permet d'avoir un nombre de liaisons négatives dominant (afin de les réduire par la suite).

La transition vers le régime de saturation apparaît autour des 25 % de désordre initial. Ceci correspond en moyenne à une connexion négative par site. Par conséquent, il est plus facile de vérifier le critère de réductibilité en trouvant des chemins permettant de réduire le nombre de liaisons négatives.

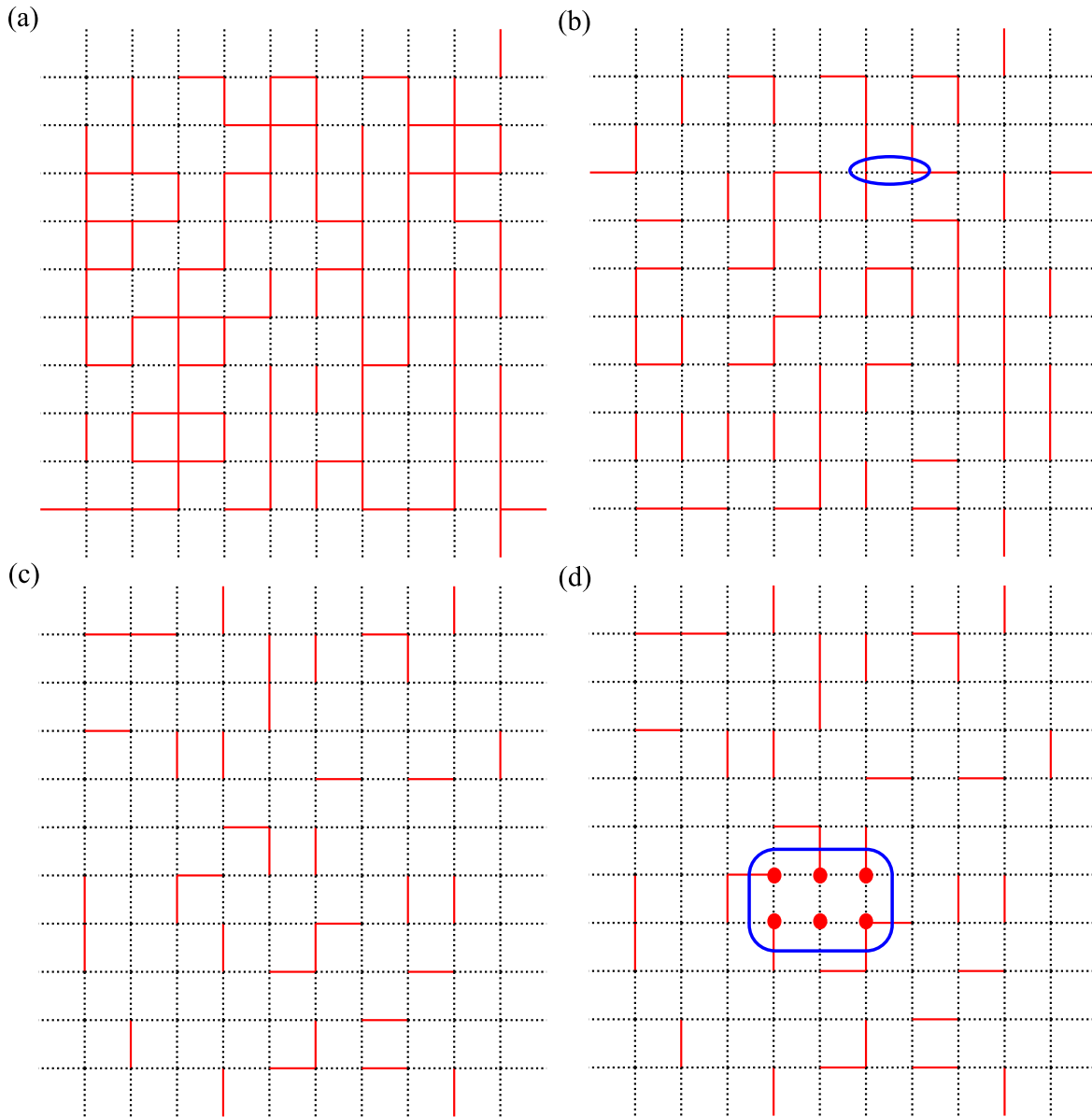


FIGURE 4.12 – **Exemple de réduction du désordre par les différents algorithmes.** (a) Configuration initiale d'un système de 10 x 10 cellules unitaires avec 50 % de liaisons négatives. (b) Le pourcentage est réduit à 30 % après application de l'algorithme de Schwalm *et al.* On remarque qu'il est encore possible de réduire le nombre de liaisons négatives, par exemple en appliquant un renversement sur les sites encerclés en bleu. (c) Le pourcentage est réduit à 17 % après l'application du nouvel algorithme. (d) Un chemin (en bleu) qui traverse 6 connexions négatives et 4 positives existe. Par conséquent, le nombre total de liaisons négatives peut encore être réduit. Les points rouges mettent en valeur les sites à renverser afin de réduire ce nombre.

La figure 4.13 montre également que la valeur moyenne du désordre résiduel ne dépend pas de la taille de la super-cellule. Cependant, on remarque que la dispersion est plus faible pour $N = 50$ que pour $N = 20$. Ceci est dû au fait que le tirage des configurations initiales est un problème combinatoire. Par conséquent, l'écart type diminue lorsque N augmente.

Dans la limite thermodynamique, le désordre résiduel est donc donné par la courbe moyenne. Il existe une autre approche pour quantifier le désordre résiduel basée sur la notion de flux par plaquettes. Plus de détails sur cette approche sont donnés dans l'annexe B.

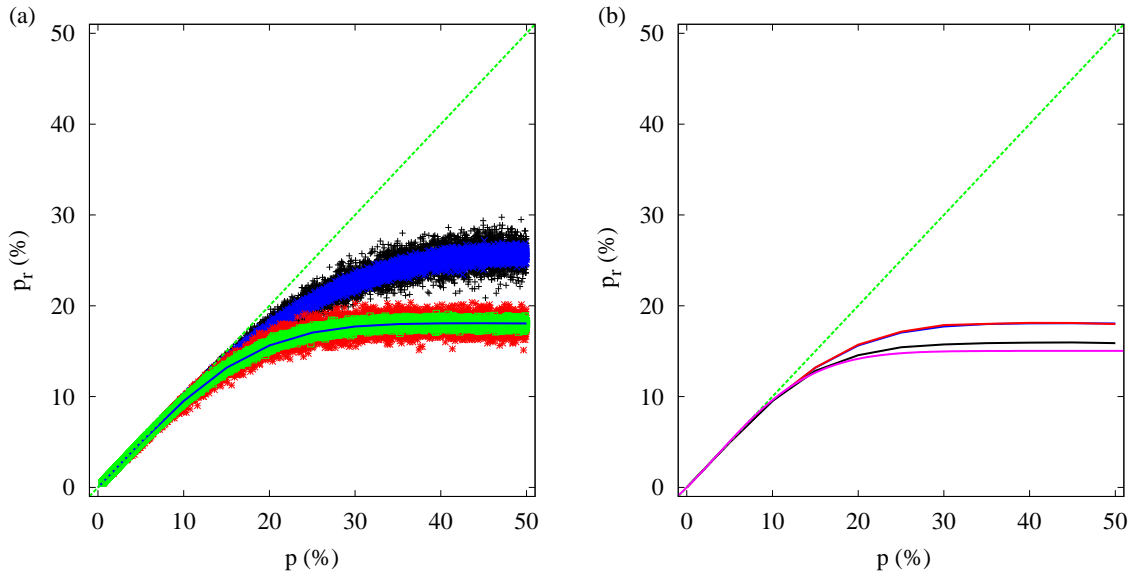


FIGURE 4.13 – **Évolution du pourcentage de désordre irréductible** (a) Réduction du désordre en utilisant l'algorithme de Schwalm *et al.* sur un système de 20×20 (points noirs) et 50×50 (points bleus) cellules unitaires. La réduction du désordre en utilisant le nouvel algorithme est montrée en rouge (resp. vert) pour un système de 20×20 (resp. 50×50) cellules unitaires. La ligne bleue montre la courbe moyenne pour le système avec $N = 50$. (b) Courbe moyenne pour le système $N = 20$ (resp. $N = 50$) représentée par la ligne rouge (resp. bleue). Les deux courbes sont parfaitement superposées, il n'y a donc pas de dépendance en taille. La courbe noire représente les résultats avec l'amélioration probabiliste. Cette courbe est comparée aux résultats obtenus par la seconde méthode issue des verres de spin (ligne magenta). La ligne verte montre la diagonale $p = p_r$.

Amélioration probabiliste

Pour prendre en compte le fait que l'algorithme développé est une version simplifiée du critère absolu, nous avons ajouté une petite probabilité de renversements aléatoires sur quelques sites, même si cela n'est pas favorable. Ceci permet d'explorer un espace de configuration plus large et ainsi d'éviter des minima locaux. La figure 4.13b montre que la courbe est en effet réduite de presque 2 % pour des valeurs de désordre élevées.

Afin de valider nos résultats, nous avons calculé le désordre résiduel en utilisant le programme de la référence [69] et qui permet d'obtenir l'état fondamental d'un verre de spin [237]. En effet, comme discuté précédemment, il existe une relation directe entre l'énergie de l'état fondamental et le nombre de liaisons frustrées. Chaque liaison frustrée apporte une augmentation d'énergie de $2J$ à l'énergie total, où J est le terme de couplage de l'Hamiltonien d'Ising (équation (4.4)). En comparant l'énergie d'une configuration donnée à celle du système sans désordre, il est donc possible d'extraire le nombre de liaisons frustrées.

Pour chaque pourcentage p de désordre initial, une moyenne est effectuée sur 50 configurations différentes. La figure 4.13b montre un très bon accord entre les deux approches (courbes noire et magenta). La méthode des verres de spin étant exacte, cela implique que les approximations effectuées sur notre algorithme sont correctes.

La courbe issue des algorithmes des verres de spin est décrite par la relation ajustée suivante

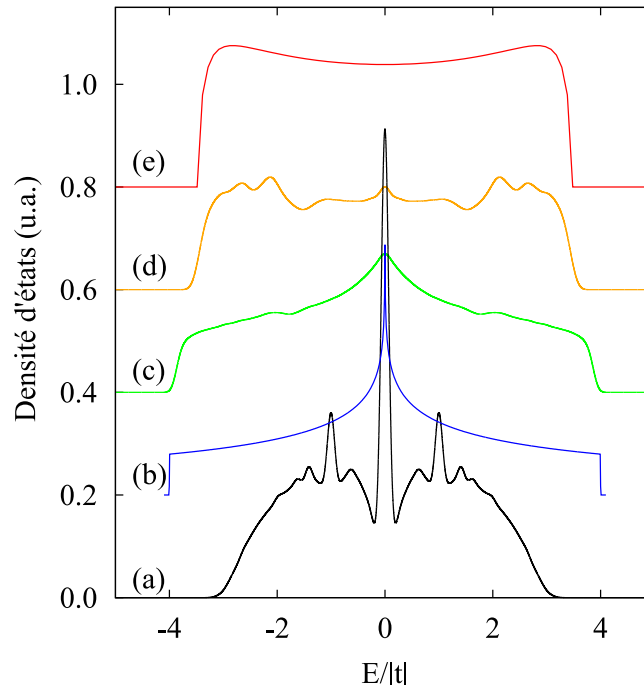


FIGURE 4.14 – Les densités d’états pour différents réseaux carrés. (a) Ligne noire : réseau de percolation avec 50% de liaisons brisées (avec $t = 0$). (b) Ligne bleue : réseau sans désordre. (c) Ligne verte : réseau avec un faible désordre de signes ($p = 5\%$). (d) Réseau avec un désordre de signes initial maximal ($p = 50\%$). (e) Ligne rouge : réseau de Bethe infini. Les densités d’états sont calculées pour $N = 50$ et sont moyennées sur 50 configurations.

$$p_r(p) = a(1 - e^{-(bp^2+cp)}) \quad (4.5)$$

où p (resp. p_r) est le désordre initial (resp. irréductible) et $a = 15.0307$, $b = 0.004024$ et $c = 0.061875$.

4.2.3 | Effets du désordre résiduel

Afin de mesurer l’impact de ce désordre résiduel sur les propriétés électroniques, nous avons calculé divers paramètres tels que la densité d’états et le taux de participation des différents sites à la fonction d’onde. À partir de ces données, nous avons pu conclure par la suite sur le degré de localisation des fonctions d’onde.

Densité d’états

Nous avons calculé la structure électronique des réseaux avec différentes valeurs de N et p . Les densités d’états moyennées sur 50 configurations aléatoires sont présentées dans la figure 4.14 pour $p = 5\%$ et $p = 50\%$ ($N = 50$). La comparaison avec la densité d’états de la configuration sans désordre montre que le désordre de signes induit des effets non-négligeables sur les structures 2D, alors qu’il n’a aucun effet sur les structures 1D. Ceci confirme l’existence en 2D de frustrations absentes en 1D. Cependant, l’effet du désordre de signes est différent de celui de désordres conventionnels. Ceci est visible en comparant la densité d’états obtenue avec

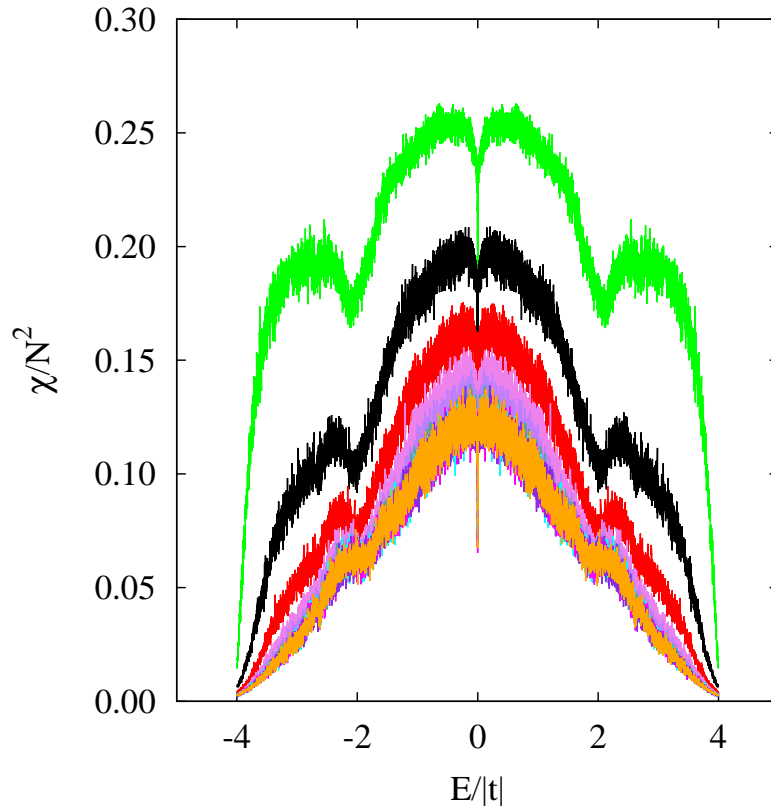


FIGURE 4.15 – **Évolution du taux de participation en fonction du pourcentage de désordre.** Le taux de participation normalisé χ/N^2 pour les fonctions d'onde électroniques dans les réseaux carrés ($N = 100$) est représenté par rapport à l'énergie normalisée ($/t$) des états, pour différentes valeurs de désordre initial : $p = 5\%$ (vert), $p = 10\%$ (noir), $p = 15\%$ (rouge), $p = 20\%$ (violet), $p = 25\%$ (pourpre), $p = 30\%$ (bleu cadet), $p = 35\%$ (cyan), $p = 40\%$ (magenta) and $p = 50\%$ (orange).

celle d'un réseau de percolation avec 50% de liaisons coupées ($t = 0$) (figure 4.14a).

Taux de participation

Le taux de participation χ des sites à une fonction d'onde est défini comme $\chi = (\sum_i |c_i|^4)^{-1}$ où c_i est l'amplitude complexe de la fonction d'onde sur le site i . χ mesure le nombre de sites qui contribuent à un état donné. Les résultats pour des réseaux carrés 2D sont moyennés sur 100 configurations aléatoires et les résultats sont montrés à la figure 4.15 pour différentes valeurs de p . Pour plus de clarté, χ est normalisé par le nombre total de sites (N^2), ce qui donne $\chi/N^2 = 1$ en absence de désordre. Afin de s'affranchir de la présence de dégénérescences, nous avons ajouté un léger désordre sur les énergies sur-site (distribution gaussienne d'écart type $\sigma/|t| = 10^{-4}$).

La figure 4.15 montre qu'un léger désordre de signes (par exemple 10%) suffit pour induire une localisation visible des fonctions d'ondes, près des bords de bandes, mais aussi sur le reste du spectre d'énergie (le cas $E = 0$ sera discuté plus tard). La localisation augmente avec p puis sature au dessus de $\approx 25\%$. Le désordre ressenti par les électrons est approximativement le même entre $p = 30\%$ et $p = 50\%$.

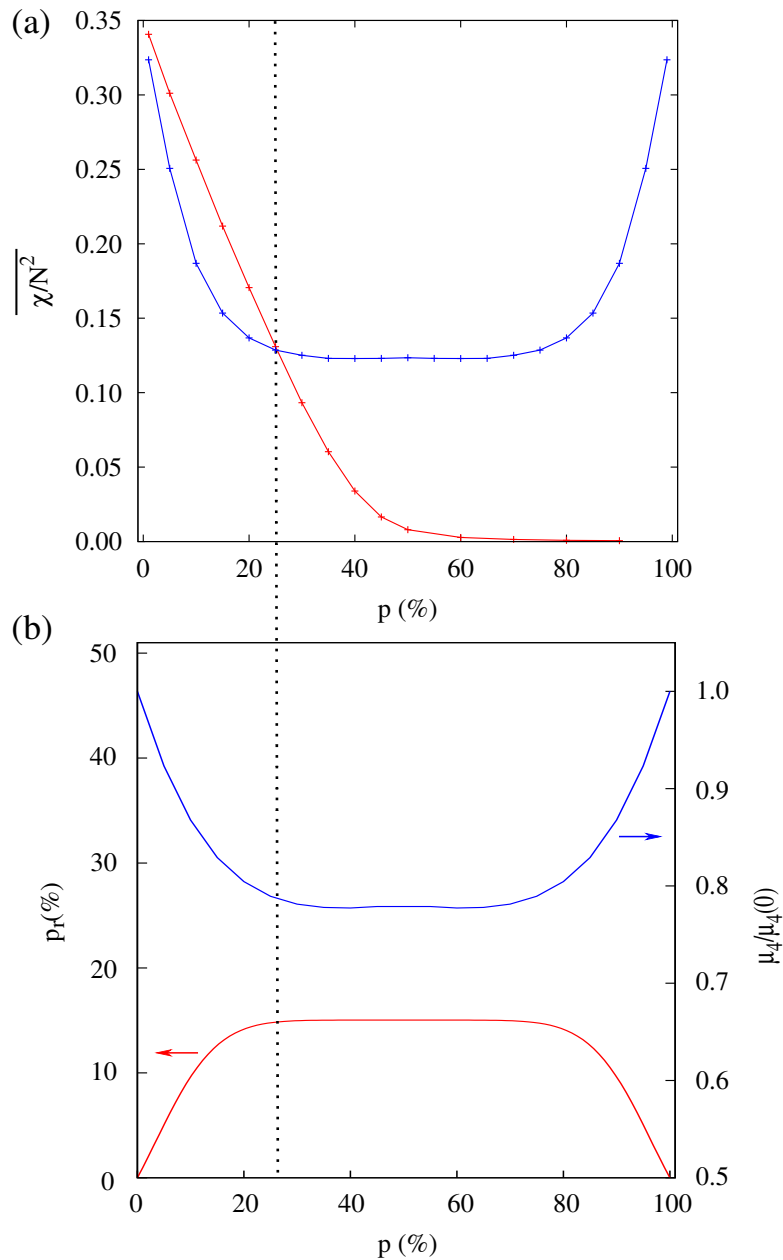


FIGURE 4.16 – **Corrélation entre le taux de participation et le désordre irréductible.**

(a) Moyenne normalisée du taux de participation $\overline{\chi/N^2}$ en fonction de p pour des réseaux avec un désordre de signes (+, courbe bleue) et de percolation (×, courbe rouge). (b) Pourcentage du désordre irréductible p_r (courbe rouge) et le moment normalisé d'ordre 4 de la densité d'états $\mu_4/\mu_4(0)$ en fonction de p , pour des réseaux avec un désordre de signes.

L'influence du désordre de signes sur la fonction d'onde est clairement visible sur la figure 4.16a dans le comportement de $\overline{\chi/N^2}$ par rapport à p (la barre indique la valeur moyenne sur toutes les énergies du spectre). Pour des valeurs de p croissantes, $\overline{\chi/N^2}$ diminue dans un premier temps, puis commence à saturer pour devenir constant dans un second temps, pour des valeurs de p supérieures à $\approx 25\%$. Ce comportement est directement lié à la quantité de désordre invariant de jauge (irréductible) dans le réseau. Ceci est clairement démontré par la corrélation entre les variations de $\overline{\chi/N^2}$ (figure 4.16a) et celles de p_r (figure 4.16b) en fonction de p . La saturation pour p supérieur à $\approx 25\%$ est donc une propriété spécifique au désordre de signes. Dans le cas de désordres conventionnels, $\overline{\chi/N^2}$ tend habituellement vers 0 pour un désordre croissant, comme le montre la figure 4.16a dans le cas d'un réseau de percolation (dans

lequel p représente le pourcentage de liaisons absentes).

Comme discuté à la sous-section 4.2.2, la quantité de désordre résiduel p_r présentée à la figure 4.16b a été déterminée par l'algorithme de la référence [69]. Pour des faibles valeurs de p , le désordre résiduel coïncide avec le désordre initial [$p_r \approx p$]. Dans ce régime de faible désordre, les liaisons négatives ont une grande probabilité d'être isolées les unes des autres. Par conséquent il n'est pas possible de réduire leur nombre sans en créer d'autres durant ce processus. Au contraire, la saturation de p_r au delà de $\sim 25\%$ est causée par le fait qu'en moyenne, il y a plus d'une connexion négative par site. Dans ce cas, le nombre de liaisons négatives peut être réduit par des transformations de jauge successives. Ces calculs démontrent clairement que les fonctions d'onde ne sont sensibles qu'au désordre irréductible comme on pouvait s'y attendre.

Densité d'états et désordre résiduel

L'influence du désordre est visible sur la densité d'états, comme discuté précédemment (figure 4.14). Pour mesurer plus quantitativement son effet sur la forme des densités d'états, il est intéressant de calculer les moments de la densité d'états. Ces quantités sont très utiles dans la description de systèmes désordonnés [238, 239]. Le p -ième moment de la densité d'états $n(E)$ est défini comme

$$\mu_p = \int_{-\infty}^{\infty} E^p n(E) dE. \quad (4.6)$$

Dans le cas présent, tous les moments d'ordre impair sont nuls à cause de la symétrie de la densité d'états par rapport à $E = 0$. Il est également possible de démontrer que μ_2 , représentant l'écart type par rapport à la moyenne ($E = 0$), est indépendant du désordre (voir annexe B). Par conséquent, μ_4 est le premier moment qui caractérise l'effet réel du désordre sur la densité d'états (son expression analytique est développée dans l'annexe B). La figure 4.16b montre les variations du moment normalisé $\mu_4/\mu_4(0)$ en fonction de p , $\mu_4(0)$ correspondant au cas sans désordre. Pour des valeurs croissantes de p , le moment normalisé décroît avant d'atteindre un régime de saturation pour des valeurs de p supérieures à $\sim 25\%$. Ce comportement est encore une fois expliqué par l'évolution de p_r en fonction de p (figure 4.16b), les modifications de la densité d'états étant corrélées à la quantité de désordre invariant de jauge.

Le rapport $\mu_4/(\mu_2)^2$ est connue pour être une mesure du caractère bimodal de la fonction d'onde. Comme le montre la figure 4.14, ce caractère bimodal devient prononcé lorsque le désordre de signes augmente, ce qui est cohérent avec la décroissance de la valeur de μ_4 en fonction de p . Dans l'annexe B, nous discutons l'origine physique de ce comportement. Nous expliquons également pourquoi dans la limite d'un fort désordre, la densité d'états ressemble à celle du réseau de Bethe.

