Spectroscopie Optique de boîtes quantiques uniques: effets de l'environnement

Cécile Kammerer

▶ **To cite this version:**

Cécile Kammerer. Spectroscopie Optique de boîtes quantiques uniques: effets de l'environnement. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002. Français. NNT : . tel-00002361

HAL Id: tel-00002361

https://theses.hal.science/tel-00002361

Submitted on 5 Feb 2003

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.

Table des matières

1 INTRODUCTION **9**

2 LES BOITES QUANTIQUES InAs/GaAs **13**

2.1 Présentation 13

2.1.1 Confinement des porteurs 14

2.1.2 Obtention de boîtes quantiques: Croissance auto-organisée 16

2.2 Etats électroniques 18

2.2.1 Etats électroniques du système InAs/GaAs 18

2.2.2 Niveaux d'énergie dans une boîte quantique InAs 20

2.3 Interaction avec la lumière 24

2.3.1 Transitions optiques permises 24

2.3.2 Largeur spectrale des transitions 25

2.4 Interaction avec les phonons dans les systèmes 2D 28

2.4.1 Interaction électron-phonon 28

2.4.2 Phonons acoustiques 29

2.4.3 Phonons optiques 31

2.5 Conséquences de la discrétisation 31

2.5.1 Relaxation des porteurs 31

2.5.2 Couplage aux phonons 33

3 SPECTROSCOPIE D'UNE BOITE UNIQUE **41**

3.1 Dispositif expérimental 41

3.1.1 Résolution spatiale 43

3.1.2 Détection 44
3.1.3 Imagerie 45
3.2 Techniques spectroscopiques utilisées 46
3.2.1 Photoluminescence 46
3.2.2 Excitation de la Photoluminescence 47
3.2.3 Spectroscopie par transformée de Fourier 53
3.3 Caractérisation 59
3.3.1 Photoluminescence en fonction de la quantité d'InAs . . . 59
3.3.2 Photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation 61
3.3.3 Photoluminescence en fonction de la température 64

4 PHOTOLUMINESCENCE ANTI-STOKES 67

4.1 Photoluminescence anti-Stokes: boîte unique 69
4.1.1 Structure de l'échantillon 69
4.1.2 Caractérisation de l'échantillon 69
4.1.3 Photoluminescence anti-Stokes 70
4.1.4 Interprétation 71
4.1.5 Conclusion 76
4.2 Photoluminescence anti-Stokes: ensemble de boîtes 77
4.2.1 Structure de l'échantillon 77
4.2.2 Caractérisation de l'échantillon 78
4.2.3 Photoluminescence anti-Stokes 83
4.2.4 Niveaux intermédiaires 86
4.2.5 Conclusion 87
4.3 Le continuum d'états 90
4.3.1 Transitions mixtes 90
4.3.2 Principe du calcul 92
4.3.3 Résultats 92

5 ETUDE DE LARGEURS SPECTRALES 97

5.1 Présentation des échantillons 99

5.1.1 Caractérisation 99
5.1.2 Modélisation 101
5.2 Transitions excitées 103
5.2.1 Résultats expérimentaux 104
5.2.2 Analyse des données 105
5.2.3 Efficacité du couplage aux phonons acoustiques 107
5.2.4 Elargissement à température nulle 110
5.2.5 Modélisation de la relaxation depuis les niveaux excités . . 112
5.2.6 Conclusion 115
5.3 Transition fondamentale 115
5.3.1 Résultats expérimentaux 115
5.3.2 Analyse des données 121
5.3.3 Couplage aux phonons acoustiques 122
5.3.4 Interprétation 124
5.3.5 Couplage aux phonons optiques 126
5.4 Les boîtes quantiques comme atomes isolés? 127
5.4.1 Diffusion spectrale 127
5.4.2 Largeur spectrale à température nulle Γ_0 129
5.4.3 Excitation sélective 131

6 CONCLUSION **137**

A Annexe: Intensité de photoluminescence **141**
A.1 Configuration Stokes 141
A.1.1 Porteurs libres 141
A.1.2 Excitons 142
A.1.3 Régime intermédiaire 142
A.2 Configuration anti-Stokes 144

Liste des figures

2.1.1 Confinement des porteurs 14
2.1.2 Ilots InAs/GaAs 16
2.1.3 Croissance 17
2.2.1 Etats électroniques du système InAs/GaAs 19
2.2.2 Niveaux d'énergie des boîtes InAs 22
2.4.1 Elargissement par phonons 30
2.5.1 Taux d'émission de phonons LA 33
2.5.2 Energies des polarons excitoniques 34
2.5.3 Transitions optiques interbandes entre états de polarons 36
2.5.4 Couplage fort phonons LA 38

3.1.1 Dispositif Expérimental 42
3.1.2 Echantillons structurés 44
3.1.3 Dispositif Expérimental-suite 45
3.2.1 Photoluminescence d'un ensemble de boîtes 46
3.2.2 Photoluminescence sur différentes mésas 48
3.2.3 PLE typique d'une boîte quantique 50
3.2.4 Niveau excité en PL et PLE 51
3.2.5 Autocorrélation du laser 52
3.2.6 Dispositif expérimental de spectroscopie par TF 53
3.2.7 Interférogrammes typiques 56
3.2.8 Contraste des interférogrammes 58
3.3.1 Photoluminescence d'un échantillon à gradient d'InAs 60

3.3.2 Photoluminescence en fonction de la puissance 62
3.3.3 Intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation 63
3.3.4 Photoluminescence d'un échantillon à gradient d'InAs 64

4.1.1 Traitement de l'échantillon 70
4.1.2 Spectres de photoluminescence 71
4.1.3 Dépendance en puissance 72
4.1.4 Mécanismes responsables de la PL anti-Stokes 74
4.1.5 PLE anti-Stokes 76
4.2.1 Structure de l'échantillon 78
4.2.2 Spectres de photoluminescence 79
4.2.3 Energie des pics de photoluminescence 80
4.2.4 Détermination de l'épaisseur des puits d'InAs 82
4.2.5 Intensité des pics de photoluminescence 83
4.2.6 Photoluminescence anti-Stokes 84
4.2.7 Dépendance en puissance 85
4.2.8 Spectres de PLE 86
4.2.9 Image AFM d'un îlot 89
4.3.1 Densité d'états conjointe 90
4.3.2 Etats de conduction et de valence 91
4.3.3 Modélisation de l'absorption d'une boîte 93

5.1.1 PLE Echantillons A et B 100
5.1.2 Modélisation Absorption Echantillon A 102
5.1.3 Modélisation Absorption Echantillon B 103
5.2.1 Largeur spectrale des transitions excitées 104
5.2.2 Ajustement lorentzien du pic de PLE 106
5.2.3 Efficacité du couplage aux phonons acoustiques 108
5.2.4 Schéma de la relaxation des porteurs depuis le niveau P 112
5.2.5 Intensité du niveau S en fonction de T 114
5.3.1 Enveloppes des interférogrammes-Echantillon A 116

5.3.2 Enveloppes des interférogrammes-Echantillon B 117
5.3.3 Allures du contraste 119
5.3.4 Largeur versus température - Echantillon A 120
5.3.5 Largeur versus température - Echantillon B 121
5.3.6 Efficacité du couplage aux phonons acoustiques 124
5.4.1 Largeur spectrale à 0K 129
5.4.2 Largeur à température nulle 130
5.4.3 Interférogrammes pour différentes énergies d'excitation 131
5.4.4 Rétrécissement de raie 133

A.2.1Excitation anti-Stokes: schéma des processus 143

Chapitre 1

Introduction

Depuis quelques années, les progrès technologiques de fabrication d'hétérostructures de semiconducteurs ont permis la réalisation de systèmes appelés boîtes quantiques dans lesquels les porteurs sont confinés dans les trois directions de l'espace (systèmes 0D). La nouveauté de ce type d'hétérostructures réside dans la présence de niveaux d'énergie discrets: les boîtes quantiques seraient ainsi comparables à des atomes artificiels. Elles ouvrent donc la voie, en matière condensée, à des applications habituellement réservées aux systèmes atomiques tout en offrant une plus grande facilité d'obtention, de manipulation, de miniaturisation ainsi qu'une intégration plus aisée. Parmi les applications envisageables, on peut citer l'obtention de sources à photon unique [1–3] ou la manipulation de bits quantiques [4,5].

Les sources à photon unique fondées sur les propriétés d'émission d'un seul dipôle isolé sont très recherchées en cryptographie quantique. Une communication sûre serait en effet obtenue grâce à l'utilisation d'une telle source optique émettant un train d'impulsions ne contenant qu'un et un seul photon. Un espion ne pourrait alors détecter l'information sans être repéré puisqu'une mesure sur un système quantique unique modifie obligatoirement son état. Elles seraient ainsi une avancée considérable par rapport aux sources classiques atténuées dont l'émission est constituée statistiquement de zéro, un ou deux photons.

Quant à la manipulation de bits quantiques, l'idée est de créer des ordinateurs basés non plus sur la manipulation de "bits" classiques (0 ou 1) mais sur des états quantiques en superposition. Ces bits quantiques ont, comme les bits classiques, deux états accessibles, mais, ils peuvent, de plus, exister dans n'importe quelle superposition de ces deux états. Cette superposition pourrait ensuite être exploitée pour réduire considérablement le temps de calcul nécessaire à la résolution de certains problèmes en utilisant des algorithmes spécifiques (par exemple, l'algorithme de Shor pour la factorisation de grands nombres entiers, problème crucial pour la cryptographie) [6].

Dans les boîtes quantiques, deux possibilités sont ouvertes pour constituer les

"bits" quantiques élémentaires: on pourrait soit manipuler le spin d'un électron [4] résidant dans la boîte soit manipuler une paire électron-trou photocréée dans la boîte. La limite physique de ces dispositifs est alors imposée par le temps de relaxation de la cohérence du spin dans le premier cas et de la paire électron-trou dans le deuxième cas (ce dernier temps est noté usuellement T_2). En effet, la manipulation cohérente des états, nécessaire au calcul quantique n'est plus possible au bout de ces temps.

Or, les boîtes quantiques sont un système de matière condensée, elles se trouvent donc placées dans un certain environnement avec lequel elles peuvent interagir, et c'est cette interaction avec l'extérieur qui va déterminer l'ordre de grandeur de ces temps. Dans une structure bidimensionnelle usuelle comme un puits quantique, le temps de déphasage T_2 est de l'ordre de la picoseconde, ce qui limite considérablement la plage d'opération. La nouveauté des boîtes quantiques par rapport aux autres types d'hétérostructures réside dans la discrétisation des niveaux d'énergie qui nécessite de revoir complètement le traitement des mécanismes de relaxation car le vecteur d'onde $\vec{k}$ des porteurs n'est plus un bon nombre quantique. Et, il a été prédit que, dans les systèmes 0D, les processus élastiques de relaxation du spin ainsi que les processus inélastiques d'interaction avec les phonons devaient être fortement inhibés [7, 8]. En effet, dans les boîtes quantiques, les états électroniques accessibles sont distants de plusieurs dizaines de meV, et la relaxation par les phonons acoustiques dont l'énergie est au plus de quelques meV ainsi que celle par les phonons optiques d'énergie fixée (36 meV dans GaAs) est impossible. On peut donc penser obtenir dans les boîtes des largeurs spectrales de raie d'émission limitées par le temps de vie radiatif et donc arriver ainsi à des temps T_2 de l'ordre de la nanoseconde.

Récemment, des expériences résolues en temps et en polarisation ont apporté les premières preuves d'un ralentissement de la relaxation de spin dans les boîtes quantiques par rapport aux matériaux massifs ou aux puits quantiques. On peut citer en particulier Gotoh *et al.* [7] qui ont mesuré, dans des disques quantiques en InGaAs, un temps de relaxation du spin de la paire électron-trou de l'ordre de 900 ps soit presque deux fois plus long que le temps de vie radiatif et Paillard *et al.* [9] qui ont montré qu'en excitation résonante, dans des boîtes auto-organisées InAs/GaAs, les spins des porteurs étaient quasiment gelés à basse température à l'échelle du temps de vie de la paire électron-trou.

Des premiers résultats expérimentaux ont également montré qu'il était possible de réaliser un contrôle cohérent des états électroniques de boîtes sur des temps allant jusqu'à la dizaine de picosecondes [10, 11]. Ces expériences de contrôle cohérent consistent à peupler un niveau excité de paire électron-trou d'une boîte par une paire d'impulsions cohérentes et à détecter le signal de photoluminescence de l'état fondamental de cette paire. La première impulsion crée une polarisation dans le système qui est ensuite sondée par la deuxième impulsion. Cette échelle de temps de la dizaine de picosecondes, bien que supérieure à celle des

puits quantiques, est inférieure à ce qui était attendu dans les boîtes et une bonne compréhension de la dynamique de relaxation des porteurs dans les boîtes manque toujours.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est de préciser dans quelle mesure le modèle d'atomes artificiels est valable par l'étude du couplage des boîtes avec leur environnement et en particulier du couplage avec les vibrations du réseau cristallin (phonons). Ce travail concerne les boîtes quantiques obtenues par croissance auto-organisée qui présentent d'excellentes propriétés en terme de rendement radiatif et des possibilités d'insertion dans les dispositifs semiconducteurs usuels. Des renseignements sur le couplage des boîtes avec l'extérieur peuvent être obtenus par l'étude en température des largeurs homogènes des transitions optiques des boîtes. Mais, un échantillon standard de boîtes auto-organisées contenant un grand nombre de boîtes, la raie de photoluminescence associée à la recombinaison électron-trou de la transition fondamentale est large spectralement (de l'ordre de 50 meV). En effet, la position des niveaux d'énergie dépendant de la taille de la boîte, les fluctuations de taille entrainent un élargissement inhomogène de la raie de photoluminescence qui est constituée de milliers de raies homogènes de boîtes quantiques uniques de tailles différentes. Pour étudier les propriétés intrinsèques des boîtes, il faut donc s'affranchir de cet élargissement inhomogène des transitions. Une possibilité est d'étudier une seule boîte quantique.

Depuis quelques années, les efforts expérimentaux se sont donc portés sur l'étude d'une boîte quantique unique. La résolution spatiale à atteindre est déterminée non pas par la taille d'une boîte mais par la distance entre deux boîtes c'est à dire la centaine de nanomètres. Deux approches sont essentiellement utilisées: des techniques de microscopie en champ proche (SNOM "Scanning Near-field Optical Microscopy") pour lesquelles la résolution spatiale peut aller jusqu'à 50 nm au détriment cependant de l'efficacité de collection [11]. La deuxième technique, en champ lointain, repose sur l'utilisation d'un microscope en géométrie confocale. La résolution atteinte est limitée par les lois de la diffraction (de l'ordre du micromètre), et il faut donc, en plus, utiliser des échantillons structurés en surface [12]. Les avantages de cette technique résident essentiellement dans une meilleure efficacité de collection et l'assurance que la boîte étudiée est bien toujours la même. C'est cette technique que nous avons choisi de mettre en œuvre.

Les expériences de microphotoluminescence ont montré que les transitions des boîtes étaient très fines spectralement et jamais résolues jusqu'à présent par des techniques spectroscopiques classiques basées sur des spectromètres à réseau. Par exemple Asaoka *et al.* ont montré que la largeur spectrale de la transition fondamentale de la paire électron-trou est inférieure à leur résolution de 45 μeV [13]. L'étude de la largeur spectrale des transitions des boîtes nécessite donc, en plus de la résolution spatiale, une très haute résolution spectrale.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit nous rappellerons les propriétés

des structures de type boîtes quantiques. En particulier nous détaillerons la connaissance actuelle des mécanismes de relaxation et de déphasage des porteurs dans les systèmes à confinement tridimensionnel.

Puis dans un deuxième chapitre nous détaillerons les dispositifs expérimentaux utilisés dans la suite. En particulier nous présenterons le choix des méthodes spectroscopiques qui vont permettre de mesurer la largeur homogène des transitions excitées et fondamentales d'une boîte quantique unique.

Dans le chapitre 3, nous présenterons des résultats expérimentaux mettant en évidence un signal de photoluminescence des boîtes à plus haute énergie que l'énergie d'excitation. Ce signal nous permettra de montrer l'existence d'un continuum d'états intrinsèque aux boîtes superposé aux niveaux discrets des boîtes. Nous montrerons également que les niveaux discrets sont couplés à ce continuum d'états, ce qui va à l'encontre de la vision idéale des boîtes en tant qu'ensemble de niveaux discrets découplés de l'environnement.

Enfin, dans le chapitre 4 présentant les mesures de largeur spectrale des transitions, nous traiterons plus particulièrement du déphasage des porteurs dans les boîtes pour les transitions fondamentales et excitées de la paire électron-trou. Les interprétations de ces résultats expérimentaux montreront que le continuum d'états présenté dans le chapitre 3 joue un rôle sur les mécanismes de déphasage des porteurs et qu'il fait apparaître certaines limitations au modèle d'atome artificiel en permettant, en particulier, le déphasage des porteurs par interaction avec les phonons acoustiques contrairement aux prévisions théoriques. Nous montrerons en effet que, contrairement à ce qui était attendu, le temps de déphasage T_2 des niveaux excités des boîtes est court (de l'ordre de quelques ps). Par contre, nos résultats expérimentaux indiquent que, pour la transition fondamentale, ce temps peut, dans certaines conditions que nous détaillerons, se rapprocher de la limite radiative, à savoir la nanoseconde.

Chapitre 2

Les boîtes quantiques InAs/GaAs

L'objectif de ce chapitre est de présenter le système que nous allons étudier dans la suite de cette thèse: les boîtes quantiques InAs/GaAs. Dans une première partie (paragraphe 2.1) nous nous intéresserons au confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace ainsi qu'à une méthode permettant de réaliser ce confinement: la croissance auto-organisée de boîtes quantiques InAs/GaAs. Dans une deuxième partie (paragraphe 2.2) nous étudierons les caractéristiques de ce système, en particulier nous nous intéresserons au calcul des niveaux d'énergie dans les boîtes. Puis, nous étudierons l'interaction des boîtes avec le rayonnement électromagnétique (paragraphe 2.3) en regardant dans un premier temps quelles sont les transitions optiques permises dans les boîtes puis ce qui détermine la largeur spectrale de ces transitions. Nous rappellerons à cet effet, dans le paragraphe 2.4, comment l'interaction des porteurs avec les phonons élargit les transitions optiques dans les systèmes bidimensionnels. Enfin, dans une dernière partie (paragraphe 2.5), nous nous intéresserons aux conséquences de la discrétisation des niveaux sur la relaxation des porteurs ainsi que sur le déphasage des porteurs par interaction avec les phonons. Nous verrons en particulier que ce déphasage est loin d'être encore bien compris. Son étude expérimentale constitue une grande partie de cette thèse.

2.1 Présentation

Dans ce paragraphe nous rappellerons l'effet du confinement des porteurs sur la densité d'états puis la technique d'obtention de boîtes quantiques par croissance dite auto-organisée.

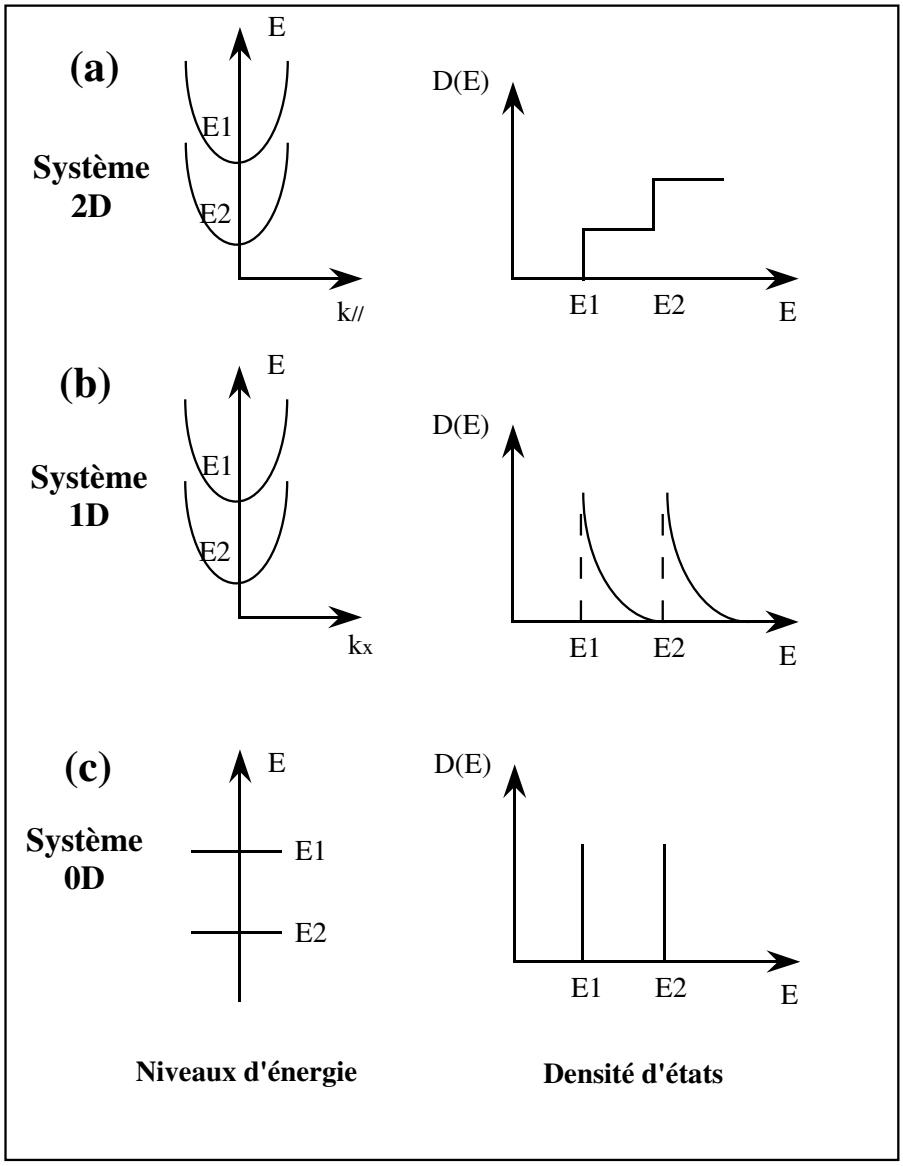

Figure 2.1.1: *Relation de dispersion et densité d'états (a) des systèmes 2D: puits quantiques, (b) 1D: fils quantiques, (c) 0D: boîtes quantiques.*

2.1.1 Confinement des porteurs

Dans un solide, il est possible de discrétiser le mouvement des électrons en restreignant l'espace dans lequel ils se déplacent à une taille inférieure ou de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie définie par:

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e^* E}} \tag{2.1.1}$$

Dans cette formule, pour un électron de la bande de conduction, m_e^* est la masse effective de l'électron et E est l'énergie de l'électron en excès par rapport au gap. Pour les semiconducteurs usuels, cette distance est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le confinement des porteurs dans une direction de l'espace a déjà été largement étudié dans des structures comme les puits quantiques. Les porteurs sont confinés suivant l'axe de croissance et ont un mouvement libre dans le plan des couches. L'énergie des électrons dans ces structures est alors du type:

$$E_{e,n} = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m_e} + E_n \tag{2.1.2}$$

où $k_{//}$ est le vecteur d'onde de l'électron dans le plan, et E_n une énergie prenant des valeurs discrètes du fait du confinement. Cette énergie de confinement dépend des caractéristiques du puits quantique (largeur du puits et hauteur de la barrière). La densité d'états dans un système 2D est alors une fonction en marche d'escalier (voir figure 2.1.1 (a)).

A la fin des années 80, les efforts se sont ensuite portés vers le confinement des porteurs dans plusieurs directions de l'espace afin de réduire encore la dimensionnalité des structures étudiées. Les progrès de fabrication de structures nanométriques, par lithographie électronique en particulier, ont permis la fabrication de fils quantiques (système 1D) et de boîtes quantiques (systèmes 0D). Les fils quantiques permettent un confinement des porteurs dans deux directions de l'espace. L'énergie des porteurs dans ces structures est donc de la forme:

$$E_{e,n} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_e} + E_n \tag{2.1.3}$$

Ces structures présentent toujours des continuums d'états accessibles puisque l'énergie n'est pas discrétisée dans la direction du fil: il subsiste un continuum unidimensionnel. La densité d'états est cette fois en $1/\sqrt{E - E_n}$ (voir figure 2.1.1 (b)).

Enfin les boîtes quantiques permettent de confiner les porteurs dans les trois directions de l'espace. L'énergie des porteurs est discrétisée dans ces trois directions, le spectre énergétique est donc totalement discret comme celui d'un atome. C'est cette propriété des boîtes qui fait leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications car elles pourraient constituer des atomes artificiels. La densité d'états d'un tel système est en principe une fonction delta à l'énergie de chaque niveau discret (voir figure 2.1.1 (c)). La situation est donc cette fois très différente des systèmes 2D et 1D puisque, dans les boîtes, il n'y a plus de continuums d'énergie.

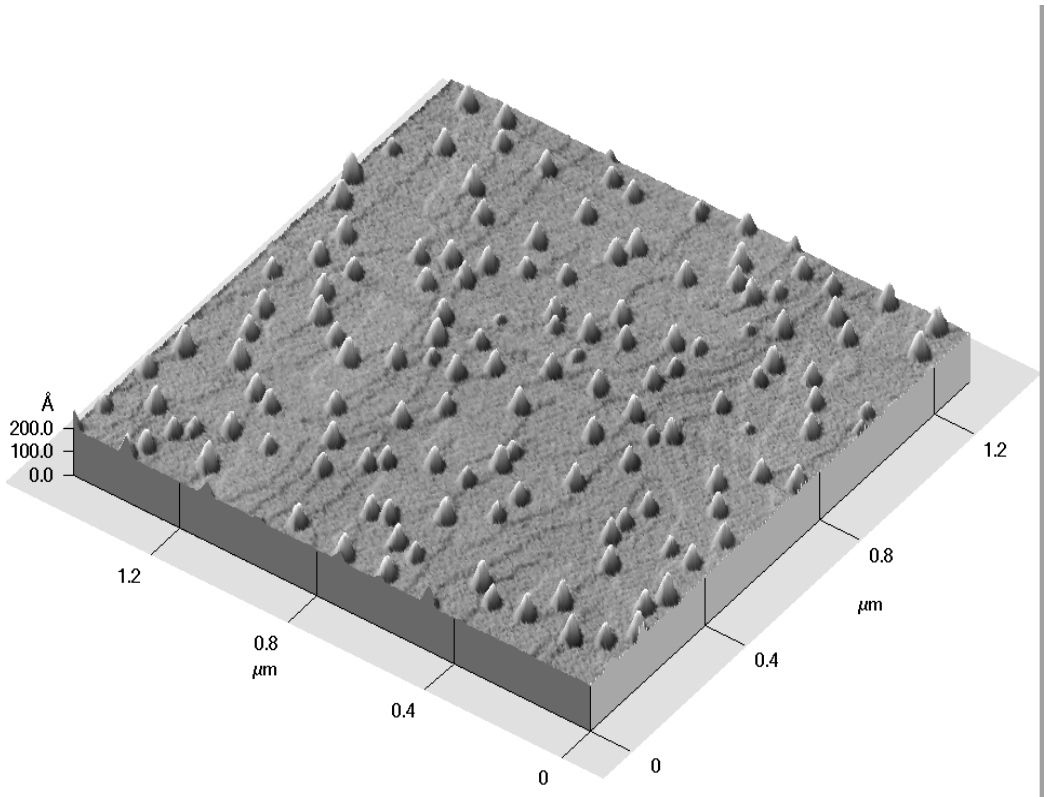

Figure 2.1.2: *Image AFM d'un plan d'îlots d'InAs réalisée par J. M. Moison au CNET à Bagneux.*

2.1.2 Obtention de boîtes quantiques: Croissance auto-organisée

Pour réaliser des boîtes quantiques il faut donc avoir un potentiel confinant les porteurs étendu sur quelques dizaines de nanomètres dans les trois directions de l'espace. A l'heure actuelle, une des meilleures méthodes de fabrication qui s'affranchit en particulier des problèmes de défauts de surface créés par lithographie, est la croissance auto-organisée. Elle est basée sur la croissance par épitaxie par jets moléculaires d'un matériau sur un autre de paramètre de maille très différent. Ce type de croissance a été proposé par I. N. Stranski et L. Krastanov en 1937 et réalisé pour la première fois dans les années 80 [14]. Différents matériaux peuvent être utilisés, le système le plus étudié est obtenu par croissance d'InAs (de paramètre de maille 6.058 Å) sur du GaAs (de paramètre de maille 5.653 Å). Ce système présente un désaccord de maille de 7%.

Lors de la croissance d'InAs sur du GaAs, en-dessous d'une certaine épaisseur critique, une couche bidimensionnelle (2D) d'InAs se forme de même paramètre de

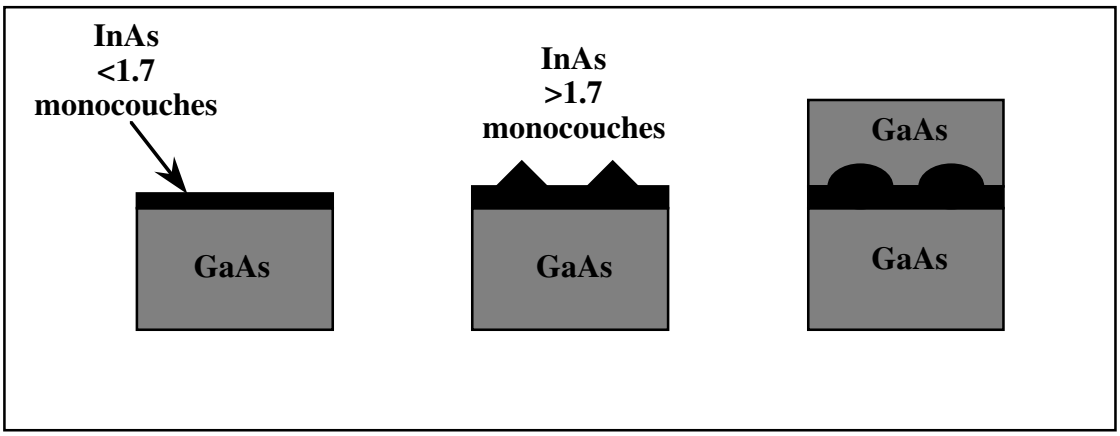

Figure 2.1.3: *Différentes étapes de la croissance de boîtes d'InAs sur un substrat de GaAs. La croissance est bidimensionnelle jusquà environ* 1.7 *monocouches puis tridimensionnelle.*

maille que le GaAs. En augmentant l'épaisseur de la couche d'InAs, la contrainte accumulée devient trop importante et des îlots tridimensionnels de forme cônique de taille nanométrique se forment sur le reste de la couche 2D d'InAs [14]. Cette apparition d'îlots se produit lorsque la couche d'InAs atteint une épaisseur critique d'environ 1.7 monocouches [15]. La couche 2D restante est appelée couche de mouillage ou "wetting layer" (WL). L'apparition d'îlots permet de réduire l'énergie élastique du système mais augmente son énergie de surface. Les îlots se disposent de manière aléatoire sur la surface de l'échantillon. L'énergie de bande interdite E_g valant 1.52 eV dans GaAs et 0.53 eV dans InAs contraint à 4 K, les îlots nanométriques d'InAs sont donc susceptibles de confiner les porteurs dans les trois directions de l'espace.

La figure 2.1.2 représente une image obtenue au microscope à force atomique (AFM) d'un plan d'îlots d'InAs à cette étape de la croissance. Elle a été réalisée sur un échantillon de Jean-Michel Gérard au CNET à Bagneux. La taille des îlots ainsi que leur densité dépendent beaucoup des conditions de croissance. Typiquement les îlots ont un rayon de 20 nm et une hauteur de 3 nm avec une dispersion de taille de l'ordre de 15 %. Un îlot d'InAs contient donc encore environ 10^4 atomes. Quant à la densité moyenne d'îlots, elle varie typiquement entre 10^9 et 10^{11} cm^{-2} [16].

Une fois les îlots formés, ils sont ensuite recouverts par du GaAs. La forme des îlots est certainement modifiée lors de cette étape de croissance [17, 18]. Sur les images obtenues par microscopie tunnel à balayage (STM) réalisées après couverture par GaAs, les cônes apparaissent en effet plutôt comme des lentilles sphériques [19, 20]. La composition de l'îlot est aussi sans doute perturbée par la migration d'atomes de Gallium à l'intérieur de l'îlot. Le coeur seul de l'îlot

resterait en InAs, les bords étant plutôt constitués par un alliage $In_{1-x}Ga_xAs$ [18]. La figure 2.1.3 résume de façon schématique ces différentes étapes de la croissance des boîtes InAs.

Lors de la croissance, de nombreux paramètres doivent être bien contrôlés. En effet, la taille et les propriétés optiques des boîtes InAs dépendent très fortement de la vitesse de déposition en InAs, de la durée d'une éventuelle interruption de croissance avant couverture par le GaAs et de la température de croissance [15, 21, 22]. Cette palette de paramètres permet de fixer la taille et la densité des boîtes dans une plage très large. En particulier, sur un même substrat, les variations du flux d'InAs amènent à des densités de boîtes différentes voire même à l'absence de boîtes. L'énergie de luminescence des boîtes peut ainsi être choisie entre 1 et 1.36 eV à 8 K [23].

2.2 Etats électroniques

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser aux états électroniques du système InAs/GaAs. En particulier nous présenterons les résultats d'un calcul variationnel permettant de prévoir la position des niveaux d'énergie discrets des boîtes en fonction de leur taille (paragraphe 2.2.2).

2.2.1 Etats électroniques du système InAs/GaAs

Un échantillon de boîtes InAs/GaAs réalisé par croissance auto-organisée contient donc du GaAs sous forme 3D, un puits mince 2D d'InAs (la couche de mouillage) et les boîtes 0D d'InAs. Les états de conduction de ce système sont donc constitués d'un continuum d'énergie correspondant à la bande de conduction du GaAs massif. Puis pour des énergies plus faibles se trouve le continuum de la couche 2D d'InAs (couche de mouillage), et enfin pour des énergies encore plus basses, les états de conduction se réduisent aux états discrets des boîtes. La figure 2.2.1 schématise les densités d'états de valence et de conduction du système InAs/GaAs. Sur cette figure, on a représenté deux niveaux d'énergie dans la boîte notés $1S_{e(h)}$ et $1P_{e(h)}$ pour les électrons (respectivement pour les trous).

Il reste à déterminer la position et le nombre de niveaux d'énergie des boîtes. Différents modèles ont été utilisés pour calculer ces niveaux d'énergie. Les plus simples considèrent une particule dans une sphère entourée de barrières de potentiel infinies. Ce modèle a été ensuite amélioré par l'introduction de barrières de potentiel finies et de masses effectives différentes entre l'intérieur et l'extérieur de la boîte. Pour des boîtes quantiques de forme non sphérique ce modèle n'est pas suffisant et il faut tenir compte de la forme de la boîte. Malheureusement la forme exacte ainsi que la composition de la boîte sont encore très mal connues et, de ce fait, il est très difficile de comparer précisément les calculs théoriques de niveaux

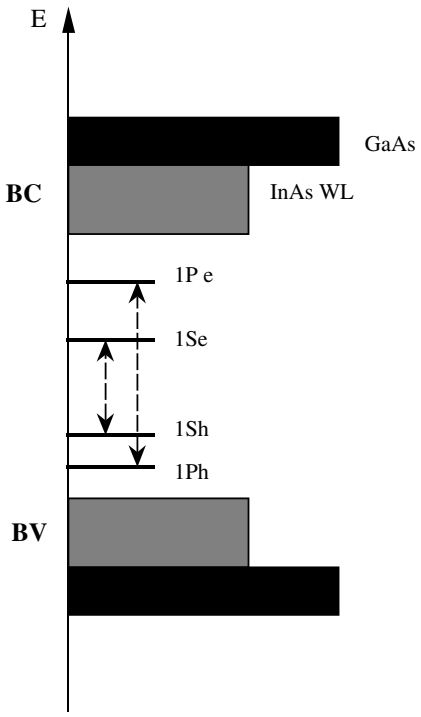

Figure 2.2.1: *Schéma des états de conduction et de valence du système InAsGaAs. En noir: continuum 3D du GaAs. En gris: continuum 2D de la couche de mouillage en InAs. Traits pleins: deux niveaux discrets d'électrons ($1S_e$ et $1P_e$) et de trous ($1S_h$ et $1P_h$) d'une boîte d'InAs. Les flèches en pointillé symbolisent les transitions optiques permises dans les boîtes (cf paragraphe 2.3.1).*

d'énergie avec les résultats expérimentaux. De plus, en tenant compte de la forme de la boîte, on se trouve alors confronté à un problème dans lequel le potentiel de confinement est non séparable suivant les variables d'espace et l'équation de Schrödinger doit alors souvent être résolue numériquement. De nombreuses méthodes de calcul existent. Par exemple, J. Y. Marzin et G. Bastard ont donné une approche semi-analytique pour des boîtes quantiques côniques [24]. Stier *et al.* ont proposé un calcul des niveaux d'énergie dans une boîte en tenant compte des contraintes par une méthode $\vec{k}.\vec{p}$ à 8 bandes [25]. Des approches théoriques plus atomistiques sont aussi proposées comme des calculs de liaisons fortes par Lippens et Lannoo [26] ou des méthodes de pseudopotentiel par Wang et Zunger [27]. Nous avons choisi de présenter une méthode variationnelle type masse effective appliquée aux boîtes InAs qui permet d'avoir une estimation simple et efficace des niveaux d'énergie dans la boîte et qui est suffisante pour l'interprétation de nos études expérimentales.

2.2.2 Niveaux d'énergie dans une boîte quantique InAs

Dans le cadre de cette méthode variationnelle, la boîte est modélisée par un cône tronqué, de rayon R de hauteur h et d'angle à la base $\alpha = 30°$ flottant sur une couche de mouillage dont l'épaisseur d est d'une monocouche ($d = 0.333$ nm) [28].

Les états des porteurs (électrons ou trous) sont calculés dans le formalisme de la fonction enveloppe, à partir de l'équation de Schrödinger:

$$H_{QD}\psi(\vec{r}) = \Big\{\frac{\vec{p}^2}{2m^*} + V_{QD}(\vec{r})\Big\}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{2.2.1}$$

où $\psi(\vec{r})$ est la fonction enveloppe, $V_{QD}(\vec{r})$ est le potentiel de confinement dans la boîte. Il est à symétrie axiale et vaut zéro dans la barrière (GaAs) et $-V_0$ dans la boîte. On calculera d'abord les états des électrons de conduction en prenant $V_0 = 0.697eV$ et $m^* = 0.067m_e$. Du fait de la forte localisation des porteurs dans les boîtes, il est possible de négliger les différences de masse effective entre InAs et GaAs.

Du fait de la symétrie axiale H_{QD} et L_z commutent, on peut donc classer les fonctions d'onde solutions propres du hamiltonien en fonction du nombre quantique l, valeur propre de L_z.

$$\psi_{nl}(\vec{r}) = e^{il\theta}\chi_{nl}(\rho, z) \tag{2.2.2}$$

Les états de différentes symétries sont alors repérés par l'indice l suivant une nomenclature analogue à celle de la physique atomique:

$$\begin{aligned} l = 0 &\leftrightarrow \text{états S} \\ l = 1 &\leftrightarrow \text{états P} \\ l = 2 &\leftrightarrow \text{états D} \\ ... &\leftrightarrow ... \end{aligned}$$

Si on s'intéresse à des boîtes très plates à fort confinement, la fonction d'onde électronique est très localisée à l'intérieur de la boîte dans la direction z. On peut alors choisir une fonction d'essai séparable entre les directions de l'axe de croissance et du plan des couches.

$$\chi_{nl}(\rho, z) = F_{nl}(\rho)\phi_{nl}(z) \tag{2.2.3}$$

On choisit $F_{nl}(\rho)$ sous forme d'un polynôme en ρ (qui permettra de rendre compte des nœuds de la fonction d'onde) que multiplie une gaussienne centrée au centre de la boîte (qui rend compte du confinement des fonctions d'onde dans la boîte).

$$F_{nl}(\rho) = N_{nl}\rho^{|l|}P_{nl}(\rho^2)e^{(-\frac{\rho^2}{2\beta_{nl}^2})} \tag{2.2.4}$$

avec

$$P_{nl}(\rho^2) = \sum_{p=0}^{n-1} a_{p,(nl)} \rho^{2p} \tag{2.2.5}$$

Les N_{nl} sont des constantes de normalisation et $a_{0,(nl)} = 1$. En écrivant l'orthogonalité des F_{nl} à l donné, les coefficients $a_{p,(nl)}$ se déduisent des β_{nl}, largeurs des Gaussiennes. La fonction radiale $F_{nl}(\rho)$ ne dépend alors en fait que d'un seul paramètre variationnel, β_{nl}, les autres paramètres $(\beta_{1l}, \beta_{2l}, ..., \beta_{n-1,l})$ étant déterminés auparavant. En reportant la solution complète dans 2.2.1 et en intégrant sur la variable radiale on aboutit à l'équation à une dimension:

$$\Big[\frac{-\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2}{dz^2} + < T_\perp >_{nl} + V_{nl}(z)\Big]\phi_{nl}(z) = E_{nl}\phi_{nl}(z) \tag{2.2.6}$$

avec

$$< T_\perp >_{nl} = \frac{-\hbar^2}{2m^*}\int_0^\infty \rho d\rho F_{nl}(\rho) \times \Big(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\Big) F_{nl}(\rho) \tag{2.2.7}$$

et

$$V_{nl}(z) = \int_0^\infty \rho d\rho V_{QD}(\vec{r}) |F_{nl}(\rho)|^2 \tag{2.2.8}$$

Finalement les paramètres variationnels sont déterminés en minimisant E_{nl} dans l'équation précédente. En commençant par l'état $1l$, β_{1l} est obtenu et ainsi de suite jusqu'à l'état nl. Il existe plusieurs solutions possibles à cette équation, pour une même fonction radiale $F_{nl}(\rho)$, il y a plusieurs fonctions axiales $\phi_{nl}(z)$ possibles. Un troisième nombre quantique p est donc nécessaire pour décrire entièrement les fonctions d'onde:

$$\psi_{nlp}(\vec{r}) = \frac{e^{il\theta}}{\sqrt{2\pi}} F_{nl}(\rho)\phi_{nlp}(z) \tag{2.2.9}$$

Sur la figure 2.2.2 sont représentés les résultats obtenus par cette méthode par Angela Vasanelli [28]. Les énergies des états électroniques liés dans la boîte sont reportées en fonction du rayon R de la boîte pour une hauteur donnée ($h = 3$ nm). Le trait horizontal correspond à l'énergie de la couche de mouillage et le zéro d'énergie est pris au seuil de la barrière en GaAs. Les différents niveaux sont répertoriés par les trois nombres quantiques n, l, p; $n-1$ donne le nombre de zéros de la fonction d'onde dans le plan radial, l indique la symétrie de la fonction d'onde et $p-1$ le nombre de zéros le long de l'axe z. Il apparaît, sur cette figure, que la position des niveaux d'énergie et le nombre de niveaux liés dans la boîte dépendent fortement de la taille de la boîte. Pour des boîtes de hauteur $h = 3$ nm, lorsque le rayon de la boîte est supérieur à 8 nm, il existe un grand nombre de niveaux liés dans la boîte, par contre en-dessous de 8 nm il n'y a plus que deux niveaux dans la boîte, un de type S, l'autre de type P. Les échantillons que nous allons étudier présentent souvent seulement un état S, les boîtes qui les constituent sont donc très petites. Un seul de nos échantillons, étudié dans le chapitre 4, présente plusieurs niveaux dans la boîte. Un autre point important

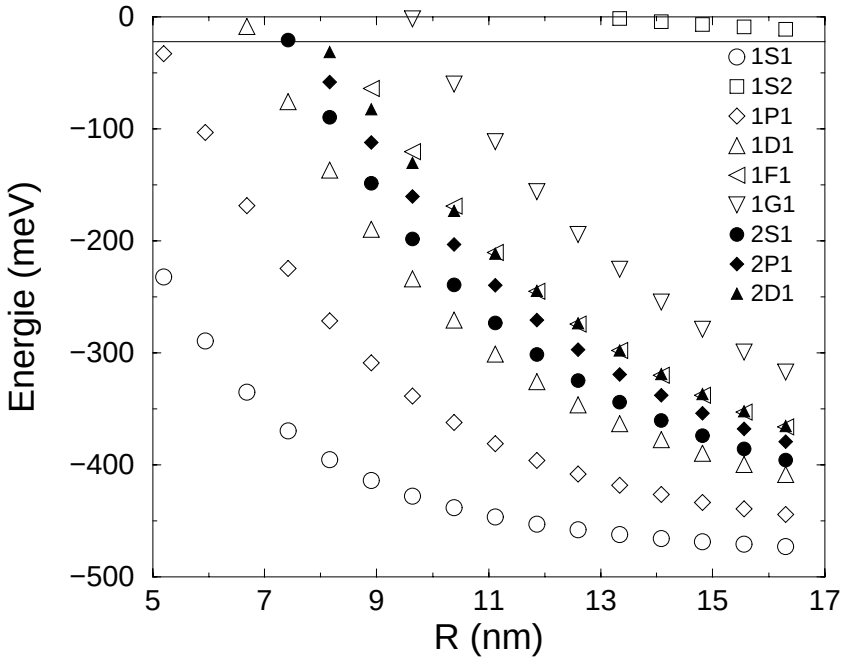

Figure 2.2.2: *Niveaux d'énergie électroniques d'une boîte InAs de hauteur $h = 3$ nm en fonction du rayon de la boîte obtenus par Angela Vasanelli [28]. Le trait horizontal correspond à l'énergie de la couche de mouillage. Le zéro d'énergie est pris au seuil de la barrière de GaAs.*

est le très fort espacement énergétique entre les états liés. Pour les deux premiers niveaux S et P, cette séparation varie entre 50 meV et 100 meV pour des boîtes dont le rayon varie entre 15 et 5 nm. Et, enfin, le confinement du premier état S par rapport à la couche de mouillage est très important puisqu'il varie entre 250 et 500 meV environ.

Lors de la croissance auto-organisée de boîtes quantiques InAs/GaAs, il subsiste une certaine dispersion de la taille des boîtes, il y aura donc également dans un échantillon de boîtes une dispersion des niveaux d'énergie confinés dans les boîtes. En effet, pour une variation typique de 15 % et une taille moyenne de boîte de 10 nm de rayon et 3 nm de hauteur, on voit sur la figure que le premier niveau électronique S se déplace d'environ une vingtaine de meV.

Pour obtenir les niveaux des trous, il suffit de changer les valeurs du potentiel de confinement V_0 et de la masse effective. La contrainte dans InAs lève la dégénérescence des trous lourds et légers. Le premier niveau de trou léger étant très près en énergie du bas de bande de valence du GaAs, on ne tiendra compte que des trous lourds [24]. Pour les trous lourds, les paramètres pris en compte

sont $V_0 = 0.288eV$, $m_z^* = 0.337m_e$ suivant l'axe z et $m_\rho^* = 0.112m_e$ dans le plan radial.

Dans la suite, les excitations optiques seront à l'origine de la création d'une paire électron-trou dans la boîte. Pour traiter cette paire, il faut alors rajouter au hamiltonien un terme d'interaction Coulombienne entre l'électron et le trou:

$$\frac{-e^2}{\epsilon|\vec{r_e} - \vec{r_h}|} \tag{2.2.10}$$

(ϵ étant la constante diélectrique du semiconducteur). Dans les puits quantiques ce terme est responsable de l'existence d'états liés (excitons) sous le continuum 2D. Dans les boîtes, le spectre à une particule est déjà discret, ce terme ne change donc pas l'allure du spectre. Pour le prendre en compte, on peut distinguer différents régimes de confinement suivant les ordres de grandeur relatifs de l'interaction Coulombienne entre l'électron et le trou et de l'énergie de confinement donnée par le terme d'énergie cinétique [29]. Dans un modèle simple de boîte sphérique, ces différents régimes de confinement dépendent essentiellement de la taille de la boîte a, du rayon de Bohr a_e de l'électron, et de celui du trou a_h [30].

- Dans le régime de faible confinement: $a_h << a_e << a$, le terme de confinement est négligeable devant le terme d'interaction Coulombienne.

- Dans le régime de fort confinement: $a << a_h << a_e$, les énergies cinétiques des porteurs sont bien supérieures à l'énergie électrostatique. Celle-ci peut alors être traitée comme une perturbation [31]. La paire électron-trou est dite non-corrélée.