Exposants de Lyapunov et longueur de localisation

Nous allons maintenant approfondir un peu l'analyse concernant la localisation de la fonction d'onde induite par le désordre de signes. Nous considérons les résultats obtenus pour le désordre maximal ($p = 50\%$).

Afin de calculer les longueurs de localisation, nous considérons un système quasi-1D, c'est-à-dire un ruban de largeur M (nombre de sites suivant l'axe y) et de longueur infinie suivant l'axe x . En utilisant le formalisme de la matrice de transfert [240,241], nous calculons les exposants de Lyapunov pour ensuite en déduire la longueur de localisation λ_M . Le ruban est divisée suivant sa longueur en des rangées d'atomes (verticales) successives. La fonction d'onde sur la rangée n est notée $|\Psi_n\rangle$. L'équation de Schrödinger à une énergie E s'écrit

$$H_{n,n}|\Psi_n\rangle + H_{n,n-1}|\Psi_{n-1}\rangle + H_{n,n+1}|\Psi_{n+1}\rangle = E|\Psi_n\rangle, \quad (4.7)$$

où $H_{n,m}$ est l'élément de matrice de l'Hamiltonien entre les rangées n et m . L'équation (4.7) peut être écrite sous la forme matricielle suivante

$$\begin{pmatrix} |\Psi_{n+1}\rangle \\ |\Psi_n\rangle \end{pmatrix} = T_n \begin{pmatrix} |\Psi_n\rangle \\ |\Psi_{n-1}\rangle \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

où T_n est la matrice de transfert :

$$T_n = \begin{pmatrix} H_{n,n+1}^{-1}[E - H_{n,n}] & -H_{n,n+1}^{-1}H_{n,n-1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Par conséquent, à partir de valeurs initiales $|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_1\rangle$, la fonction d'onde peut être obtenue par itération pour une rangée n quelconque,

$$\begin{pmatrix} |\Psi_{n+1}\rangle \\ |\Psi_n\rangle \end{pmatrix} = M_n \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_0\rangle \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

où $M_n = T_1 T_2 \cdots T_{n-1} T_n$. Les exposants de Lyapunov γ_i ($i = 1, \dots, 2M$) sont tels que les e^{γ_i} correspondent aux valeurs propres de la matrice $\lim_{n \rightarrow \infty} (M_n M_n^\dagger)^{1/2n}$. À chaque exposant, il existe un autre exposant qui lui est son exacte opposé. Le plus petit exposant positif détermine la décroissance de la norme de $|\Psi_n\rangle$ à grande distance.

Les exposants de Lyapunov sont ensuite déduits en utilisant l'approche suivante [240,242]. Nous considérons $2M$ vecteurs normalisés notés \vec{v}_i (car la dimension de T_n est $2M$). Ces vecteurs sont choisis de manière aléatoire. Ensuite, nous multiplions successivement chaque vecteurs par L matrices de transfert choisies aléatoirement et nous appliquons l'algorithme d'orthogonalisation de Gram-Schmidt. Nous calculons la norme d_k^i de ces vecteurs puis nous les normalisons. Enfin, cette procédure est répétée N fois ($k = 1 \cdots N$) et les exposants de Lyapunov γ_i ($i = 1 \cdots 2M$) sont déduits par la formule suivante

$$\gamma_i = \frac{1}{NL} \sum_{k=1}^N \ln(d_k^i). \quad (4.11)$$

Afin d'assurer une convergence des valeurs, nous considérons $N = 10^4$ et $L = 10$. La longueur de localisation λ_M est définie comme la longueur de connexion a divisée par l'exposant de Lyapunov positif le plus faible.

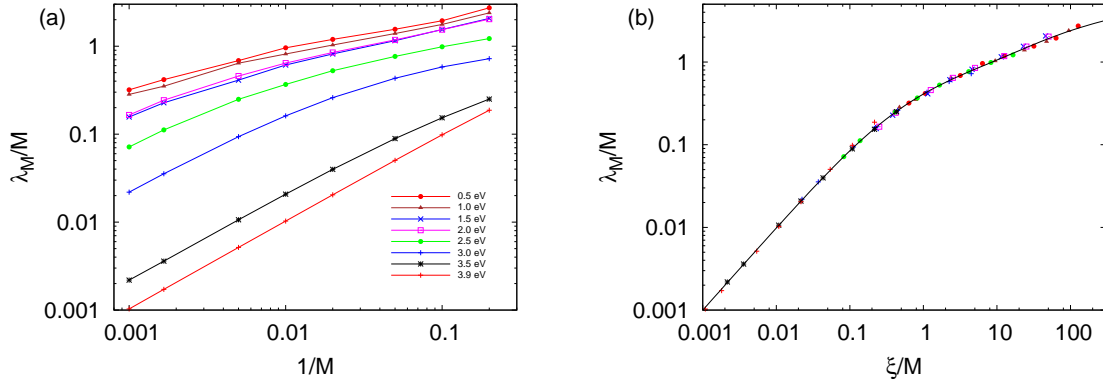


FIGURE 4.17 – Longueur de localisation λ_M pour un ruban de largeur M en présence d'un désordre maximal $p = 50\%$. (a) λ_M/M est tracé en fonction de $1/M$ pour différentes valeurs de l'énergie normalisée ($0.5 \leq |E/t| \leq 3.9$). (b) Courbe d'évolution obtenue à partir de ces mêmes données. La ligne continue est ajustée sur les points en utilisant la fonction $f(x) = d \ln(1 + x/d + bx^2 + cx^3)$, où $d = 0.24910$, $b = 0.15546$ et $c = 0.01279$.

La figure 4.17 montre les résultats obtenus pour ces longueurs de localisation. Une localisation claire des états avec $|E/t| \geq 0.5$ est visible sur la figure 4.17a ($\lambda_M/M \rightarrow 0$ pour $1/M \rightarrow 0$). À partir de ces résultats pour le ruban 1D à différente largeur M , il est possible de déduire la longueur de localisation pour le système 2D en utilisant une loi d'échelle (*scaling law*) à un paramètre [241]. La figure 4.17b montre que tous les points de la figure 4.17a peuvent être mis sur une seule et même courbe $\lambda_M/M = f(\xi/M)$, où ξa est la longueur de localisation 2D qui varie en fonction de l'énergie E de l'état. Les longueurs de localisation obtenues pour le système 2D sont présentées dans la figure 4.18.

La longueur de localisation 2D augmente lorsque $E \rightarrow 0$, le centre de la bande. Dans ce cas, de grandes valeurs sont obtenues, dépassant $100 a$ pour $|E| \lesssim 2.1$. Ceci montre que la localisation induite par le désordre de signes n'est pas très grande, même pour $p = 50\%$.

Cependant, il est à noter que les longueurs de localisation sont plus faibles que celles du désordre causé par des flux aléatoires de champ magnétique traversant les plaquettes carrées formées par quatre sites [243]. En effet, le désordre de signes peut également être vu comme un désordre de flux magnétique traversant les plaquettes, avec des valeurs de flux égales à 0 ou π (voir annexe B). Ces flux sont obtenus par la multiplication des quatre signes de liaisons entourant une plaquette donnée. Si le résultat est négatif (resp. positif), le flux traversant cette plaquette est par conséquent π (resp. 0). Les longueurs de localisation obtenues indiquent donc que les flux diffusent les électrons plus efficacement lorsque ceux-ci appartiennent à l'ensemble $\{0, \pi\}$, plutôt qu'à l'intervalle $[-\pi, \pi]$.

Point critique en $E = 0$

L'état à $E = 0$ présente cependant un comportement différent des autres états. La figure 4.20 montre que λ_M/M est relativement constant en fonction de M , ce qui nous pousse à penser que cet état est délocalisé. De plus, ces valeurs dépendent de la parité de M comme le montre cette même figure. Il est à noter que ces résultats ont été obtenus en considérant des conditions périodiques sur la largeur du ruban. Dans le cas contraire, λ_M/M diverge pour les valeurs impaires de M .

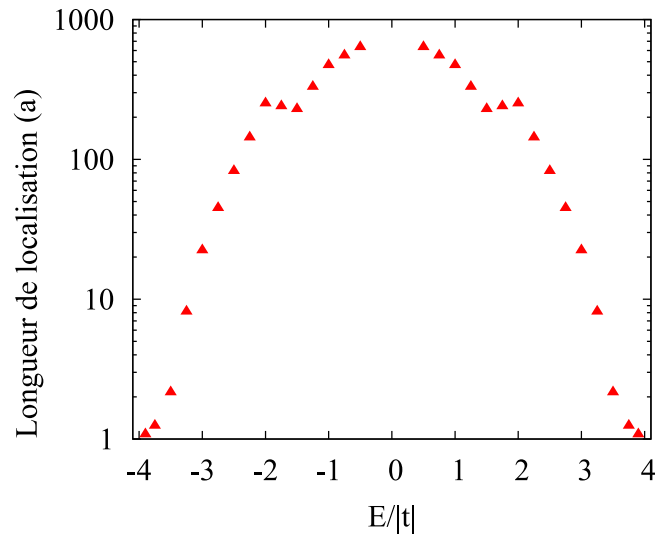


FIGURE 4.18 – Longueurs de localisation pour le système bidimensionnel (2D) en fonction de l'énergie $E/|t|$.

Des comportements similaires ont été trouvés dans le modèle de flux aléatoires (dans l'intervalle $[-\pi, \pi]$) [243–250]. L'existence d'états étendus est également présente dans un modèle de désordre proposé par Gade, dans les systèmes 1D et 2D avec un flux π sur toutes plaquettes du système et un désordre (d'amplitude) sur les termes de saut [251–258].

Tous ces systèmes partagent une symétrie commune (symétrie chirale). En effet, le réseau carré peut être décomposé en deux sous-réseaux A et B (figure 4.19). Les sites du réseau A ne sont connectés qu'aux sites du réseaux B. Ceci implique que pour tout état d'énergie E , il existe un état d'énergie $-E$ [248, 259]. L'état à $E = 0$ est donc spécial car il se transforme en lui-même par l'opérateur de symétrie chirale. Le plus souvent, ceci implique une divergence de la densité d'états et des longueurs de localisation autour du centre de bande [251]. À une température nulle, le système infini est métallique à $E = 0$ et isolant pour $E \neq 0$, $E = 0$ est par conséquent un point critique.

Les symétries chirale et particule-trou demeurent en présence de désordre de signes. À partir de ceci et des résultats de la figure 4.20, il est probable que l'état à $E = 0$ soit critique. Des études théoriques plus approfondies sont nécessaires afin de confirmer cela. De plus, il serait intéressant de voir si la densité d'états diverge en $E = 0$, comme dans les modèles de Gade et de flux aléatoires. Nos calculs (figure 4.14) ne permettent pas de conclure sur ce point sachant

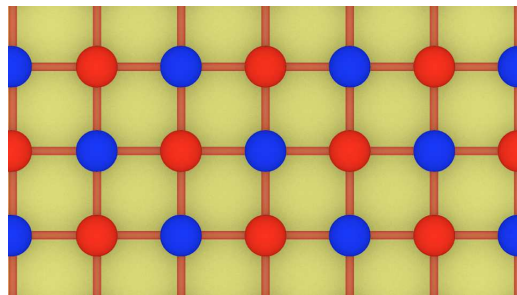


FIGURE 4.19 – **Symétrie chirale du réseau carré 2D.** Le réseau carré présenté au chapitre 1 présente une symétrie chirale et peut être vu comme un assemblage de deux sous-réseaux. Les sites du sous-réseau A sont représentés par les sphères bleues, et ceux du sous-réseau B par les sphères rouges. Les sites du sous-réseau A ne sont connectés qu'aux sites du sous-réseau B.

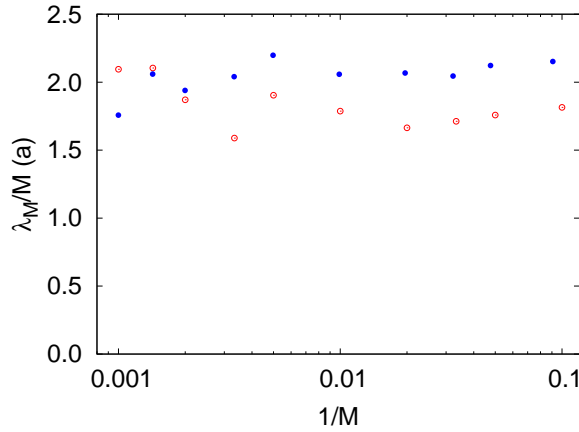


FIGURE 4.20 – Longueur de localisation λ_M pour un ruban de largeur M en présence d’un désordre maximal $p = 50\%$. (a) λ_M/M est tracé en fonction de $1/M$ pour l’état $E = 0$. Les cercles rouges montrent les cas avec M pair et les points bleus ceux avec M impair.

que la singularité dans la densité d’états peut être étroite [243].

Il est à noter que dans nos calculs la délocalisation au centre de bande est détruite par le léger désordre sur-site ajouté qui brise la symétrie particule-trou. Par conséquent, nos calculs du taux de participation (figure 4.15) ne permettent pas d’étudier ces propriétés à $E = 0$.

Désordre de signes dans les réseaux artificiels

Nous considérons maintenant les réseaux carrés de nanocristaux PbSe, étudiés théoriquement et expérimentalement dans les références [106]. Le désordre mesuré est décrit dans les calculs de la structure électronique en incluant des fluctuations sur les énergies de sites ainsi que dans les termes de couplage en prenant en compte la fraction ($\sim 20\%$) de liaisons manquantes. Dans ces conditions, il est démontré que la longueur de localisation est plus petite que $6a$. Même dans le cas avec moins de liaisons manquantes ($\sim 5\%$), la longueur de localisation reste plus faible que $20a$. Dans ces calculs, le désordre de signes n’a pas été considéré. Cependant, en comparant ces longueurs avec nos résultats, nous concluons que le désordre de signes ne contribue pas à la limitation de la longueur de localisation de manière significative. Par conséquent, le présent travail montre que l’on peut le négliger, comme cela a été fait dans la référence [106].

Dans les réseaux de nanocristaux PbSe, il est impossible de séparer ces deux types de désordre, car la dispersion en taille des nanocristaux est à l’origine des deux. L’étude expérimentale du désordre de signes serait donc plus simple dans un système artificiel dédié à celui-ci.

L’implémentation du désordre de signes est envisageable dans les réseaux radio-fréquence (RF). En effet, il a été montré en utilisant la théorie de Bloch que les relations de dispersions des systèmes 2D faits à partir de lignes de transmission peuvent être intuitivement expliquées par les concepts de structure de bandes dans des zones de Brillouin 2D [260]. Ces systèmes sont en réalité des résonateurs LC couplés entre eux via des condensateurs. Une version simplifiée de ces systèmes consiste à négliger le condensateur du résonateur devant celui de la connexion [261]. Ainsi, chaque bobine joue le rôle d’un site et les bobines sont couplées via les condensateurs (figure 4.21). Ce qui est intéressant, c’est que le signe du couplage peut être inversé en permutant

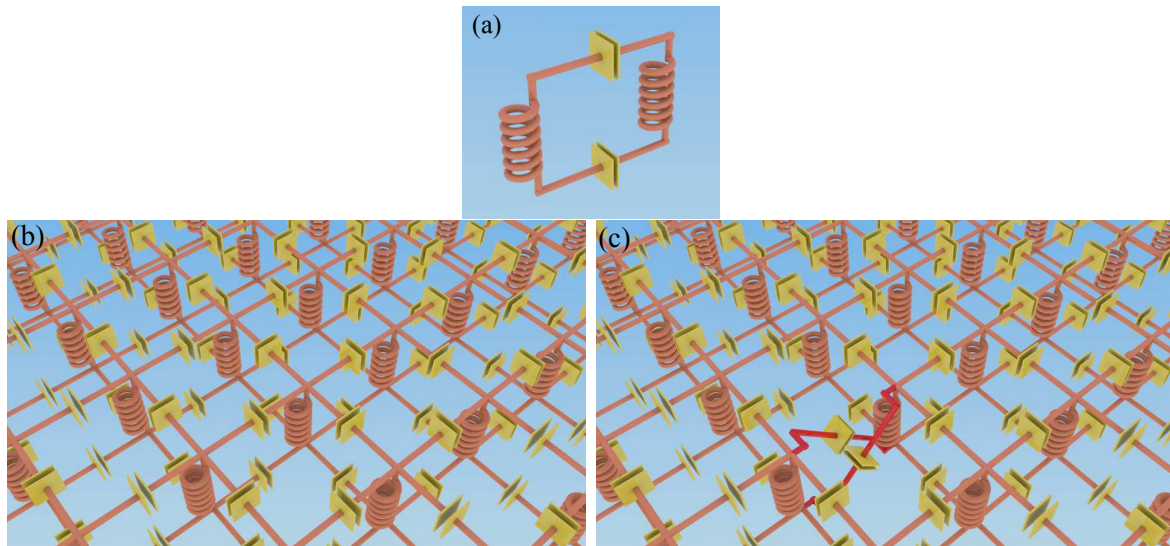


FIGURE 4.21 – **Réseaux carrés radio-fréquence.** (a) Dans ces réseaux, les bobines jouent les rôles de sites et sont couplées par des condensateurs. Dans cette figure, le système est donc équivalent à un dimère. (b) Réseau carré de bobines reliées par des condensateurs. Un réseau carré est construit à chacun des deux nœuds de la bobine. Par conséquent, ces connexions couplent les bobines par des termes de même signe (par exemple positif). (c) Le signe du couplage est inversé sur une connexion (en rouge) en permutant les branchements. Cette connexion est irréductible par transformation de jauge et agit comme une liaison frustrée du système.

simplement les connexions entre les deux nœuds de deux bobines adjacentes [261] (figure 4.21c). Cette propriété, en plus d'un tressage plus élaboré des connexions, a été récemment utilisée pour créer des phases topologiques non-triviales dans ces réseaux LC [261].

À retenir

- Le désordre sur la parité du nombre de plans atomiques dans les nanocristaux PbSe au sein des super-réseaux induit un désordre sur le signe des termes de couplage. Ce désordre est invariant de jauge et est analogue au désordre présent dans les verres de spin.
- Le désordre de signes apparent n'est pas celui ressenti par les électrons. Pour un désordre sur les signes apparent de 50%, le désordre réel (résiduel) est en moyenne autour de 15% dans une limite thermodynamique. Pour toutes les autres valeurs de désordre apparent, nous montrons une courbe moyenne donnant l'amplitude du désordre résiduel.
- Le désordre résiduel induit une localisation des fonctions d'onde (excepté l'état au centre de la bande, à priori délocalisé). Les longueurs de localisation calculées montrent que ces dernières dépassent $100a$. L'effet du désordre de signes est donc plus faible que celui sur les énergies des orbitales, où les longueurs de localisation ne dépassent pas $20a$.

Conclusions et perspectives



DANS cette thèse, nous avons étudié certaines propriétés des réseaux cohérents de nanocristaux semi-conducteurs. Dans ce dernier chapitre, nous en faisons un court résumé et nous proposons quelques perspectives pour d'autres travaux futurs.

Le premier chapitre nous a permis d'exposer l'étendue des domaines de la physique dont dépendent les propriétés des réseaux artificiels de nanocristaux semi-conducteurs. Nous avons commencé par introduire les nanocristaux semi-conducteurs, briques essentielles à la construction des réseaux artificiels. Leur taille nanométrique, proche de la longueur d'onde des électrons dans les semi-conducteurs, induit le phénomène de confinement quantique. Les électrons au sein des nanocristaux sont donc contraints à prendre des énergies quantifiées, comme c'est le cas dans un atome. Dans les solides cristallins, les atomes occupent la place des nœuds dans des arrangements périodiques. Nous avons donc présenté les principaux réseaux bidimensionnels ainsi que leurs propriétés. Nous avons également introduit brièvement les modèles bidimensionnels de verres de spin, dont certaines propriétés de symétrie de jauge se retrouvent dans les réseaux artificiels PbSe. Enfin, nous avons donné un bref historique ainsi qu'une introduction aux phases quantiques topologiques, que l'on retrouve également dans certains réseaux artificiels.

Dans le chapitre 2, notre première étude s'est portée sur les propriétés électroniques de ces super-réseaux de nanocristaux. Nous avons jugé important d'aborder la question de l'approche concernant la synthèse de ces réseaux, en argumentant que les propriétés électroniques dépendent de cette dernière. Dans la première section, nous avons considéré les super-réseaux formés par une approche ascendante (bottom-up). Cette approche s'illustre dans la méthode d'auto-assemblage orienté, qui a servi d'inspiration et de point de départ des présents travaux. Nous avons introduit le modèle LEGO[®] et montré que les structures de bandes électroniques de ces super-réseaux sont très bien décrites par ce modèle. Nous avons montré que ceci est une conséquence directe de l'auto-assemblage quasi-systématique par les facettes d'orientation cristallographique $\{100\}$. Ainsi, tous les super-réseaux synthétisés sont des sous-structures du super-réseau cubique 3D. Cette conclusion nous a permis de prédire d'autres super-réseaux qui devraient être obtenus par auto-assemblage, et dont certains ont été observés récemment [119].

Néanmoins, l'auto-assemblage ne nous permet pas à priori d'obtenir des super-réseaux qui ne sont pas des sous-structures du super-réseau cubique. Nous avons donc proposé dans la seconde section du chapitre 2 une approche de synthèse descendante (top-down). Cette approche est basée sur la nano-structuration de puits quantiques semi-conducteurs par des méthodes de lithographie. Des trous circulaires sont créés dans le puits quantique avec un arrangement correspondant au réseau réciproque du super-réseau que l'on veut synthétiser. Par exemple, pour obtenir un super-réseau en nid d'abeilles, les trous créés dans le système sont arrangés sur un réseau hexagonal. Ainsi, les électrons se retrouvent confinés dans les sommets du réseau en nid d'abeilles qui en résulte. Nous avons montré que le contrôle que confère cette approche

permet entre autres de faire varier les largeurs des bandes électroniques. Ce contrôle permet également d'envisager des super-réseaux exotiques pour lesquels nous avons montré que les propriétés électroniques correspondent à celles prédites par des modèles théoriques.

Dans le chapitre 3, nous avons étudié la réponse des nanocristaux semi-conducteurs à un champ magnétique statique. En effet, comme nous l'avons vu tout au long de ce travail, les réseaux artificiels héritent leurs propriétés de leur constituants. Ainsi, la caractérisation de la réponse des nanocristaux à un champ magnétique est nécessaire pour la compréhension de la réponse des réseaux artificiels. Ce chapitre nous a permis la mise en évidence d'une importante propriété des nanocristaux semi-conducteurs, à savoir l'universalité de leur facteur de Landé électronique effectif. Nous avons montré que pour un semi-conducteur donné, quelles que soient la taille, forme et dimensionnalité d'une nanostructure semi-conductrice, le facteur g suit une simple loi universelle ne dépendant que de la valeur du gap énergétique de la nanostructure. Nous avons montré que cette loi est très bien vérifiée suivant un axe de symétrie cylindrique de la nanostructure. Suivant un axe ne présentant pas de symétrie cylindrique, une anisotropie relative peut être observée. Nous avons montré que ces effets dépendent fortement des conditions à la surface de la nanostructure. Des arguments physiques ainsi qu'une dérivation de l'opérateur impliqué ont permis l'explication de cette universalité. Enfin, la comparaison de nos résultats avec les données expérimentales présentes dans la littérature nous a permis de confirmer le caractère universel du facteur g de l'électron dans les nanocristaux et par conséquent de valider notre théorie.

Dans la section 4.1, nous avons exploré la réponse des réseaux artificiels à un champ magnétique. Nous avons orienté notre attention sur les flocons (ou îlots) de réseaux artificiels de nanocristaux HgTe car des phases Hall quantiques de spin ont été récemment prédites dans ces derniers. La réponse au champ magnétique s'est donc caractérisée par l'apparition de grands moments magnétiques, dépassant une amplitude de 300 magnétons de Bohr. Nous avons pu distinguer deux types d'états, les états de bandes et les états de bords. L'apparition des moments magnétiques dans les états de bandes est induite par le couplage spin-orbite, de la même manière que dans les nanocristaux isolés. Les moments magnétiques des états de bords sont quant à eux induits par la formation de boucles de courant séparés en spin.