Les boîtes réalisées par croissance auto-organisée sont typiquement dans ce second régime de confinement et le terme d'interaction Coulombienne peut être traité en perturbation. Il rajoute alors un décalage aux énergies calculées dans le problème à une particule et il affecte très peu les fonctions d'onde.

Suivant la méthode d'Angela Vasanelli et Robson Ferreira, les fonctions d'onde d'essai à prendre en compte lorsqu'on rajoute l'interaction Coulombienne sont des combinaisons linéaires des états de la boîte sans corrélation. Si on prend une boîte ne contenant que les états S et P, pour l'état P par exemple, il faudra considérer l'état:

$$|\Psi> = \alpha|\Psi_p> + \beta|\Psi_s> \tag{2.2.11}$$

Ici Ψ désigne une fonction d'onde à deux corps, électron et trou. Le coefficient β est de l'ordre de $<\Psi_s|V_{Coulomb}|\Psi_p> / \Delta E_{SP}$ où ΔE_{SP} est l'écart en énergie entre les niveaux S et P. Le coefficient β est faible ($|\beta| \sim 0.2$ [32]), et la correction à apporter aux fonctions d'onde peut souvent être négligée.

Pour la correction en énergie, pour la transition $1S_e - 1S_h$, ce décalage est de l'ordre de 20 meV, puis il diminue pour les transitions d'énergie supérieure [33].

Un tel décalage peut-être obtenu par ailleurs en changeant très légèrement les paramètres de la boîte, en effet, un changement de la hauteur de la boîte d'une monocouche suffit à compenser ce décalage. On ne tiendra donc pas compte de l'interaction Coulombienne dans les calculs de niveaux d'énergie dans les boîtes ni dans l'interaction des porteurs avec un champ électromagnétique. Par contre, nous verrons dans le chapitre 4 concernant le déphasage des porteurs induit par les phonons acoustiques que la correction faible due à l'interaction Coulombienne sur les fonctions d'onde est primordiale et que c'est elle qui permet de rendre compte de l'efficacité du déphasage par les phonons acoustiques pour les états excités de la paire électron-trou.

2.3 Interaction avec la lumière

Nous allons maintenant nous intéresser au couplage des boîtes avec un rayonnement électromagnétique. Nous négligerons ici l'interaction coulombienne électron-trou. Tout d'abord nous regarderons quelles sont les transitions permises dans ces systèmes puis nous nous intéresserons à la largeur spectrale de ces transitions.

2.3.1 Transitions optiques permises

Sous l'effet d'un champ électromagnétique, les électrons d'un état $|\phi_i>$ peuvent passer à un état $|\phi_f>$ en absorbant un photon. Pour déterminer quelles sont les transitions optiques permises, nous allons calculer la probabilité de transition d'un état $|\phi_i>$ d'énergie ϵ_i vers un état $|\phi_f>$ d'énergie ϵ_f dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. D'après la règle d'or de Fermi, cette probabilité de transition est proportionnelle à l'élément de matrice dipolaire électrique entre l'état $|\phi_i>$ et l'état $|\phi_f>$:

$$P_{if} \propto \left| <\phi_i|V|\phi_f> \right|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega) \tag{2.3.1}$$

où $V \propto \vec{\epsilon}.\vec{p}$ est le terme dipolaire électrique, $\vec{\epsilon}$ est la polarisation du champ électrique, $\vec{p}$ est l'opérateur impulsion et $\hbar\omega$ l'énergie du photon. Les fonctions d'onde sont composées de deux parties: l'une atomique $u_\nu(\vec{r})$, l'autre enveloppe $\psi_{n,l}(\vec{r})$ ($\phi_i(\vec{r}) = u_{\nu_i}(\vec{r})\psi_{nl}(\vec{r})$ et $\phi_f(\vec{r}) = u_{\nu_f}(\vec{r})\psi_{n'l'}(\vec{r})$). L'élément de matrice $<\phi_i|V|\phi_f>$ se sépare donc en deux termes:

- Un terme responsable des transitions interbandes:

$$\vec{\epsilon}.<u_{\nu_i}|\vec{p}|u_{\nu_f}> \int \psi^*_{nl}(\vec{r})\psi_{n'l'}(\vec{r})d^3\vec{r} \tag{2.3.2}$$

- Un terme responsable des transitions intrabandes.

$$\delta_{if}\vec{\epsilon}.\int \psi^*_{nl}(\vec{r})\vec{p}\psi_{n'l'}(\vec{r})d^3\vec{r} \tag{2.3.3}$$

Nous allons nous limiter aux règles de sélection pour les transitions interbandes car ce sont les seules auxquelles nous avons accès avec notre source laser. Le terme faisant intervenir les fonctions atomiques ($<u_{\nu_i}|\vec{p}|u_{\nu_f}>$) donnera les mêmes règles de sélection sur la polarisation que pour le matériau massif. Seule la partie portant sur les fonctions enveloppes donnera des règles de sélection différentes de celles du massif. Nous allons donc nous intéresser plus particulièrement à ce terme: $\int \psi^*_{nl}(\vec{r})\psi_{n'l'}(\vec{r})d^3\vec{r}$. En prenant pour ψ_{nl} la forme de la fonction enveloppe obtenue dans les boîtes (Equation 2.2.2),

$$\psi_{nl}(\vec{r}) = e^{il\theta}\chi_{nl}(\rho, z) \tag{2.3.4}$$

l'intégration sur θ impose $l = l'$. On ne peut donc avoir de transitions interbandes qu'entre états de même symétrie. Les seules transitions interbandes permises sont du type: $S \to S$, $P \to P\ldots$

Dans la suite nous appellerons la transition $1S_e - 1S_h$, transition fondamentale et les transitions suivantes, transitions excitées.

2.3.2 Largeur spectrale des transitions

Le spectre énergétique des boîtes quantiques étant constitué de niveaux discrets, elles peuvent être décrites de façon simplifiée par un système à deux niveaux.

Modèle du système à deux niveaux

Nous allons donc considérer un modèle simple d'un système à deux niveaux: un niveau fondamental $|a>$ d'énergie E_a et un niveau excité $|b>$ d'énergie E_b en interaction avec un rayonnement électromagnétique. L'énergie E_a sera prise égale à zéro et l'énergie E_b à l'énergie de la transition $1S_e - 1S_h$. Nous nous plaçons dans le formalisme de la matrice densité:

$$\rho = \sum_{i,j} \rho_{ij}|i><j| \tag{2.3.5}$$

où les éléments diagonaux ρ_{aa} et ρ_{bb} représentent les populations des états $|a>$ et $|b>$. Et les éléments non-diagonaux $\rho_{ab} = \rho^*_{ba}$ représentent les cohérences de la superposition d'états. La matrice ρ suit l'équation de Liouville:

$$i\hbar\frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \tag{2.3.6}$$

où H est le hamiltonien du système de la forme:

$$H = H_0 + H_{int} \tag{2.3.7}$$

avec H_0 le hamiltonien du système à deux niveaux seul:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_b & 0 \\ 0 & E_a \end{pmatrix}$$

et H_{int} décrit l'interaction entre le champ et le système. Dans l'approximation dipolaire, $H_{int} = -\vec{d}.\vec{E}$ où $\vec{d} = -e\vec{r}$ est l'opérateur moment dipolaire et $\vec{E}$ est le champ électrique incident. Les composantes diagonales de $\vec{d}$ sont nulles car $\vec{d}$ est un opérateur impair. Dans le cas d'une onde plane monochromatique polarisée linéairement, l'hamiltonien H_{int} peut se mettre sous la forme:

$$H_{int} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{ba} \\ \Delta_{ba}^* & 0 \end{pmatrix}$$

Dans un régime de couplage faible avec la lumière, on est dans le cas d'un état discret couplé à un continuum de photons, la probabilité que le système reste dans l'état $|b>$ décroît alors en e^{-t/T_1} où T_1 est le temps de vie radiatif donné par la règle d'or de Fermi [34].

Les boîtes quantiques sont des systèmes en matière condensée, elles sont donc de plus, en interaction avec l'environnement (autres porteurs dans le voisinage de la boîte, réseau via les phonons...). Il faut donc rajouter au hamiltonien H une perturbation incohérente. Cette perturbation va être regroupée dans un hamiltonien H_{inc} qui, dans l'approximation du temps de relaxation, est modélisé par [35]:

$$[H_{inc}, \rho] = -i\hbar \sum_{i,j=a,b} \frac{\rho_{ij}}{T_{ij}} |i><j| \tag{2.3.8}$$

Les T_{ii} sont alors les temps de vie des populations des niveaux i: $T_{aa} = \infty$ puisque $|a>$ est l'état fondamental, $T_{bb} = T_1$ est le temps de vie de la population de l'état $|b>$ et $T_{ab} = T_{ba} = T_2$ est le temps de vie de la cohérence entre les états $|a>$ et $|b>$. Lorsque le système est excité, on peut distinguer dans le retour à l'équilibre une perte de cohérence s'effectuant en un temps T_2 et un retour des populations à leurs valeurs d'équilibre s'effectuant en un temps T_1.

La résolution de l'équation de Liouville donne alors l'expression de la matrice densité ρ. Il est plus facile pour résoudre l'équation de décomposer ρ en série de Fourier. Les coefficients de la décomposition en série de Fourier des termes non-diagonaux de ρ sont alors de la forme [36]:

$$\tilde{\rho_{ab}}(\omega) \propto \frac{1}{\omega - \omega_0 + i/T_2} \tag{2.3.9}$$

Le moment dipolaire du système peut être calculé par:

$$< \vec{p} >= \text{Trace}[\vec{d}\rho] \tag{2.3.10}$$

Les éléments diagonaux de $\vec{d}$ étant nuls, les coefficients de la décomposition en série de Fourier de $\vec{p}$ s'expriment uniquement en fonction des termes non-diagonaux de ρ. Ils ont donc la même forme que $\tilde{\rho_{ab}}$, $p(\omega)$ est donc une Lorentzienne de largeur $\Gamma = 2\hbar/T_2$. Le moment dipolaire $p(t)$ créé dans la boîte par l'excitation lumineuse décroît donc au cours du temps en e^{-t/T_2} où T_2 est le temps de perte de cohérence ou temps de relaxation de phase. Cette perte de cohérence due aux processus de déphasage se fait sur un temps en général plus court que la recombinaison radiative (T_1). L'étude de ce régime cohérent permet d'obtenir des renseignements sur les processus de déphasage qui ont lieu dans le système.

Dans le cas limite radiatif où la perte de cohérence se fait lors de la recombinaison,

$$N = N_0 e^{-t/T_1} \propto P^2 \propto (P_0 e^{-t/T_2})^2 \tag{2.3.11}$$

alors $T_2 = 2T_1$. Dans les autres cas, le temps T_2 est limité par $T_2 \leq 2T_1$ et, on peut définir T_2^* le temps de déphasage pur par:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \tag{2.3.12}$$

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéresserons à l'étude d'une boîte quantique *unique*. L'excitation d'une boîte dans un régime de puissance suffisamment faible conduit à la création d'une seule paire électron-trou. Pendant le temps T_2, la boîte rayonne un champ $I_{rad} \propto |\ddot{p}|^2$. La raie d'émission aura donc, dans le domaine spectral, un profil lorentzien de largeur $\Gamma = 2\hbar/T_2$. La mesure de la largeur de raie de la transition permet donc d'avoir accès à T_2 et donc au déphasage des porteurs par interaction avec l'environnement.

Mécanismes d'élargissement

Dans les semiconducteurs, cet élargissement des transitions par interaction avec l'environnement provient de différents mécanismes de déphasage. Il s'agit essentiellement du déphasage des porteurs du fait de leur interaction avec des défauts chargés, avec d'autres porteurs et avec les phonons. Le déphasage dû aux défauts peut en principe être réduit par l'amélioration des techniques de croissance. Les interactions entre porteurs dues à l'interaction coulombienne dépendent fortement de la densité d'excitation [37]. Et il est possible, dans un domaine de faible excitation, de rendre cet élargissement collisionnel négligeable devant la largeur radiative. Par contre, l'interaction avec les phonons est inhérente aux systèmes étudiés en matière condensée et ne peut être éliminée. Nous allons maintenant nous intéresser à cette interaction des porteurs avec les phonons dans les systèmes 3D et 2D.

2.4 Interaction avec les phonons dans les systèmes 2D

Le déphasage induit par les phonons dans les matériaux massifs, dans les puits quantiques ainsi que dans les fils est maintenant bien connu [38]. Nous allons rappeler ici comment il se manifeste dans le cas d'un confinement bidimensionnel.

2.4.1 Interaction électron-phonon

A température finie, les noyaux ne sont pas figés aux noeuds du réseau cristallin. Du fait de la périodicité du cristal, le mouvement des noyaux autour de leur position d'équilibre se décompose sur des modes collectifs de vibration: les phonons. Dans les semiconducteurs de type GaAs, il existe trois branches de dispersion acoustiques, et, du fait de la présence de deux atomes par maille, trois branches de dispersion optiques. Les branches de dispersion acoustiques sont linéaires aux petits vecteurs d'onde $\vec{q}$: $E_A(\vec{q}) = \hbar v_s q$, où E_A est l'énergie du phonon acoustique et v_s la vitesse du son dans le semiconducteur. Les phonons optiques, quant à eux, ont une faible dispersion, ils sont pratiquement monochromatiques $E_O(\vec{q}) \sim$ Cte, en particulier dans GaAs $E_O(\vec{q}) \sim 36$ meV [39].

Les interactions électron-phonon sont analysées en terme d'absorption et d'émission de phonons. On ne tiendra compte que des processus élémentaires ne faisant intervenir qu'un seul phonon. Ces processus se font avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde:

$$E(\vec{k}') = E(\vec{k}) \pm E(\vec{q}) \tag{2.4.1}$$

$$\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} \tag{2.4.2}$$

Le terme comportant le signe + correspond à l'émission d'un phonon, celui avec le signe − à l'absorption d'un phonon. Le taux de diffusion des électrons par ces processus (τ_{ph}) et donc l'élargissement (γ_{ph}) qui en résulte peuvent être calculés par la règle d'or de Fermi (il y a en effet un continuum d'états électroniques):

$$\frac{\gamma_{ph}}{\hbar} = \frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f | < f|H_{e-ph}|i > |^2 \delta(E_f - E_i) \tag{2.4.3}$$

où H_{e-ph} représente l'hamiltonien de couplage électron-phonon, i l'état initial et f l'état final. Il reste maintenant à déterminer la forme de H_{e-ph} pour les phonons acoustiques et optiques. Dans le formalisme de la seconde quantification, cet hamiltonien peut s'écrire [40]:

$$H_{e-ph} = \sum_{\sigma \vec{k} \vec{q}} M_{\vec{k}\vec{q}} (a^+_{-\vec{q}} + a_{\vec{q}}) c^+_{\vec{k}+\vec{q}\sigma} c_{\vec{k}\sigma} \tag{2.4.4}$$

où a et a^+ sont les opérateurs annihilation et création de phonons, et c et c^+ sont ceux pour les électrons, $\vec{k}$ est le vecteur d'onde de l'électron, $\vec{q}$ celui du phonon et σ le spin de l'électron. Dans cet hamiltonien, le terme en a^+ correspond à l'émission d'un phonon, celui en a à l'absorption. Si on s'intéresse au taux de diffusion d'un état $|i>$ vers un état $|f>$ dû à:

1. l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{q}$, l'élément de matrice intervenant dans l'expression du taux de diffusion est de la forme:

$$< n_{\vec{k}+\vec{q}}+1, n_{\vec{k}}-1; n_{\vec{q}}-1|c^+_{\vec{k}+\vec{q}}c_{\vec{k}}a_{\vec{q}}|n_{\vec{k}+\vec{q}}, n_{\vec{k}}; n_{\vec{q}}> \; = \sqrt{(1-n_{\vec{k}+\vec{q}})n_{\vec{k}}n_{\vec{q}}} \tag{2.4.5}$$

2. l'émission d'un phonon de vecteur d'onde $-\vec{q}$, l'élément de matrice est de la forme:

$$< n_{\vec{k}+\vec{q}}+1, n_{\vec{k}}-1; n_{-\vec{q}}+1|c^+_{\vec{k}+\vec{q}}c_{\vec{k}}a^+_{-\vec{q}}|n_{\vec{k}+\vec{q}}, n_{\vec{k}}; n_{-\vec{q}}> \; = \sqrt{(1-n_{\vec{k}+\vec{q}})n_{\vec{k}}(n_{-\vec{q}}+1)} \tag{2.4.6}$$

Ces processus ont effectivement lieu si l'état de départ $|n_{\vec{k}}>$ est occupé et si l'état d'arrivée $|n_{\vec{k}+\vec{q}}>$ est vide c'est à dire que les éléments de matrice ci-dessus sont nuls sauf si $\mathrm{n}_{\vec{k}} = 1$ et $\mathrm{n}_{\vec{k}+\vec{q}} = 0$. Il en résulte que l'élargissement dû à l'absorption de phonons de vecteur d'onde $\vec{q}$, γ^a_q, et celui dû à l'émission γ^e_q sont de la forme:

$$\gamma^a_q \propto n_q(T) \tag{2.4.7}$$

$$\gamma^e_q \propto n_q(T)+1 \tag{2.4.8}$$

où $n_q(T)$ est le facteur d'occupation des phonons de vecteur d'onde $\vec{q}$ à la température T. Les phonons étant des bosons, ce facteur est de la forme:

$$n_q(T) = \frac{1}{exp(\frac{\hbar\omega_q}{kT})-1} \tag{2.4.9}$$

Pour déterminer la forme complète de l'hamiltonien de couplage électron-phonon, il faut regarder en détail la manière dont ils se couplent.

2.4.2 Phonons acoustiques

Les modes de vibrations acoustiques correspondent à une contrainte du cristal: dans une maille, les deux atomes de la maille se déplacent dans le même sens, c'est un effet principalement inter-site. L'interaction électron-phonon peut être décrite par couplage piézoélectrique (une contrainte du cristal crée un champ électrique) ainsi que par un potentiel de déformation (la déformation du cristal change la structure de bande du cristal) [41]. Dans GaAs et InAs, il apparaît que le potentiel de déformation est prépondérant. L'expression du hamiltonien fait

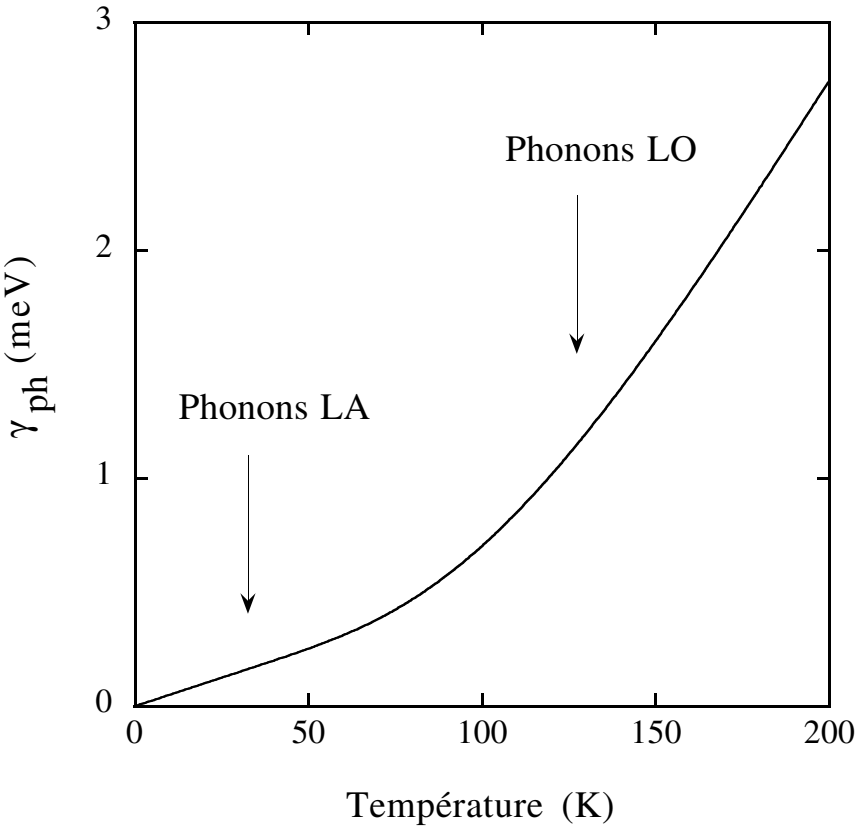

Figure 2.4.1: *Elargissement des transitions par couplage aux phonons (a = 5 $\mu eV/K$ et b = 15 meV). A basse température élargissement linéaire dû aux phonons LA, haute température élargissement exponentiel dû aux phonons LO.*

alors intervenir un terme en $\vec{q}.\vec{e}_j$ où $\vec{q}$ est le vecteur d'onde du phonon et $\vec{e}_j$ le déplacement de l'atome j [40]. Ce terme est nul pour les phonons transverses. Seuls les phonons longitudinaux ont donc une contribution au couplage électron-phonon. Pour les phonons acoustiques longitudinaux, $< \hbar\omega_{LA} > \sim 1$ meV ce qui correspond à une température d'environ 10 K. Le facteur de Bose peut donc être linéarisé au-dessus de 10 K: $n(T) \sim kT/\hbar\omega_{LA}$. L'élargissement dû aux phonons acoustiques est donc linéaire en température pour $T > 10K$:

$$\gamma_{LA} = aT \tag{2.4.10}$$

Pour les puits quantiques $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, a est typiquement de l'ordre de 2 à 10 μeV/K [42–46].

2.4.3 Phonons optiques

Les modes de vibrations optiques correspondent au déplacement des deux atomes d'une maille en opposition de phase. C'est un effet principalement intra-site qui intervient lorsque la maille contient deux types d'atomes. Du fait de l'ionicité de la liaison, le déplacement des deux atomes de la maille crée un dipôle qui rayonne un champ électrique. Et ce champ interagit avec les électrons via le couplage de Fröhlich. Il apparaît de la même manière que pour les phonons acoustiques, que seuls les phonons optiques longitudinaux interviennent dans ce processus. Pour les phonons optiques longitudinaux du GaAs par exemple, $< \hbar\omega_{LO} > \sim 36$ meV, ce qui correspond à une température d'environ 430 K. Cette fois on peut négliger 1 devant l'exponentielle dans l'expression du facteur d'occupation des phonons. Il reste alors $n(T) \sim e^{-(\hbar\omega_{LO}/kT)}$. L'élargissement dû aux phonons optiques est donc de la forme:

$$\gamma_{LO} = be^{-\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}} \tag{2.4.11}$$

Pour les puits quantiques $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, b est typiquement de l'ordre de 10 à 20 meV [42,45–47].

Sur la figure 2.4.1 est simulé cet élargissement des transitions par couplage aux phonons. Les valeurs de a et b choisies sont: $a = 5\mu$eV/K et $b = 15$ meV. On observe qu'à basse température ce sont essentiellement les phonons acoustiques qui jouent un rôle, l'élargissement par les phonons est donc linéaire en température dans le domaine 10 à 40 K. Puis, vers 50 K, ce sont les phonons optiques qui prédominent et l'élargissement varie de façon exponentielle avec la température [48].

2.5 Conséquences de la discrétisation des niveaux d'énergie sur les propriétés des boîtes

Dans ce paragraphe nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux boîtes quantiques en regardant les conséquences de la discrétisation des niveaux d'énergie sur la relaxation des porteurs ainsi que sur l'interaction des porteurs avec les phonons.

2.5.1 Relaxation des porteurs

La relaxation d'énergie par phonons dans les structures 0D a été étudiée théoriquement pour la première fois par U. Bockelmann *et al.* [8]. Ils ont calculé les taux d'émission de phonons dans le cadre de la théorie des perturbations dans des structures 2D, 1D et 0D (voir figure 2.5.1). Il ressort de ces calculs que,

la relaxation par les phonons devant se faire avec conservation de l'énergie, la situation dans les boîtes est tout à fait différente de celle des puits et des fils du fait de l'absence de continuum d'états. Dans les boîtes, la relaxation des porteurs devant se faire entre deux niveaux discrets séparés de quelques dizaines de meV, la conservation de l'énergie lors de la relaxation implique que:

- Le couplage aux phonons LA est fortement réduit par rapport aux systèmes 1D et 2D. Par exemple, d'après la figure 2.5.1, pour une séparation entre niveau initial et final de 5 meV à 4 K, le taux d'émission de phonons LA est de l'ordre de 3.5 10^9 s^{-1} dans les systèmes 2D, 1.5 10^9 s^{-1} dans les systèmes 1D et 0.003 10^9 s^{-1} dans les systèmes 0D. Le coefficient a mesurant l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques doit donc être, de la même manière, fortement réduit dans les boîtes.

- Le couplage aux phonons LO est impossible sauf dans les cas particuliers où l'écart énergétique entre le niveau initial et le niveau final est de l'ordre de $\pm\hbar\omega_{LO}$, l'énergie d'un phonon optique.

Cet effet connu sous le nom de goulot d'étranglement de phonon (ou "phonon bottleneck effect") a également été prédit par d'autres études théoriques [49,50]. Il a motivé un très grand nombre d'études expérimentales dans les boîtes. Cependant une vérification expérimentale concluante de cet effet manque toujours.

Quelques résultats expérimentaux semblent prouver l'existence de ce "phonon bottleneck" [51–53]. On peut citer, par exemple, Heitz *et al.* qui ont observé un signal de photoluminescence venant du premier niveau excité de la paire électron-trou dans les boîtes même à faible puissance d'excitation ce qui indiquerait que la recombinaison radiative de ce niveau est plus efficace que sa relaxation vers l'état fondamental [52]. Htoon *et al.* ont mesuré les temps de cohérence des niveaux excités de boîtes quantiques uniques InAs/GaAs. Ils ont identifié deux régimes différents de relaxation: lorsque l'écart en énergie entre l'état excité étudié et l'état fondamental est de l'ordre de l'énergie d'un phonon optique, la relaxation est rapide, par contre, lorsque cet écart en énergie est plus faible que E_{LO}, la relaxation est plus lente [53].

A l'inverse, de nombreuses études résolues en temps ont, contrairement aux prédictions de phonon bottleneck, mis en évidence une relaxation intra-boîte rapide [29, 54–57]. Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence d'autres mécanismes de relaxation, en particulier par effet Auger [55, 58, 59] ou des processus de relaxation faisant intervenir plusieurs phonons [54, 60]. Dans le cas de processus Auger: une fois que deux paires électron-trou sont créées dans la boîte, l'une reste liée dans la boîte avec une énergie plus faible alors que l'autre est éjectée vers le continuum de la couche de mouillage. La relaxation par processus Auger étant rapide, l'efficacité de recombinaison des porteurs de l'état fondamental de la paire électron-trou des boîtes serait alors déterminée

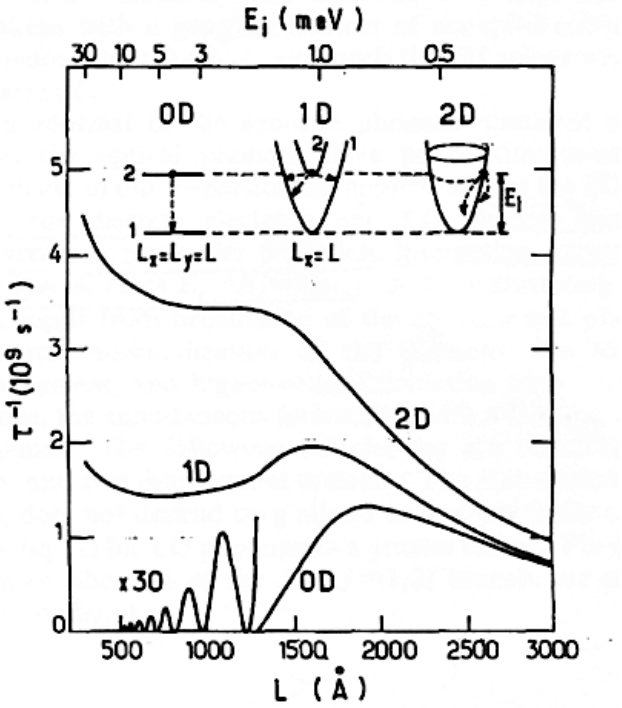

Figure 2.5.1: *Taux d'émission de phonons LA dans des gaz d'électrons 2D, 1D, 0D [8]. L'abscisse L est la taille de la structure. Elle définit l'énergie de l'état initial E_i. Les taux de diffusion dans le cas 0D ont été multipliés par 30 en-dessous de 1300 Å. Ces valeurs sont calculées pour une température de 4 K.*

non pas par la relaxation de l'état excité vers l'état fondamental dans la boîte elle-même mais par l'étape antérieure de capture de plusieurs porteurs dans la boîte [59]. Une autre explication à cette absence d'effet "bottleneck" provient de la nature même du couplage électron-phonon dans les boîtes et nous allons maintenant nous y intéresser.

2.5.2 Couplage aux phonons

Le traitement de l'interaction électron-phonon que nous avons présenté dans le paragraphe 2.4 est basé sur l'hypothèse d'un couplage faible, l'interaction avec les phonons étant traitée comme une perturbation des états électroniques. Cependant, dans les boîtes, du fait de la forte localisation des états électroniques, le réseau cristallin va être perturbé par un changement d'état électronique [61]. Il n'est alors plus possible de découpler le mouvement des électrons de celui du réseau, les électrons et les phonons sont en régime de couplage fort.

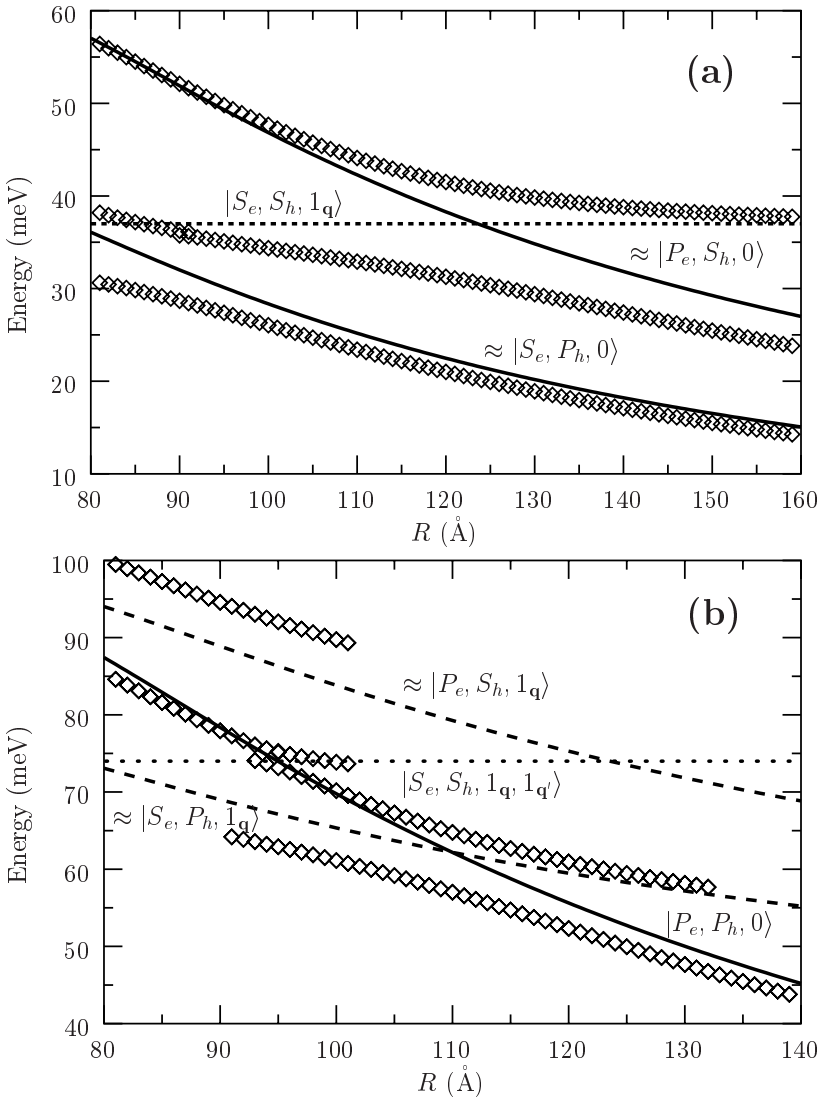

Figure 2.5.2: *Energies des polarons excitoniques en fonction du rayon R de la boîte (rapport hauteur/rayon: $h/R = 0.1$). (a) états $L_z = \pm 1$, (b) états $L_z = 0$. Le zéro d'énergie est pris à l'énergie de l'état factorisé $|S_e, S_h, 0>$. Traits pleins: états factorisés à zéro phonon. Traits tiretés: états factorisés à un phonon. Traits pointillés: états factorisés à deux phonons. Symboles: énergies des polarons excitoniques.*

Phonons optiques

Dans les boîtes quantiques auto-organisées InAs/GaAs, il a en effet été démontré théoriquement et expérimentalement que les électrons et les phonons optiques sont en fait dans un régime de couplage fort formant ainsi des entités mixtes électron-phonon, les polarons [50, 62].

L'intensité du couplage électron-phonons optiques est trouvée très importante dans les boîtes, elle est en effet donnée par la constante de Fröhlich α_F [41], et dans les boîtes InAs/GaAs α_F=0.15 [62] à comparer à 0.06 dans GaAs massif et 0.04 dans InAs massif. De plus, la largeur du continuum des phonons optiques est étroite devant l'écart énergétique entre deux niveaux discrets d'une boîte si bien que ce couplage revient en fait au couplage de deux niveaux discrets et donc à une situation de couplage fort [34]. Les états électroniques de la boîte doivent alors être décrits en terme d'états mixtes comprenant à la fois une partie électron et une partie phonon. On parlera dans ce cas de polarons électroniques.

Si on s'intéresse maintenant à une paire électron-trou, le couplage de Fröhlich de la paire avec les phonons optiques est la différence entre le terme de couplage de l'électron et celui du trou. On pourrait donc penser que l'effet de couplage fort va disparaître pour la paire électron-trou. Mais O. Verzelen *et al.* [63] ont montré que la paire électron-trou est bien en couplage fort avec les phonons optiques dans les boîtes InAs/GaAs. Les états de paire électron-trou de la boîte doivent alors être décrits en terme d'états mixtes comprenant une partie "exciton" et une partie phonon. On parlera alors de polarons excitoniques. Sur la figure 2.5.2 sont représentées les énergies des polarons excitoniques calculées par Verzelen en fonction du rayon de la boîte. En (a) sont reportés les états de moment cinétique total $L_z = \pm 1$ et en (b) ceux de $L_z = 0$. Le zéro d'énergie est pris à l'énergie de l'état factorisé $|S_e, S_h, 0>$. Les lignes en trait plein représentent les énergies des états factorisés à zéro phonon, les lignes tiretées sont celles des états factorisés à un phonon et la ligne pointillée représente un état à deux phonons. Enfin, les symboles sont les énergies des états de polarons excitoniques. Sur cette figure apparaissent des anticroisements lorsque les énergies des états factorisés deviennent égales.

Si on regarde maintenant les transitions optiques interbandes dans cette description des états en terme de polarons, pour l'absorption à $T = 0K$, l'état initial est le vide à zéro phonon, l'état final doit comprendre une partie optiquement active à zéro phonon. Les transitions interbandes calculées par Verzelen *et al.* sont représentées sur la figure 2.5.3 en fonction du rayon de la boîte pour un rapport de taille $h/R = 0.1$. Les traits pleins sont les transitions obtenues dans une description purement excitonique. Les symboles sont celles obtenues dans une description en terme de polarons. La taille des symboles est proportionnelle à la force d'oscillateur de la transition. Le zéro d'énergie est pris à l'énergie de la transition fondamentale $(S_e - S_h)$. Il apparaît sur cette figure que l'absorption interbande de boîtes de rayon entre 8 et 14 nm, de rapport $h/R = 0.1$, peut comporter cinq transitions alors qu'une théorie purement excitonique n'en prévoyait que deux ($S_e - S_h$, $P_e - P_h$). Ce couplage fort se manifeste donc en particulier par l'existence d'un plus grand nombre de transitions optiques permises que celles calculées dans les modèles excitoniques. Ceci explique sans doute le grand nombre de transitions excitées de nos spectres expérimentaux

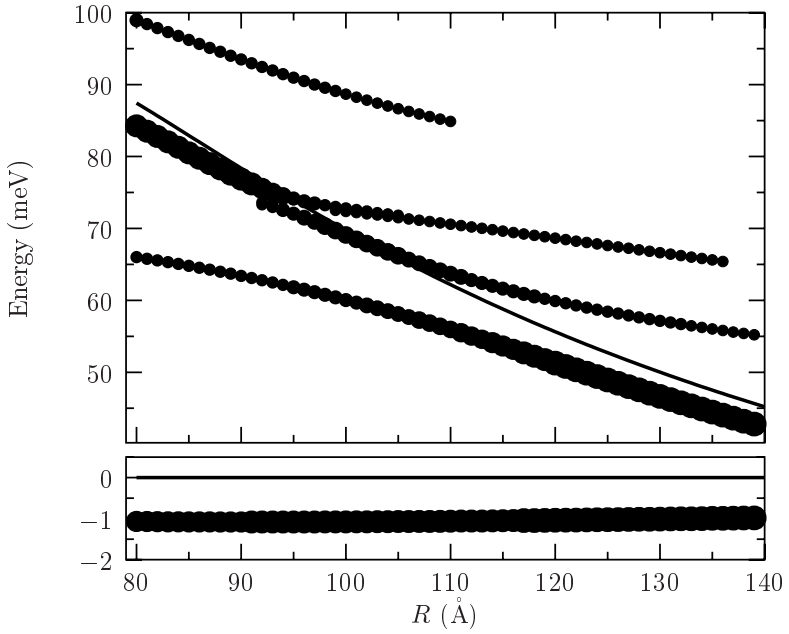

Figure 2.5.3: *Energies des transitions optiques interbandes en fonction du rayon R de la boîte (rapport hauteur/rayon $h/R = 0.1$). Traits pleins: description excitonique. Symboles: description en terme de polarons. Le rayon des symboles est proportionnel à la force d'oscillateur de la transition. Le zéro d'énergie est fixé à l'énergie de la transition fondamentale de la paire électron-trou.*

pour l'échantillon contenant des états excités étudié dans le chapitre 4.

De plus, cette existence d'états mixtes "exciton"-phonon est capitale pour la compréhension du déphasage des porteurs par interaction avec les phonons optiques. En effet, en présence de polarons on ne peut plus parler d'absorption ni d'émission de phonons optiques et on ne peut plus traiter le couplage électron-phonon par une méthode perturbative. Il faut s'intéresser à la relaxation de l'entité polaron excitonique dans son ensemble [63, 64]. C'est le couplage du polaron au thermostat de phonons qui est alors à l'origine de la relaxation du polaron. Or le temps de vie radiatif d'un électron dans une boîte est long, typiquement 1 ns alors que celui du phonon LO est beaucoup plus court. En effet, dans le massif les phonons LO se désintègrent en deux phonons (un optique et un acoustique) d'énergie moindre du fait de l'anharmonicité du cristal et le temps de vie du phonon LO est de 2 ps à température ambiante dans le GaAs massif [65,66]. C'est alors l'instabilité de la partie phonon du polaron qui détermine essentiellement sa durée de vie. Dans une approche semi-classique, le temps de déphasage pur de l'état fondamental $|g>$ est de la forme [63]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \Gamma_{ph} \sum_{\epsilon_i} |\alpha_i|^2 \exp(\frac{\epsilon_i - \epsilon_g}{kT}) \qquad (2.5.1)$$

où Γ_{ph} est le taux de déclin des phonons, et $|\alpha_i|^2$ est le module carré de la partie phonon du polaron dans l'état excité $|e_i>$. Avec, de plus, une contrainte sur l'écart $\epsilon_i - \epsilon_g$ provenant de la conservation de l'énergie, la différence en énergie entre l'état excité et l'état fondamental de la boîte doit être dans une fenêtre compatible avec la perte en énergie des phonons due à l'anharmonicité [64]. Cet écart doit se situer dans la fenêtre [28 meV, 45 meV] si les phonons sont traités comme ceux du GaAs massif (hypothèse qui se justifie par l'étude des résultats expérimentaux de la référence [62]). Comme Γ_{ph} varie peu avec la température, la perte de cohérence de l'état fondamental est un processus thermoactivé avec une énergie d'activation égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités du polaron excitonique se situant dans la fenêtre discutée précédemment. D'après la figure 2.5.2, pour des boîtes de rayon entre 8 et 16 nm de rapport hauteur/rayon, $h/R = 0.1$, il existe deux états de polarons "noirs" dans cette fenêtre: ce sont des états de polarons provenant du mélange entre les états factorisés $|S_e, P_h, 0>$ et $|S_e, S_h, 1>$ essentiellement. L'écart en énergie entre ces niveaux excités de polarons et le niveau fondamental varie dans ces boîtes entre 15 et 40 meV. L'élargissement des transitions optiques dû à l'interaction avec les phonons optiques a donc le même genre de dépendance en température que dans le cas 2D ($\exp(-E/kT)$), mais dans le cas 2D, l'énergie d'activation qui intervient vaut $\hbar\omega_{LO}$ alors que dans les boîtes, c'est l'écart en énergie entre les niveaux discrets de polarons qui intervient.

Phonons acoustiques

Certaines observations expérimentales semblent mettre en évidence l'existence d'un couplage non-perturbatif entre la paire électron-trou et les phonons acoustiques dans des boîtes quantiques en CdTe dans du ZnTe [67], ainsi que dans des boîtes quantiques InAs/GaAs [68].

Dans les boîtes de CdTe, sur le spectre de photoluminescence d'une seule boîte, des ailes apparaissent de chaque côté du pic central lorsque la température augmente (voir figure 2.5.4). Dans les boîtes d'InAs, Borri *et al.* font la même observation mais de manière indirecte car ils étudient un ensemble de boîtes par une technique d'écho de photon et déduisent un profil de raie similaire en prenant la transformée de Fourier de leur signal, ce qui nécessite de faire l'hypothèse très forte que toutes les boîtes étudiées ont le même temps de déphasage T_2.

La présence de ces ailes est due à une situation de couplage non-perturbatif de la paire électron-trou avec les phonons acoustiques. Si cette paire est de plus en situation de couplage fort avec les phonons optiques, le traitement de l'interaction entre la paire électron-trou et les phonons acoustiques qui va suivre s'applique en réalité à la partie "excitonique" du polaron. Nous parlerons cependant dans la suite de ce paragraphe de l'interaction entre une paire électron-trou et les phonons acoustiques pour simplifier.

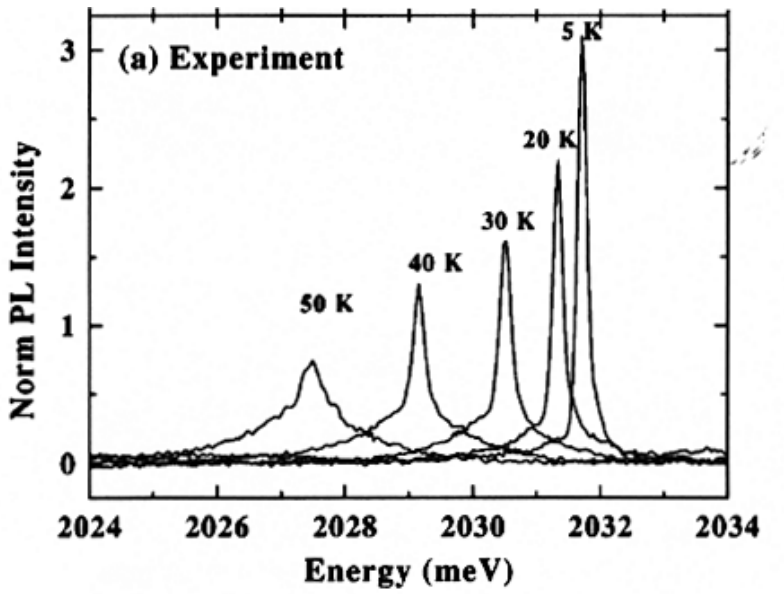

Figure 2.5.4: *Spectres de Photoluminescence d'une boîte quantique CdTe pour différentes températures tirés de la référence [67]. Des ailes apparaissent progressivement de part et d'autre de la raie à zéro phonon quand T augmente.*

Une situation de couplage non-perturbatif avec les phonons acoustiques conduit à l'existence de nouveaux états mixtes "exciton"-phonon séparés de $\hbar\omega(q)$ où q est le vecteur d'onde du phonon acoustique. Des transitions entre deux états comportant un nombre de phonons différent sont alors possibles. La transition ne faisant intervenir aucun mode de phonons sera appelée raie à zéro phonon, elle est la seule visible dans la limite de température nulle. Puis, quand la température augmente, de plus en plus de modes de phonons sont peuplés, des transitions faisant intervenir un nombre de phonons donné font alors apparaître des raies supplémentaires de chaque côté de la raie à zéro phonon dont le poids est relié au nombre d'occupation d'un mode de phonons q et à la constante de couplage de la paire électron-trou avec ce mode de phonon. L'ensemble de ces raies est à l'origine des ailes de part et d'autre de la raie à zéro phonon. Les phonons acoustiques qui peuvent interagir de façon significative avec la paire localisée sont ceux dont le vecteur d'onde q est limité par $2/\xi$ où ξ est la longueur de localisation des porteurs. Plus les boîtes sont grandes, plus cette bande "exciton"-phonon sera masquée par la largeur de la raie à zéro phonon.

Dans le cas d'un couplage non-perturbatif des porteurs avec les phonons acoustiques, les ailes qui apparaissent de part et d'autre de la raie à zéro phonon ont une contribution qui augmente avec la température car, d'une part, l'intensité de la raie à zéro phonon diminue avec la température et, d'autre part, les ailes s'élargissent car de plus en plus de modes de phonons interviennent quand la

température augmente. Tant que la contribution des ailes est faible, la largeur spectrale Γ mesurée est bien celle de la raie à zéro phonon (dont l'élargissement en température serait donnée par la prise en compte d'un terme quadratique en opérateurs de phonons [69]). Par contre, à partir d'une certaine température (30 K dans la référence [67]) la mesure de la largeur spectrale de la raie tient compte de la contribution des ailes et Γ augmente alors brutalement avec la température. La dépendance en température de la largeur spectrale n'est alors plus linéaire dans le domaine 10- 50 K en cas de couplage non-perturbatif avec les phonons acoustiques.

L'existence de ces ailes dans le profil de raie des boîtes InAs/GaAs est cependant assez controversée car certaines mesures de photoluminescence sur boîte unique en température montrent toujours des profils de raie sans ailes [70]. D'autres mesures montrent des raies lorentziennes superposées à un fond large mais d'intensité très faible ce qui indiquerait une diminution de la constante de couplage aux phonons acoustiques du fait d'une taille de boîte importante [71] (environ 35 nm de diamètre et 6 nm de hauteur [72]).

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons vu que, par les techniques de croissance de type Stranski-Krastanov, il est possible de réaliser des boîtes quantiques c'est à dire des hétérostructures dans lesquelles les électrons sont confinés dans les trois directions de l'espace. Ces systèmes sont alors caractérisés par une densité d'états discrète, ils peuvent donc être considérés en première approximation comme des atomes artificiels.

Lorsque ces boîtes sont soumises à une excitation lumineuse, se pose alors le problème de la relaxation et du déphasage des porteurs entre états dicrets. Il a été en particulier prédit que la relaxation par les phonons acoustiques devait être fortement inhibée et que celle par les phonons optiques ne devait avoir lieu que si l'écart entre les niveaux était un multiple de l'énergie des phonons optiques. Cette inhibition du couplage des porteurs avec les phonons devrait permettre d'atteindre dans les boîtes un régime de déphasage purement radiatif pour lequel $T_2 = 2T_1$. Ce régime ouvre la voie à de nombreuses applications comme la manipulation de bits quantiques. En effet, le temps T_2 est une limitation pour ces applications, l'existence d'un régime de déphasage purement radiatif dans les boîtes permettrait de repousser ce temps de deux ordres de grandeur par rapport aux systèmes à puits quantiques.

Mais une preuve expérimentale de cette prédiction manque toujours, et certains résultats expérimentaux sont même en contradiction avec cette prévision. La relaxation des porteurs dans les structures 0D est donc plus compliquée que prévu et fait appel à d'autres mécanismes de relaxation voire même nécessite de revoir totalement le traitement de l'interaction avec les phonons en considérant de nouvelles entités, les polarons, états mixtes "exciton"-phonon.