Nous avons choisi d'inscrire cette étude dans un contexte plus général, celui des désordres dans les nanocristaux (chapitre 4). En effet, la distribution en taille des nanocristaux résulte en un désordre d'Anderson (sur l'énergie des orbitales) dans les super-réseaux artificiels. Nous avons donc étudié l'effet du désordre sur les moments magnétiques. Ceci nous a permis de retrouver les effets de protection topologique des états de bords dans l'effet Hall quantique de spin. Nous avons montré que la protection d'un gap topologique dépend de manière non-négligeable des bandes entourant ce gap. En particulier, nous avons montré que le désordre devient fatal pour ces états de bords à partir d'une certaine amplitude. Les états de bandes quant à eux se voient détruire leurs moments magnétiques quelle que soit l'amplitude du désordre. Cette différence de comportement ainsi que l'évolution des moments magnétiques en fonction du désordre peuvent être utilisées afin de sonder les phases quantiques topologiques ainsi que les transitions de phases topologiques (non-trivial/trivial).

Dans la section 4.2, nous avons caractérisé un désordre original qui porte sur les signes des termes de couplage entre les nanocristaux. Ce désordre devrait être engendré dans les super-réseaux PbSe à cause du désordre sur les tailles des nanocristaux (vu précédemment). En effet, il est possible de montrer que le signe du couplage dépend de la parité du nombre de plans atomiques dans un nanocristal PbSe. Par conséquent, le désordre de taille implique un désordre de parité qui doit engendrer à son tour un désordre sur les signes des termes de couplage.

Nous avons montré que le désordre sur la parité des plans atomiques (et donc sur les signes des termes de couplage) n'est pas le désordre réel vu par les électrons. Ceci est dû à la présence d'une invariance de jauge dans ces systèmes. Cette invariance de jauge permet donc réduire le désordre apparent jusqu'à un minimum irréductible que l'on a nommé le désordre résiduel. Nous avons montré que dans une limite thermodynamique, ce désordre résiduel peut atteindre (en moyenne) 15% si le désordre apparent (sur les parités) dépasse les 25%. Ce désordre résiduel localise les fonctions d'ondes. Suite à une étude approfondie, nous avons trouvé que les longueurs de localisation atteignent une distance 100 fois plus grande que la taille de la cellule unitaire. Ces longueurs de localisation sont plus grandes que celles induites par le désordre de type Anderson sur les énergies des orbitales [106]. Vu que les deux désordres ont une origine commune et ne sont pas dissociables, nous concluons que le désordre de signes n'ajoute pas d'effets de localisation sur les fonctions d'ondes dans les super-réseaux PbSe.

Perspectives

À l'issue de cette étude, de nombreuses questions restent sans réponses. Les résultats obtenus ainsi que la richesse de cette nouvelle thématique autour des super-réseaux de nanocristaux semi-conducteurs nous permettent de dresser un liste non-exhaustive de ces questions :

- Dans le modèle LEGO[®], nous avons considéré exclusivement des connexions suivant les facettes {100} des nanocristaux, ce qui implique que tous les super-réseaux sont des sous-structures du super-réseau cubique. Bien que les connexions suivant les facettes {100} soient dominantes, il est néanmoins possible d'obtenir de l'auto-assemblage suivant d'autres orientations, par exemple {110} [2]. Le modèle LEGO[®] pourrait donc être étendu pour ces super-réseaux qui se retrouveraient également être des sous-structures d'un super-réseau plus grand. Il serait donc intéressant de développer le modèle LEGO[®] dans ce sens pour ainsi prédire de nouveaux types de super-réseaux que l'on pourrait obtenir.

Avec les résultats concluants du modèle LEGO[®] dans les régions S des structures de bandes, il est tentant d'étendre le modèle à la région P . Dans le cas traité ici de connexions suivant les orientations {100}, on peut s'attendre à de bons résultats. En effet, le super-réseau cubique respecte la symétrie des orbitales P , à savoir P_x , P_y et P_z .

- Dans l'approche lithographique pour la synthèse des super-réseaux, nous avons considéré que les surfaces étaient parfaitement passivées. Dans la réalité, il existe des défauts de surfaces qui peuvent donner lieu à une déformation des structures de bandes. Il est donc nécessaire de faire une étude sur ce phénomène afin de quantifier ces déformations, et ainsi, par exemple, voir à partir de quelle densité de défauts disparaissent les cônes de Dirac.

Une autre source de désordre dans les réseaux lithographiés est liée à la précision en taille et position des trous effectués. Ceci va se traduire en une modification des énergies des orbitales artificielles ainsi qu'une modification de l'amplitude des couplages, ces deux paramètres étant couplés dans les réseaux lithographiés. Il est donc également nécessaire de quantifier l'effet de ce désordre sur les densités d'états électroniques, comme nous l'avons fait au chapitre 4 dans le cas des réseaux artificiels auto-assemblés.

- Concernant l'étude portant sur la réponse des nanostructures à un champ magnétique appliqué, l'étude qui pourrait suivre en priorité est celle de l'influence des surfaces. Comme on a pu le voir au chapitre 3, les surfaces ont un effet sur la valeur du facteur g . Cependant, on ignore encore pourquoi cet effet est totalement négligeable pour un facteur g suivant

un axe de symétrie cylindrique, alors qu'il est important suivant un axe dépourvu de cette symétrie. En particulier, il est nécessaire de comprendre l'origine de ce terme de surface ainsi que son expression analytique. Ceci permettrait de compléter notre théorie d'universalité des facteurs g dans les nanostructures.

Dans notre étude, nous avons restreint cette dernière aux états S des nanostructures. Qu'en-est-il alors des facteurs g dans les états P ? Existe-t-il une universalité des facteurs g pour ces états? Difficile de répondre à cette question sans réelle investigation. En l'occurrence lorsque l'on sait que dans ces états le couplage spin-orbite ne peut à priori pas être traité de manière perturbative.

Enfin, l'étude de l'évolution des facteurs g sous l'influence d'un champ électrique est à faire. En effet, il a été proposé dans la littérature [57] d'utiliser cette propriété dans des applications d'informatique quantique. L'étude de cette évolution en fonction de la forme, taille et dimensionnalité des nanostructures permettrait peut-être de desceller des similitudes, voire un comportement universel.

- Dans l'étude du désordre de signes dans les super-réseaux PbSe, nous avons vu apparaître des comportements singuliers des longueurs de localisation autour de l'énergie $E/|t| = \pm 2$. Ce même comportement est visible sur l'évolution du taux de participation χ en fonction de $E/|t|$, alors que les deux méthodes de calcul n'ont aucun lien. Il est alors fort envisageable que cet effet résulte d'une raison physique profonde. Dans ces mêmes systèmes, nos premiers résultats concernant l'état à l'énergie nulle indique que c'est un état critique. Nos calculs indiquent que sa longueur de localisation tend probablement vers l'infini et suggèrent donc que c'est un état étendu. Une étude plus approfondie de cet état semble nécessaire pour mieux comprendre son comportement face au désordre.

Outre ces perspectives directement issues des résultats de ce travail, il existe d'autres propriétés des réseaux artificiels à caractériser. Nous avons jugé que ces chemins d'investigation que l'on n'a pas entrepris dépendaient de ceux que l'on a suivi dans ce travail. Nous pouvons citer parmi ces propriétés qui restent à investiguer celles relevant des phénomènes de transport, d'optique ou encore de magnétisme.

- Concernant les phénomènes de transport, le modèle LEGO[®] nous permet d'obtenir des indices sur ces comportements à travers la masse effective calculée. Cependant, cela est peut-être une approche trop simplifiée. Il est important pour la suite de caractériser ces phénomènes par des calculs atomistiques, en intégrant les couplages électron-phonon et en résolvant l'équation de Boltzmann dans différents systèmes où les nanocristaux sont plus ou moins couplés entre eux.
- Les nanocristaux sont principalement connus pour leur propriétés optiques remarquables. Impossible alors pour nous d'imaginer une suite à ce travail sans une étude approfondie et complète des propriétés optiques des super-réseaux. En effet, on peut par exemple s'interroger concernant le degré d'influence des amplitudes de couplage sur la délocalisation des excitons dans le super-réseau. En particulier, à partir de quelle amplitude du couplage observe-t-on une transition sur le spectre excitonique, c'est-à-dire d'un spectre 0D à un spectre 2D?
- Enfin, une étude des propriétés magnétiques des réseaux artificiels peut être envisagée. De nouveaux matériaux ont été développés ces dernières années portant le nom de *semi-conducteurs magnétiques dilués* [262]. Ces semi-conducteurs, dopés par des atomes magnétiques, comportent des phases ferromagnétiques. Parmi ces matériaux, nous pouvons citer par exemple (Ga,Mn)As et (In,Mn)As. Il serait intéressant dans de futurs travaux d'étudier les propriétés magnétiques des super-réseaux (tels que le kagome ou le nid d'abeilles)

formés à partir de nanocristaux d'(In,Mn)As ou (Ga,Mn)As. En particulier, le couplage spin-orbite relativement élevé dans InAs permettrait probablement d'obtenir une phase Hall quantique de spin dans les super-réseaux en nid d'abeilles. Peut-on alors envisager d'obtenir une phase Hall quantique anormale dans les super-réseaux en nid d'abeilles d'(In,Mn)As, comme attendu dans l'EHQS dopé magnétiquement [263] ?

En conclusion, je n'ai cité dans ces derniers paragraphes que les perspectives qui, somme toute, paraissent évidentes. Je n'ai aucun doute que ces réseaux artificiels possèdent une pléthore de propriétés intéressantes, et que certaines restent pour le moment encore invisibles à nos yeux. J'espère que les modèles développés, les approches proposées, les théories exposées et de manière générale les résultats présentés, pourront servir comme point de départ pour d'autres travaux futurs.

Résultats supplémentaires du modèle LEGO®



Nous présentons dans cette annexe des résultats supplémentaires de comparaison entre la méthode des liaisons fortes atomistique et le modèle LEGO®. Ces résultats ont été obtenus pour des structures unidimensionnelles et des multicouches de structures bidimensionnelles en considérant les semi-conducteurs CdSe et PbSe. Nous présentons également les résultats des systèmes bidimensionnels pour PbSe.

Pour le semi-conducteur CdSe, nous présentons les résultats concernant la bande de conduction. Pour PbSe, nous présentons la bande de conduction (énergies positives) ainsi que la bande de valence (énergies négatives).

A.1 | Systèmes unidimensionnels

À une dimension, il est possible d'obtenir des chaînes linéaires ainsi que des chaînes en zigzag (figure A.1a et figure A.2a). La synthèse de ces deux structures a été obtenue expérimentalement [119]. La relation de dispersion de la chaîne linéaire s'écrit

$$E(\mathbf{k}) = E_{s2} + 2V_{ss\sigma} \cos(k_x a), \quad (\text{A.1})$$

où dans ce cas, le vecteur de périodicité est $\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0)$.

La relation de dispersion de la chaîne en zigzag s'écrit

$$E(\mathbf{k}) = E_{s2} + 2V_{ss\sigma} \cos(k_x \frac{\sqrt{2}}{2} a), \quad (\text{A.2})$$

où dans ce cas, le vecteur de périodicité est $\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{2}, 0, 0)$.

Pour la chaîne linéaire et en zigzag, le modèle LEGO® donne un bon accord avec les calculs atomistiques pour CdSe (figure A.1b et figure A.2b) ainsi que PbSe (figure A.1c et figure A.2c).

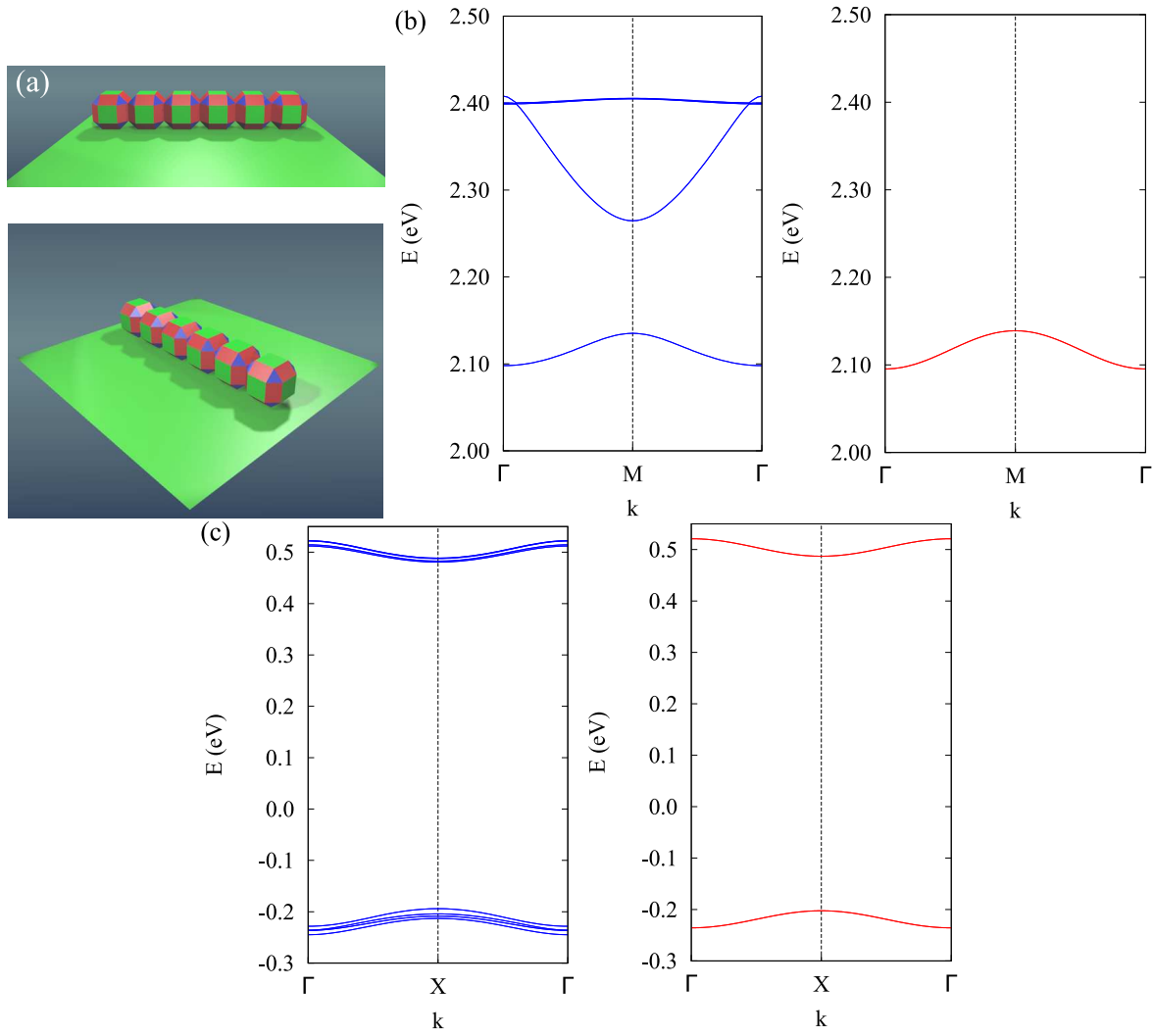


FIGURE A.1 – **Chaîne linéaire de nanocristaux.** (a) La chaîne est construite suivant la direction $\langle 100 \rangle$. (b) Structure de bandes de la chaîne linéaire CdSe obtenue par la méthode atomistique (ligne bleue) et par le modèle LEGO® (ligne rouge). (c) Idem pour PbSe.

A.2 | Multicouches de super-réseaux carrés

Les multicouches de super-réseaux carrés ont également été observés expérimentalement [118]. Dans cette section, nous présentons le cas des systèmes avec deux et trois couches successives (figure A.3a et figure A.4a)

La relation de dispersion du système à deux couches s'écrit

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_{s5} + 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \pm V_{ss\sigma}, \quad (\text{A.3})$$

où les vecteurs de périodicité du super-réseau sont $\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0)$ et $\mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0)$.

La relation de dispersion du système à trois couches s'écrit

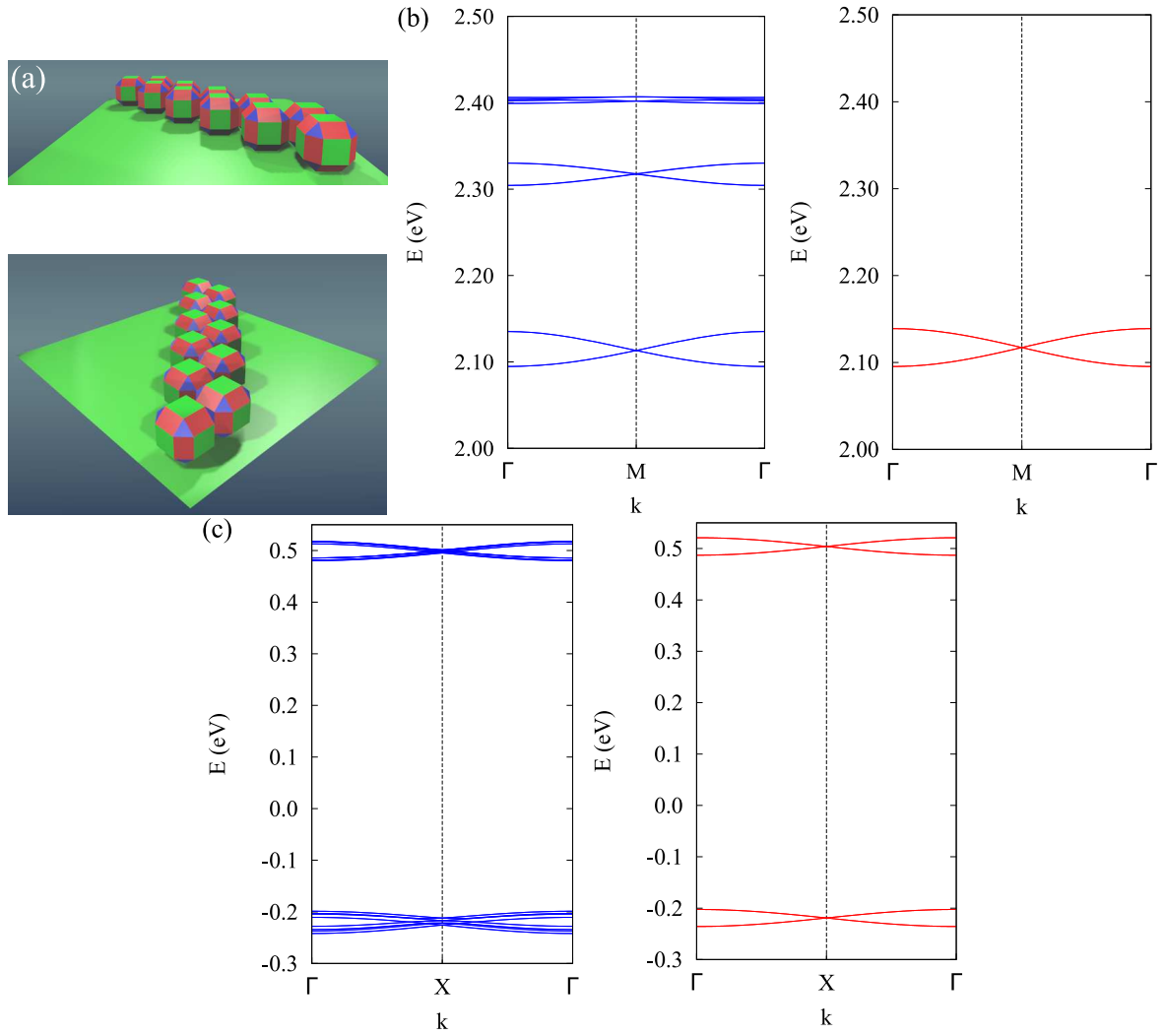


FIGURE A.2 – **Chaîne en zigzag de nanocristaux.** (a) La chaîne est construite suivant la direction $\langle 110 \rangle$. (b) Structure de bandes de la chaîne en zigzag CdSe obtenue par la méthode atomistique (ligne bleue) et par le modèle LEGO[®] (ligne rouge). (c) Idem pour PbSe.

$$E_1(\mathbf{k}) = E_{s5} + 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \quad (\text{A.4})$$

$$E_{2,3}(\mathbf{k}) = \alpha \pm \sqrt{\beta}, \quad (\text{A.5})$$

où $\alpha = \left(\frac{E_{s5} + E_{s6}}{2}\right) + 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, $\beta = \alpha^2 - E_{s5}E_{s6} - 2V_{ss\sigma}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))\left[\left(\frac{E_{s5} + E_{s6}}{2}\right) + \alpha\right] + 2V_{ss\sigma}^2$ et les vecteurs de périodicité sont $\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0)$ et $\mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0)$.

Pour les multicouches à deux et trois couches, le modèle LEGO[®] est en bon accord avec les calculs atomistiques pour CdSe (figure A.3b et figure A.4b) ainsi que PbSe (figure A.3c et figure A.4c).

A.3 | Systèmes bidimensionnels PbSe

Dans cette section, nous présentons les résultats des systèmes bidimensionnels PbSe. Les résultats concernant CdSe pour ces systèmes ont été présentés dans le chapitre 2. Les expres-

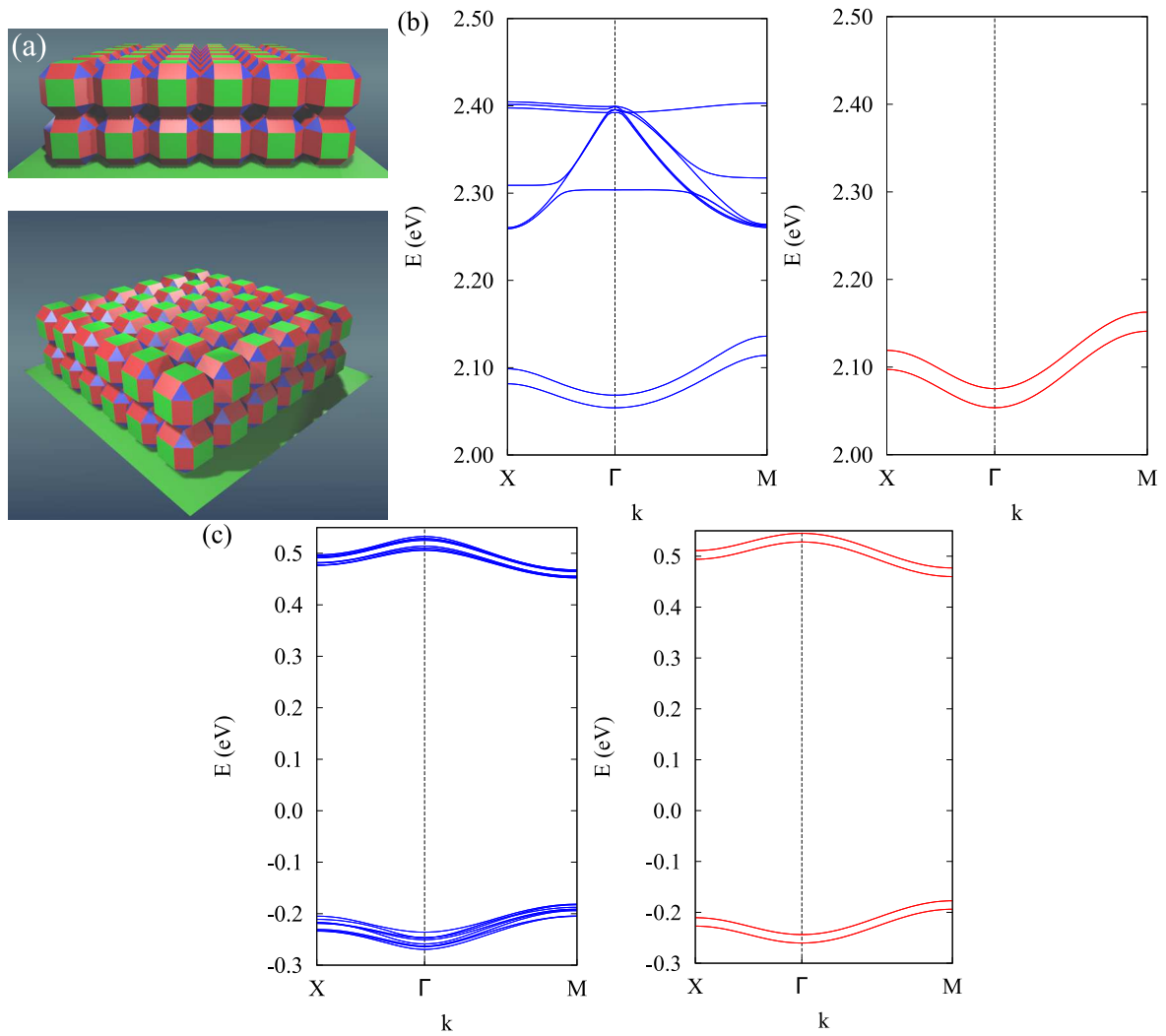


FIGURE A.3 – **Bicouche de super-réseaux carrés.** (a) La bicouche de super-réseaux carrés est constituée de deux plans (100) successifs. (b) Structure de bandes électroniques de la bicouche de super-réseaux carrés de CdSe obtenue avec la méthode atomistique (ligne bleue) et le modèle LEGO[®] (ligne rouge). (c) Idem pour PbSe.

sions analytiques des relations de dispersion sont identiques pour CdSe et PbSe (présentées au chapitre 2 également).

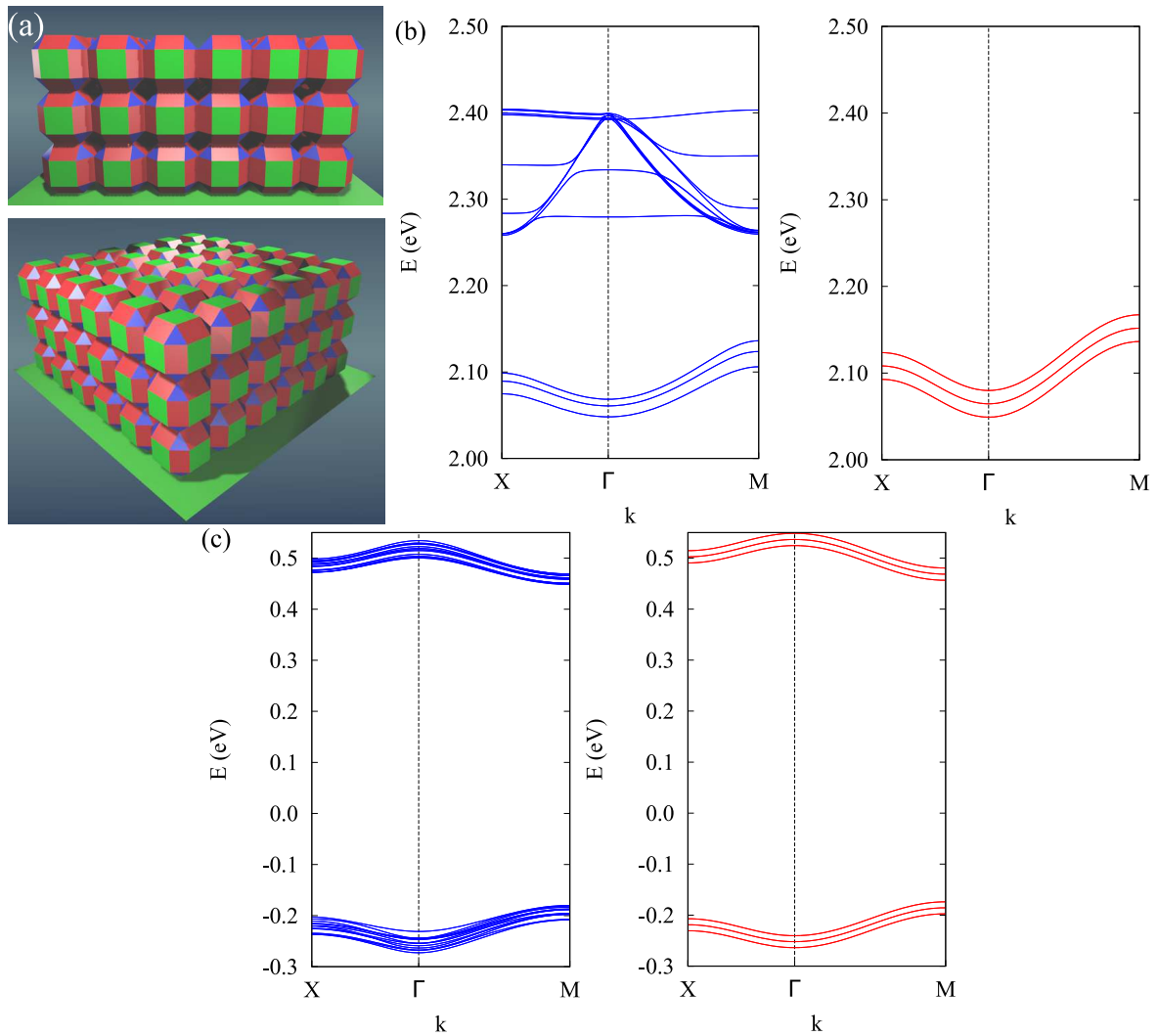


FIGURE A.4 – **Tricouche de super-réseaux carrés.** (a) La tricouche de super-réseaux carrés est constituée de trois plans (100) successifs. (b) Structure de bandes électroniques de la tricouche de super-réseaux carrés de CdSe obtenue avec la méthode atomistique (ligne bleue) et le modèle LEGO[®] (ligne rouge). (c) Idem pour PbSe.

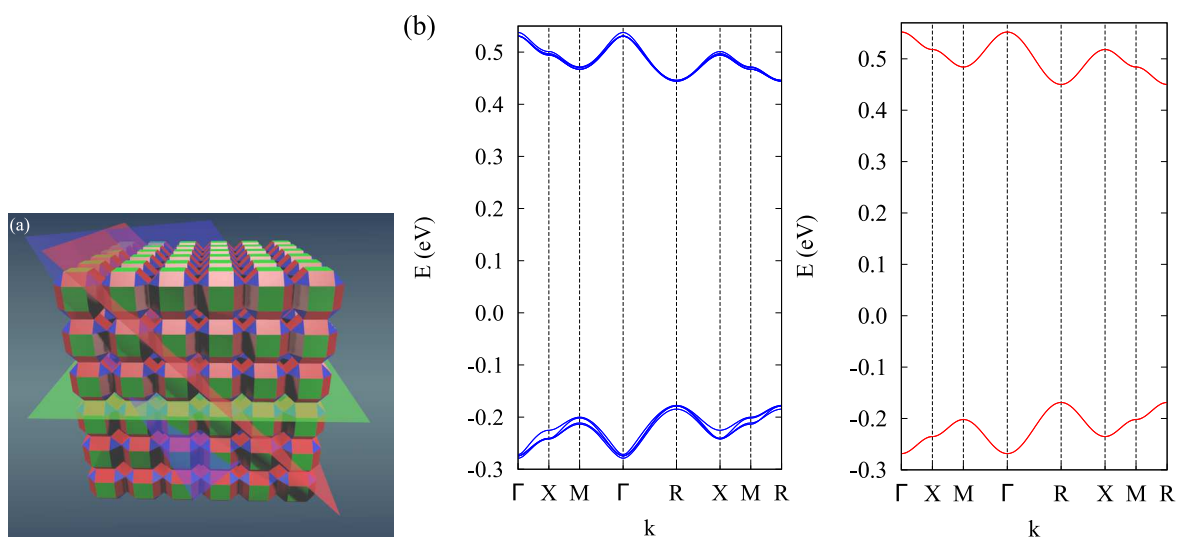


FIGURE A.5 – **Super-réseau cubique et sa structure de bandes correspondante.** (a) Super-réseau cubique simple de nanocristaux connectés suivant les faces $\{100\}$. Les facettes $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ des nanocubes tronqués sont colorées respectivement en vert, rouge et bleu. Les plans cristallographiques partageant ces mêmes couleurs sont suivant les mêmes directions. (b) Structure de bandes de conduction et de valence pour le super-réseau cubique simple de PbSe obtenue avec la méthode atomistique (ligne bleue) et le modèle LEGO[®] (ligne rouge).

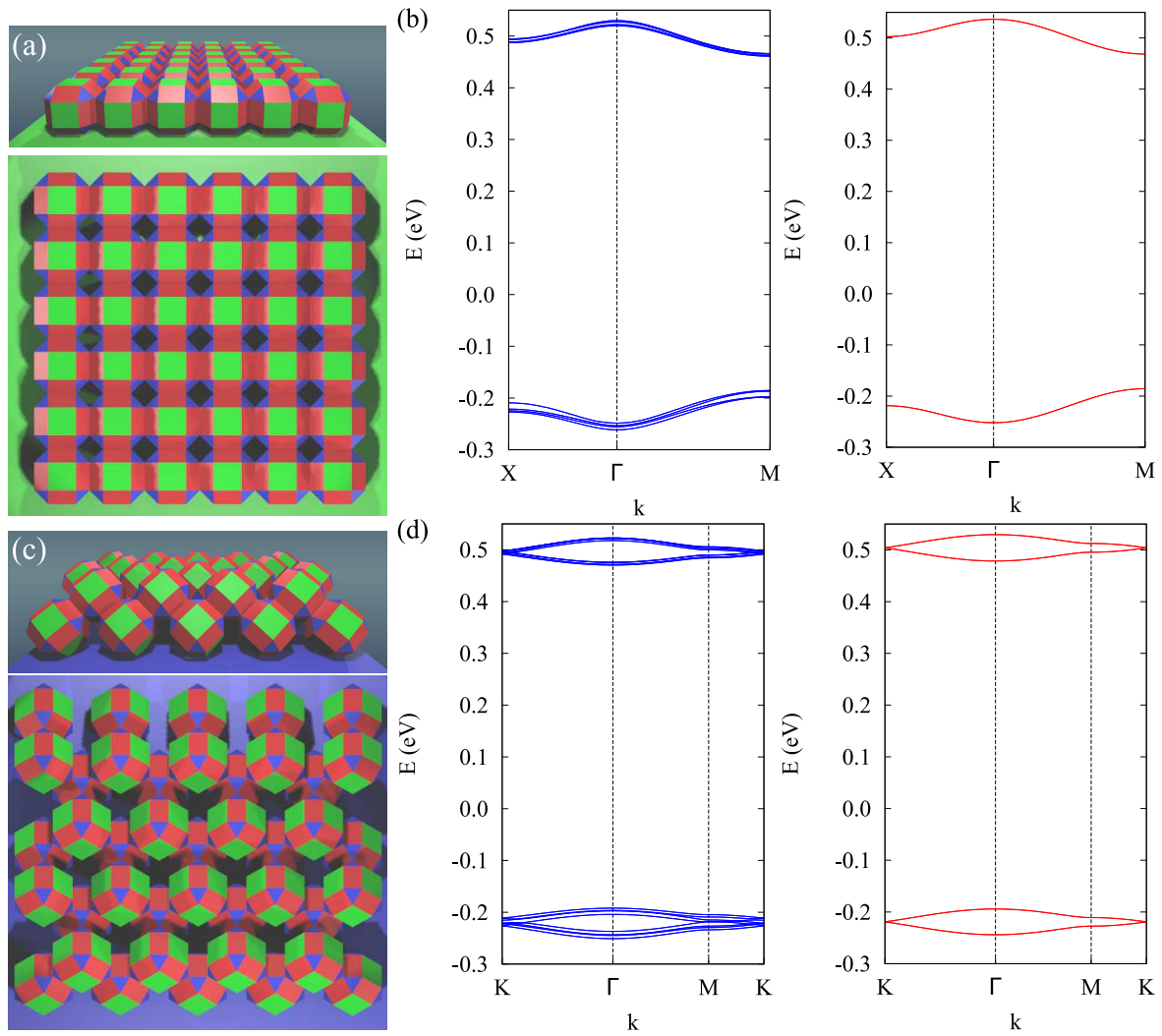


FIGURE A.6 – **Super-réseaux synthétisés expérimentalement et leurs structures de bandes correspondantes.** (a) Super-réseau carré constitué d'un plan (100). (b) Structure électronique du super-réseau carré PbSe obtenue avec la méthode atomistique (ligne bleue) et le modèle LEGO® (ligne rouge). (c) Super-réseau silicène constitué de deux plans (110) consécutifs. (d) Structure électronique du super-réseau silicène PbSe obtenue avec la méthode atomistique (ligne bleue) et le modèle LEGO® (ligne rouge).

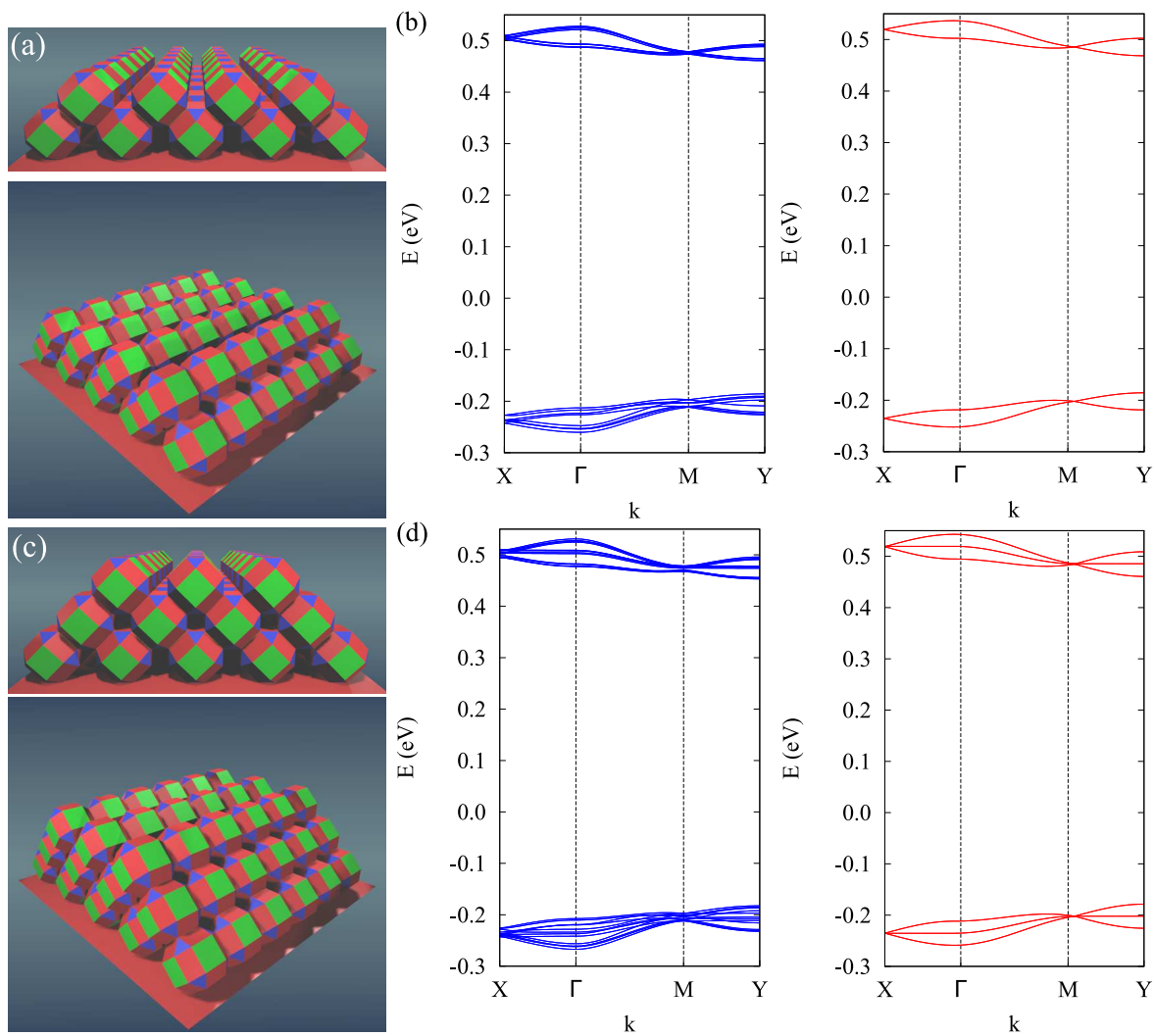


FIGURE A.7 – **Super-réseaux complexes et leurs structures de bandes correspondantes.** (a) Super-réseau bidimensionnel (110) constitué de deux plans (110) successifs. (c) Idem avec trois plans (110) successifs. (b) (d) Structure de bandes électronique des systèmes montrés respectivement dans (a) et (c). Les résultats sont obtenus pour PbSe avec la méthode des liaisons fortes atomistique (ligne bleue) et le modèle LEGO[®] (ligne rouge).

Informations supplémentaires sur le désordre de signes



B.1 | Désordre et flux par plaquette

Le désordre de signes étudié dans ce travail peut être vu comme l'effet d'un flux magnétique traversant les plaquettes du réseau carré. Ce flux est quantifié et ne peut prendre que deux valeurs distinctes : 0 ou π . Le flux traversant une plaquette est égal à 0 (resp. π) si le produit des signes des liaisons entourant cette plaquette est positif (resp. négatif). Le flux étant invariant de jauge, la cartographie du flux d'une configuration de désordre donne une représentation de celle-ci. Dans la limite thermodynamique, la proportion de plaquettes traversées par un flux π (notée p_π) est une mesure du désordre résiduel, en plus de p_r .

La figure B.1 montre l'évolution de p_π en fonction du désordre initial p . Afin de minimiser l'erreur statistique, de grands systèmes ont été considérés ($N = 5000$). Les variations de p_π et p_r sont clairement similaires. La variation de p_π sature à 50%. Les configurations avec p_π entre 50% et 100% existent mais sont statistiquement très peu probables. Pour des valeurs de p proches de 0% (ou 100%), une relation linéaire entre p_π et p_r est obtenue ($p_\pi \approx 4p_r$). Ceci est attendu vu qu'à de faibles concentrations, les liaisons négatives sont isolées les unes des autres. Chaque liaison crée alors 2 plaquettes traversées par un flux π . Cependant, à de plus grandes concentrations, le coefficient de proportionnalité entre p_π et p_r diminue car les liaisons se rapprochent.

B.2 | Moments d'une densité d'états

Le moment d'ordre n [équation (4.6)] de la densité d'états peut être écrit sous la forme

$$\mu_n = \frac{1}{N^2} \text{Tr} H^n = \frac{1}{N^2} \sum_{\alpha} \langle \alpha | H^n | \alpha \rangle \quad (\text{B.1})$$

où la somme parcourt les orbitales $|\alpha\rangle$ sur les sites du système $N \times N$ caractérisé par l'Hamiltonien H . Le moment peut être exprimé sous la forme

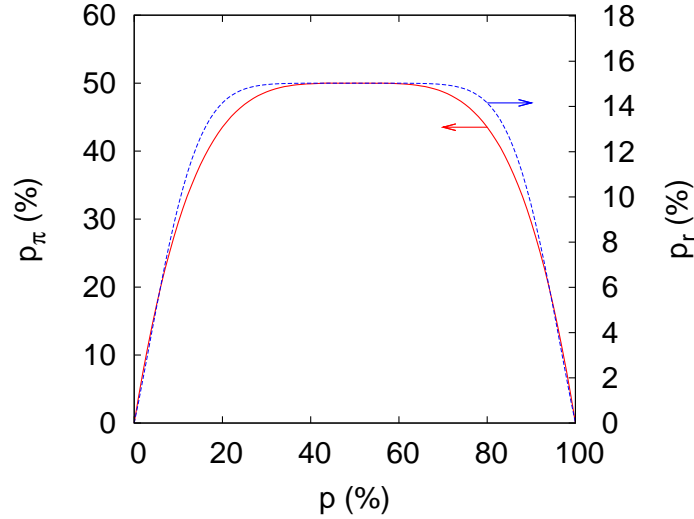


FIGURE B.1 – **Évolution de la proportion de plaquettes traversées par un flux magnétique π (p_π) en fonction du désordre sur les liaisons initial (p).** p_π est représenté en rouge et p_r en bleu. L'erreur statistique induite par le calcul sur des systèmes finis est inférieure à $10^{-3}\%$ pour p_π et 0.2% pour p_r .

$$\mu_n = \frac{1}{N^2} \sum_{\alpha} \left[\sum_{\alpha_1 \dots \alpha_{n-1}} \langle \alpha | H | \alpha_1 \rangle \langle \alpha_1 | H | \alpha_2 \rangle \dots \langle \alpha_{n-1} | H | \alpha \rangle \right]. \quad (\text{B.2})$$

Un circuit d'ordre n est défini comme un chemin comprenant p liaisons qui permettent de relier l'orbitale $|\alpha\rangle$ à elle-même. Afin de calculer le terme entre parenthèses dans l'équation (B.2), il est nécessaire de considérer l'ensemble des circuits possibles.

Dans le réseau carré ordonné, ces termes sont tous identiques. Par conséquent, en présence de désordre, μ_n est donné par la moyenne statistique du terme entre parenthèses sur les différentes configurations du désordre.

Dans une configuration de désordre donnée, le moment du second ordre ($n = 2$) n'est pas modifié car tous les termes s'écrivent sous la forme $|\langle \alpha | H | \alpha_1 \rangle|^2$ dans laquelle le signe de l'élément de matrice n'a pas d'importance. Pour le réseau carré, vu que chaque site possède quatre premiers voisins, μ_2 est égal à $4|t|^2$.

Le moment d'ordre quatre (μ_4) est par conséquent le premier moment non nul qui dépend du désordre. Afin de le calculer, nous avons considéré la totalité des circuits d'ordre n possibles (36 possibilités). Chaque circuit contribue au moment par un terme $|t|^4$ multiplié par le produit des signes de chaque liaison du circuit. En prenant en compte la probabilité p d'avoir une liaison négative, nous obtenons après calcul

$$\mu_4 = 28|t|^4 + 8|t|^4(2p - 1)^4. \quad (\text{B.3})$$

Nous avons vérifié que l'équation (B.3) s'accorde parfaitement avec les résultats numériques de la figure 4.16b. Pour $p = 0$, μ_4 est au maximum égal à $(36|t|^4)$ car les termes associés aux 36 circuits ont tous un signe positif. Pour $p \neq 0$, il y a 28 circuits dans lesquels une liaison entre deux sites voisins est parcourue deux fois. Ceci indique donc que le signe de ces 28 possibilités

est toujours positif car les termes sont mis au carré lors de l'aller-retour. Par conséquent, seuls 8 circuits de formes carrées (de côté a) donnent des termes pouvant être négatifs. Pour $p = 50\%$, leurs contributions s'annulent car il est autant probable d'avoir un signe positif qu'un signe négatif ($\mu_4 = 28|t|^4$). Ceci explique pourquoi μ_4 décroît en présence de désordre (Fig. 4.16b).

Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus avec le même Hamiltonien sur un réseau de Bethe dans lequel chaque nœud est connecté à 4 voisins [264]. Par construction, le réseau de Bethe ne contient pas de boucle et par conséquent μ_4 est égal à $28|t|^4$, comme dans le cas du réseau carré avec $p = 50\%$.

Une conséquence de cette analogie est que les deux systèmes possèdent des densités d'états comparables. Ceci est confirmé par la figure 4.14 qui montre que la densité d'états du réseau carré se rapproche de plus en plus de celle du réseau de Bethe [265] lorsque le désordre augmente. En particulier, le caractère bimodal de la densité d'états est plus prononcé.

Résultats supplémentaires sur les facteurs g

C.1 | Influence de la passivation sur les facteurs g

Dans cette section, nous présentons brièvement une comparaison entre les résultats obtenus avec des barrières de confinement finie et infinie. Nous prenons le cas des nanocristaux sphériques InSb comme exemple. Dans le cas d'une barrière infinie, nous utilisons le second modèle de passivation introduit à la sous-section 3.1.2 du chapitre 3. Dans le cas de la barrière finie, nous considérons une structure cœur-coquille InSb/CdTe avec une épaisseur de 1 nm pour la coquille. Dans cette hétérostructure, la barrière est finie mais suffisamment haute pour être dans un régime de fort confinement (0.52 eV). Les facteurs g obtenus sont montrés dans les figures C.1a et C.1b. Les deux systèmes donnent des résultats similaires et les effets dus à la barrière finie sont relativement faibles.