La compréhension de la relaxation par les phonons dans les systèmes 0D est donc loin d'être comprise. C'est à ce problème que nous nous sommes essentiellement attachés dans la suite de cette thèse. Nous allons en particulier montrer dans le chapitre 3 que le schéma des niveaux d'énergie présenté dans le paragraphe 2.2.1 est trop simplifié et qu'il existe en réalité un continuum d'états entre la couche de mouillage et la transition fondamentale excitonique des boîtes et que ce continuum va profondément modifier les schémas classiques de goulot d'étranglement de phonon basés sur une discrétisation des niveaux d'énergie dans les boîtes. En particulier dans le chapitre 4 nous verrons que l'existence de ce continuum détermine de manière directe l'existence ou non d'une inhibition des processus de déphasage des porteurs dans les boîtes quantiques.

Chapitre 3

Spectroscopie d'une boîte quantique unique

Dans ce chapitre nous présentons les techniques expérimentales qui permettent dans la suite d'étudier les largeurs spectrales des transitions excitées et de la transition fondamentale d'une boîte quantique unique. Dans le paragraphe 3.1 nous décrivons le dispositif expérimental donnant accès à la photoluminescence d'une boîte unique grâce à une résolution spatiale très poussée. Puis dans le paragraphe 3.2 nous présentons les différentes techniques spectroscopiques utilisées: photoluminescence, excitation de la photoluminescence, et mesure de largeur spectrale par spectroscopie par transformée de Fourier. Enfin dans le paragraphe 3.3, nous présentons quelques caractérisations de boîtes obtenues à l'aide de ce dispositif. Nous présentons en particulier une étude du spectre de photoluminescence en fonction de la quantité d'InAs déposée lors de la croissance, une étude du spectre de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation révélant l'existence d'états multiparticulaires, et finalement une étude du spectre de photoluminescence en fonction de la température.

3.1 Dispositif expérimental

L'étude optique des boîtes quantiques InAs/GaAs se heurte à un problème important inhérent au processus de fabrication des échantillons. La croissance des boîtes est une croissance auto-organisée et la taille et la forme des boîtes ne sont pas totalement contrôlées. Il subsiste une certaine dispersion de taille des boîtes: pour un dépôt de 1.8 monocouches d'InAs, cette dispersion est de l'ordre de 15 % [12]. Or l'énergie des transitions interbandes des boîtes auxquelles nous avons accès par des expériences d'optique dans le rouge et l'infra-rouge proche dépend fortement de leur géométrie comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2. La raie de photoluminescence d'un ensemble de boîtes est de ce fait élargie de façon inhomogène (sa largeur est de l'ordre de 40 à 60 meV dans les bons échantillons).

Figure 3.1.1: *Dispositif expérimental de microPhotoluminescence.*

Elle est composée de raies homogènes de photoluminescence de boîtes quantiques uniques de tailles différentes dont la largeur homogène est de l'ordre de quelques dizaines de μeV. Pour pouvoir étudier les propriétés intrinsèques des boîtes, il faut s'affranchir des phénomènes inhomogènes dus à cette dispersion de taille et donc étudier une boîte unique. Les boîtes étant des objets d'environ 20 nm de diamètre, il faut développer un système expérimental offrant à la fois une résolution spatiale très poussée et une très grande stabilité spatiale. La boîte étudiée doit rester sous le spot laser pendant la durée des spectres, les temps d'accumulation pouvant atteindre une à deux heures. Des techniques optiques en champ lointain ne permettront jamais d'avoir accès à des dimensions plus petites que la longueur d'onde, il faudra donc faire appel à des échantillons structurés pour avoir accès à une seule boîte. De plus nous allons être amenés à détecter des signaux très faibles puisqu'émis par une seule boîte. Il faudra donc une très grande efficacité de collection et de détection.

Le dispositif expérimental que nous avons mis au point est représenté sur la figure 3.1.1.

Toutes les études sont faites à basse température pour limiter la recombinaison non-radiative. Pour cela, l'échantillon est placé dans un cryostat Oxford ("Low Movement") à doigt froid refroidi par un flux constant d'hélium. Ce cryostat est spécialement conçu pour être d'une stabilité sub-micronique une fois que la température est stabilisée. En effet, dans ce type de cryostat, le flux d'hélium arrive de façon symétrique pour éviter toute dérive mécanique de l'échantillon et ceci grâce à un doigt froid cylindrique. L'échantillon se trouvant à quelques millimètres de la fenêtre optique du cryostat, celui-ci doit être préalablement pompé jusqu'à un vide secondaire.

Une résistance chauffante est placée dans le porte-échantillon. En ajustant le débit d'hélium et le courant dans la résistance, la température de l'échantillon est réglable entre 4 et 300 K ce qui permet de faire des études en fonction de la température. Nos spectres de photoluminescence ont été réalisés entre 10 K et 100 K car l'intensité du signal de photoluminescence des boîtes diminue avec la température du fait de l'augmentation des processus non-radiatifs, en particulier, de la diffusion des porteurs hors des boîtes. Et, dans nos échantillons, à partir de 100 K environ, l'intensité de photoluminescence devient trop faible pour être détectée.

Le cryostat doit être très stable mécaniquement. Or, il est relié à deux pompes, l'une assurant le vide intérieur du cryostat, l'autre réglant le débit d'hélium dans le doigt froid. Les pompes sont donc isolées du cryostat par des amortisseurs.

L'excitation optique de l'échantillon est faite soit par un laser accordable Titane: Saphir pompé par un laser à Argon ionisé soit par un laser hélium-néon (à 1.99 eV) servant essentiellement aux alignements. Pour le laser Titane: Saphir, l'énergie d'excitation peut être choisie entre 1.25 et 1.49 eV. Ce laser peut fonctionner en mode pulsé ou en mode continu. Une série de filtres neutres placée sur l'excitation permet de faire varier la puissance envoyée dans la gamme $1 - 3.10^4$ W/cm^2.

3.1.1 Résolution spatiale

Pour pouvoir exciter une zone restreinte de l'échantillon et donc un nombre de boîtes restreint, le laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope. L'objectif de microscope a une ouverture numérique NA=0.5, sa focale est de 5.4 mm et la distance de travail est de 8.6 mm. La taille du spot laser sur l'échantillon est d'environ 1 μm.

La densité de boîtes typique dans nos échantillons est de 10^{10} cm^{-2}. Avec un spot laser de 1 μm il reste encore une centaine de boîtes sous le spot. Pour pouvoir étudier une boîte unique, nous utilisons une technique mise au point pour la première fois par Marzin *et al.* en 1994 [12] qui repose sur l'utilisation d'échantillons structurés en surface. Après la croissance, les échantillons que nous utilisons ont été attaqués chimiquement jusqu'aux couches de GaAs qui

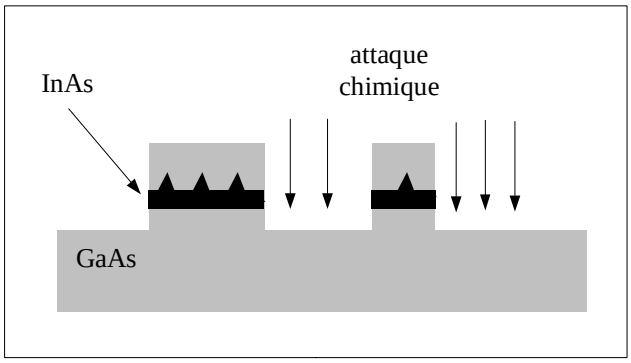

Figure 3.1.2: *Schématisation d'un échantillon structuré en surface: l'échantillon est attaqué chimiquement jusqu'aux couches de GaAs sous les boîtes sauf sur des mésas de taille variable(on en a représenté deux ici).*

se trouvent sous les boîtes sauf sur des structures carrées de tailles variables appelées mésas (voir figure 3.1.2). Ces mésas ont typiquement des tailles allant de 3 μm à 0.1 μm. Une mésa de 3 μm contient encore un millier de boîtes, une mésa de 0.1 μm peut contenir statistiquement zéro, une ou deux boîtes.

3.1.2 Détection

Le signal provenant de l'échantillon est collecté à travers le même objectif de microscope que celui utilisé pour l'excitation. Une lame semi-réfléchissante permet de renvoyer ce signal vers un spectromètre. Le signal de photoluminescence d'une boîte étant très faible, on rajoute sur la voie de détection un système de filtrage spatial qui permet d'améliorer le rapport signal sur bruit: après la sortie du microscope, une lentille fait l'image de l'échantillon sur un "pin-hole" de 100 μm de diamètre. Ce "pin-hole" permet d'améliorer le rapport signal sur bruit en se débarassant en particulier de la diffusion sur les différentes optiques car elle n'est pas collimatée dans le plan du "pin-hole".

Enfin une lentille focalise le signal sur la fente d'entrée d'un spectromètre Jobin-Yvon (HR-320). Ce spectromètre a une focale de 32 cm et un réseau de 1200 traits/mm blazé à 750 nm. La fente de sortie de largeur réglable détermine la résolution spectrale de notre système qui est d'environ 1 meV pour une fente de largeur 250 μm.

La détection du signal est faite grâce à un détecteur de photons à bas bruit. Il est constitué par une photodiode à avalanche en Silicium dont le bruit interne est remarquablement bas (20 coups/s). Le signal maximum détectable est de 10^6 coups/s. La photodiode est couplée à un module de comptage de photons qui délivre des impulsions TTL. Ces impulsions sont envoyées vers un module de

Figure 3.1.3: *Système de visualisation de l'échantillon permettant le positionnement des mésas sous le spot laser.*

comptage d'impulsions. Le temps d'acquisition de ce compteur est réglable (entre 10 μs et 100 ms), ce qui permet de l'adapter à l'intensité des signaux à mesurer.

De manière générale, l'expérience est gérée par ordinateur à l'aide d'un logiciel en langage C.

3.1.3 Imagerie

Pour visualiser la surface de l'échantillon, celui-ci peut, en plus du laser, être éclairé par une lampe blanche (voir figure 3.1.3). Grâce à un miroir amovible placé sur la voie de collection, la surface peut être imagée sur un moniteur vidéo via une caméra CCD. Le grandissement sur la CCD est de 40. Cette visualisation permet de se repérer sur la surface de l'échantillon. Le cryostat est monté sur des platines de translation qui permettent de choisir la zone de l'échantillon que l'on veut étudier. De plus, l'objectif de microscope est monté sur des platines piézoélectriques qui permettent de déplacer le spot laser sur l'échantillon avec

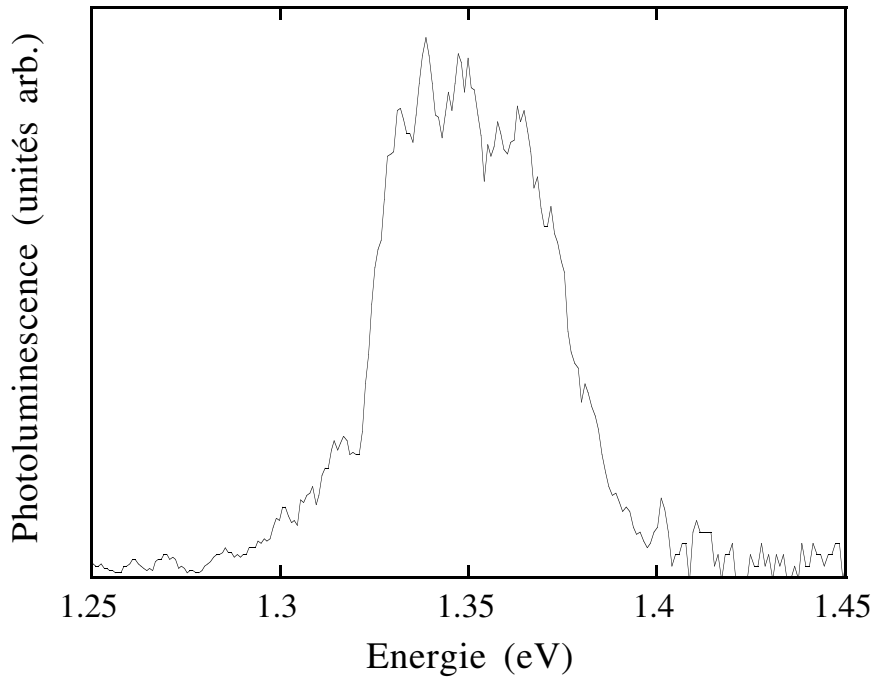

Figure 3.2.1: *Photoluminescence d'un ensemble de boîtes: la raie est centrée à 1.35 eV et a une largeur de 50 meV.*

une précision de 0.1 μm et donc de le placer sur la mésa désirée grâce à la visualisation de la surface.

3.2 Techniques spectroscopiques utilisées

A partir du dispositif de base décrit précédemment, nous avons accès de façon très souple à trois types de spectroscopie donnant chacune des renseignements complémentaires: des expériences de photoluminescence, d'excitation de la photoluminescence et de spectroscopie de photoluminescence par transformée de Fourier.

3.2.1 Photoluminescence

Une expérience de photoluminescence (PL) consiste à exciter l'échantillon à une énergie fixée et à faire varier l'énergie de détection. L'échantillon absorbe les photons excitateurs, ce qui crée une population de paires électron-trou. Cette population subit ensuite différents processus: capture par des défauts profonds, relaxation vers des états de plus basse énergie, recombinaison radiative ou non-radiative. Les expériences de photoluminescence donnent accès aux processus de

recombinaison radiative. Ces processus s'effectuent, a priori, sur des échelles de temps beaucoup plus longues (de l'ordre de la nanoseconde) que les processus de relaxation. Les expériences de photoluminescence donnent donc essentiellement accès aux états radiatifs de plus basse énergie.

Pratiquement ces spectres sont réalisés grâce à un moteur commandé qui fait tourner le réseau du spectromètre (cf figure 3.1.1). La résolution des spectres de photoluminescence est donc fixée par la résolution du spectromètre. Pour avoir la meilleure résolution possible, il faut fermer au maximum les fentes du spectromètre sans toutefois perdre trop de signal. Un bon compromis est obtenu pour une fente de 250 μm, la résolution spectrale est alors de 1 meV.

Photoluminescence d'un ensemble de boîtes

La figure 3.2.1 présente le spectre de photoluminescence typique que l'on peut obtenir sur un ensemble de boîtes (en utilisant un échantillon non structuré en surface). La raie de photoluminescence des boîtes est centrée ici à 1.35 eV, elle est large (50 meV de largeur) et approximativement gaussienne, Elle est constituée de milliers de raies fines correspondant chacune à l'émission d'une boîte dont la position en énergie diffère du fait des inhomogénéités de taille des boîtes.

Photoluminescence d'une boîte unique

Grâce aux échantillons structurés en surface, il est possible d'isoler la raie de photoluminescence d'une boîte quantique unique de la distribution inhomogène. La figure 3.2.2 représente le signal de photoluminescence obtenu pour une excitation dans le continuum de la couche de mouillage sur des mésas de différentes tailles. La courbe du haut (a) est obtenue sur une mésa de 3 μm contenant environ 1000 boîtes. La raie est toujours large et approximativement gaussienne. La courbe du milieu (b) est obtenue sur une mésa de 0.3 μm contenant une dizaine de boîtes. La raie inhomogène se sépare en des raies fines correspondant chacune à l'émission d'une boîte. Finalement la courbe du bas (c) est obtenue sur une mésa de 0.1 μm contenant 2 à 3 boîtes. Sur une telle mésa on peut arriver à étudier une boîte unique. L'émission d'une boîte est une raie fine dont la largeur est inférieure à notre résolution.

3.2.2 Excitation de la Photoluminescence

Une expérience d'Excitation de la PhotoLuminescence (PLE) consiste à fixer cette fois l'énergie de détection sur une raie de photoluminescence et à faire varier l'énergie d'excitation. L'intensité recueillie est alors fonction de l'absorption de la structure à cette même énergie. Néammoins, le signal de PLE ne donne pas une mesure stricte de l'absorption puisqu'il dépend aussi de la relaxation

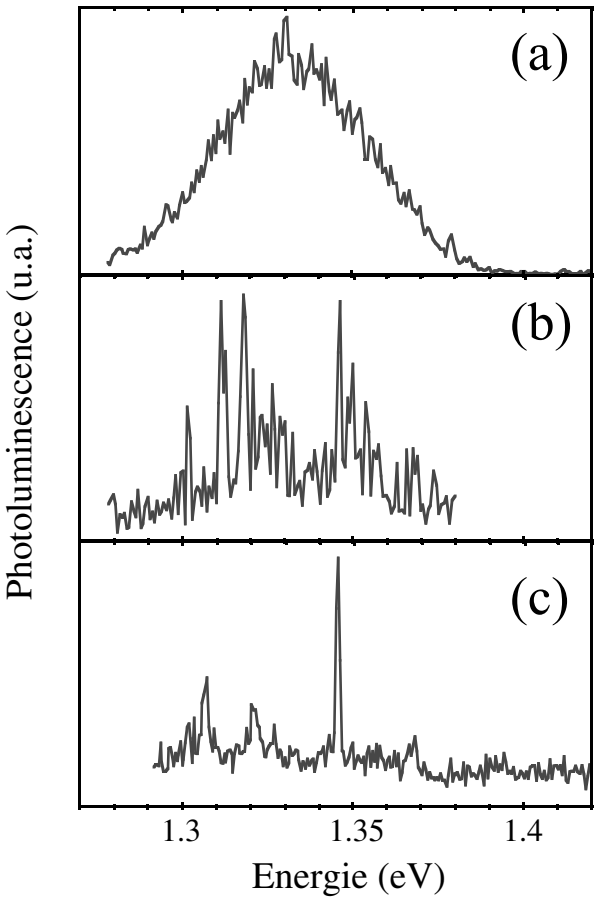

Figure 3.2.2: *Photoluminescence excitée à 1.45 eV sur des mésas de tailles différentes: (a) mésa de 3 μm contenant environ 1000 boîtes, (b) mésa de 0.3 μm contenant une dizaine de boîtes, (c) mésa de 0.1 μm contenant 2 à 3 boîtes.*

depuis le niveau que l'on excite vers le niveau dont on mesure le signal de photoluminescence. Dans les boîtes, le problème de la relaxation entre des niveaux discrets pose donc de manière aiguë le problème de la détection d'un signal de PLE: si la relaxation des niveaux excités vers le niveau fondamental de la paire électron-trou est inhibée, ils ne devraient pas être visibles par une expérience de PLE.

Cependant, cette technique est beaucoup plus aisée à mettre en œuvre qu'une expérience d'absorption qui nécessite d'avoir des échantillons transparents et de détecter des variations d'intensité très faibles. Des expériences d'absorption ont été réalisées par Grundmann *et al.* sur un ensemble de boîtes dans deux échantillons présentant des densités de boîtes différentes (3.10^{10} et

10^{11} boîtes/cm^2) [73]. Le signal d'absorption des boîtes n'a pu être détecté que pour l'échantillon présentant une forte densité de boîtes. Une autre expérience d'absorption a été réalisée par Cortez *et al.* sur un échantillon comportant cette fois 40 plans de boîtes [74]. Pour avoir un signal suffisant, leurs mesures d'absorption sont faites en géométrie de guide d'onde. Devant la difficulté expérimentale d'expériences d'absorption sur un très grand nombre de boîtes, il semble très difficile de mesurer cette absorption sur une seule boîte. La PLE est donc beaucoup plus adaptée pour avoir des informations sur l'absorption d'une boîte quantique unique et nous verrons que, malgré le fait que le signal mesuré dépende de la relaxation, cette technique donne de bonnes indications sur la densité d'états du système, en particulier les états excités de la paire électron-trou sont observables en PLE.

Pratiquement ces spectres sont réalisés grâce à un moteur commandé qui fait tourner le filtre de Lyot du laser Titane: Saphir pour sélectionner l'énergie d'excitation (cf figure 3.1.1). La résolution des spectres de PLE est donc fixée par la largeur spectrale du laser. Une expérience de PLE sur boîte quantique unique est difficile à mettre en oeuvre car il faut que le laser conserve bien toujours la même direction lorsqu'on change sa longueur d'onde afin de bien garder la mésa étudiée sous le spot laser. Notre laser de pompe à Argon est équipé d'un dispositif de verouillage de faisceau ("beam-lock") qui stabilise le pointé du faisceau de pompe. On obtient alors en sortie du laser Titane-Saphir un pointé suffisamment stable pour réaliser un spectre de PLE sur boîte quantique unique.

Spectre typique de PLE d'une boîte quantique unique

La figure 3.2.3 présente un spectre typique de PLE d'une boîte quantique unique: en pointillé est rappelé le spectre de photoluminescence et en trait plein est représenté le spectre de PLE obtenu en fixant la détection sur la raie d'émission de la boîte. Sur ce spectre de PLE apparaît un pic fin à 30 meV de la raie de photoluminescence. Ce pic est une transition excitée de la paire électron-trou de la boîte comme nous le verrons plus en détail dans la suite de ce paragraphe. A partir d'environ 1.42 eV, le spectre de PLE présente un plateau caractéristique de l'absorption en marche d'escalier du puits quantique mince que constitue la couche de mouillage.

Enfin, il apparaît sur ce spectre de PLE un fond qui monte progressivement à environ 40 meV de la boîte jusqu'à l'énergie de la couche de mouillage (1.42 eV ici). La présence de ce fond dans les spectres de PLE sur boîte unique a été observé pour la première fois par Toda *et al.* [75] sans qu'ils puissent expliquer son origine physique. Dans tous nos échantillons, ce fond est toujours présent dans les spectres de PLE. Il est plus ou moins proche énergétiquement des boîtes et plus ou moins étendu en énergie. Mais dans tous les cas l'absorption de la couche de mouillage n'est jamais une absorption 2D idéale en marche d'escalier.

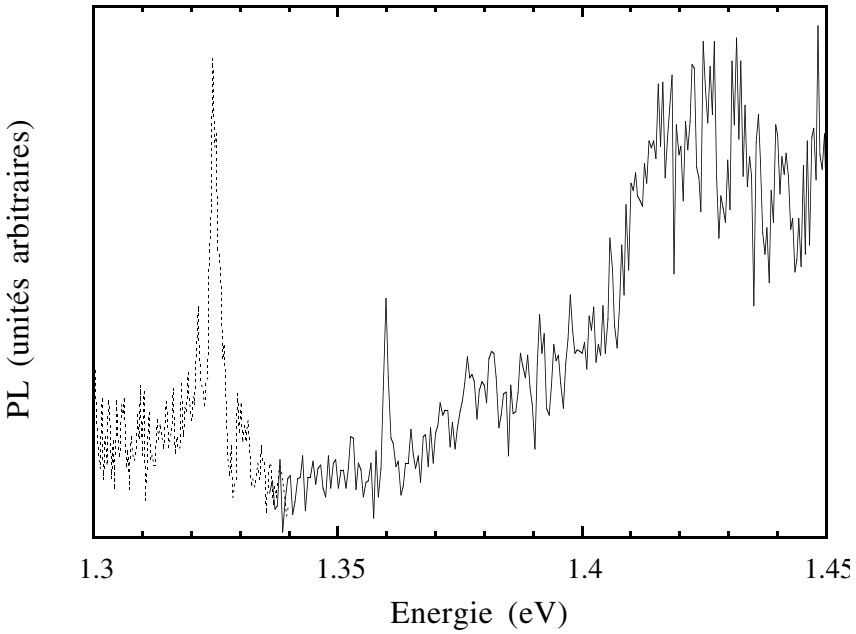

Figure 3.2.3: *Pointillé: PL d'une boîte quantique pour une excitation à 1.45 eV, Trait Plein: PLE détectée à 1.324 eV sur la raie de PL de la boîte.*

Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre suivant sur ce fond et nous en donnerons en particulier une interprétation.