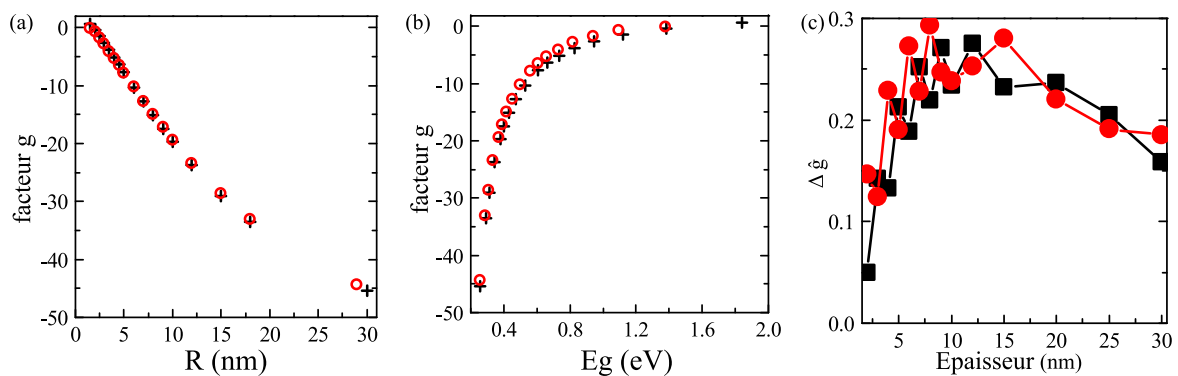


FIGURE C.1 – Effet de la hauteur de barrière de confinement sur les facteurs g électroniques. (a)-(b) résultats pour les nanocristaux sphériques InSb avec une barrière infinie (croix noires) et une barrière finie (nanocristaux cœur-coquille InSb/CdTe, \circ rouges). Les résultats sont tracés en fonction du rayon (a) et en fonction du gap énergétique (b). (c) Anisotropie relative ($\Delta\tilde{g}$) pour des puits quantiques InSb avec une barrière infinie (\blacksquare noirs) et avec une barrière finie (puits InSb/CdTe, \bullet rouges) tracée en fonction de l'épaisseur du puits. Les valeurs numériques de ces données sont présentées dans la dernière section de cette annexe.

Nous montrons également dans la figure C.1c l'anisotropie relative ($\Delta\tilde{g}$) des puits quantiques InSb, avec les deux types de barrières. Les résultats confirment la sensibilité de l'anisotropie au potentiel de confinement.

C.2 | Expressions analytiques des densités de moments magnétiques

C.2.1 | Nanocristal sphérique

Nous considérons le cas d'un champ magnétique suivant la direction z . Pour des raisons de symétrie, nous utilisons les coordonnées cylindriques où ρ est la distance radiale, ϕ est l'angle azimutal et z la hauteur. L'expression analytique de la fonction d'onde enveloppe de l'électron est donnée dans l'équation (3.14), où $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$. L'opérateur $x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y}$ devient $\rho\frac{\partial}{\partial\rho}$. Nous déduisons donc de l'équation (3.16) la densité normalisée du moment magnétique orbital (par unité de volume)

$$\frac{V_0}{2\pi R} \frac{\rho^2}{r^2} \sin\left(\frac{\pi r}{R}\right) \left[\frac{1}{r^2} \sin\left(\frac{\pi r}{R}\right) - \frac{\pi}{Rr} \cos\left(\frac{\pi r}{R}\right) \right]. \quad (\text{C.1})$$

Une représentation graphique en 2D de cette fonction est présentée dans la figure 3.5a.

C.2.2 | Nanoplaquette circulaire

Nous considérons une nanoplaquette circulaire d'épaisseur L et de rayon R . L'axe de symétrie de rotation est suivant z . La fonction d'onde enveloppe, solution de l'équation (3.9), est donnée dans les coordonnées cylindriques par l'expression

$$F_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} J_1(\alpha) R} \sqrt{\frac{2}{L}} J_0\left(\frac{\alpha\rho}{R}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) \quad (\text{C.2})$$

où J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel et $\alpha \approx 2.4048$ est le premier zéro de la fonction J_0 .

Pour un champ magnétique suivant l'axe z , la densité normalisée du moment magnétique orbital s'écrit

$$\frac{2V_0\alpha}{\pi LR^3 J_1^2(\alpha)} \rho J_0\left(\frac{\alpha\rho}{R}\right) J_1\left(\frac{\alpha\rho}{R}\right) \sin^2\left(\frac{\pi z}{L}\right). \quad (\text{C.3})$$

Pour un champ magnétique suivant l'axe x , l'expression devient

$$\begin{aligned}
& -\frac{V_0}{L^2 R^2 J_1^2(\alpha)} z J_0\left(\frac{\alpha \rho}{R}\right) \sin\left(\frac{2\pi z}{L}\right) \\
& + \frac{2V_0 \alpha}{\pi L R^3 J_1^2(\alpha)} \frac{y^2}{\rho} J_0\left(\frac{\alpha \rho}{R}\right) J_1\left(\frac{\alpha \rho}{R}\right) \sin^2\left(\frac{\pi z}{L}\right).
\end{aligned} \tag{C.4}$$

Une représentation graphique en 2D de cette fonction est présentée dans la figure 3.5b.

C.3 | Décomposition des facteurs g

Dans cette section, nous étudions la convergence des valeurs des facteurs g calculés par la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, et dans laquelle il est nécessaire de prendre en compte le couplage avec tous les états propres de l'Hamiltonien. Comme discuté au chapitre 3, le facteur g effectif s'écrit sous la forme

$$g_z = g_0 - 2 \frac{i}{m_0} \sum_n \frac{\langle \Psi_{c\uparrow} | \hat{p}_x | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{p}_y | \Psi_{c\uparrow} \rangle}{E_c - E_n} - \frac{\langle \Psi_{c\uparrow} | \hat{p}_y | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{p}_x | \Psi_{c\uparrow} \rangle}{E_c - E_n} \tag{C.5}$$

où n parcourt tous les états électroniques Ψ_n d'énergie E_n , E_c étant l'énergie de l'état de conduction le plus bas $\Psi_{c\uparrow}$. Dans les calculs basés sur le modèle de Kane [186, 199, 218], seuls les couplages avec les bandes de valence les plus hautes sont pris en compte. Ceci correspond à prendre une somme partielle dans l'équation (C.5).

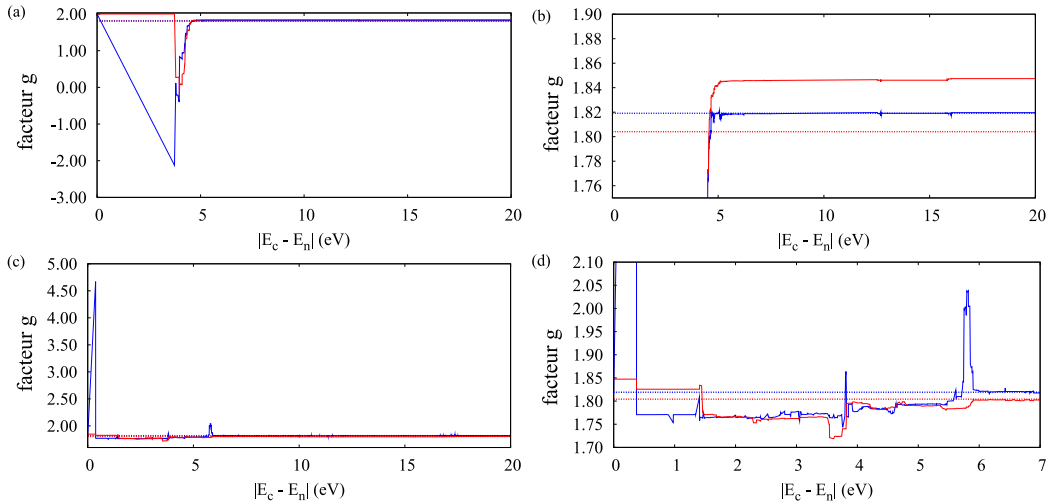


FIGURE C.2 – Contribution des termes de l'équation (C.5) aux facteurs g_x et g_z d'une nanoplaquette carrée de CdSe. Les facteurs g obtenus après des sommes partielles sont tracés en fonction de $|E_c - E_n|$, où n est l'indice du dernier niveau inclus dans la somme. (a) n parcourt les états de valence et (c) les états de conduction. Dans (a), aucun états de conduction n'est considérés, tandis que dans (c), tous les états de valence sont inclus. La ligne rouge continue représente le facteur g dans le plan de la nanoplaquette (g_x) alors que la ligne bleue continue représente celui hors-plan (g_z). La ligne rouge (resp. bleue) discontinue représente la valeur convergée de g_x (resp. g_z). (b) et (d) représentent respectivement des agrandissements de (a) et (c).

La figure C.2 montre les facteurs g d'une nanoplaquette carrée de CdSe calculés par cette méthode. Nous calculons toutes les sommes partielles à partir de l'équation (C.5) organisées par terme croissant de $|E_c - E_n|$. À chaque nouvelle paire d'états (dégénérés en spin) ajoutée à la somme partielle, nous traçons le facteur g obtenu en fonction de $|E_c - E_n|$ où n est l'indice de la dernière paire ajoutée. La figure C.2a présente les sommes partielles sur les états de valence en absence des états de conduction, alors que la figure C.2c montre les sommes partielles sur les états de conduction en prenant en compte tous les termes des états de valence.

La figure C.2 arbore de grandes variations d'une somme partielle à une autre, montrant ainsi l'importante compensation entre les différents termes. La figure C.2b montre que, dans le cas où tous les états de valence sont considérés, les facteurs g sont autour de 1.82 pour g_z et 1.85 pour g_x . La valeur de g_x n'est donc pas encore convergée (1.80). Par conséquent, même si les termes de couplage avec les états de conduction sont faibles par rapport à ceux des états de valence, leur contribution à la somme finale n'est pas négligeable. Enfin, il est à noter que l'on retrouve également des effets d'oscillations dans les sommes partielles sur les états de conduction.

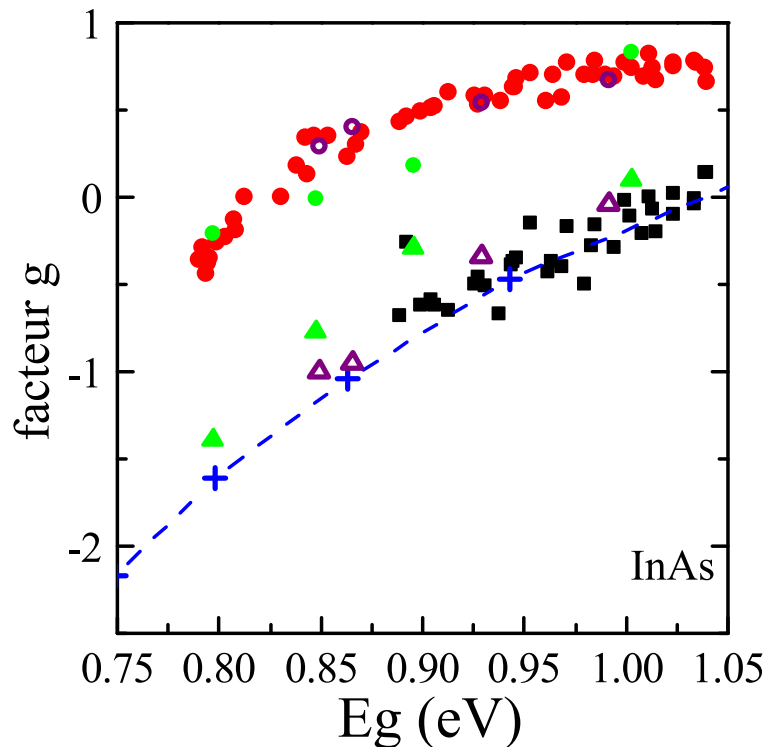


FIGURE C.3 – Comparaison de facteurs g expérimentaux et théoriques des disques InAs/InP avec la courbe de référence pour l'InAs (ligne discontinue et croix bleues) en fonction du gap énergétique. Les valeurs expérimentales hors-plan (g_z , ■ noires) et dans le plan (g_x , ● rouges) sont extraites de la référence [208]. Nos valeurs calculées pour les disques d'InAs/InP sont représentées par des triangles pour g_z et des cercles pour g_x . Les symboles violets vides concernent les valeurs lorsque les effets de contraintes sont considérés. Les symboles verts pleins représentent les valeurs obtenues lorsque ces effets sont négligés.

C.4 | Effets des contraintes dans les disques InAs/InP

La figure C.3 montre une comparaison entre les valeurs des facteurs g calculées pour les disques d'InAs/InP avec (symboles vides) et sans (symboles pleins) considération des effets de contraintes dues à la différence dans les paramètres de mailles. Ces valeurs sont comparées aux données expérimentales de la référence [208] et à notre courbe universelle de référence (obtenue au chapitre 3). Une amélioration claire de l'accord entre expérience et théorie est visible lorsque les effets de contraintes sont pris en compte. On peut voir, par exemple, que pour une énergie $E = 0.85$ eV la différence dans les facteurs g est autour de 0.3 pour les deux directions. Cette différence est certes faible, mais n'est pas totalement négligeable.

C.5 | Comparaison pour les puits GaAs/AlGaAs

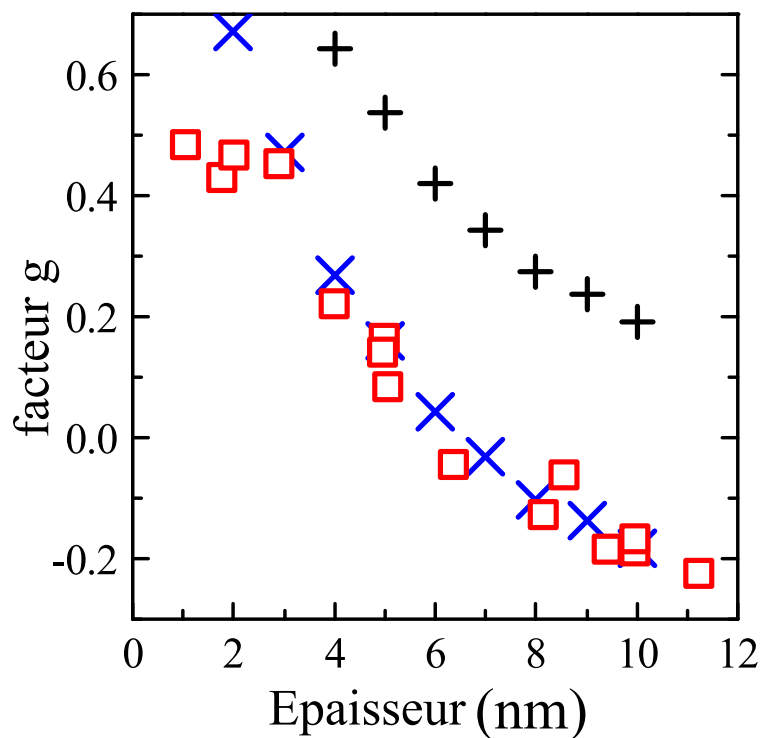


FIGURE C.4 – Comparaison de facteurs g expérimentaux et théoriques des puits quantiques GaAs/AlGaAs en fonction de leur épaisseur. Les valeurs expérimentales (carrés rouges vides) du facteur g dans le plan (g_x) sont extraites de différentes études listées dans la référence [266]. Les croix noires (+) montrent les résultats théoriques obtenus et celles bleues (X) représentent les mêmes valeurs décalées de 0.375 vers le bas afin de prendre en compte l'erreur sur le facteur g massif (voir chapitre 3).

C.6 | Valeurs de l'ensemble des facteurs g calculés

Rayon (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
1.0	1.7322	1.6112	1.9410	1.9560	1.8520	
1.5	1.6021	1.2322	1.7655	1.8705	1.5491	0.5886
2.0	1.4312	0.7848	1.5722	1.8047	1.1239	-0.3103
2.5	1.2987	0.4286	1.3894	1.7301	0.6237	-1.4350
3.0	1.1917	0.2381	1.2164	1.6674	0.0973	-2.6026
3.5	1.1096	0.0070	1.0587	1.6099	-0.4662	-3.7824
4.0	1.0324	-0.1857	0.9287	1.5663	-1.0407	-5.1183
4.5	0.9745	-0.2922	0.8106	1.5234	-1.6123	-6.3630
5.0	0.9337	-0.4678	0.7134	1.4900	-2.1700	-7.7186
6.0	0.8606	-0.6285	0.5579	1.4342	-3.2584	-10.2680
7.0	0.8146	-0.7539	0.4384	1.3940	-4.2721	-12.7370
8.0	0.7795	-0.8321	0.3490	1.3641	-5.1858	-15.1100
9.0	0.7522	-0.9025	0.2812	1.3409	-6.0147	-17.4210
10.0	0.7340	-0.9599	0.2278	1.3226	-6.7589	-19.6300
12.0	0.7058	-1.0333	0.1519	1.2971	-8.0183	-23.6940
14.0		-1.0815			-9.0236	
15.0	0.6820		0.0824	1.2741		-29.0170
16.0		-1.1135				
17.0			0.0531			
18.0		-1.1359			-10.4670	-33.5170
20.0		-1.1538				-36.1120
28.0			-0.0172	1.2410		
30.0	0.6475	-1.1954			-12.4930	-45.4110

TABLE C.1 – Facteurs g électroniques de nanocristaux sphériques.

Rayon (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
1.0	3.5883	3.2526	3.3055	3.1524	2.5744	
1.5	2.9791	2.6302	2.6447	2.4890	1.8425	1.8394
2.0	2.5298	2.2402	2.3237	2.1575	1.4447	1.3814
2.5	2.3255	2.0621	2.1178	1.9773	1.2132	1.1192
3.0	2.2003	1.9465	1.9856	1.8473	1.0582	0.9459
3.5	2.1106	1.8649	1.8870	1.7595	0.9432	0.8253
4.0	2.0534	1.8147	1.8217	1.6967	0.8628	0.7343
4.5	2.0078	1.7700	1.7697	1.6492	0.7982	0.6628
5.0	1.9751	1.7432	1.7312	1.6140	0.7495	0.6088
6.0	1.9324	1.7031	1.6761	1.5644	0.6753	0.5284
7.0	1.9036	1.6766	1.6397	1.5316	0.6238	0.4745
8.0	1.8849	1.6587	1.6145	1.5093	0.5870	0.4335
9.0	1.8718	1.6466	1.5966	1.4931	0.5595	0.4023
10.0	1.8618	1.6376	1.5831	1.4810	0.5380	0.3784
12.0	1.8489	1.6256	1.5649	1.4648	0.5077	0.3436
14.0		1.6181			0.4874	
15.0	1.8380		1.5493	1.4508		0.3109
16.0		1.6131				
17.0			1.5429			
18.0		1.6097			0.4629	0.2904
20.0		1.6072				0.2807
28.0			1.5281	1.4318		
30.0	1.8228	1.6012			0.4355	0.2542

TABLE C.2 – Gaps énergétiques des nanocristaux sphériques.

Épaisseur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Hors-plan (g_z)						
2.0	1.1874	0.4114	1.2075	1.7440	0.6694	-3.7046
3.0	1.1768	-0.3634	1.0545	1.6050	-1.2981	-11.1844
4.0	0.9879	-0.4025	0.7484	1.5367	-3.0254	-13.4987
5.0	0.8255	-0.7722	0.5207	1.4785	-3.5271	-20.2197
6.0	0.8409	-0.7561	0.3904	1.4143	-5.1889	-21.7794
7.0	0.7871	-0.9461	0.3531	1.3848	-6.3512	-27.2137
8.0	0.7305	-0.9290	0.2700	1.3529	-6.6172	-28.2042
9.0	0.7380	-1.0369	0.2026	1.3341	-7.7523	-32.5720
10.0	0.7039	-1.0241	0.1581	1.3154	-8.5039	-33.1875
12.0	0.6956	-1.1151	0.1123	1.2951	-9.4216	-39.0229
15.0	0.6745	-1.1362	0.0491	1.2720	-10.5446	-42.0343
20.0	0.6576	-1.1840	0.0079	1.2535	-11.6118	-47.7998
25.0	0.6474	-1.2015	-0.0171	1.2441	-12.3287	-51.0955
30.0	0.6435	-1.2085	-0.0313	1.2386	-12.8666	-52.8364
Dans-le-plan (g_x)						
2.0	1.5437	0.6017	1.5523	1.8102	1.0872	-0.4874
3.0	1.1891	0.4276	1.2852	1.6649	0.1795	-1.9972
4.0	1.0013	-0.2977	0.9881	1.5658	-1.1226	-4.9250
5.0	1.0729	-0.1071	0.7892	1.4874	-2.1643	-6.4680
6.0	0.8512	-0.6933	0.6145	1.4506	-3.0220	-9.5898
7.0	0.7955	-0.4296	0.5321	1.4092	-4.1638	-10.9111
8.0	0.8807	-0.8881	0.4245	1.3742	-5.0997	-13.9930
9.0	0.7910	-0.6353	0.3477	1.3563	-5.6544	-15.0725
10.0	0.8190	-0.9956	0.2819	1.3340	-6.5062	-18.0282
12.0	0.6995	-0.8407	0.2068	1.3096	-7.5962	-21.2429
15.0	0.6771	-1.1227	0.1164	1.2815	-9.0060	-27.0097
20.0	0.6592	-1.0512	0.0515	1.2595	-10.7859	-32.5060
25.0	0.6735	-1.1104	0.0125	1.2482	-11.6982	-37.8735
30.0	0.6625	-1.2048	-0.0099	1.2415	-12.1932	-42.5783

TABLE C.3 – Facteurs g électroniques des puits quantiques.

Épaisseur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
2.0	2.2509	2.0919	2.0183	2.0168	1.2651	0.9586
3.0	2.1658	1.7771	1.8721	1.7369	0.8851	0.6497
4.0	2.0117	1.7732	1.7421	1.6297	0.7263	0.5652
5.0	1.9230	1.6821	1.6799	1.5631	0.6866	0.4674
6.0	1.9192	1.6860	1.6359	1.5367	0.6108	0.4346
7.0	1.8899	1.6472	1.6168	1.5107	0.5677	0.3885
8.0	1.8654	1.6502	1.5949	1.4907	0.5562	0.3717
9.0	1.8650	1.6301	1.5814	1.4815	0.5265	0.3453
10.0	1.8511	1.6322	1.5698	1.4702	0.5080	0.3354
12.0	1.8448	1.6162	1.5568	1.4587	0.4881	0.3057
15.0	1.8352	1.6124	1.5435	1.4458	0.4670	0.2875
20.0	1.8278	1.6044	1.5339	1.4369	0.4495	0.2660
25.0	1.8236	1.6016	1.5287	1.4323	0.4395	0.2543
30.0	1.8218	1.6004	1.5258	1.4298	0.4327	0.2480

TABLE C.4 – Gaps énergétiques des puits quantiques.

Épaisseur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Hors-plan (g_z)						
1.3			1.8727	1.8283	1.4043	-0.7345
1.5	1.3847	0.6470				
1.8			1.5164	1.7440	0.6694	
2.0	1.1874	0.0970				-3.7046
2.5	1.0589	-0.2416	1.2621	1.6690	-0.1789	-7.0002
3.0			1.0545	1.6050		
3.2	0.9708	-0.4634			-1.0589	-10.3162
3.6			0.8856	1.5515	-1.9243	
3.8	0.9079					
4.0		-0.6169				-13.4987
4.2			0.7484	1.5072	-2.7508	
4.5	0.8612					-16.4807
4.8		-0.7279	0.6366	1.4705	-3.5272	
5.0	0.8255					
5.4		-0.8108	0.5450	1.4399	-4.2492	-19.2405
5.7	0.7977					
6.0		-0.8747	0.4692	1.4143		-21.7794
6.1					-4.9167	
6.3	0.7755					
6.3			0.4061			
6.6		-0.9249		1.3928	-5.5318	-24.1087
6.8	0.7575					
7.0			0.3531			
7.2		-0.9652		1.3745	-6.0974	
7.4	0.7428					-26.2446
7.6			0.3082			
7.8				1.3590	-6.6172	
8.0	0.7305	-0.9980	0.2700			-28.2042
8.4				1.3457	-7.0948	
8.7	0.7201	-1.0251	0.2372			-30.0043
9.0				1.3341	-7.5338	
9.4	0.7114	-1.0478	0.2089			-31.6606
9.6				1.3242	-7.9375	
9.8			0.1842			
10.0	0.7039	-0.0670				-33.1875
15.0		-1.1517				
15.3			0.0507		-10.4254	-42.0343
15.5	0.6671			1.2705		
29.7					-12.7899	
30.0	0.6435	-1.2109	-0.0313	1.2386		-52.8364

TABLE C.5 – Facteurs g électroniques dans les puits quantiques avec des surfaces terminées par des anions.

Épaisseur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Dans-le-plan (g_x)						
1.3			1.8468	1.8912	1.5617	0.6745
1.5	1.6987	1.1663				
1.8			1.6498	1.8102	1.0872	
2.0	1.5437	0.8285				-0.4874
2.5	1.4114	0.5488	1.4616	1.7332	0.5022	-1.8717
3.0			1.2852	1.6650		
3.2	1.3014	0.3173			-0.1447	-3.3718
3.6			1.1269	1.6064	-0.8191	
3.8	1.2105					
4.0		0.1248				-4.9250
4.2			0.9881	1.5569	-1.4974	
4.5	1.1354					-6.4931
4.8		-0.0364	0.8679	1.5153	-2.1643	
5.0	1.0729					
5.4		-0.1722	0.7644	1.4802	-2.8102	-8.0528
5.7	1.0207					
6.0		-0.2874	0.6753	1.4506		-9.5898
6.1					-3.4291	
6.3	0.9768					
6.5			0.5985			
6.6		-0.3858		1.4255	-4.0178	-11.0953
6.8	0.9396					
7.0			0.5321			
7.2		-0.4703		1.4041	-4.5748	
7.4	0.9079					-12.5641
7.6			0.4746			
7.8				1.3857	-5.0997	
8.0	0.8807	-0.5433	0.4245			-13.9930
8.4				1.3699	-5.5931	
8.7	0.8572	-0.6067	0.3807			-15.3804
9.0				1.3563	-6.0560	
9.4	0.8368	-0.6621	0.3423			-16.7255
9.6				1.3444	-6.4896	
9.8			0.3084			
10.0	0.8190	-0.7107				-18.0282
15.0		-0.9484				
15.3			0.1164		-9.3297	-27.0097
15.5	0.7269			1.2799		
29.7					-12.2981	
30.0	0.6625	-1.1435	-0.0099	1.2415		-42.5783

TABLE C.6 – Facteurs g électroniques dans les puits quantiques avec des surfaces terminées par des anions.

Épaisseur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
	Hors-plan (g_z)					
1.5			1.4943	1.8280	0.5198	
1.8	1.5052	0.6254				-4.3233
2.0				1.7331		
2.3	1.3198	0.2232	1.2075		-0.3815	-7.7723
2.8			0.9947	1.6540	-1.2982	
3.0	1.1768	-0.0822				-11.1844
3.3			0.8361	1.5893		
3.4					-2.1865	
3.6	1.0691	-0.3107				-14.4261
3.9			0.7094	1.5367		
4.0	0.9879				-3.0254	
4.3		-0.4824				-17.4426
4.5			0.6060	1.4937	-3.8062	
4.7	0.9261					
5.0		-0.6132	0.5207	1.4585		-20.2197
5.2					-4.5268	
5.4	0.8783		0.4498			
5.7		-0.7142		1.4294	-5.1889	-22.7635
6.0	0.8407					
6.1			0.3904			
6.3		-0.7934		1.4052	-5.7957	-25.0887
6.6	0.8111		0.3403			
6.8				1.3848		
7.0	0.7871	-0.8564			-6.3512	-27.2137
7.2			0.2977			
7.4				1.3678		
7.6	0.7676	-0.9072			-6.8597	-29.1573
7.8			0.2612	1.3529		
8.2					-7.3254	-30.9379
8.4	0.7514	-0.9487	0.2298			
8.7				1.3403	-7.7523	
8.8			0.2026			
9.0	0.7380	-0.9829				-32.5720
9.4			0.1787	1.3295	-8.1440	
9.6	0.7267	-1.0115				-34.0749
9.8			0.1581	1.3200		
10.0					-8.5040	
10.3						-35.4600
15.0	0.6745				-10.5446	
15.3		-1.1400		1.2720		
15.5			0.0422			-43.4935
29.7	0.6446	-1.2079	-0.0315	1.2389		-53.1335
30.0					-12.8666	

TABLE C.7 – Facteurs g électroniques dans les puits quantiques avec des surfaces terminées par des cations.

Épaisseur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Dans-le-plan (g_x)						
1.5			1.7698	1.8280	1.3217	
1.8	1.5047	0.8366				0.5770
2.0				1.7434		
2.3	1.3278	0.3948	1.5523		0.7877	-0.6267
2.8			1.3497	1.6752	0.1795	
3.0	1.1891	0.0578				-1.9972
3.3			1.1765	1.6162		
3.4					-0.4658	
3.6	1.0827	-0.1955				-3.4566
3.9			1.0273	1.5659		
4.0	1.0013				-1.2259	
4.3		-0.3868				-4.9568
4.5			0.8991	1.5233	-1.7742	
4.7	0.9386					
5.0		-0.5330	0.7892	1.4874		-6.4680
5.2					-2.4096	
5.4	0.8898		0.6952			
5.7		-0.6462		1.4570	-3.0220	-7.9714
6.0	0.8512					
6.1			0.6145			
6.3		-0.7352		1.4312	-3.6075	-9.4551
6.6	0.8204		0.5450			
6.8				1.4092		
7.0	0.7955	-0.8062			-4.1638	-10.9111
7.2			0.4850			
7.4				1.3904		
7.6	0.7751	-0.8635			-4.6903	-12.3346
7.8			0.4329	1.3742		
8.2					-5.1870	-13.7224
8.4	0.7582	-0.9104	0.3875			
8.7				1.3601	-5.6544	
8.8			0.3477			
9.0	0.7441	-0.9491				-15.0725
9.4			0.3128	1.3479	-6.0938	
9.6	0.7322	-0.9815				-16.3841
9.8			0.2819	1.3371		
10.0					-6.5062	
10.3						-17.6567
15.0	0.6771				-9.0060	
15.3		-1.1271		1.2815		
15.5			0.1056			-26.4895
29.7	0.6454	-1.2042	-0.0105	1.2419		-41.5636
30.0					-12.1932	

TABLE C.8 – Facteurs g électroniques dans les puits quantiques avec des surfaces terminées par des cations.

Rayon (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Hauteur = 2 nm						
Hors-plan (g_z)						
2.0	1.4933	1.0294	1.6686	1.8667	1.4736	0.3372
5.0	1.2766	0.6489	1.3629	1.7841	0.9819	-1.5982
10.0	1.2185	0.6335	1.2581	1.7588	0.8721	-1.8005
Dans-le-plan (g_x)						
2.0	1.6172	1.0082	1.7241	1.8735	1.4956	0.5815
5.0	1.5558	0.6804	1.5829	1.8211	1.2314	-0.0463
10.0	1.5482	0.5935	1.5584	1.8087	1.1609	-0.2260
Hauteur = 5 nm						
Hors-plan (g_z)						
2.0	1.3311	0.4922	1.4238	1.7463	0.7959	-1.1207
5.0	0.9871	-0.3842	0.8553	1.5623	-1.2495	-6.9383
10.0	0.8748	-0.5961	0.6346	1.4928	-2.5655	-12.8740
Dans-le-plan (g_x)						
2.0	1.3734	0.6011	1.4790	1.7617	0.8532	-0.7504
5.0	1.1192	0.0216	0.9622	1.5692	-0.9416	-4.3842
10.0	1.0796	-0.0613	0.8315	1.5121	-1.7352	-5.8286

TABLE C.9 – Facteurs g électroniques dans des nanoplaquettes circulaires.

Rayon (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Hauteur = 2 nm						
2.0	2.6737	2.4299	2.4100	2.3564	1.6999	1.5736
5.0	2.3377	2.1620	2.1082	2.0908	1.3660	1.1296
10.0	2.2740	2.1099	2.0435	2.0376	1.2927	1.0070
Hauteur = 5 nm						
2.0	2.3564	2.0829	2.1499	1.9940	1.2671	1.1669
5.0	2.0190	1.7766	1.7955	1.6680	0.8506	0.6885
10.0	1.9500	1.7082	1.7140	1.6002	0.7397	0.5525

TABLE C.10 – Gaps énergétiques dans des nanoplaquettes circulaires.

Largeur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Hauteur = 2 nm						
Hors-plan (g_z)						
2.0	1.7265	1.3361	1.8498	1.9452	1.8032	1.2620
4.0	1.4613	0.8514	1.6449	1.8587	1.4297	0.0413
10.0	1.2885	0.4346	1.3601	1.7826	0.9829	-1.6962
30.0	1.2163		1.2315	1.7559	0.9501	-1.7746
Dans-le-plan (g_x)						
2.0	1.7265	1.3361	1.8498	1.9452	1.8032	1.2620
4.0	1.6112	1.0393	1.7016	1.8678	1.4373	0.4938
10.0	1.5546	0.867	1.5771	1.8185	1.2139	- 0.1040
30.0	1.5460		1.5533	1.8049	1.0954	- 0.5206
Hauteur = 5 nm						
Hors-plan (g_z)						
5.0	1.2628	0.1638	1.2397	1.6772	0.2394	-2.1532
10.0	1.0203	-0.1429	0.8382	1.5576	-1.3582	-7.2071
20.0	0.8635	-0.4860	0.6310	1.4935	-2.6520	-12.8260
40.0	0.8367	-0.5003	0.5621	1.4920	-3.1213	-17.2740
60.0	0.8320		0.5595	1.4913	-3.0589	-18.6850
Dans-le-plan (g_x)						
5.0	1.2655	0.1638	1.2397	1.6772	0.2409	-2.1532
10.0	1.1190	-0.2912	0.9289	1.5582	-1.1387	-4.6431
20.0	1.0778	-0.4704	0.8255	1.5087	-1.7910	-5.9186
40.0	1.0741	-0.5803	0.7962	1.4936	-2.0308	-6.3427
60.0	1.0738		0.7909	1.4895	-2.0733	-6.4237

TABLE C.11 – Facteurs g électroniques dans des nanoplaquettes carrées.

Largeur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Hauteur = 2 nm						
2.0	3.2807	2.7804	2.8145	2.8955	1.6999	2.2086
4.0	2.6045	2.2319	2.3374	2.2913	1.3660	1.5077
10.0	2.3245	1.9815	2.0931	2.0789	1.2927	1.1069
30.0	2.2594		2.0282	2.0250	1.2927	0.9753
Hauteur = 5 nm						
5.0	2.1672	1.9713	1.9705	1.8134	1.0810	0.9076
10.0	2.0018	1.7863	1.7749	1.6504	0.8183	0.6622
20.0	1.9463	1.7399	1.7089	1.5890	0.7322	0.5398
40.0	1.9290	1.7242	1.6877	1.5701	0.6993	0.4899
60.0	1.9257		1.6834	1.5669	0.6922	0.4781

TABLE C.12 – Gaps énergétiques dans des nanoplaquettes carrées.

Longueur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Rayon = 2 nm						
Perpendiculaire à la longueur (g_x)						
10.0	1.3129	0.4551	1.4331	1.7377	0.6869	-1.1636
20.0	1.2969	0.4492	1.4277	1.7303	0.6516	-1.1810
Suivant la longueur (g_z)						
10.0	1.2819	0.3797	1.3339	1.7036	0.4869	-1.6677
20.0	1.2642	0.3273	1.3013	1.6867	0.3881	-1.9879
Rayon = 5 nm						
Perpendiculaire à la longueur (g_x)						
10.0	0.9297	-0.5611	0.6507	1.4712	-2.6299	-8.6059
20.0	0.8604	-0.6577	0.5623	1.4355	-3.3682	-10.3360
Suivant la longueur (g_z)						
10.0	0.8927	-0.5891	0.6120	1.4627	-2.8768	-9.2322
20.0	0.8572	-0.7074	0.5169	1.4208	-3.5797	-11.0590

TABLE C.13 – Facteurs g électroniques de nanobâtonnets circulaires.

Longueur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Rayon = 2 nm						
10.0	2.2792	2.0166	2.0701	1.9254	1.1592	1.0578
20.0	2.2564	1.9932	2.0480	1.9027	1.1320	1.0172
Rayon = 5 nm						
10.0	1.9463	1.7231	1.6947	1.5835	0.7022	0.5639
20.0	1.9185	1.6924	1.6596	1.5508	0.6565	0.5062

TABLE C.14 – Gaps énergétiques de nanobâtonnets circulaires.

Longueur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Largeur = 2 nm						
Perpendiculaire à la longueur (g_x)						
4.0	1.6642	1.2117	1.7972	1.9234	1.7161	1.0035
10.0	1.6611	1.2078	1.7922	1.9179	1.6937	0.9375
20.0	1.6618	1.2157	1.7952	1.9171	1.6912	0.9401
Suivant la longueur (g_z)						
4.0	1.6872	1.2083	1.7701	1.8978	1.6284	0.9216
10.0	1.6423	1.1440	1.7125	1.8694	1.5509	0.6492
20.0	1.6351	1.1287	1.6996	1.8630	1.5334	0.5724
Largeur = 5 nm						
Perpendiculaire à la longueur (g_x)						
10.0	1.1849	0.0014	1.1083	1.6330	-0.2468	-3.3773
20.0	1.1712	-0.0449	1.0851	1.6201	-0.3860	-3.5178
40.0	1.1760	-0.0409	1.0831	1.6174	-0.4138	-3.4720
Suivant la longueur (g_z)						
10.0	1.2091	-0.0419	1.0962	1.6169	-0.3411	-3.0714
20.0	1.1878	-0.1118	1.0432	1.5923	-0.5445	-3.6837
40.0	1.1797	-0.1353	1.0257	1.5846	-0.6209	-3.9123

TABLE C.15 – Facteurs g électroniques de nanobâtonnets carrés.

Longueur (nm)	CdSe	CdTe	GaAs	InP	InAs	InSb
Largeur = 2 nm						
4.0	2.9102	2.4826	2.5827	2.6205	1.9831	1.8695
10.0	2.7839	2.3641	2.4894	2.5443	1.8984	1.7021
20.0	2.7606	2.3424	2.4729	2.5311	1.8835	1.6682
Largeur = 5 nm						
10.0	2.0817	1.8776	1.8751	1.7340	0.9563	0.7891
20.0	2.0552	1.8563	1.8467	1.7068	0.9223	0.7375
40.0	2.0478	1.8498	1.8387	1.6991	0.9113	0.7226

TABLE C.16 – Gaps énergétiques de nanobâtonnets carrés.

Épaisseur (nm)	Facteur g hors-plan (g_z)	Facteur g dans-le-plan (g_x)	Gap énergétique (eV)
2.0	0.9010	1.0456	1.8324
3.0	0.7029	0.8459	1.7590
4.0	0.5220	0.6441	1.6835
5.0	0.4193	0.5360	1.6417
6.0	0.3182	0.4191	1.6117
7.0	0.2634	0.3443	1.5990
8.0	0.2040	0.2730	1.5826
9.0	0.1671	0.2370	1.5715
10.0	0.1301	0.1909	1.5625
15.0	0.0369	0.0720	1.5410
20.0	-0.0016	0.0180	1.5328
25.0	-0.0235	-0.0101	1.5281
30.0	-0.0361	-0.0264	1.5255

TABLE C.17 – Facteurs g et gap énergétiques pour les puits quantiques GaAs/AlGaAs.

Rayon sphère (nm)	Facteur g	Gap énergétique (eV)	Épaisseur (nm)	Facteur g hors-plan (g_z)	Facteur g dans-le-plan (g_x)	Gap énergétique (eV)
1.5	-0.0762	1.3789	2.0	-10.8402	-1.3758	0.6606
2.0	-0.7353	1.0960	3.0	-11.3793	-3.3641	0.6117
2.5	-1.7541	0.9395	4.0	-20.3146	-5.5154	0.4698
3.0	-2.7580	0.8196	5.0	-19.9364	-7.6530	0.4531
3.5	-4.0715	0.7309	6.0	-27.5215	-9.8661	0.3892
4.0	-5.3133	0.6569	7.0	-26.7054	-11.9521	0.3814
4.5	-6.4251	0.6077	8.0	-32.9720	-14.0115	0.3456
5.0	-7.8051	0.5609	9.0	-31.9778	-16.0064	0.3412
6.0	-10.2500	0.4969	10.0	-34.6579	-19.2468	0.3266
7.0	-12.6650	0.4513	12.0	-38.4263	-22.0489	0.3036
8.0	-14.9410	0.4160	15.0	-44.6250	-26.4850	0.2804
9.0	-17.2070	0.3885	20.0	-47.3683	-33.1204	0.2654
10.0	-19.4070	0.3673	25.0	-50.7662	-38.3992	0.2540
12.0	-23.4050	0.3360	30.0	-53.8126	-41.8189	0.2464
15.0	-28.6510	0.3061				
18.0	-33.1340	0.2872				
29.0	-44.3310	0.2548				

TABLE C.18 – Facteurs g électroniques et gaps énergétiques pour des nanocristaux sphériques et des puits quantiques d'hétérostructures InSb/CdTe.

Rayon (nm)	Hauteur (nm)	Gap énergétique (eV)	Facteur g hors-plan (g_z)	facteur g dans-le-plan (g_x)
5.0	4.5	0.8493	-1.0003	0.2946
7.0	3.0	0.8653	-0.9458	0.4043
5.0	3.0	0.9290	-0.3438	0.5440
4.0	3.0	0.9917	-0.0416	0.6737

TABLE C.19 – Facteurs g électroniques et gaps énergétiques pour des disques InAs/InP en présence d'effets de contraintes.

Rayon (nm)	Hauteur (nm)	Gap énergétique (eV)	Facteur g hors-plan (g_z)	Facteur g dans-le-plan (g_x)
7.0	3.0	0.7975	-1.3949	-0.2053
5.0	3.0	0.8476	-0.7653	-0.0101
4.0	3.0	0.8954	-0.2895	0.1763
5.0	2.0	1.0028	0.0956	0.8302

TABLE C.20 – Facteurs g électroniques et gaps énergétiques pour des disques InAs/InP en absence d'effets de contraintes.

Liste des publications et conférences

Publications

Les résultats de cette thèse ont été publiés dans des journaux scientifiques internationaux à comité de lecture [27, 126, 267–270]. Voici une liste de ces publications.

1. Anderson localization induced by gauge-invariant bond-sign disorder in square PbSe nanocrystal lattices
A. Tadjine and C. Delerue
Submitted to Phys. Rev. B (2018)
2. Colloidal Nanocrystals as LEGO® bricks for building electronic band structure models
A. Tadjine and C. Delerue
Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 8177-8184 (2018)
3. Robustness of states at the interface between topological insulators of opposite spin Chern number
A. Tadjine and C. Delerue
Europhysics Letters 118, 67003 (2017)
Editor's Choice. Highlighted in *Europhysics News* Vol. 48 No. 5-6 (2017)
4. Transport properties of a two-dimensional PbSe square superstructure in an electrolyte-gated transistor
M. Alimoradi Jazi, V. A. E. C. Janssen, W. H. Evers, A. Tadjine, C. Delerue, L. D. A. Siebbeles, H. S. J. van der Zant, A. J. Houtepen, and D. Vanmaekelbergh
Nano Letters 17, 5238-5243 (2017)
5. Universal behavior of electron g-factors in semiconductor nanostructures
A. Tadjine, Y-M. Niquet and C. Delerue
Phys. Rev. B 95, 235437 (2017)
6. Topological protection of electronic states against disorder probed by their magnetic moment
A. Tadjine and C. Delerue
Phys. Rev. B 95, 235426 (2017)

7. From lattice Hamiltonians to tunable band structures by lithographic design
A. Tadjine G. Allan and C. Delerue
Phys. Rev. B 94, 075441 (2016)

Conférences

Les résultats ont également été présentés à des conférences nationales et internationales. Voici une liste des présentations.

Présentations orales

1. Artificial electronic superlattices as platforms for probing robustness of non-trivial topology.
GDR Physique Quantique Mésoscopique, Session plénière.
4-7 Décembre 2017 à Aussois, France.
2. Physics of electron g-factors in semiconductor nanostructures.
European-MRS Fall Meeting, Symposium F.
18-22 Septembre 2017 à Varsovie, Pologne
3. Magnetic moments of edge states as a probe to topological protection against disorder.
European-MRS Fall Meeting, Symposium K.
18-22 Septembre 2017 à Varsovie, Pologne
Distinction : Best Student Presentation Award
4. Bringing exotic models to reality using a lithographic approach.
CMD 26.
4-9 Septembre 2016 à Groningue, Pays-Bas
5. The effect of quantum confinement on the electron g-factor in semiconductor nanocrystals.
15ème édition des Journées de la Matière Condensée.
22-26 Août 2016 à Bordeaux, France

Posters

1. Bringing exotic model Hamiltonians to reality.
Mesoscopic Fall School.
1-11 Novembre 2016 à Cargèse, France
2. Large magnetic moments in topological insulator flakes.
Journées Nanosciences et Nanotechnologies.
10-11 décembre 2015 à Lille, France

Références

- [1] R. Descartes. *Principia philosophiae. Les principes de la philosophie.* 1644.
- [2] Wiel H. Evers, Bart Goris, Sara Bals, Marianna Casavola, Joost de Graaf, René van Roij, Marjolein Dijkstra, and Daniël Vanmaekelbergh. Low-dimensional semiconductor superlattices formed by geometric control over nanocrystal attachment. *Nano Lett.*, 13(6) :2317–2323, 2013.
- [3] S. Hossein Mousavi, Alexander B. Khanikaev, and Zheng Wang. Topologically protected elastic waves in phononic metamaterials. *Nat. Commun.*, 6 :8682, 2015.
- [4] Jesse L. Silverberg, Arthur A. Evans, Lauren McLeod, Ryan C. Hayward, Thomas Hull, Christian D. Santangelo, and Itai Cohen. Using origami design principles to fold reprogrammable mechanical metamaterials. *Science*, 345(6197) :647–650, 2014.
- [5] Cheng Lv, Deepakshyam Krishnaraju, Goran Konjevod, Hongyu Yu, and Hanqing Jiang. Origami based mechanical metamaterials. *Sci. Rep.*, 4 :5979, 2014.
- [6] T. Jacqmin, I. Carusotto, I. Sagnes, M. Abbarchi, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, E. Galopin, A. Lemaître, J. Bloch, and A. Amo. Direct observation of Dirac cones and a flatband in a honeycomb lattice for polaritons. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :116402, 2014.
- [7] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :109–162, 2009.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065) :200, 2005.
- [9] Kenjiro K. Gomes, Warren Mar, Wonhee Ko, Francisco Guinea, and Hari C. Manoharan. Designer Dirac fermions and topological phases in molecular graphene. *Nature*, 483(7389) :306–310, 2012.
- [10] Marlou R. Slot, Thomas S. Gardenier, Peter H. Jacobse, Guido C. P. van Miert, Sander N. Kempkes, Stephan J. M. Zevenhuizen, Cristiane Morais Smith, Daniel Vanmaekelbergh, and Ingmar Swart. Experimental realization and characterization of an electronic Lieb lattice. *Nat. Phys.*, 13 :672, 2017.
- [11] Shuai Li, Wen-Xuan Qiu, and Jin-Hua Gao. Designing artificial two dimensional electron lattice on metal surface : a kagome-like lattice as an example. *Nanoscale*, 8 :12747–12754, 2016.
- [12] M. P. Boneschanscher, W. H. Evers, J. J. Geuchies, T. Altantzis, B. Goris, F. T. Rabouw, S. A. P. van Rossum, H. S. J. van der Zant, L. D. A. Siebbeles, G. Van Tendeloo, I. Swart, J. Hilhorst, A. V. Petukhov, S. Bals, and D. Vanmaekelbergh. Long-range orientation and atomic attachment of nanocrystals in 2d honeycomb superlattices. *Science*, 344(6190) :1377–1380, 2014.
- [13] C. Delerue and M. Lannoo. *Nanostructures : Theory and Modeling.* Springer, 2004.
- [14] Evan O. Kane. Band structure of indium antimonide. *J. Phys. Chem. Sol.*, 1(4) :249–261, 1957.