Niveaux excités

En combinant des spectres de PLE à des spectres de photoluminescence en puissance on peut attribuer les pics fins apparaissant dans les spectre de PLE à des niveaux excités de la paire électron-trou. Sur la figure 3.2.4, en (a) est reporté le spectre de PLE discuté précédemment et en (b) est présenté le spectre de photoluminescence correspondant, obtenu pour une excitation dans la couche de mouillage à faible puissance d'excitation (P_{ex}=1 kW/cm^2). La raie fine à 1.325 eV correspond à la transition fondamentale de la boîte. Le spectre de PLE a été réalisé en détectant sur cette raie marquée d'une flèche. Un deuxième spectre de PL est aussi tracé en (b). Il a été réalisé à forte puissance d'excitation (P_{ex}=8 kW/cm^2). Dans ces conditions, la raie à 1.325 eV sature et une deuxième raie apparaît à 1.355 eV. Sous forte puissance d'excitation, on sature le niveau fondamental, le premier niveau excité est peuplé et donne une contribution au spectre de photoluminescence. En comparant le spectre de PLE et le spectre de PL à forte puissance, le pic de PLE à 1.36 eV peut être identifié comme un niveau excité de la paire électron-trou dans la boîte. Les pics de PL et PLE qui correspondent au même état excité sont cependant décalés de 5 meV. Ce décalage peut être

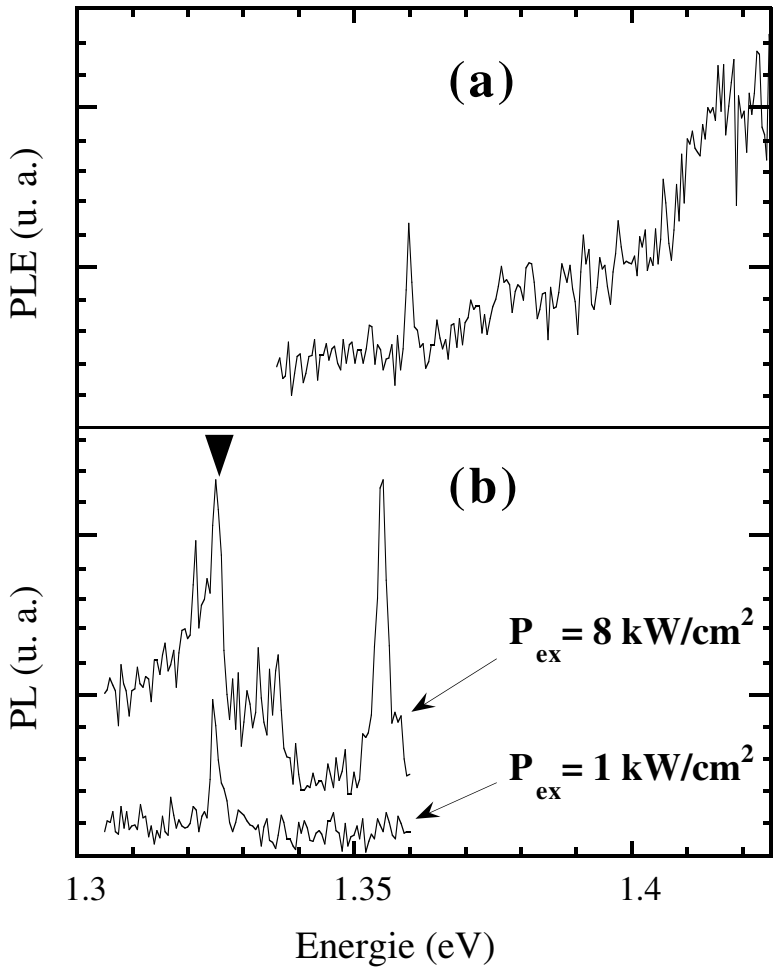

Figure 3.2.4: *(a) Excitation de la photoluminescence détectée à 1.325 eV (flèche noire sur la figure (b)) pour une puissance d'excitation de P_{ex}=6 kW/cm^2; (b) Spectre de micro-Photoluminescence excité à 1.44 eV à faible puissance d'excitation (P_{ex}=1 kW/cm^2) et à forte puissance d'excitation (P_{ex}=8 kW/cm^2);*

attribué à des effets Coulombiens apparaissant dans le régime de forte excitation pour lequel on peuple à la fois le niveau fondamental et le niveau excité [76]. Cette observation de niveaux excités en photoluminescence sous forte puissance d'excitation ne peut cependant être appliquée que pour le premier niveau excité de la paire électron-trou. Pour avoir accès aux niveaux suivants, il faudrait à nouveau saturer le premier niveau excité et nous ne disposons pas dans notre dispositif expérimental d'une gamme de puissance suffisante.

Figure 3.2.5: *Autocorrélation du laser Titane: Saphir. Ronds noirs: mesure expérimentale de l'enveloppe de l'interférogramme. Trait plein: ajustement en* $exp(-\tau/200ps)$.

Largeur homogène des transitions excitées

Les spectres de PLE nous permettent donc d'avoir accès aux transitions excitées de la paire électron-trou dans les boîtes sans avoir besoin de se placer dans un régime de forte excitation, ce qui est préférable pour une étude de la largeur spectrale de ces transitions. En effet, les effets à plusieurs porteurs sont alors minimisés. Il reste à savoir si nous avons suffisamment de résolution en PLE pour avoir accès à la largeur spectrale de ces transitions. Nous avons donc cherché à déterminer la résolution de notre dispositif de PLE. En PLE, la résolution est fixée par la largeur spectrale du laser. Nous avons réalisé une mesure interférométrique de cette largeur en insérant un interféromètre de Mach-Zehnder sur la voie d'excitation. Le signal de diffusion du laser sur l'échantillon est enregistré en fonction du retard entre les deux bras de l'interféromètre. Sur la figure 3.2.5 est représentée l'enveloppe de l'interférogramme obtenu. Ce contraste est reproduit par une courbe en $\exp(-\tau/T_c)$ où τ est le retard entre les deux bras et $T_c = 200$ ps. Ce qui donne une largeur spectrale du laser de 10 μeV. Le plus petit pas avec lequel nous pouvons réaliser les spectres de PLE est de 30 μeV, il est déterminé par le moteur de rotation du filtre de Lyot. Il est supérieur à la largeur spectrale du laser, c'est donc le pas qui détermine notre résolution en PLE. Sur la figure 3.2.4 (a), le niveau excité qui apparaît sur le spectre de PLE a une largeur spectrale de 600 μeV. Sa largeur est supérieure à la résolution, une

Figure 3.2.6: *Dispositif expérimental de spectroscopie par transformée de Fourier. Un interféromètre de Michelson est rajouté sur la voie de détection.*

expérience de PLE donne donc accès à la largeur spectrale des transitions excitées dans les boîtes. C'est cette méthode que nous utiliserons dans le chapitre 4.

3.2.3 Spectroscopie par transformée de Fourier

Pour une étude de la largeur spectrale de la transition fondamentale de la paire électron-trou, nous n'avons pas, avec un spectromètre à réseau, la résolution suffisante en PL, et la PLE ne donne accès qu'aux transitions excitées. Il nous a donc fallu développer une méthode spectroscopique de meilleure résolution pour avoir accès à la largeur spectrale de la transition fondamentale.

Principe

Sur la figure 3.2.6 est représenté le dispositif expérimental de spectroscopie par transformée de Fourier. Il s'agit du même dispositif que précédemment avec

un interféromètre de Michelson inséré sur la voie de détection. Cet interféromètre est constitué d'une lame séparatrice et de deux coins de cube dont l'un est monté sur une ligne à retard motorisée. Le pas de déplacement de cette ligne à retard vaut Δx=100 nm. Le retard τ entre les deux bras est ainsi variable et incrémenté par multiple de 2 $\Delta x/c = 0.66$ fs.

Soit E(t) le champ électrique se propageant dans un bras de l'interféromètre. L'intensité détectée en sortie de l'interféromètre vaut [77]:

$$I(\tau) = \frac{1}{T}\int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} \mid E(t) + E(t-\tau) \mid^2 dt \tag{3.2.1}$$

où τ est le retard entre les deux bras de l'interféromètre et T est le temps d'intégration du détecteur. En supposant que les intensités dans les deux bras sont égales, $I(\tau)$ peut se mettre sous la forme:

$$I(\tau) = \frac{2}{T}\int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} E(t)E^*(t)dt + 2\Re\Big(\frac{1}{T}\int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} E(t)E^*(t-\tau)dt\Big) \tag{3.2.2}$$

Nous allons poser:

$$\gamma(\tau) = \frac{\Re\Big(\frac{1}{T}\int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} E(t)E^*(t-\tau)dt\Big)}{\frac{1}{T}\int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} E(t)E^*(t)dt} \tag{3.2.3}$$

L'intensité à la sortie de l'interféromètre s'écrit alors:

$$I(\tau) = 2I_0(1+\gamma(\tau)) \tag{3.2.4}$$

Prenons $E(t) = A(t)e^{i\omega_0 t}$, on peut alors écrire $\gamma(\tau)$ sous la forme:

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{I_0}\Re\Big(e^{i\omega_0\tau}\frac{1}{T}\int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} A(t)A^*(t-\tau)dt\Big) \tag{3.2.5}$$

Or, d'après le théorème de Wiener-Khintchine, la fonction d'autocorrélation est la transformée de Fourier de la densité spectrale [78], c'est à dire:

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} A(t)A^*(t-\tau)dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \mid A(\omega) \mid^2 e^{-i\omega\tau}d\omega \tag{3.2.6}$$

Le temps d'intégration du détecteur (10 ms) étant long devant la durée d'un train d'onde, l'intensité en sortie de l'interféromètre s'écrit donc:

$$I(\tau) = 2I_0\Big[1 + \frac{1}{I_0}\Re\Big(e^{i\omega_0\tau}TF(\mid A(\omega) \mid^2)\Big)\Big] \tag{3.2.7}$$

Si on met cette expression sous la forme:

$$I(\tau) = 2I_0\Big[1 + C(\tau)cos(E_0\tau/\hbar)\Big] \tag{3.2.8}$$

où I_0 est l'intensité moyenne de photoluminescence, E_0 est l'énergie centrale de détection et $C(\tau)$ est le contraste de l'interférogramme, on voit que la transformée de Fourier de $C(\tau)$ permet de remonter au profil spectral de la raie donné par $\mid A(\omega) \mid^2$.

Pour une raie homogène lorentzienne, de largeur γ,

$$A(\omega) = \frac{A_0}{\omega - \omega_0 + i\gamma/2\hbar} \tag{3.2.9}$$

Le contraste obtenu sera alors de la forme $C(\tau) = e^{-|\tau|/T_2}$ avec $T_2 = 2\hbar/\gamma$. La mesure du contraste permet donc d'extraire T_2 et de remonter à la largeur spectrale de la raie, γ.

Ce dispositif expérimental nous donne une très bonne résolution spectrale. En effet, nous pouvons faire varier τ sur l'ensemble de la platine micro-contrôle constituant la ligne à retard, le retard zéro étant placé près d'une extrémité. La platine fait 20 cm, nous pouvons donc aller jusqu'à des retards de 1.3 ns ce qui permettrait en principe d'extraire des largeurs de raie jusqu'à 0.5 μeV. On arrive ainsi à une résolution meilleure que celles obtenues grâce à des double ou triple monochromateurs (couramment de 20 à 30 μeV, et exceptionnellement 2 μeV [71]). On utilise d'autre part l'intérêt de la spectroscopie par transformée de Fourier dans le cas d'un signal faible (ce qui est le cas du signal de photoluminescence d'une boîte quantique unique): le signal provenant de toute la raie de PL est envoyé sur le détecteur.

De plus ce dispositif est à la fois compact et très flexible. Il suffit de cacher un des bras de l'interféromètre pour réaliser des spectres de PL et PLE sur boîte unique. Pour étudier les largeurs de raie par transformée de Fourier, il suffit de passer par les deux bras de l'interféromètre. Il faut cependant faire attention à la largeur de la fente de sortie du spectromètre. En effet, pour un spectre de PL on veut la meilleure résolution possible donc la fente la plus fermée possible (250 μm en l'occurence). Par contre, pour enregistrer l'interférogramme d'une raie, il faut avoir toute la raie étudiée dans la bande spectrale arrivant sur le détecteur: une réduction de la bande spectrale de détection supprimerait des composantes de Fourier du signal et déformerait ainsi l'interférogramme. Le signal mesuré serait alors la TF de la fonction d'appareil du spectromètre. Dans toutes nos mesures de largeur de raie nous avons donc toujours pris soin d'ouvrir suffisamment la fente de sortie du spectromètre pour laisser passer la totalité de la raie étudiée. Les largeurs spectrales que nous avons mesurées varient entre 7.5 et 400 μeV, avec une fente de 250 μm, la résolution du spectromètre étant de 1 meV, sans ouvrir plus la fente nous détectons bien toute la raie. Pour les mesures de largeur spectrale de raie, nous l'avons cependant ouverte plus par précaution (750 μm). Le monochromateur ne sert alors qu'à améliorer le rapport signal sur bruit en sélectionnant une bande spectrale, ce qui diminue le signal parasite arrivant sur le détecteur.

Figure 3.2.7: *(a): Interférogramme de référence servant à tester l'alignement de l'interféromètre enregistré avec un laser hélium-néon de grande longueur de cohérence. (b) Interférogramme enregistré en détectant la raie de photoluminescence d'une boîte quantique.*

La figure d'interférence en sortie du Michelson est constituée d'anneaux. Pour bien enregistrer sur le détecteur la variation du contraste en fonction du retard, il faut que seul le premier anneau de la figure d'interférence arrive sur le détecteur. L'interféromètre de Michelson est précédé d'un "pin-hole" de diamètre $\Phi = 100\mu$m placé au foyer d'une lentille de 40 cm de focale. Les rayons arrivant sur le Michelson font un angle maximum égal à $i_{max} = \Phi/2f$ où f est la focale de la lentille. Pour être sûr de ne pas moyenner la figure d'interférence sur plusieurs anneaux, on impose que:

$$\delta(0) - \delta(i_{max}) < \frac{\lambda}{10} \tag{3.2.10}$$

où $\delta(i) = 2e\cos i$ est la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre pour un angle d'incidence i et un décalage e entre les deux bras. Cette relation entraîne que:

$$e < \frac{4f^2\lambda}{10\Phi^2} \tag{3.2.11}$$

c'est à dire que les retards que l'on peut atteindre doivent être inférieurs à 6 m. Avec une ligne à retard de 20 cm, nous sommes largement en-dessous de cette contrainte, seul un ordre de la figure d'interférence arrive bien sur le détecteur.

Réglage de l'interféromètre

Pour réaliser ce montage expérimental, il faut avoir un bon réglage de l'interféromètre: il faut être sûr que la perte de contraste mesurée provient effectivement de la nature de la raie regardée et non d'un désalignement de l'interféromètre. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous avons utilisé un laser hélium-néon de grande longueur de cohérence pour régler l'interféromètre. Sur la figure 3.2.7 (a) est reporté l'enregistrement de l'interférogramme de ce laser en fonction du retard. Cet interférogramme nous permet d'être sûr du bon alignement de l'interféromètre sur la longueur de cohérence de l'hélium-néon. Nous avons fréquemment vérifié grâce à ce laser que l'interféromètre ne se désalignait pas.

Largeur homogène de la transition fondamentale

Un résultat typique de mesure de largeur spectrale de la transition fondamentale d'une boîte est représenté sur la figure 3.2.7 (b). Il a été obtenu en excitant l'échantillon dans le continuum de la couche de mouillage et en fixant l'énergie de détection sur la transition fondamentale d'une boîte. On enregistre l'intensité de photoluminescence en fonction de la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre. Le contraste diminue sur des retards inférieurs au temps de cohérence de l'hélium-néon, la perte de contraste est donc bien intrinsèque au signal de photoluminescence détecté et ne provient pas d'un mauvais alignement de l'interféromètre. L'enregistrement d'un tel interférogramme nécessite une très bonne optimisation de la voie de collection car l'intensité du signal mesuré est très faible (les éléments optiques de l'interféromètre rajoutant des pertes supplémentaires). De plus il faut une très grande stabilité du dispositif expérimental car l'enregistrement prend entre une à deux heures.

A partir de ces interférogrammes, on peut extraire le contraste $C(\tau)$. Les contrastes des deux interférogrammes sont représentés sur la figure 3.2.8. On peut alors procéder à une analyse de la forme du contraste:

- Si la raie étudiée a un profil gaussien, le contraste de l'interférogramme sera la transformée de Fourier d'une gaussienne c'est à dire gaussien: $C(\tau) \propto \exp(-\tau^2/4T^2)$. Le profil de raie est alors en:

$$f(\omega) \propto exp(-T^2(\omega-\omega_0)^2) \tag{3.2.12}$$

  où la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne est reliée à la constante T par $\gamma = \hbar\Delta\omega = 2\hbar\sqrt{ln2}/T$.

- Si par contre la raie est de profil lorentzien, le contraste diminuera en $C(\tau) \propto \exp(-|\tau|/T)$. Le profil de raie est alors de la forme:

$$f(\omega) \propto \frac{1}{(\omega-\omega_0)^2 + \gamma^2/4\hbar^2} \tag{3.2.13}$$

Figure 3.2.8: *Contraste C(τ) en coordonnées logarithmiques des interférogrammes obtenus (a) sur l'hélium-néon et (b) sur une boîte quantique. Pointillés: fits du contraste pour un profil de raie d'émission gaussien. Traits Pleins: fits du contraste pour un profil de raie d'émission lorentzien.*

où la largeur de la distribution lorentzienne est reliée à la constante T par $\gamma = \hbar\Delta\omega = 2\hbar/T$.

Sur la figure 3.2.8, nous avons donc réalisé des simulations du contraste pour une forme de raie gaussienne (pointillés) et pour une forme de raie lorentzienne (traits pleins). Il apparaît que la raie d'émission du laser hélium-néon est de type gaussien alors que la raie d'émission de la boîte est de forme lorentzienne. Pour le laser hélium-néon, la forme gaussienne est due à un élargissement par effet Doppler, et la largeur spectrale ainsi mesurée est de 3.5 μeV ce qui est en accord avec les données du fabricant. Nous savons donc que la résolution effective de notre montage est au moins de 3.5 μeV. Pour tester la résolution sur l'ensemble de la ligne à retard, il faudrait utiliser un laser test de plus grande longueur de cohérence. Mais, toutes les largeurs de raie que nous avons mesurées étant supérieures à 3.5 μeV, le laser hélium-néon dont nous disposons est suffisant à assurer un bon réglage de l'interféromètre. Revenons au contraste obtenu sur la transition fondamentale de la boîte: la raie a un profil lorentzien, et, dans ce cas précis, nous obtenons une raie de largeur spectrale 10 μeV. De plus, le temps T

du déclin exponentiel est une mesure du temps de déphasage T_2 de la transition fondamentale de la boîte, il vaut 130 ps dans ce cas précis.

Ce dispositif interférométrique donne donc accès à la fois au profil de la raie étudiée ainsi qu'à sa largeur spectrale. Et nous avons la résolution suffisante pour mesurer la largeur spectrale de la transition fondamentale d'une seule boîte quantique.

3.3 Caractérisation des boîtes

Dans ce paragraphe nous allons présenter quelques caractérisations des boîtes qui nous servirons dans les chapitres suivants. Nous allons nous intéresser en particulier à l'allure des spectres de photoluminescence en fonction de la quantité d'InAs déposée lors de la croissance. Puis, nous étudierons un spectre de photoluminescence d'une boîte en fonction de la puissance d'excitation et enfin en fonction de la température.

3.3.1 Photoluminescence en fonction de la quantité d'InAs

Certains des échantillons que nous avons étudiés n'ont pas subi de rotation dans le bâti d'épitaxie lors de la croissance d'InAs. Ils présentent alors un gradient d'InAs dans une direction de l'échantillon que nous appellerons x. Ce gradient d'InAs permet d'observer la transition entre la croissance bidimensionelle (quantité d'InAs déposée inférieure à 1.7 monocouches) et la croissance tridimensionnelle (quantité d'InAs déposée supérieure à 1.7 monocouches). Sur la figure 3.3.1 est représentée la photoluminescence en différents points d'un échantillon à gradient d'InAs. Cet échantillon ne présente pas de mésas et nous avons donc accès à des ensembles de boîtes. Les courbes sont translatées verticalement pour faciliter la lecture. A gauche est reportée la coordonnée x à laquelle est effectué le spectre.

La courbe du bas ($x = -0.6$ mm) correspond à une situation de croissance bidimensionnelle: le pic de photoluminescence observé à 1.42 eV correspond à la recombinaison en bas de bande du puits quantique mince d'InAs d'épaisseur inférieure à 1.7 monocouches qui constituera par la suite la couche de mouillage. Puis, lorsqu'on se déplace sur l'échantillon dans l'axe du gradient, le pic de photoluminescence de la couche de mouillage diminue d'intensité au profit d'une raie large à plus basse énergie provenant des boîtes. La courbe repérée par la position $x = 0$ sur l'échantillon correspond à la zone frontière de formation des boîtes. Dans cette zone, les boîtes viennent de se former, leur énergie de photoluminescence est très proche de celle de la couche de mouillage et la distribution de taille des boîtes est très étalée, la raie de photoluminescence s'étale en effet sur environ 80 meV. Il n'y a pas de réelle séparation énergétique entre les

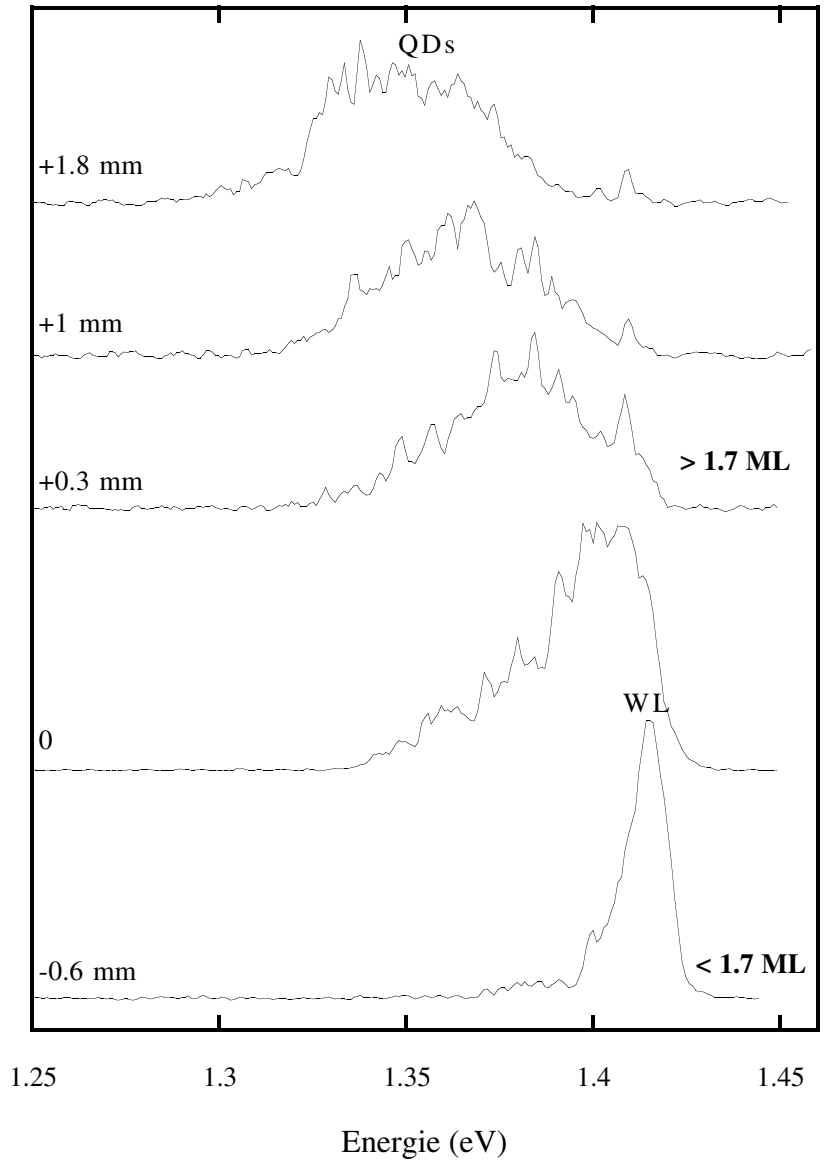

Figure 3.3.1: *Photoluminescence en différents points d'un échantillon à gradient d'InAs. Les courbes sont translatées verticalement pour faciliter la lecture. A gauche est repérée la position suivant l'axe du gradient sur l'échantillon. Pour* $x < 0$*: quantité d'InAs déposée inférieure à 1.7 monocouches (noté 1.7 ML pour "monolayer"), croissance 2D. Pour* $x > 0$*: quantité d'InAs déposée supérieure à 1.7 monocouches, croissance 3D.*

raies de recombinaison provenant de la couche de mouillage et de l'ensemble des boîtes. Nous étudierons en particulier dans le chapitre 4 un échantillon dans cette zone frontière de croissance. Enfin, lorsqu'on est dans la zone de croissance 3D (courbe à x=1.8 mm par exemple), la raie de photoluminescence des boîtes est bien isolée énergétiquement de celle de la couche de mouillage qui a quasiment disparu du fait de l'efficacité de la relaxation depuis la couche de mouillage vers les états des boîtes. Et, la répartition de taille des boîtes est grossièrement gaussienne.