- [15] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Monographies de physique. Les Éditions de Physique, 1988.
- [16] Felix Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern, on the quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Z. Phys.*, 52(7) :555–600, 1929.
- [17] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94(6) :1498–1524, 1954.
- [18] Jean-Marc Jancu, Reinhard Scholz, Fabio Beltram, and Franco Bassani. Empirical $sp^3d^5s^*$ tight-binding calculation for cubic semiconductors : General method and material parameters. *Phys. Rev. B*, 57 :6493–6507, 1998.
- [19] J.-M. Jancu, R. Scholz, E. A. de Andrada e Silva, and G. C. La Rocca. Atomistic spin-orbit coupling and $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ parameters in III-V semiconductors. *Phys. Rev. B*, 72 :193201, 2005.
- [20] Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, and X. Blase. Onsite matrix elements of the tight-binding Hamiltonian of a strained crystal : Application to silicon, germanium, and their alloys. *Phys. Rev. B*, 79 :245201, 2009.
- [21] Mathieu Luisier, Andreas Schenk, Wolfgang Fichtner, and Gerhard Klimeck. Atomistic simulation of nanowires in the $sp^3d^5s^*$ tight-binding formalism : From boundary conditions to strain calculations. *Phys. Rev. B*, 74 :205323, 2006.
- [22] Timothy B. Boykin, Gerhard Klimeck, and Fabiano Oyafuso. Valence band effective-mass expressions in the $sp^3d^5s^*$ empirical tight-binding model applied to a Si and Ge parametrization. *Phys. Rev. B*, 69 :115201, 2004.
- [23] Esther Groeneveld, Christophe Delerue, Guy Allan, Yann-Michel Niquet, and Celso de Mello Donegá. Size dependence of the exciton transitions in colloidal CdTe quantum dots. *J. Phys. Chem. C*, 116(43) :23160–23167, 2012.
- [24] E. Kalesaki, W. H. Evers, G. Allan, D. Vanmaekelbergh, and C. Delerue. Electronic structure of atomically coherent square semiconductor superlattices with dimensionality below two. *Phys. Rev. B*, 88 :115431, 2013.
- [25] E. Kalesaki, C. Delerue, C. Morais Smith, W. Beugeling, G. Allan, and D. Vanmaekelbergh. Dirac cones, topological edge states, and nontrivial flat bands in two-dimensional semiconductors with a honeycomb nanogeometry. *Phys. Rev. X*, 4 :011010, 2014.
- [26] G. Allan and C. Delerue. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 70 :245321, 2004.
- [27] Athmane Tadjine, Guy Allan, and Christophe Delerue. From lattice Hamiltonians to tunable band structures by lithographic design. *Phys. Rev. B*, 94 :075441, 2016.
- [28] H. Bowdler, R. S. Martin, C. Reinsch, and J. H. Wilkinson. *The QR and QL Algorithms for Symmetric Matrices*, pages 227–240. Springer Berlin Heidelberg, 1971.
- [29] J. G. F. Francis. The QR transformation a unitary analogue to the LR transformation-part 1. *Comput. J.*, 4(3) :265–271, 1961.
- [30] V. N. Kublanovskaya. On some algorithms for the solution of the complete eigenvalue problem. *U.S.S.R. Comput. Math. Math. Phys.*, 1 :637–657, 1962.
- [31] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, third edition, 1999.
- [32] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Method for tight-binding parametrization : Application to silicon nanostructures. *Phys. Rev. B*, 62 :5109–5116, 2000.

- [33] TB_Sim est une librairie en FORTRAN pour les calculs de propriétés électroniques de nanostructures par les méthodes de liaisons fortes et $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, url : http://inac.cea.fr/L_Sim/TB_Sim/.
- [34] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.*, 49(2) :299–312, 2010.
- [35] Peter Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [36] Editorial. Nanocrystals in their prime. *Nature Nanotech.*, 9 :325, 2014.
- [37] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 34 :345, 1981.
- [38] A.I. Ekimov, A.I.L. Efros, and A.A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Commun.*, 56(11) :921–924, 1985.
- [39] L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.*, 80(9) :4403–4409, 1984.
- [40] Esther Groeneveld. *Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals*. PhD thesis, Utrecht University, 2012.
- [41] Sander F. Wuister, Floris van Driel, and Andries Meijerink. Luminescence and growth of CdTe quantum dots and clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 :1253–1258, 2003.
- [42] Celso de Mello Donegá, Peter Liljeroth, and Daniel Vanmaekelbergh. Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. *Small*, 1(12) :1152–1162, 2005.
- [43] Yadong Yin and A. Paul Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature*, 437 :664, 2004.
- [44] Kumar Sandeep and Nann Thomas. Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small*, 2(3) :316–329, 2006.
- [45] Luigi Carbone and P. Davide Cozzoli. Colloidal heterostructured nanocrystals : Synthesis and growth mechanisms. *Nano Today*, 5(5) :449 – 493, 2010.
- [46] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique quantique I*. Hermann, 1973.
- [47] Louis de Broglie. *Recherches sur la théorie des Quanta*. PhD thesis, 1924.
- [48] L. E. Brus. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *J. Chem. Phys.*, 79(11) :5566–5571, 1983.
- [49] D. J. Norris and M. G. Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B*, 53 :16338–16346, 1996.
- [50] Vanessa Wood and Vladimir Bulović. Colloidal quantum dot light-emitting devices. *Nano Rev.*, 1(1) :5202, 2010.
- [51] Brad A. Kairdolf, Andrew M. Smith, Todd H. Stokes, May D. Wang, Andrew N. Young, and Shuming Nie. Semiconductor quantum dots for bioimaging and biodiagnostic applications. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 6(1) :143–162, 2013.
- [52] Chinnathambi Shanmugavel, Chen Song, Ganesan Singaravelu, and Hanagata Nobutaka. Silicon quantum dots for biological applications. *Adv. Healthc. Mater.*, 3(1) :10–29, 2013.

- [53] Graham H. Carey, Ahmed L. Abdelhady, Zhijun Ning, Susanna M. Thon, Osman M. Bakr, and Edward H. Sargent. Colloidal quantum dot solar cells. *Chem. Rev.*, 115(23) :12732–12763, 2015.
- [54] Zerui Zheng, Haining Ji, Peng Yu, and Zhiming Wang. Recent progress towards quantum dot solar cells with enhanced optical absorption. *Nanoscale Res. Lett.*, 11(1) :266, 2016.
- [55] Daniel Loss and David P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A*, 57 :120–126, 1998.
- [56] Gang Cao, Hai-Ou Li, Guo-Dong Yu, Bao-Chuan Wang, Bao-Bao Chen, Xiang-Xiang Song, Ming Xiao, Guang-Can Guo, Hong-Wen Jiang, Xuedong Hu, and Guo-Ping Guo. Tunable hybrid qubit in a GaAs double quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :086801, 2016.
- [57] S. Nadj-Perge, S. M. Frolov, E. P. A. M. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven. Spin-orbit qubit in a semiconductor nanowire. *Nature*, 468(7327) :1084–1087, 2010.
- [58] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71 :622–634, 1947.
- [59] H.-M. Guo and M. Franz. Topological insulator on the kagome lattice. *Phys. Rev. B*, 80 :113102, 2009.
- [60] R. Shen, L. B. Shao, Baigeng Wang, and D. Y. Xing. Single Dirac cone with a flat band touching on line-centered-square optical lattices. *Phys. Rev. B*, 81 :041410, 2010.
- [61] P.W. Anderson. Localisation theory and the Cu-Mn problem : Spin glasses. *Mat. Res. Bull.*, 5(8) :549–554, 1970.
- [62] J. M. D. Coey and P. W. Readman. New spin structure in an amorphous ferric gel. *Nature*, 246 :476, 1973.
- [63] S F Edwards and P W Anderson. Theory of spin glasses. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 5(5) :965, 1975.
- [64] S F Edwards and P W Anderson. Theory of spin glasses. II. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 6(10) :1927, 1976.
- [65] D. E. Murnick, A. T. Fiory, and W. J. Kossler. Muon-spin depolarization in spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 36 :100–104, 1976.
- [66] David Sherrington and Scott Kirkpatrick. Solvable model of a spin-glass. *Phys. Rev. Lett.*, 35 :1792–1796, 1975.
- [67] K. Binder and A. P. Young. Spin glasses : Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev. Mod. Phys.*, 58 :801–976, 1986.
- [68] L Bieche, J P Uhry, R Maynard, and R Rammal. On the ground states of the frustration model of a spin glass by a matching method of graph theory. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 13(8) :2553, 1980.
- [69] G. Pardella and F. Liers. Exact ground states of large two-dimensional planar Ising spin glasses. *Phys. Rev. E*, 78 :056705, 2008.
- [70] Mikhail I. Dyakonov. *Spin Physics in Semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [71] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :494–497, 1980.
- [72] Klaus von Klitzing. Developments in the quantum Hall effect. *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 363(1834) :2203–2219, 2005.
- [73] R. B. Laughlin. Quantized Hall conductivity in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 23 :5632–5633, 1981.

- [74] B. I. Halperin. Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential. *Phys. Rev. B*, 25 :2185–2190, 1982.
- [75] Jainendra K. Jain. *Composite Fermions*. Cambridge University Press, 2007.
- [76] G. Montambaux. Semiclassical quantization of skipping orbits. *Eur. Phys. J. B*, 79(2) :215–224, 2011.
- [77] M. Büttiker. Absence of backscattering in the quantum Hall effect in multiprobe conductors. *Phys. Rev. B*, 38 :9375–9389, 1988.
- [78] F. D. M. Haldane. Model for a quantum Hall effect without Landau levels : Condensed-matter realization of the "parity anomaly". *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2015–2018, 1988.
- [79] Gregor Jotzu, Michael Messer, Rémi Desbuquois, Martin Lebrat, Thomas Uehlinger, Daniel Greif, and Tilman Esslinger. Experimental realization of the topological haldane model with ultracold fermions. *Nature*, 515 :237, 2014.
- [80] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum spin Hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :226801, 2005.
- [81] Hongki Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, Leonard Kleinman, and A. H. MacDonald. Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets. *Phys. Rev. B*, 74 :165310, 2006.
- [82] Daniel Huertas-Hernando, F. Guinea, and Arne Brataas. Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps. *Phys. Rev. B*, 74 :155426, 2006.
- [83] Yugui Yao, Fei Ye, Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang, and Zhong Fang. Spin-orbit gap of graphene : First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 75 :041401, 2007.
- [84] B. Andrei Bernevig, Taylor L. Hughes, and Shou-Cheng Zhang. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, 314(5806) :1757–1761, 2006.
- [85] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brüne, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*, 318(5851) :766–770, 2007.
- [86] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*, 452 :970, 2008.
- [87] Charles Kane and Joel Moore. Topological insulators. *Phys. World*, 24(02) :32, 2011.
- [88] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, and Shou-Cheng Zhang. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.*, 5 :438, 2009.
- [89] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.*, 5 :398, 2009.
- [90] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃. *Science*, 325(5937) :178–181, 2009.
- [91] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of time-reversal-protected single-Dirac-cone topological-insulator states in Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :146401, 2009.

- [92] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium : Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :3045–3067, 2010.
- [93] Liang Fu and C. L. Kane. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, 76 :045302, 2007.
- [94] "The Nobel Prize in Physics 2016". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 26 Jun 2018. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2016.
- [95] Natalia Zaitseva, Zu Rong Dai, Francisco R Leon, and Denise Krol. Optical properties of CdSe superlattices. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(29) :10221–6, 2005.
- [96] Elena V. Shevchenko, Dmitri V. Talapin, Nicholas A. Kotov, Stephen O'Brien, and Christopher B. Murray. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature*, 439(7072) :55–59, 2006.
- [97] Jeffrey J Urban, Dmitri V Talapin, Elena V Shevchenko, and Christopher B Murray. Self-assembly of PbTe quantum dots into nanocrystal superlattices and glassy films. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(10) :3248–55, 2006.
- [98] Constanze Schliehe, Beatriz H. Juarez, Marie Pelletier, Sebastian Jander, Denis Greshnykh, Mona Nagel, Andreas Meyer, Stephan Foerster, Andreas Kornowski, Christian Klinke, and Horst Weller. Ultrathin PbS sheets by two-dimensional oriented attachment. *Science*, 329(5991) :550–553, 2010.
- [99] Tobias Hanrath. Colloidal nanocrystal quantum dot assemblies as artificial solids. *J. Vac. Sci. Technol.*, 30(3) :030802, 2012.
- [100] M. Drndić, M. V. Jarosz, N. Y. Morgan, M. A. Kastner, and M. G. Bawendi. Transport properties of annealed CdSe colloidal nanocrystal solids. *J. Appl. Phys.*, 92(12) :7498–7503, 2002.
- [101] Dong Yu, Congjun Wang, and P. Guyot-Sionnest. n-type conducting CdSe nanocrystal solids. *Science (New York, N.Y.)*, 300(5623) :1277–80, 2003.
- [102] Soong Ju Oh, Nathaniel E. Berry, Ji-Hyuk Choi, E. Ashley Gaulding, Taejong Paik, Sung-Hoon Hong, Christopher B. Murray, and Cherie R. Kagan. Stoichiometric control of lead chalcogenide nanocrystal solids to enhance their electronic and optoelectronic device performance. *ACS Nano*, 7(3) :2413–2421, 2013.
- [103] Aarnoud L. Roest, Arjan J. Houtepen, John J. Kelly, and Daniel Vanmaekelbergh. Electron-conducting quantum-dot solids with ionic charge compensation. *Faraday Discuss.*, 125 :55–62, 2004.
- [104] Dmitri V Talapin and Christopher B Murray. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science*, 310(5745) :86–89, oct 2005.
- [105] M. a. Boles and D. V. Talapin. Connecting the dots. *Science*, 344(6190) :1340–1341, jun 2014.
- [106] Kevin Whitham, Jun Yang, Benjamin H. Savitzky, Lena F. Kourkoutis, Frank Wise, and Tobias Hanrath. Charge transport and localization in atomically coherent quantum dot solids. *Nat. Mater.*, 15(5) :557–563, 2016.
- [107] Dongsheng Li, Michael H Nielsen, Jonathan R I Lee, Cathrine Frandsen, Jillian F Banfield, and James J De Yoreo. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science (New York, N.Y.)*, 336(6084) :1014–8, 2012.
- [108] C. S. Suchand Sandeep, Jon Mikel Azpiroz, Wiel H. Evers, Simon C. Boehme, Iwan Moreels, Sachin Kinge, Laurens D. A. Siebbeles, Ivan Infante, and Arjan J. Houtepen. Epitaxially connected PbSe quantum-dot films : Controlled neck formation and optoelectronic properties. *ACS Nano*, 8(11) :11499–11511, 2014.

- [109] Philipp Schapotschnikow, Marijn A. van Huis, Henny W. Zandbergen, Daniël Vanmaekelbergh, and Thijs J. H. Vlugt. Morphological transformations and fusion of PbSe nanocrystals studied using atomistic simulations. *Nano Lett.*, 10(10) :3966–3971, 2010.
- [110] William J. Baumgardner, Kevin Whitham, and Tobias Hanrath. Confined-but-connected quantum solids via controlled ligand displacement. *Nano Lett.*, 13(7) :3225–3231, 2013.
- [111] Daniel M. Balazs, Dmitry N. Dirin, Hong-Hua Fang, Loredana Protesescu, Gert H. ten Brink, Bart J. Kooi, Maksym V. Kovalenko, and Maria Antonietta Loi. Counterion-mediated ligand exchange for PbS colloidal quantum dot superlattices. *ACS Nano*, 9(12) :11951–11959, 2015.
- [112] Willem Walravens, Jonathan De Roo, Emile Drijvers, Stephanie ten Brinck, Eduardo Solano, Jolien Dendooven, Christophe Detavernier, Ivan Infante, and Zeger Hens. Chemically triggered formation of two-dimensional epitaxial quantum dot superlattices. *ACS Nano*, 10(7) :6861–6870, 2016.
- [113] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graphics*, 14 :33–38, 1996.
- [114] Evan K. Wujcik, Stephanie R. Aceto, Radha Narayanan, and Arijit Bose. Lead selenide nanostructures self-assembled across multiple length scales and dimensions. *J. Nanomater.*, 2016 :9575839, 2016.
- [115] Cherie R. Kagan and Christopher B. Murray. Charge transport in strongly coupled quantum dot solids. *Nat. Nano.*, 10(12) :1013–1026, 2015.
- [116] Mahmoud A. Sliem, Abdelkrim Chemseddine, Ulrike Bloeck, and Roland A. Fischer. PbSe nanocrystal shape development : oriented attachment at mild conditions and microwave assisted growth of nanocubes. *CrystEngComm*, 13 :483–488, 2011.
- [117] Jaco J. Geuchies, Carlo van Overbeek, Wiel H. Evers, Bart Goris, Annick de Backer, Anjan P. Gantapara, Freddy T. Rabouw, Jan Hilhorst, Joep L. Peters, Oleg Konovalov, Andrei V. Petukhov, Marjolein Dijkstra, Laurens D. A. Siebbeles, Sandra van Aert, Sara Bals, and Daniel Vanmaekelbergh. In situ study of the formation mechanism of two-dimensional superlattices from PbSe nanocrystals. *Nat. Mater.*, 15(12) :1248–1254, 2016.
- [118] Benjamin H. Savitzky, Robert Hovden, Kevin Whitham, Jun Yang, Frank Wise, Tobias Hanrath, and Lena F. Kourkoutis. Propagation of structural disorder in epitaxially connected quantum dot solids from atomic to micron scale. *Nano Lett.*, 16(9) :5714–5718, 2016.
- [119] Carlo van Overbeek, Joep L. Peters, Susan A. P. van Rossum, Marc Smits, Marijn A. van Huis, and Daniel Vanmaekelbergh. Interfacial self-assembly and oriented attachment in the family of PbX (X = S, Se, Te) nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 122(23) :12464–12473, 2018.
- [120] Barbara K. Hughes, Jeffrey L. Blackburn, Daniel Kroupa, Andrew Shabaev, Steven C. Erwin, Alexander L. Efros, Arthur J. Nozik, Joseph M. Luther, and Matthew C. Beard. Synthesis and spectroscopy of PbSe fused quantum-dot dimers. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(12) :4670–4679, 2014.
- [121] Dong Hee Son, Steven M Hughes, Yadong Yin, and A Paul Alivisatos. Cation exchange reactions in ionic nanocrystals. *Science (New York, N.Y.)*, 306(5698) :1009–12, 2004.
- [122] Jeffrey M. Pietryga, Donald J. Werder, Darrick J. Williams, Joanna L. Casson, Richard D. Schaller, Victor I. Klimov, and Jennifer A. Hollingsworth. Utilizing the lability of lead selenide to produce heterostructured nanocrystals with bright, stable infrared emission. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(14) :4879–4885, 2008.

- [123] Karel Lambert, Bram De Geyter, Iwan Moreels, and Zeger Hens. PbTe|CdTe core|shell particles by cation exchange, a HR-TEM study. *Chem. Mater.*, 21(5) :778–780, 2009.
- [124] Eva Izquierdo, Adrien Robin, Sean Keuleyan, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, and Sandrine Ithurria. Strongly confined HgTe 2d nanoplatelets as narrow near-infrared emitters. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(33) :10496–10501, 2016.
- [125] Wiel H. Evers, Juleon M. Schins, Michiel Aerts, Aditya Kulkarni, Pierre Capiod, Maxime Berthe, Bruno Grandidier, Christophe Delerue, Herre S. J. van der Zant, Carlo van Overbeek, Joep L. Peters, Daniel Vanmaekelbergh, and Laurens D. A. Siebbeles. High charge mobility in two-dimensional percolative networks of PbSe quantum dots connected by atomic bonds. *Nature Communications*, 6 :8195, 2015.
- [126] M. Alimoradi Jazi, V. A. E. C. Janssen, W. H. Evers, A. Tadjine, C. Delerue, L. D. A. Siebbeles, H. S. J. van der Zant, A. J. Houtepen, and D. Vanmaekelbergh. Transport properties of a two-dimensional PbSe square superstructure in an electrolyte-gated transistor. *Nano Lett.*, 17(9) :5238–5243, 2017.
- [127] Inuk Kang and Frank W. Wise. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(7) :1632–1646, 1997.
- [128] Christophe Delerue and D Vanmaekelbergh. Electronic band structure of zinc blende CdSe and rock salt PbSe semiconductors with silicene-type honeycomb geometry. *2D Mater.*, 2(3) :034008, 2015.
- [129] E. Durgun, S. Tongay, and S. Ciraci. Silicon and III-V compound nanotubes : Structural and electronic properties. *Phys. Rev. B*, 72 :075420, 2005.
- [130] Xiaobao Yang and Jun Ni. Electronic properties of single-walled silicon nanotubes compared to carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 72 :195426, 2005.
- [131] Gian G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Phys. Rev. B*, 76 :075131, 2007.
- [132] Congjun Wu and S. Das Sarma. $p_{x,y}$ -orbital counterpart of graphene : Cold atoms in the honeycomb optical lattice. *Phys. Rev. B*, 77 :235107, 2008.
- [133] Doron L. Bergman, Congjun Wu, and Leon Balents. Band touching from real-space topology in frustrated hopping models. *Phys. Rev. B*, 78 :125104, 2008.
- [134] Balázs Dóra, Janik Kailasvuori, and R. Moessner. Lattice generalization of the Dirac equation to general spin and the role of the flat band. *Phys. Rev. B*, 84 :195422, 2011.
- [135] Bill Sutherland. Localization of electronic wave functions due to local topology. *Phys. Rev. B*, 34 :5208–5211, 1986.
- [136] V. Apaja, M. Hyrkäs, and M. Manninen. Flat bands, Dirac cones, and atom dynamics in an optical lattice. *Phys. Rev. A*, 82 :041402, 2010.
- [137] Cheol-Hwan Park and Steven G. Louie. Making massless Dirac fermions from a patterned two-dimensional electron gas. *Nano Lett.*, 9(5) :1793–1797, 2009.
- [138] Marco Gibertini, Achintya Singha, Vittorio Pellegrini, Marco Polini, Giovanni Vignale, Aron Pinczuk, Loren N. Pfeiffer, and Ken W. West. Engineering artificial graphene in a two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, 79 :241406, 2009.
- [139] A. Singha, M. Gibertini, B. Karmakar, S. Yuan, M. Polini, G. Vignale, M. I. Katsnelson, A. Pinczuk, L. N. Pfeiffer, K. W. West, and V. Pellegrini. Two-dimensional Mott-Hubbard electrons in an artificial honeycomb lattice. *Science*, 332(6034) :1176–1179, 2011.
- [140] G. De Simoni, A. Singha, M. Gibertini, B. Karmakar, M. Polini, V. Piazza, L. N. Pfeiffer, K. W. West, F. Beltram, and V. Pellegrini. Delocalized-localized transition in a semiconductor two-dimensional honeycomb lattice. *Appl. Phys. Lett.*, 97(13) :132113, 2010.

- [141] L Nádvořník, M Orlita, N A Goncharuk, L Smrčka, V Novák, V Jurka, K Hruška, Z Výborný, Z R Wasilewski, M Potemski, and K Výborný. From laterally modulated two-dimensional electron gas towards artificial graphene. *New J. Phys.*, 14(5) :053002, 2012.
- [142] Diego Scarabelli, Sheng Wang, Aron Pinczuk, Shalom J. Wind, Yuliya Y. Kuznetsova, Loren N. Pfeiffer, Ken West, Geoff C. Gardner, Michael J. Manfra, and Vittorio Pellegrini. Fabrication of artificial graphene in a GaAs quantum heterostructure. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 33(6) :06FG03, 2015.
- [143] Dmitry Green, Luiz Santos, and Claudio Chamon. Isolated flat bands and spin-1 conical bands in two-dimensional lattices. *Phys. Rev. B*, 82 :075104, 2010.
- [144] Guido van Miert and Cristiane Morais Smith. Dirac cones beyond the honeycomb lattice : A symmetry-based approach. *Phys. Rev. B*, 93 :035401, 2016.
- [145] Evelyn Tang, Jia-Wei Mei, and Xiao-Gang Wen. High-temperature fractional quantum Hall states. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :236802, 2011.
- [146] Titus Neupert, Luiz Santos, Claudio Chamon, and Christopher Mudry. Fractional quantum Hall states at zero magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :236804, 2011.
- [147] Kai Sun, Zhengcheng Gu, Hosho Katsura, and S. Das Sarma. Nearly flatbands with nontrivial topology. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :236803, 2011.
- [148] A. O'Brien, F. Pollmann, and P. Fulde. Strongly correlated fermions on a kagome lattice. *Phys. Rev. B*, 81 :235115, 2010.
- [149] Rodrigo A. Vicencio and Magnus Johansson. Discrete flat-band solitons in the kagome lattice. *Phys. Rev. A*, 87 :061803, 2013.
- [150] Rodrigo A. Vicencio, Camilo Cantillano, Luis Morales-Inostroza, Bastián Real, Cristian Mejía-Cortés, Steffen Weimann, Alexander Szameit, and Mario I. Molina. Observation of localized states in Lieb photonic lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :245503, 2015.
- [151] Seababrata Mukherjee, Alexander Spracklen, Debaditya Choudhury, Nathan Goldman, Patrik Öhberg, Erika Andersson, and Robert R. Thomson. Observation of a localized flat-band state in a photonic Lieb lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :245504, 2015.
- [152] N. Goldman, D. F. Urban, and D. Bercioux. Topological phases for fermionic cold atoms on the Lieb lattice. *Phys. Rev. A*, 83 :063601, 2011.
- [153] Giandomenico Palumbo and Konstantinos Meichanetzidis. Two-dimensional Chern semimetals on the Lieb lattice. *Phys. Rev. B*, 92 :235106, 2015.
- [154] Shiqiang Xia, Yi Hu, Daohong Song, Yuanyuan Zong, Liqin Tang, and Zhigang Chen. Demonstration of flat-band image transmission in optically induced Lieb photonic lattices. *Opt. Lett.*, 41(7) :1435–1438, 2016.
- [155] W. Beugeling, J. C. Everts, and C. Morais Smith. Topological phase transitions driven by next-nearest-neighbor hopping in two-dimensional lattices. *Phys. Rev. B*, 86 :195129, 2012.
- [156] Long-Hua Wu and Xiao Hu. Topological properties of electrons in honeycomb lattice with detuned hopping energy. *Sci. Rep.*, 6 :24347, 2016.
- [157] Edward McCann and Mikito Koshino. The electronic properties of bilayer graphene. *Rep. Prog. Phys.*, 76(5) :056503, 2013.
- [158] Wang Tao, Guo Qing, Liu Yan, and Sheng Kuang. A comparative investigation of an AB- and AA-stacked bilayer graphene sheet under an applied electric field : A density functional theory study. *Chin. Phys. B*, 21(6) :067301, 2012.
- [159] Seunghyun Lee, Kyunghoon Lee, and Zhaohui Zhong. Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition. *Nano Lett.*, 10(11) :4702–4707, 2010.