3.3.2 Photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation

Lors d'une expérience de photoluminescence, une augmentation de la puissance d'excitation de la boîte va entraîner la création de plusieurs paires électron-trou dans la boîte. Du fait du confinement important, ces porteurs piégés dans la boîte sont en interaction coulombienne, et leur présence va se traduire par un décalage des niveaux énergétiques de la boîte. On devrait donc voir apparaître dans le spectre de photoluminescence, sous forte puissance d'excitation, des raies supplémentaires dues à l'occupation de la boîte par plusieurs paires électron-trou [76, 79–82].

Sur la figure 3.3.2 sont représentés des spectres de photoluminescence obtenus pour une excitation à 1.49 eV à différentes puissances (entre 35 et 700 W/cm^2) sur une mésa de 0.1 μm. La raie centrée à 1.37 eV notée X correspond à la recombinaison d'une paire électron-trou dans la boîte. La raie notée XX centrée à 1.373 eV apparaît à plus haute puissance d'excitation. Nous l'attribuons à la recombinaison d'une paire électron-trou lorsque deux paires sont présentes dans la boîte. Dans la suite nous appellerons pour simplifier exciton la paire électron-trou dans la boîte et biexciton les deux paires électron-trou en interaction. L'énergie du biexciton vaut:

$$E_{XX} = 2E_X - E_l \tag{3.3.1}$$

où E_X est l'énergie de la paire électron-trou et E_l l'énergie de liaison du biexciton. Une énergie de liaison positive correspond à un biexciton lié alors qu'une énergie de liaison négative correspond à un biexciton non-lié. La luminescence du biexciton correspond au processus:

$$XX \rightarrow X + photon \tag{3.3.2}$$

L'énergie du photon émis vaut donc:

$$h\nu = E_{XX} - E_X = E_X - E_l \tag{3.3.3}$$

L'écart en énergie entre les transitions "excitonique" et "biexcitonique" correspond donc à l'énergie de liaison du biexciton. Dans notre cas $E_l = -3$ meV, le biexciton est non-lié. Dans les hétérostructures 0D le recouvrement spatial entre

Figure 3.3.2: *Photoluminescence d'une boîte quantique en fonction de la puissance d'excitation (pour une excitation à 1.49 eV). Les raies de photoluminescence notées X et XX correspondent à la recombinaison excitonique et biexcitonique dans la boîte.*

un électron et un trou est augmenté du fait du confinement, ce qui accroît l'énergie de liaison Coulombienne. On pourrait donc penser que, dans les structures 0D, l'énergie de liaison du biexciton devrait être augmentée. En fait, la situation est un peu plus compliquée car la répulsion Coulombienne entre deux particules identiques (deux électrons, deux trous) est également augmentée. L'énergie de liaison du biexciton est donc due à un équilibre entre l'attraction Coulombienne et la répulsion. Différentes approches théoriques ont montré que, dans les boîtes, l'énergie de liaison du biexciton pouvait être positive ou négative suivant la taille de la boîte [83–85].

Pour confirmer notre attribution de la raie XX à la recombinaison biexcitonique, nous avons fait une étude systématique en puissance donnant l'évolution de la population excitonique et biexcitonique en fonction de la puissance d'excitation. Sur la figure 3.3.3 est reportée l'intensité intégrée de photoluminescence pour les raies X et XX en fonction de la puissance d'excitation.

Dans des conditions d'excitation continue, on peut modéliser l'évolution des

Figure 3.3.3: *Intensité de PL intégrée en fonction de la puissance d'excitation pour les deux raies X et XX en échelle log-log. Raie X:* $I_{PL} \propto P_{exc}$*, Raie XX:* $I_{PL} \propto P_{exc}^2$.

populations excitonique n_x et biexcitonique n_{xx} par les relations [86]:

$$\frac{dn_x}{dt} = G - \frac{n_x}{\tau_x} + \frac{n_{xx}}{\tau_{xx}} - 2Cn_x^2 + 2\frac{n_{xx}}{\tau_C} \tag{3.3.4}$$

$$\frac{dn_{xx}}{dt} = -\frac{n_{xx}}{\tau_{xx}} + Cn_x^2 - \frac{n_{xx}}{\tau_C} \tag{3.3.5}$$

où G est le taux de création (proportionnel à la puissance de pompe), τ_x et τ_{xx} sont les temps de vie excitonique et biexcitonique. Le terme $-2Cn_x^2$ correspond à la formation d'un biexciton à partir de deux excitons et τ_C est le temps caractéristique d'interconversion du biexciton lié au processus:

$$XX \rightarrow X + X \tag{3.3.6}$$

Les solutions en état stationnaire de ces équations conduisent à:

$$n_X \propto (1 + \frac{G}{G_0})^{1/2} - 1 \tag{3.3.7}$$

$$n_{XX} \propto ((1 + \frac{G}{G_0})^{1/2} - 1)^2 \tag{3.3.8}$$

Figure 3.3.4: *Symboles: énergie de photoluminescence de plusieurs boîtes uniques en fonction de la température. Les deux courbes en trait plein donnent l'évolution des gaps d'InAs et de GaAs en fonction de la température d'après l'équation de Varshni [87].*

où G_0 est une constante s'exprimant en fonction des différents temps de relaxation introduits.

Ces relations prédisent que, dans un régime d'excitation suffisamment faible ($G < G_0$) c'est à dire un régime pour lequel la photoluminescence est dominée par les processus excitoniques, la population excitonique croît linéairement avec l'excitation alors que la population biexcitonique croît avec le carré de l'excitation. C'est bien ce qu'on observe sur la figure 3.3.3: l'intensité de la raie X est proportionnelle à P_{exc} alors que celle de la raie XX est proportionnelle à P_{exc}^2.

3.3.3 Photoluminescence en fonction de la température

L'étude des spectres de photoluminescence en fonction de la température montre que la raie de photoluminescence de la transition fondamentale des boîtes se déplace en énergie. Sur la figure 3.3.4 est reportée l'évolution de l'énergie de photoluminescence de cette raie pour plusieurs boîtes en fonction de la température. Pour pouvoir comparer l'évolution en température pour les

différentes boîtes, en ordonnée est reporté $E_{QD}(T) - E_{QD}(0)$ où $E_{QD(T)}$ est l'énergie de photoluminescence de la transition fondamentale de la boîte à la température T. Dans un semiconducteur massif, l'énergie du gap varie en fonction de la température en suivant l'équation semi-empirique de Varshni [87]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \tag{3.3.9}$$

où $E_g(T)$ est l'énergie du gap à la température T, α et β sont des constantes, β est de l'ordre de la température de Debye. La variation de l'énergie du gap avec la température provient essentiellement de deux mécanismes:

- la dilatation thermique du réseau qui entraine un déplacement linéaire en température du gap à haute température ($T \gg \theta$, où θ est la température de Debye),
- l'interaction électron-phonon qui dépend de la température, produisant une variation quadratique du gap à basse température ($T \ll \theta$) et linéaire à haute température ($T \gg \theta$).

Sur la figure 3.3.4 nous avons donc reporté la variation des gaps de GaAs et d'InAs obtenue par cette relation. Les valeurs des coefficients α et β utilisées proviennent de la référence [88]. On observe que l'évolution de l'énergie des boîtes suit plutôt celle du gap d'InAs que celui de GaAs montrant ainsi que dans nos échantillons il y a peu d'interdiffusion du GaAs dans les boîtes.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales que nous allons utiliser dans la suite. Nous avons vu que des expériences de PLE résolues spatialement permettaient d'avoir accès à la largeur spectrale des transitions excitées d'une seule boîte quantique. En ce qui concerne l'étude de la largeur spectrale de la transition fondamentale, il faut faire appel à des expériences d'interférométrie par transformée de Fourier. Et enfin, nous avons également présenté quelques caractéristiques des boîtes grâce à ces techniques.

Un résultat expérimental important de ce chapitre est l'existence, dans les spectres de PLE d'une boîte quantique unique, d'un continuum d'états entre le niveau fondamental de la boîte et le bas de bande de la couche de mouillage contrairement à ce qui était attendu pour un système discret. Dans la suite de cette thèse, nous allons revenir sur ce continuum d'états et voir les conséquences qu'il apporte sur le modèle des boîtes comme atomes artificiels.

Chapitre 4

Photoluminescence anti-Stokes: le continuum des états mixtes

Nous avons vu dans le chapitre 2 que les spectres de PLE d'une boîte quantique unique montrent la présence d'un continuum d'états qui descend depuis le bas de bande de la couche de mouillage jusqu'à la transition fondamentale de la boîte. Dans ce chapitre, nous allons étudier ce fond continu grâce à la mise en évidence d'un signal de photoluminescence anti-Stokes dans les boîtes, c'est à dire d'un signal de photoluminescence à des énergies plus élevées que l'énergie d'excitation. L'existence de ce signal et son étude vont nous permettre d'étudier le continuum d'états apparaissant sur les spectres de PLE et de montrer en particulier qu'il est couplé à la couche de mouillage mais également aux niveaux discrets des boîtes. Ce couplage des niveaux discrets des boîtes à un continuum d'états est primordial puisqu'il va introduire des limitations au modèle d'atome artificiel comme nous le verrons plus particulièrement dans le chapitre suivant.

L'existence d'un signal de photoluminescence anti-Stokes a déjà été observée dans des semiconducteurs massifs aussi bien dopés [89] que de grande pureté [90, 91]. Cette création de porteurs à plus haute énergie que celle des photons excitateurs s'explique essentiellement par des processus d'excitation en deux étapes via des centres profonds.

Récemment cette photoluminescence anti-Stokes a beaucoup été étudiée dans des hétérojonctions et dans des puits quantiques du fait des applications auxquelles elle peut donner lieu en opto-électronique (comme des lasers UV ou des détecteurs infrarouges). Différents types de processus sont évoqués pour expliquer cette photoluminescence anti-Stokes: des processus Auger, une interaction avec des modes de phonons peuplés thermiquement, ou des processus non-linéaires d'absorption à deux photons via des niveaux intermédiaires réels ou virtuels. Ces processus nécessitent soit une température suffisamment élevée soit une puissance d'excitation forte. On peut citer par exemple Seidel *et al.* qui ont observé de la photoluminescence anti-Stokes dans des hétérojonctions de type II InP-

$AlInAs_2$ [92]. Ils expliquent cette création de porteurs à haute énergie par un processus de type "fontaine Auger" produisant des trous à haute énergie redistribués dans toute l'hétérostructure qui se recombinent ensuite avec des électrons de la couche InP. Driessen *et al.* ont étudié un signal de photoluminescence anti-Stokes dans des puits quantiques $GaAs/GaInP_2$ due à des processus Auger via des états d'interface [93]. Hellmann *et al.* interprètent plutôt leur photoluminescence anti-Stokes dans des puits CdTe/(Cd,Mg)Te par de l'absorption à deux photons en deux étapes via des excitons liés à des impuretés [94]. Enfin, Zeman *et al.* proposent ce même type de processus dans des hétérojonctions $GaAs/GaInP_2$ [95].

En ce qui concerne les boîtes quantiques, un signal de photoluminescence anti-Stokes a été mis en évidence dans des boîtes quantiques auto-assemblées InP/GaInP [96], dans des nanocristaux de CdSe [97] et dans des boîtes quantiques InAs/GaAs [98]. Dans les boîtes en InP [96], il s'agissait d'un signal de photoluminescence anti-Stokes provenant des boîtes elles-même mais uniquement sous injection électrique. Le courant électrique apporte des électrons, certains sont piégés par les niveaux confinés des boîtes. Une excitation optique de l'échantillon est à l'origine de transitions depuis la bande de valence du $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ vers des niveaux profonds localisés près des boîtes. Ces transitions génèrent donc des trous, et certains sont piégés dans les boîtes. La recombinaison radiative des électrons et des trous est à l'origine du signal de photoluminescence anti-Stokes des boîtes. Dans les boîtes InAs [98], ce signal ne provenait que du substrat de GaAs, aucun signal anti-Stokes des boîtes elles-mêmes n'est reporté.

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier paragraphe (4.1) les résultats expérimentaux que nous avons obtenus mettant en évidence de la photoluminescence anti-Stokes provenant à la fois de boîtes quantiques uniques InAs et de la couche de mouillage. Et nous montrerons que ce signal est dû à la présence d'un continuum d'états sous la couche de mouillage. Puis dans un deuxième paragraphe (4.2), nous étudierons la présence de photoluminescence anti-Stokes dans des ensembles de boîtes dans un échantillon à gradient d'InAs, c'est à dire présentant des zones de croissance 2D et des zones de croissance 3D. Cet échantillon permettra en particulier de montrer que le signal de photoluminescence anti-Stokes n'existe qu'en présence des boîtes car ce sont elles qui sont à l'origine du continuum d'états sous la couche de mouillage. Et finalement dans un dernier paragraphe (4.3), nous présenterons une interprétation théorique de ce continuum d'états par l'existence de transitions mixtes à partir de modélisations du spectre d'absorption d'une boîte [33, 99]. Les résultats que nous présentons dans ce chapitre sont publiés dans les références [100–102].

4.1 Photoluminescence anti-Stokes sur une boîte quantique unique

Dans ce paragraphe nous présentons tout d'abord l'échantillon sur lequel nous avons travaillé, puis, une caractérisation de cet échantillon en photoluminescence. En faisant varier l'énergie d'excitation, nous allons voir ensuite qu'il est possible d'enregistrer un signal de photoluminescence à plus haute énergie que l'énergie d'excitation provenant à la fois des boîtes et de la couche de mouillage. Et nous montrerons que c'est la présence d'un continuum d'états qui permet l'existence de ce signal de photoluminescence anti-Stokes.

4.1.1 Structure de l'échantillon

L'échantillon que nous avons utilisé pour cette étude a été fabriqué au CNET à Bagneux par Jean-Michel Gérard. Il a été réalisé par MBE sur un substrat de GaAs. Le plan de boîtes est placé entre deux couches de GaAs de 50 nm d'épaisseur, puis 2 couches de $Ga_{0.75}Al_{0.25}As$ de 14 nm et finalement, 2 couches de GaAs de 2 nm d'épaisseur. Les couches contenant de l'aluminium donnent naissance à des barrières de potentiel de part et d'autre du plan de boîtes. Ces barrières de potentiel servent à empêcher la diffusion des porteurs en dehors de la zone des boîtes. Cette hétérostructure est séparée du substrat par 1 μm d'AlAs qui constitue une couche d'arrêt. Cet échantillon a alors subi un traitement visant à améliorer l'efficacité de collection. Les différentes étapes de ce traitement sont schématisées sur la figure 4.1.1. Après la croissance, l'échantillon est recouvert par une couche d'or de 200 nm. Puis, il est collé sur un substrat de transfert en Silicium, le substrat de GaAs ainsi que la couche d'arrêt d'AlAs sont alors retirés par attaque chimique. Le plan de boîtes se trouve alors au-dessus de la couche d'or, celle-ci joue le rôle de miroir et permet de récupérer le signal de photoluminescence émis vers l'arrière de l'échantillon.

L'échantillon est finalement gravé en surface, comme décrit dans le chapitre 2, afin de pouvoir travailler sur des boîtes uniques. Les mésas sont fabriquées en attaquant l'échantillon jusqu'à 10 nm de la couche d'or par lithographie électronique et attaque ionique par $SiCl_4$.

4.1.2 Caractérisation de l'échantillon

Un spectre typique de photoluminescence de cet échantillon est présenté sur la figure 4.1.2 (a). Il a été réalisé pour une excitation en régime continu à 1.428 eV et pour une puissance d'excitation $P_{ex} \sim 300$ W/cm^2. La raie large à 1.42 eV correspond à la recombinaison en bas de bande de la couche de mouillage (WL). Les raies étroites se situant à plus basse énergie, entre 1.3 et 1.4 eV, sont dues à la

Figure 4.1.1: *Schéma des différentes étapes du traitement de l'échantillon après croissance. (1) Dépôt d'une couche d'or; (2) Collage sur un substrat de transfert en Silicium; (3) attaque chimique jusqu'à la couche d'arrêt d'AlAs.*

luminescence de boîtes quantiques (une dizaine ici car la mésa étudiée fait 1 μm de côté). Contrairement à ce qui est observé habituellement, on voit bien un signal de photoluminescence provenant à la fois de la couche de mouillage et des boîtes car, sur cet échantillon, la quantité d'InAs déposée est telle qu'on se situe juste à la transition de croissance entre le régime 2D et le régime 3D. La densité de boîtes est alors faible (de l'ordre de 10^8-10^9 boîtes/cm^2) et la couche de mouillage contribue toujours au signal de photoluminescence (cf chapitre 3 paragraphe 3.3.1) [15]. On observe, comme pour les ensembles de boîte (cf paragraphe 3.3.1), qu'à la zone frontière, les boîtes sont peu séparées énergétiquement de la couche de mouillage et que la distribution statistique des boîtes n'est pas gaussienne mais qu'elle est très étendue spectralement (sur presque 100 meV).

4.1.3 Photoluminescence anti-Stokes

Si l'échantillon est maintenant excité, toujours en régime continu, en-dessous de la transition de la couche de mouillage, on enregistre le même spectre de photoluminescence. En effet, sur la figure 4.1.2 (b) est reporté un spectre de photoluminescence excité à 1.345 eV pour une puissance incidente $P_{ex} \sim 10$ kW/cm^2. Le signal de photoluminescence de la couche de mouillage et celui des boîtes sont toujours visibles à plus haute énergie que l'excitation laser. Il y a donc création de porteurs à plus haute énergie que l'excitation. Ce spectre a été réalisé en rajoutant un filtre passe-bande sur l'excitation coupant les énergies

Figure 4.1.2: *Spectres de photoluminescence pour différentes énergies d'excitation (indiquées par les flèches). (a) Excitation en configuration Stokes à 1.428 eV pour une puissance $P_{ex} \sim 300\ W/cm^2$; (b) Excitation en configuration anti-Stokes à 1.345 eV et $P_{ex} \sim 10\ kW/cm^2$.*

supérieures à celles du laser excitateur. Nous sommes donc sûrs qu'il ne reste pas de composantes haute énergie dans l'excitation qui auraient pu être responsables du signal de photoluminescence aux énergies supérieures à 1.345 eV. Les deux spectres de la figure 4.1.2 ont les mêmes échelles verticales mais dans le cas (b), la puissance d'excitation est environ 30 fois plus forte que pour (a).

4.1.4 Interprétation

Toutes les expériences sont réalisées à 10 K, une excitation thermique des porteurs vers la couche de mouillage est donc exclue et ne peut expliquer la présence de porteurs à plus haute énergie que l'excitation. Pour comprendre quels

Figure 4.1.3: *Intensités de PL intégrées des raies à 1.42 eV (couche de mouillage notée WL) et à 1.33 eV (boîte notée QD) en fonction de la puissance d'excitation P_{ex} en échelle log-log. Ronds pleins (vides): WL en configuration Stokes (anti-Stokes). Triangles pleins (vides): QD en configuration Stokes (anti-Stokes). Les chiffres entourés indiquent les pentes de chaque droite.*

types de processus sont responsables de cette création de porteurs à haute énergie, nous avons réalisé une étude en puissance du signal de PL en configuration Stokes (c'est à dire pour une énergie de détection inférieure à l'énergie d'excitation) et anti-Stokes (énergie de détection supérieure à l'énergie d'excitation).

Etude en puissance

Pour cette étude en puissance, nous avons choisi de regarder la boîte dont la raie de photoluminescence se situe à 1.33 eV car c'est celle qui est la plus isolée spectralement de la couche de mouillage. Nous avons cependant vérifié que les résultats étaient les mêmes quelle que soit la boîte choisie. Sur la figure 4.1.3 sont reportées en échelle log-log les intensités intégrées de PL en fonction de la puissance d'excitation. Les symboles pleins sont obtenus pour une excitation dans la configuration Stokes à 1.436 eV; la détection est fixée sur la couche de mouillage à 1.42 eV (ronds), et sur la boîte à 1.33 eV (triangles). Les symboles

vides sont obtenus pour une excitation dans la configuration anti-Stokes: 1.362 eV pour la couche de mouillage (ronds), et 1.3 eV pour les boîtes (triangles). La puissance d'excitation varie entre 10 et 10^5 W/cm^2. Les pentes des différentes droites obtenues sont notées sur la figure.

Nous allons essentiellement nous intéresser à la dépendance en puissance du signal de photoluminescence des boîtes car c'est lui qui donne les renseignements les plus clairs sur le signal de photoluminescence anti-Stokes. L'émission des boîtes dans la configuration Stokes varie linéairement en fonction de la puissance d'excitation pour $P_{ex} < 2$ kW/cm^2 ce qui est caractéristique de la recombinaison de paires électron-trou corrélées. Puis pour des puissances plus élevées, lorsqu'on arrive dans un régime d'excitation créant plus d'une paire électron-trou dans la boîte, l'émission de la boîte sature. Dans la configuration anti-Stokes maintenant, la dépendance en puissance change, le processus varie cette fois en $P^{1.8}$. Cette dépendance quasiment quadratique révèle que la photoluminescence anti-Stokes est due à un processus du second ordre.

En ce qui concerne la couche de mouillage, l'évolution est moins claire et nous l'étudierons dans l'annexe A: dans la configuration Stokes, la pente est de 1.3 et ce qui nous intéresse principalement ici, c'est que, dans la configuration anti-Stokes, comme pour les boîtes, la pente est plus élevée (1.5) que dans la configuration Stokes révélant une fois encore que le processus anti-Stokes est dû à des processus d'ordre supérieur à un. Cet effet est cependant moins prononcé que pour les boîtes: la pente est de 1.5 à comparer à 1.8.

Quels sont les processus du second ordre envisageables pour cette photoluminescence anti-Stokes? Le premier processus auquel on pourrait penser est un processus non-linéaire d'absorption à deux photons dans le GaAs massif. Ce processus peut en fait être écarté car nous ne sommes pas dans des régimes d'excitation suffisamment forts pour ce type de processus. En effet, les coefficients d'absorption à un et deux photons pour GaAs massif valent respectivement (d'après des calculs théoriques comparés à des résultats expérimentaux [103]):

$$\alpha_{1ph} \sim 10^4 cm^{-1} \quad (4.1.1)$$

$$\alpha_{2ph} \sim 2cm/MW \quad (4.1.2)$$

pour une excitation à 1.5 eV pour le coefficient à un photon et une excitation à 1.2 eV pour celui à deux photons. Pour une puissance d'excitation de 10^3 W/cm^2, $\alpha_{2ph} \sim 2.10^{-3}$ cm^{-1}. Ces coefficients conduiraient alors à un rapport d'efficacité entre les processus Stokes et anti-Stokes de 2.10^{-7}. Or sur la figure 4.1.3 pour une puissance de 10^3 W/cm^2, le rapport d'efficacité que nous obtenons entre les processus Stokes et anti-Stokes est de 10^{-2}. Le processus non-linéaire que nous observons est donc beaucoup plus efficace qu'une absorption à deux photons dans le GaAs. L'absorption directe à deux photons dans GaAs ne peut donc pas être le processus responsable du signal de photoluminescence anti-Stokes dans nos structures.