- [160] Kai Yan, Hailin Peng, Yu Zhou, Hui Li, and Zhongfan Liu. Formation of bilayer bernal graphene : Layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano Lett.*, 11(3) :1106–1110, 2011.
- [161] Mengqiao Sui, Guorui Chen, Liguo Ma, Wen-Yu Shan, Dai Tian, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Xiaofeng Jin, Wang Yao, Di Xiao, and Yuanbo Zhang. Gate-tunable topological valley transport in bilayer graphene. *Nat Phys*, 11(12) :1027–1031, 2015.
- [162] Long Ju, Zhiwen Shi, Nityan Nair, Yinchuan Lv, Chenhao Jin, Jairo Velasco Jr, Claudia Ojeda-Aristizabal, Hans A. Bechtel, Michael C. Martin, Alex Zettl, James Analytis, and Feng Wang. Topological valley transport at bilayer graphene domain walls. *Nature*, 520(7549) :650–655, 2015.
- [163] Y. Shimazaki, M. Yamamoto, I. V. Borzenets, K. Watanabe, T. Taniguchi, and S. Tarucha. Generation and detection of pure valley current by electrically induced berry curvature in bilayer graphene. *Nat Phys*, 11(12) :1032–1036, 2015.
- [164] A. Kou, B. E. Feldman, A. J. Levin, B. I. Halperin, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Yacoby. Electron-hole asymmetric integer and fractional quantum Hall effect in bilayer graphene. *Science*, 345(6192) :55–57, 2014.
- [165] Kayoung Lee, Babak Fallahazad, Jiamin Xue, David C. Dillen, Kyoungwan Kim, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, and Emanuel Tutuc. Chemical potential and quantum Hall ferromagnetism in bilayer graphene. *Science*, 345(6192) :58–61, 2014.
- [166] Patrick Maher, Lei Wang, Yuanda Gao, Carlos Forsythe, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Dmitry Abanin, Zlatko Papić, Paul Cadden-Zimansky, James Hone, Philip Kim, and Cory R. Dean. Tunable fractional quantum Hall phases in bilayer graphene. *Science*, 345(6192) :61–64, 2014.
- [167] B. N. Szafranek, G. Fiori, D. Schall, D. Neumaier, and H. Kurz. Current saturation and voltage gain in bilayer graphene field effect transistors. *Nano Lett.*, 12(3) :1324–1328, 2012.
- [168] A. L. Rakhmanov, A. V. Rozhkov, A. O. Sboychakov, and Franco Nori. Instabilities of the AA-stacked graphene bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :206801, 2012.
- [169] David Sánchez de la Peña, Michael M. Scherer, and Carsten Honerkamp. Electronic instabilities of the AA-honeycomb bilayer. *Ann. Phys. (Berlin)*, 526(9-10) :366–371, 2014.
- [170] Yen-Hung Ho, Jhao-Ying Wu, Rong-Bin Chen, Yu-Huang Chiu, and Ming-Fa Lin. Optical transitions between Landau levels : AA-stacked bilayer graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 97(10) :101905, 2010.
- [171] C. J. Tabert and E. J. Nicol. Dynamical conductivity of AA-stacked bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 86 :075439, 2012.
- [172] Rafael Roldán and Luis Brey. Dielectric screening and plasmons in AA-stacked bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 88 :115420, 2013.
- [173] Matthew Sanderson, Yee Sin Ang, and C. Zhang. Klein tunneling and cone transport in AA-stacked bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 88 :245404, 2013.
- [174] Anna Dyrdała and Józef Barnaś. Spin Hall effect in AA-stacked bilayer graphene. *Solid State Commun.*, 188 :27–31, 2014.
- [175] Yawar Mohammadi and Borhan Arghavani Nia. Electronic properties of graphene nanoribbons with AA-stacking order. *Solid State Commun.*, 201 :76–81, 2015.
- [176] Weihua Wang, Sanshui Xiao, and N. Asger Mortensen. Localized plasmons in bilayer graphene nanodisks. *Phys. Rev. B*, 93 :165407, 2016.

- [177] L. Desplanque, M. Fahed, X. Han, V. K. Chinni, D. Troadec, M.-P. Chauvat, P. Ruterana, and X. Wallart. Influence of nanoscale faceting on the tunneling properties of near broken gap InAs/AlGaSb heterojunctions grown by selective area epitaxy. *Nanotechnology*, 25(46) :465302, 2014.
- [178] L. Desplanque, D. Vignaud, and X. Wallart. High mobility metamorphic AlSb/InAs heterostructures grown on InP substrates. *J. Cryst. Growth*, 301-302 :194–198, 2007.
- [179] H.-R. Blank, M. Thomas, K. C. Wong, and H. Kroemer. Influence of the buffer layers on the morphology and the transport properties in InAs/(Al,Ga)Sb quantum wells grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 69(14) :2080–2082, 1996.
- [180] B. Shojaei, A. McFadden, J. Shabani, B. D. Schultz, and C. J. Palmstrøm. Studies of scattering mechanisms in gate tunable InAs/(Al,Ga)Sb two dimensional electron gases. *Appl. Phys. Lett.*, 106(22) :222101, 2015.
- [181] Timothy B. Boykin. Improved fits of the effective masses at Γ in the spin-orbit, second-nearest-neighbor sp^3s^* model : Results from analytic expressions. *Phys. Rev. B*, 56 :9613–9618, 1997.
- [182] Gerhard Klimeck, R. Chris Bowen, Timothy B. Boykin, and Thomas A. Cwik. sp^3s^* tight-binding parameters for transport simulations in compound semiconductors. *Superlattice Microst.*, 27(5-6) :519–524, 2000.
- [183] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 89(11) :5815–5875, 2001.
- [184] Joshua Schrier and K. Birgitta Whaley. Tight-binding g -factor calculations of CdSe nanostructures. *Phys. Rev. B*, 67 :235301, 2003.
- [185] J. A. Gupta, D. D. Awschalom, Al. L. Efros, and A. V. Rodina. Spin dynamics in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 66 :125307, 2002.
- [186] A. V. Rodina, Al. L. Efros, and A. Yu. Alekseev. Effect of the surface on the electron quantum size levels and electron g factor in spherical semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 67 :155312, 2003.
- [187] M. Graf and P. Vogl. Electromagnetic fields and dielectric response in empirical tight-binding theory. *Phys. Rev. B*, 51 :4940–4949, 1995.
- [188] H. Van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford, New York, 1932.
- [189] Laura M. Roth, Benjamin Lax, and Solomon Zwerdling. Theory of optical magneto-absorption effects in semiconductors. *Phys. Rev.*, 114 :90–104, 1959.
- [190] W. W. Piper. In D. G. Thomas, editor, *Proceedings of the 7th International Conference on II-VI Semiconductors Compounds*, page 839. Benjamin, New York, 1967.
- [191] M. Oestreich, S. Hallstein, A. P. Heberle, K. Eberl, E. Bauser, and W. W. Rühle. Temperature and density dependence of the electron Landé g factor in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 53 :7911–7916, 1996.
- [192] Claude Weisbuch and Claudine Hermann. Optical detection of conduction-electron spin resonance in GaAs, $Ga_{1-x}In_xAs$, and $Ga_{1-x}Al_xAs$. *Phys. Rev. B*, 15 :816–822, 1977.
- [193] J. Konopka. Conduction electron spin resonance in InAs. *Phys. Lett.*, 26A(1) :29–31, 1967.
- [194] G. Bemski. Spin resonance of conduction electrons in InSb. *Phys. Rev. Lett.*, 4 :62–64, 1960.
- [195] R. A. Isaacson. Electron spin resonance in n -type InSb. *Phys. Rev.*, 169 :312–314, 1968.

- [196] O. Gywat, H. J. Krenner, and J. Berezovsky. *Spins in optically active quantum dots : Concepts and Methods*. WILEY-VCH Verlag, 2009.
- [197] Pawel Pfeffer and Wlodek Zawadzki. Temperature dependence of the electron spin g factor in CdTe and InP. *J. Appl. Phys.*, 111(8) :083705, 2012.
- [198] M H L Pryce. A modified perturbation procedure for a problem in paramagnetism. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 63(1) :25, 1950.
- [199] A. A. Kiselev, E. L. Ivchenko, and U. Rössler. Electron g factor in one- and zero-dimensional semiconductor nanostructures. *Phys. Rev. B*, 58 :16353–16359, 1998.
- [200] Ilse van Weperen, Sébastien R. Plissard, Erik P. A. M. Bakkers, Sergey M. Frolov, and Leo P. Kouwenhoven. Quantized conductance in an InSb nanowire. *Nano Lett.*, 13(2) :387–391, 2013.
- [201] Yaohua Tan, Michael Povolotskyi, Tillmann Kubis, Yu He, Zhengping Jiang, Gerhard Klimeck, and Timothy B. Boykin. Empirical tight binding parameters for GaAs and MgO with explicit basis through DFT mapping. *J. Comput. Electron.*, 12(1) :56–60, 2013.
- [202] R. Benchamekh, F. Raouafi, J. Even, F. Ben Cheikh Larbi, P. Voisin, and J.-M. Jancu. Microscopic electronic wave function and interactions between quasiparticles in empirical tight-binding theory. *Phys. Rev. B*, 91 :045118, 2015.
- [203] J. M. Luttinger and W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Phys. Rev.*, 97 :869–883, 1955.
- [204] Craig E. Pryor and Michael E. Flatté. Landé g factors and orbital momentum quenching in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :026804, 2006.
- [205] B. J. Witek, R. W. Heeres, U. Perinetti, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, and V. Zwiller. Measurement of the g -factor tensor in a quantum dot and disentanglement of exciton spins. *Phys. Rev. B*, 84 :195305, 2011.
- [206] Makoto Kuwahara, Takeshi Kutsuwa, Keiji Ono, and Hideo Kosaka. Single charge detection of an electron created by a photon in a g -factor engineered quantum dot. *Appl. Phys. Lett.*, 96(16) :163107, 2010.
- [207] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and Al L. Efros. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nat. Mater.*, 10(12) :936–941, 2011.
- [208] J. van Bree, A. Yu. Silov, M. L. van Maasackers, C. E. Pryor, M. E. Flatté, and P. M. Koenraad. Anisotropy of electron and hole g tensors of quantum dots : An intuitive picture based on spin-correlated orbital currents. *Phys. Rev. B*, 93 :035311, 2016.
- [209] I. A. Yugova, A. Greilich, D. R. Yakovlev, A. A. Kiselev, M. Bayer, V. V. Petrov, Yu. K. Dolgikh, D. Reuter, and A. D. Wieck. Universal behavior of the electron g factor in GaAs/Al_{*x*}Ga_{1-*x*}As quantum wells. *Phys. Rev. B*, 75 :245302, 2007.
- [210] A. A. Sirenko, T. Ruf, M. Cardona, D. R. Yakovlev, W. Ossau, A. Waag, and G. Landwehr. Electron and hole g factors measured by spin-flip raman scattering in CdTe/Cd_{1-*x*}Mg_{*x*}Te single quantum wells. *Phys. Rev. B*, 56 :2114–2119, 1997.
- [211] M. Syperek, D. R. Yakovlev, I. A. Yugova, J. Misiewicz, M. Jetter, M. Schulz, P. Michler, and M. Bayer. Electron and hole spins in InP/(Ga,In)P self-assembled quantum dots. *Phys. Rev. B*, 86 :125320, 2012.
- [212] A. A. Sirenko, T. Ruf, A. Kurtenbachand, and K. Eberl. In M. Scheffler and R. Zimmermann, editors, *Proceedings of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors*, page 1385. World Scientific, Singapore, 1996.

- [213] Yasuaki Masumoto, Ivan V. Ignatiev, Kazuhiro Nishibayashi, Tsuyoshi Okuno, Sergey Yu. Verbin, and Irina A. Yugova. Quantum beats in semiconductor quantum dots. *J. Lumin.*, 108(1-4) :177–180, 2004.
- [214] Yasuaki Masumoto, Keisuke Kawana, and Shinichi Tomimoto. Coherent spin precession of electrons and excitons in charge tunable InP quantum dots. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(10) :2493–2496, 2010.
- [215] J. Skiba-Szymanska, E. A. Chekhovich, A. E. Nikolaenko, A. I. Tartakovskii, M. N. Makhonin, I. Drouzas, M. S. Skolnick, and A. B. Krysa. Overhauser effect in individual InP/Ga_xIn_{1-x}P dots. *Phys. Rev. B*, 77 :165338, 2008.
- [216] Yann-Michel Niquet and Dulce Camacho Mojica. Quantum dots and tunnel barriers in InAs/InP nanowire heterostructures : Electronic and optical properties. *Phys. Rev. B*, 77 :115316, 2008.
- [217] Craig Pryor, M-E. Pistol, and L. Samuelson. Electronic structure of strained InP/Ga_{0.51}In_{0.49}P quantum dots. *Phys. Rev. B*, 56 :10404–10411, 1997.
- [218] Eugeniyus L Ivchenko. Spin physics in semiconductor nanosystems. *Physics-Uspekhi*, 55(8) :808, 2012.
- [219] J. van Bree, A. Yu. Silov, P. M. Koenraad, and M. E. Flatté. Spin-orbit-induced circulating currents in a semiconductor nanostructure. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :187201, 2014.
- [220] M. G. Lopez, David Vanderbilt, T. Thonhauser, and Ivo Souza. Wannier-based calculation of the orbital magnetization in crystals. *Phys. Rev. B*, 85 :014435, 2012.
- [221] G.F. Koster, John O. Dimmock, Robert G. Wheeler, and Hermann Statz. *Properties of the thirty-two point groups*. Massachusetts institute of technology press research monograph. M.I.T. Press, 1963.
- [222] Manuel Cardona and Fred H. Pollak. Energy-band structure of germanium and silicon : The k-p method. *Phys. Rev.*, 142 :530–543, 1966.
- [223] S. Richard, F. Aniel, and G. Fishman. Energy-band structure of Ge, Si and GaAs : A thirty-band k-p method. *Phys. Rev. B*, 70 :235204, 2004.
- [224] Per-Olov Lowdin. Studies in perturbation theory. IV. solution of eigenvalue problem by projection operator formalism. *J. Math. Phys.*, 3(5) :969–982, 1962.
- [225] Cécile Bouet, Mickael D. Tessier, Sandrine Ithurria, Benoit Mahler, Brice Nadal, and Benoit Dubertret. Flat colloidal semiconductor nanoplatelets. *Chem. Mater.*, 25(8) :1262–1271, 2013.
- [226] W. Beugeling, E. Kalesaki, C. Delerue, Y.-M. Niquet, D. Vanmaekelbergh, and C. Morais Smith. Topological states in multi-orbital HgTe honeycomb lattices. *Nature Commun.*, 6 :6316, 2015.
- [227] Gu-Feng Zhang, Yi Li, and Congjun Wu. Honeycomb lattice with multiorbital structure : Topological and quantum anomalous Hall insulators with large gaps. *Phys. Rev. B*, 90 :075114, 2014.
- [228] Kai Chang and Wen-Kai Lou. Helical quantum states in HgTe quantum dots with inverted band structures. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :206802, 2011.
- [229] P. Potasz and J. Fernández-Rossier. Orbital magnetization of quantum spin Hall insulator nanoparticles. *Nano Letters*, 15(9) :5799–5803, 2015.
- [230] Ben Yu-Kuang Hu, E. H. Hwang, and S. Das Sarma. Density of states of disordered graphene. *Phys. Rev. B*, 78 :165411, 2008.
- [231] Aurélien Lherbier, Blanca Biel, Yann-Michel Niquet, and Stephan Roche. Transport length scales in disordered graphene-based materials : Strong localization regimes and dimensionality effects. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :036803, 2008.

- [232] M. Amini, S. A. Jafari, and F. Shahbazi. Anderson transition in disordered graphene. *EPL*, 87(3) :37002, 2009.
- [233] Andrew M. Essin and J. E. Moore. Topological insulators beyond the Brillouin zone via Chern parity. *Phys. Rev. B*, 76 :165307, 2007.
- [234] Hsiang-Hsuan Hung, Aaron Barr, Emil Prodan, and Gregory A. Fiete. Disorder effects in correlated topological insulators. *Phys. Rev. B*, 94 :235132, 2016.
- [235] Tan Weichao. Extended states in a one-dimensional disordered system. *Chin. Phys. Lett.*, 6(1) :31, 1989.
- [236] Mizuho Schwalm and William Schwalm. Gauge simplification of Hamiltonian with off-diagonal ± 1 . *Int. J. Mod. Phys. B*, 15(24n25) :3287–3291, 2001.
- [237] Les programmes sont disponibles sur le serveur <http://cophy.informatik.uni-koeln.de/research.html>.
- [238] F Cyrot-Lackmann. Spectral limits in disordered systems. *J. Phys. C : Solid State Physics*, 5(3) :300, 1972.
- [239] F. Ducastelle. Spectral limits in the tight-binding approximation. *J. Phys. France*, 35(12) :983–988, 1974.
- [240] Giancarlo Benettin, Luigi Galgani, Antonio Giorgilli, and Jean-Marie Strelcyn. Lyapunov characteristic exponents for smooth dynamical systems and for Hamiltonian systems; A method for computing all of them. part 2 : Numerical application. *Meccanica*, 15(1) :21–30, 1980.
- [241] A. MacKinnon and B. Kramer. The scaling theory of electrons in disordered solids : Additional numerical results. *Z. Phys. B - Condensed Matter*, 53(1) :1–13, 1983.
- [242] J. Yang. *Electronic States Of Lead Salt Nanocrystal And Nanocrystal Assemblies*. PhD thesis, Cornell University, 2015.
- [243] Akira Furusaki. Anderson localization due to a random magnetic field in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :604–607, 1999.
- [244] Y. Avishai, Y. Hatsugai, and M. Kohmoto. Localization problem of a two-dimensional lattice in a random magnetic field. *Phys. Rev. B*, 47 :9561–9565, 1993.
- [245] Vadim Kalmeyer, Dan Wei, Daniel P. Arovas, and Shoucheng Zhang. Two-dimensional localization in the presence of random flux and the quantum Hall system at even-denominator filling fractions. *Phys. Rev. B*, 48 :11095–11106, 1993.
- [246] D. Z. Liu, X. C. Xie, S. Das Sarma, and S. C. Zhang. Electron localization in a two-dimensional system with random magnetic flux. *Phys. Rev. B*, 52 :5858–5862, 1995.
- [247] D. N. Sheng and Z. Y. Weng. Delocalization of electrons in a random magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2388–2391, 1995.
- [248] Jonathan Miller and Jane Wang. Passive scalars, random flux, and chiral phase fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :1461–1464, 1996.
- [249] X. C. Xie, X. R. Wang, and D. Z. Liu. Kosterlitz-Thouless-type metal-insulator transition of a 2D electron gas in a random magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :3563–3566, 1998.
- [250] Viktor Z. Cerovski. Critical exponent of the random flux model on an infinite two-dimensional square lattice and anomalous critical states. *Phys. Rev. B*, 64 :161101, 2001.
- [251] Renate Gade. Anderson localization for sublattice models. *Nucl. Phys. B*, 398(3) :499–515, 1993.
- [252] H. Hermann and J. Schreiber. Localization of electron wave functions in a one-dimensional model including off-diagonal disorder. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 67(2) :K93–K96, 1975.

- [253] George Theodorou and Morrel H. Cohen. Extended states in a one-dimensional system with off-diagonal disorder. *Phys. Rev. B*, 13 :4597–4601, 1976.
- [254] E.N. Economou and P.D. Antoniou. Localization and off-diagonal disorder. *Solid State Commun.*, 21(3) :285–288, 1977.
- [255] T. P. Eggarter and R. Riedinger. Singular behavior of tight-binding chains with off-diagonal disorder. *Phys. Rev. B*, 18 :569–575, 1978.
- [256] A. Eilmes, R.A. Römer, and M. Schreiber. The two-dimensional Anderson model of localization with random hopping. *Eur. Phys. J. B*, 1(1) :29–38, 1998.
- [257] Yasuhiro Hatsugai, Xiao-Gang Wen, and Mahito Kohmoto. Disordered critical wave functions in random-bond models in two dimensions : Random-lattice fermions at $E = 0$ without doubling. *Phys. Rev. B*, 56 :1061–1064, 1997.
- [258] Takahiro Fukui. Critical behavior of two-dimensional random hopping fermions with π -flux. *Nucl. Phys. B*, 562(3) :477–496, 1999.
- [259] P. Markoš and L. Schweitzer. Disordered two-dimensional electron systems with chiral symmetry. *Physica B : Condensed Matter*, 407(20) :4016–4022, 2012. Proceedings of the conference - Wave Propagation : From Electrons to Photonic Crystals and Metamaterials.
- [260] A. Grbic and G. V. Eleftheriades. Periodic analysis of a 2-d negative refractive index transmission line structure. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 51(10) :2604–2611, 2003.
- [261] Jia Ningyuan, Clai Owens, Ariel Sommer, David Schuster, and Jonathan Simon. Time- and site-resolved dynamics in a topological circuit. *Phys. Rev. X*, 5 :021031, 2015.
- [262] Hideo Ohno. A window on the future of spintronics. *Nat. Mater.*, 9 :952, 2010.
- [263] Cui-Zu Chang, Jinsong Zhang, Xiao Feng, Jie Shen, Zuocheng Zhang, Minghua Guo, Kang Li, Yunbo Ou, Pang Wei, Li-Li Wang, Zhong-Qing Ji, Yang Feng, Shuaihua Ji, Xi Chen, Jinfeng Jia, Xi Dai, Zhong Fang, Shou-Cheng Zhang, Ke He, Yayu Wang, Li Lu, Xu-Cun Ma, and Qi-Kun Xue. Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator. *Science*, 340(6129) :167–170, 2013.
- [264] H. A. Bethe. Statistical theory of superlattices. *Proc. Roy. Soc. A*, 150(871) :552–575, 1935.
- [265] E.N. Economou. *Green's Functions in Quantum Physics*. Springer (Berlin), 1979.
- [266] L. Gravier, M. Potemski, M. D. Martin, E. Perez, L. Vina, K. Ploog, and A. Fisher. In M. Scheffler and R. Zimmermann, editors, *Proceedings of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors*, page 2431. World Scientific, Singapore, 1996.
- [267] Athmane Tadjine and Christophe Delerue. Topological protection of electronic states against disorder probed by their magnetic moment. *Phys. Rev. B*, 95 :235426, 2017.
- [268] Athmane Tadjine, Yann-Michel Niquet, and Christophe Delerue. Universal behavior of electron g -factors in semiconductor nanostructures. *Phys. Rev. B*, 95 :235437, 2017.
- [269] Athmane Tadjine and Christophe Delerue. Robustness of states at the interface between topological insulators of opposite spin Chern number. *EPL (Europhysics Letters)*, 118(6) :67003, 2017.
- [270] Athmane Tadjine and Christophe Delerue. Colloidal nanocrystals as LEGO bricks for building electronic band structure models. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 :8177–8184, 2018.