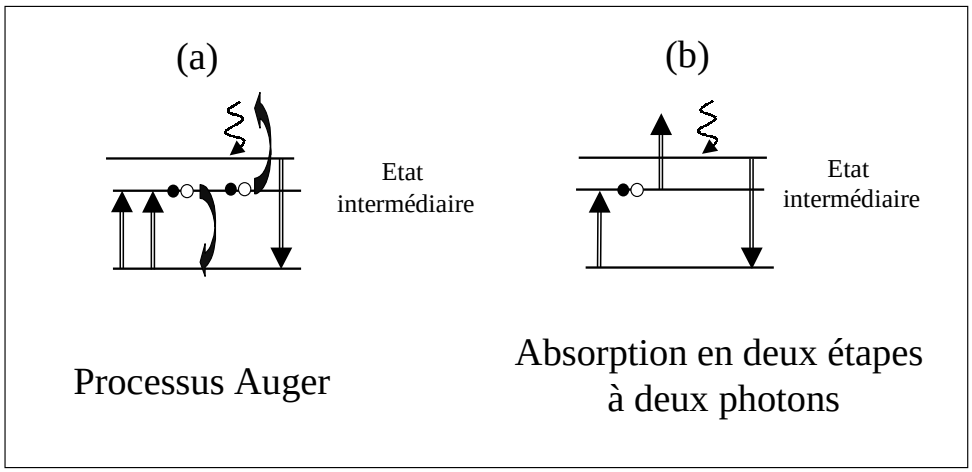

Figure 4.1.4: *Mécanismes responsables de la photoluminescence anti-Stokes: (a) Processus Auger; (b) Absorption à deux photons en deux étapes.*

Les autres processus qui sont invoqués dans ce type d'effets non-linéaires sont: les processus Auger [92,93] et les processus d'absorption à deux photons en deux étapes [94,95,104,105]. Pour les processus Auger, deux paires électron-trou sont créés sur un niveau en résonance avec l'excitation. Du fait de l'interaction coulombienne entre ces deux paires, l'une se recombine alors que l'autre est promue à une énergie supérieure (voir figure 4.1.4 (a)). Pour l'absorption à deux photons en deux étapes, une paire électron-trou est créée dans un niveau à durée de vie suffisamment longue par un premier photon excitateur puis, de là, elle absorbe un deuxième photon excitateur (voir figure 4.1.4 (b)).

Un moyen de déterminer lequel de ces deux processus a effectivement lieu consiste à regarder comment varie l'intensité de la photoluminescence anti-Stokes avec la puissance d'excitation pour des très fortes puissances d'excitation. En effet, dans le cas d'un mécanisme d'absorption à deux photons en deux étapes, dans une vision excitonique, la photoluminescence anti-Stokes est proportionnelle au nombre de photons N_{ph} responsables de la deuxième étape d'absorption et à la population N_{exc} des états intermédiaires [94]. A basse puissance d'excitation, c'est à dire dans un régime où la population N_{exc} n'est pas saturée, N_{exc} est proportionnelle à I, intensité du laser excitateur. Le signal de photoluminescence anti-Stokes est donc proportionnel à $N_{exc}N_{ph}$ c'est à dire à I^2. A plus haute intensité, lorsqu'il y a saturation des niveaux intermédiaires, $N_{exc} = N_{sat}$, l'intensité de photoluminescence anti-Stokes est proportionnelle à $N_{sat}N_{ph}$ c'est à dire à I. Par contre, les mécanismes de type Auger ne présentent pas de changement d'évolution avec la puissance d'excitation [94]. Sur toute la gamme de

puissance, leur dépendance est quadratique dans le cas de processus excitoniques ou cubique dans le cas de porteurs indépendants (l'intensité de PL étant alors proportionnelle à n^2p ou np^2, n étant la population d'électrons et p celle des trous).

Nous n'avons pas pu discriminer entre ces deux processus car nous ne pouvons pas exciter à très forte puissance et observer un éventuel changement d'évolution. Mais, ce qui est important dans notre étude, c'est que dans les deux cas, il faut un niveau intermédiaire résonant avec l'excitation laser. Or, dans la vision idéale des boîtes quantiques, ces niveaux n'existent pas.

Niveaux intermédiaires

Pour déterminer quels sont ces niveaux intermédiaires responsables de la photoluminescence anti-Stokes, nous avons réalisé de la spectroscopie d'excitation dans les configurations Stokes et anti-Stokes. Et, sur la figure 4.1.5 est reporté en (a) le spectre de PLE anti-Stokes obtenu en détectant sur la couche de mouillage à 1.42 eV et en excitant à des énergies inférieures. En trait fin est rappelé le spectre de PL obtenu pour une excitation dans le continuum de la couche de mouillage. La puissance d'excitation est de $P_{ex} \sim 10$ kW/cm^2. Le spectre de PLE en configuration anti-Stokes permet de sonder quels sont les niveaux qui absorbent sous la couche de mouillage et qui donnent lieu à une recombinaison dans la couche de mouillage. Sur ce spectre, on observe que l'intensité du signal de PL anti-Stokes augmente continûment au fur et à mesure que l'excitation se rapproche de l'énergie de la couche de mouillage. Le continuum d'états apparaissant sous la couche de mouillage procure donc les états intermédiaires nécessaires à la photoluminescence anti-Stokes. Ce continuum est donc couplé à la couche de mouillage. De plus aucune résonance n'apparaît lorsque l'énergie d'excitation est en résonance avec la transition d'une boîte. Ce ne sont donc pas les états des boîtes qui permettent l'existence de PL anti-Stokes.

Sur la figure 4.1.5 (b) est tracé cette fois le spectre de PLE de la boîte dont la raie de photoluminescence se situe à 1.33 eV. La partie à gauche de la flèche correspond à la configuration anti-Stokes et la partie à droite est le spectre classique de PLE en configuration Stokes. Le spectre de PLE obtenu présente une très forte similarité avec celui de la couche de mouillage: on observe le même continuum qui augmente jusqu'à la couche de mouillage. Le spectre de PLE a été fait en deux parties de part et d'autre de la boîte afin d'éviter d'illuminer le détecteur lorsque la détection est en résonance avec l'excitation. Les boîtes sont donc également reliées à ce continuum d'états. On observe également qu'il n'y a pas de résonance lorsque l'énergie du laser est en résonance avec la transition d'une autre boîte. Ce ne sont donc pas les états des autres boîtes qui sont à l'origine du signal de PL anti-Stokes.

Figure 4.1.5: *Spectres de PLE en configuration Stokes et anti-Stokes enregistrées pour $P_{ex} \sim 10\ kW/cm^2$ pour deux énergies de détection différentes repérées par les flèches. (a) Détection à 1.42 eV (couche de mouillage), (b) Détection à 1.33 eV (boîte). La courbe en traît fin en (a) et (b) est le spectre de PL correspondant sous excitation non-résonante (cf figure 4.1.2 (a)).*

4.1.5 Conclusion

Sur cet échantillon, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois un signal de photoluminescence anti-Stokes sur des boîtes quantiques InAs/GaAs. Le processus à l'origine de ce signal est efficace. En effet, si on compare dans la figure 4.1.3, à puissance d'excitation égale, l'intensité de PL Stokes et l'intensité de PL anti-Stokes, on obtient un rapport de 1/100. On peut ensuite comparer ce rapport à celui obtenu dans les références [92] et [98]: Seidel *et al.* obtiennent un rapport de 1/1000 et Paskov *et al.* obtiennent un rapport de 1/10. L'efficacité que nous obtenons se situe donc dans les mêmes ordres de grandeur que ceux obtenus dans des hétérojonctions et sur la raie de photoluminescence du GaAs dans un échantillon de boîtes InAs/GaAs. L'efficacité absolue du processus anti-Stokes est cependant difficile à évaluer car elle dépend de l'absorption des niveaux

intermédaires, de la relaxation depuis les niveaux situés à deux fois l'énergie d'excitation vers ceux sur lesquels est observée la photoluminescence et enfin de l'efficacité radiative des niveaux sur lesquels a lieu la recombinaison radiative.

Nous avons également mis en évidence que ce signal de PL anti-Stokes a une dépendance quadratique avec la puissance d'excitation et nécessite pour avoir lieu la présence de niveaux résonants avec l'excitation. Et les spectres d'excitation de la photoluminescence en configuration anti-Stokes montrent que les états intermédiaires permettant la création de porteurs à haute énergie proviennent du continuum d'états apparaissant dans les spectres de PLE entre les boîtes et la couche de mouillage. Le signal de photoluminescence anti-Stokes étant observé à la fois sur les boîtes et sur la couche de mouillage, le continuum d'états est donc couplé aux boîtes et à la couche de mouillage. L'image idéale des boîtes comme des atomes isolés ne suffit donc pas à interpréter cet effet de photoluminescence anti-Stokes puisqu'il ne peut exister que grâce à la présence de ce continuum.

4.2 Photoluminescence anti-Stokes sur un ensemble de boîtes

Pour déterminer le rôle des boîtes dans ce phénomène de PL anti-Stokes, nous avons fait une étude systématique de la présence de PL anti-Stokes dans un échantillon présentant des zones sans boîtes et des zones avec boîtes. Cet échantillon renferme de plus des puits témoins en InAs qui permettent de révéler l'existence de PL anti-Stokes en servant de marqueurs optiques lorsque la luminescence de la couche de mouillage disparaît au profit de celle des boîtes. Nous verrons en particulier que le signal de PL anti-Stokes n'existe qu'en présence des boîtes car c'est leur présence qui est à l'origine du continuum d'états procurant les états intermédiaires nécessaires à la PL anti-Stokes.

4.2.1 Structure de l'échantillon

L'échantillon que nous allons étudier dans ce paragraphe a été fabriqué au CNET à Bagneux par Jean-Michel Gérard. Il est constitué de trois puits quantiques témoins identiques en InAs séparés par des barrières de 20 nm de GaAs. Puis, après une couche de 30 nm de GaAs, est déposée la couche d'InAs à partir de laquelle se forment les boîtes. La quantité d'InAs formant cette couche est deux fois plus importante que celle formant chaque puits témoin. Cet échantillon n'a pas subi de rotation dans le bâti d'épitaxie lors de la croissance d'InAs. Il présente donc un gradient d'InAs dans une direction de l'échantillon que nous appellerons x (voir figure 4.2.1). Les puits témoins servent à caractériser la quantité d'InAs déposée. Elle varie tout au long de l'échantillon de 0.9 à 2.8

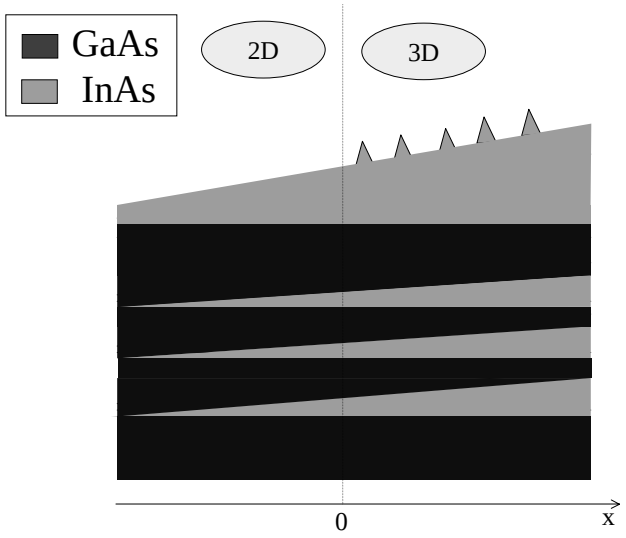

Figure 4.2.1: *Structure de l'échantillon à gradient d'InAs avant couverture du plan de boîtes par GaAs. Il renferme, pour $x < 0$, quatre puits quantiques en InAs d'épaisseur inférieure à 1.7 monocouches et, pour $x > 0$ trois puits quantiques en InAs et un plan de boîtes.*

monocouches dans la couche des boîtes. Finalement, cet échantillon n'a pas été structuré en surface, nous n'avons donc accès qu'à des ensembles de boîtes.

4.2.2 Caractérisation de l'échantillon

Photoluminescence en fonction du gradient d'InAs

Nous avons réalisé des spectres de photoluminescence pour différentes positions x sur l'échantillon. L'excitation est effectuée en régime continu à 1.99 eV par un laser hélium-néon. Quelques spectres pour des positions typiques sont répertoriés sur la figure 4.2.2.

Pour $x < 0$ la croissance est bidimensionnelle, la couche d'InAs qui va constituer les boîtes est alors un puits quantique de taille inférieure à 1.7 monocouches. Dans cette zone de l'échantillon, on observe un signal de photoluminescence très faible à 1.49 eV provenant d'accepteurs du GaAs (repéré par un trait pointillé sur la figure 4.2.2), puis un signal également très faible provenant des puits témoins (notés QWs) par exemple à 1.48 eV pour $x = -5$ mm et enfin un signal provenant du puits qui donnera naissance à la couche de mouillage (notée WL) par exemple à 1.43 eV pour $x = -5$mm.

La position $x = 0$ correspond à la zone frontière de croissance: la luminescence

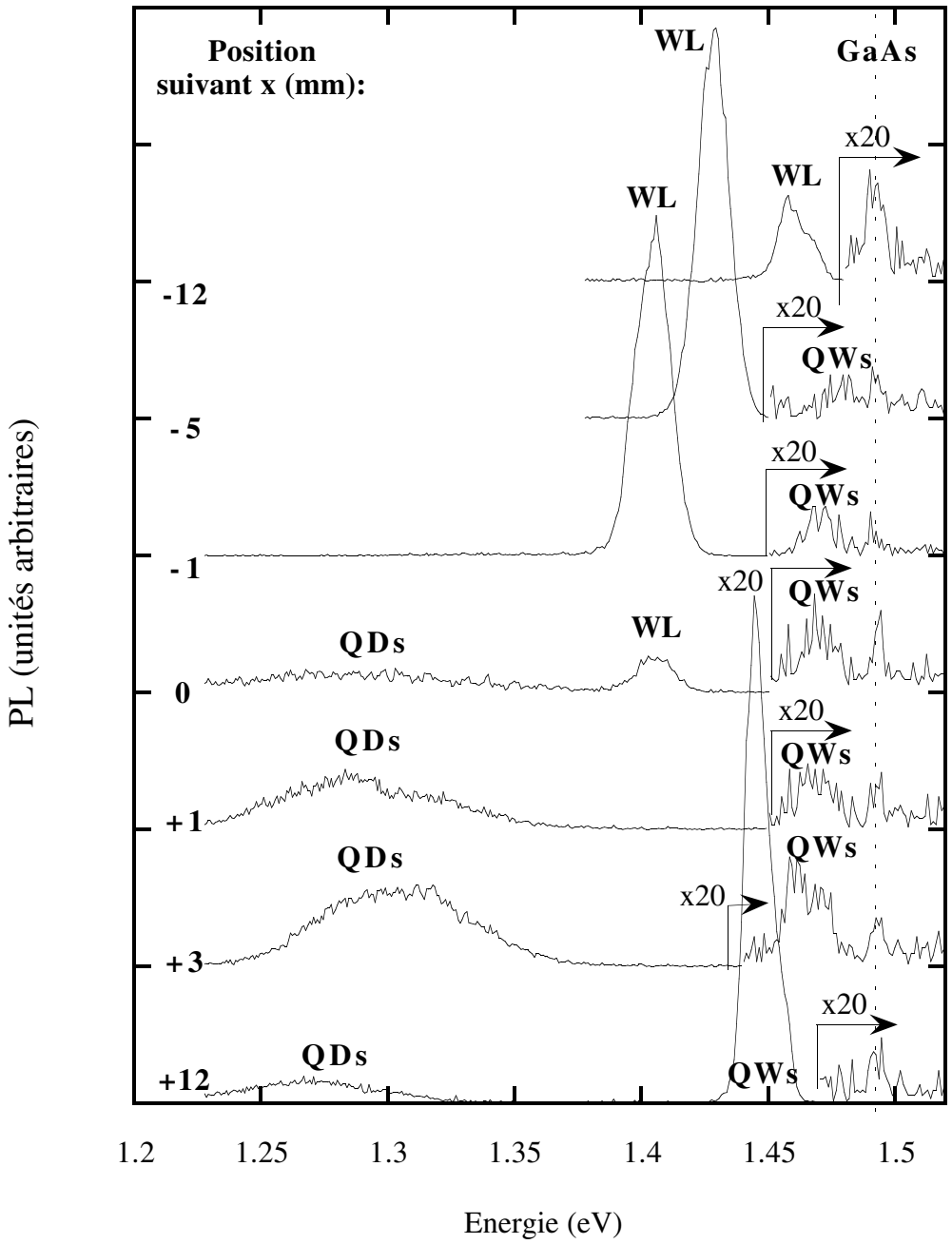

Figure 4.2.2: *Spectres de photoluminescence pour différentes positions x sur l'échantillon (repérées à gauche). L'excitation est faite à 1.99 eV. Le pic à 1.49 eV repéré par un trait pointillé correspond à une raie d'accepteurs du GaAs. Les pics notés WL correspondent à la luminescence de la couche de mouillage et ceux notés QWs à la luminescence des puits témoins.*

Figure 4.2.3: *Energie des pics de photoluminescence en fonction de la position le long de l'échantillon. Les pointillés indiquent la zone frontière de formation des boîtes. Losanges: raie d'accepteur du GaAs; Ronds: puits témoins (notés QWs); Carrés: future couche de mouillage (notée WL); Triangles: boîtes quantiques (notés QDs).*

des boîtes apparaît vers 1.3 eV. Pour cette position, la densité de boîtes est encore assez faible, et le signal de photoluminescence de la couche de mouillage est toujours visible. Dès que x augmente, la densité de boîtes augmente et la luminescence de la couche de mouillage disparaît au profit de celle des boîtes. Pour $x > 0$, les spectres présentent alors trois contributions: les boîtes, les puits témoins (QWs) et la raie d'accepteur du GaAs.

Les positions en énergie des pics apparaissant dans les spectres de Photoluminescence sont reportées dans la figure 4.2.3. La raie à 1.49 eV indépendante de la position x sur l'échantillon correspond à la recombinaison bande de conduction-accepteur dans le GaAs. Dans la zone de croissance 2D ($x < 0$), l'énergie des puits très minces (les trois puits témoins et la couche de mouillage) décroît avec x car leur épaisseur augmente. La diminution est plus importante pour la couche de mouillage puisque la quantité d'InAs déposée est deux fois plus importante que dans les puits témoins. Après la zone frontière (zone de croissance 3D, $x > 0$),

le signal de photoluminescence de la couche de mouillage disparaît au profit de celui des boîtes. L'énergie centrale de la raie de PL des boîtes est à 100 meV en-dessous de l'énergie du WL révélant le confinement 0D des boîtes. L'énergie des puits témoins est toujours au-dessus de celle de la couche de mouillage à la zone frontière car, pour eux, la croissance est toujours dans un régime 2D. A partir de l'énergie de photoluminescence des puits quantiques en InAs, il est possible d'avoir une idée de l'épaisseur d'InAs le long de l'échantillon. Pour cela, on calcule l'énergie de photoluminescence d'un puits quantique en fonction de son épaisseur dans une vision très simple [106] ne faisant pas intervenir l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou dans le puits ni le fait que les puits considérés ont une épaisseur de l'ordre de quelques monocouches ce qui nécessiterait pour bien les traiter un calcul beaucoup plus compliqué [107]. Sur le graphe du haut de la figure 4.2.4 est reportée en trait plein l'énergie de photoluminescence calculée d'un puits d'InAs entouré de GaAs en fonction de l'épaisseur du puits donnée en nombre de monocouches. En calibrant ensuite les résultats expérimentaux obtenus pour la couche qui deviendra la couche de mouillage (carrés sur la figure) et les puits témoins (ronds sur la figure) sur la courbe théorique, on a une idée de l'épaisseur de ces puits tout au long de l'échantillon. Sur la courbe du bas (figure 4.2.4) est reportée l'épaisseur ainsi obtenue en fonction de la position x le long de l'échantillon. Sur cette figure il apparaît que les puits témoins (ronds sur la figure) sont effectivement environ deux fois plus minces que la couche d'InAs qui deviendra la couche de mouillage (carrés sur la figure). L'épaisseur des puits n'atteint jamais l'épaisseur critique de 1.7 monocouches. Le gradient d'épaisseur des puits devient moins important à partir de $x > 5$ mm, et il s'inverse même pour $x > 15$ mm.

Intensité de la photoluminescence

Sur la figure 4.2.5 sont reportées les intensités intégrées des différents pics de photoluminescence en fonction de la position le long de l'échantillon.

L'augmentation d'intensité de l'émission de la couche de mouillage est due au fait qu'elle capture mieux les paires électron-trou lorsque son épaisseur augmente. A la zone frontière, l'émission de la couche de mouillage disparaît au profit de celle des boîtes du fait de l'efficacité de la relaxation vers les états de la boîte. Après la zone frontière, pour $0 < x < 5$ mm, l'intensité de PL des boîtes augmente car la densité des boîtes augmente également. Pour $x > 5$ mm, elle se met à chuter. Cette diminution pourrait être due à une dégradation de leur efficacité radiative lorsque la couche de mouillage devient trop épaisse.

Finalement, en ce qui concerne les puits témoins, on observe la même augmentation de l'intensité de PL que pour la couche de mouillage avec un facteur d'échelle de l'ordre de 3 qui correspond justement au nombre de puits. Pour $x > 15$ mm, on observe une diminution de l'intensité de PL. Cette diminution

Figure 4.2.4: *Figure du haut: calcul théorique de l'énergie de photoluminescence d'un puits InAs/GaAs en fonction de son épaisseur (trait plein). Les symboles sont les points expérimentaux obtenus à partir de la figure 4.2.3 pour la couche d'InAs qui deviendra la couche de mouillage (Carrés) et les puits témoins (Ronds). Figure du bas: Epaisseur des couches 2D d'InAs en fonction de la position sur l'échantillon pour la future couche de mouillage (WL) et les puits témoins (QWs).*

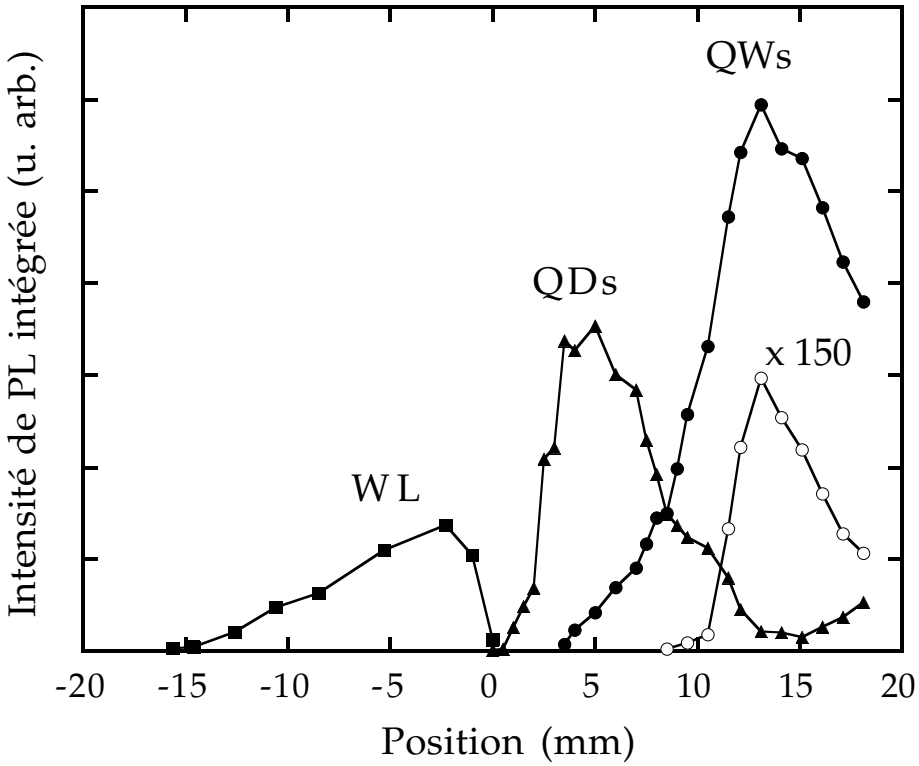

Figure 4.2.5: *Intensité intégrée des pics de photoluminescence en fonction de la position le long de l'échantillon pour la future couche de mouillage (WL), les puits témoins (QWs) et les boîtes quantiques (QDs). Symboles pleins: configuration Stokes, excitation laser à 1.99 eV. Symboles vides: Photoluminescence des puits témoins en configuration anti-Stokes, excitation à 1.41 eV.*

est due à l'inversion du gradient d'InAs (cf figure 4.2.4). On observe également pour les boîtes une inversion de l'évolution de l'intensité de PL: pour $5 < x < 15$ mm, l'intensité de PL des boîtes diminuait, pour $x > 15$ mm, elle se remet à augmenter. Quant au GaAs qui n'apparaît pas sur la figure, il présente une intensité constante qui est 400 fois plus faible que le maximum d'émission des puits témoins.

4.2.3 Photoluminescence anti-Stokes

Nous allons maintenant étudier la présence de PL anti-Stokes tout au long de l'échantillon en réalisant une excitation sélective résonante de l'échantillon par un laser Titane: Saphir entre 1.25 et 1.48 eV. Un spectre typique pour une telle excitation est présenté figure 4.2.6. Ce spectre de photoluminescence est obtenu pour la position x=+12 mm sur l'échantillon et pour une excitation laser à 1.41 eV. A plus basse énergie que le laser (configuration Stokes), apparaît la

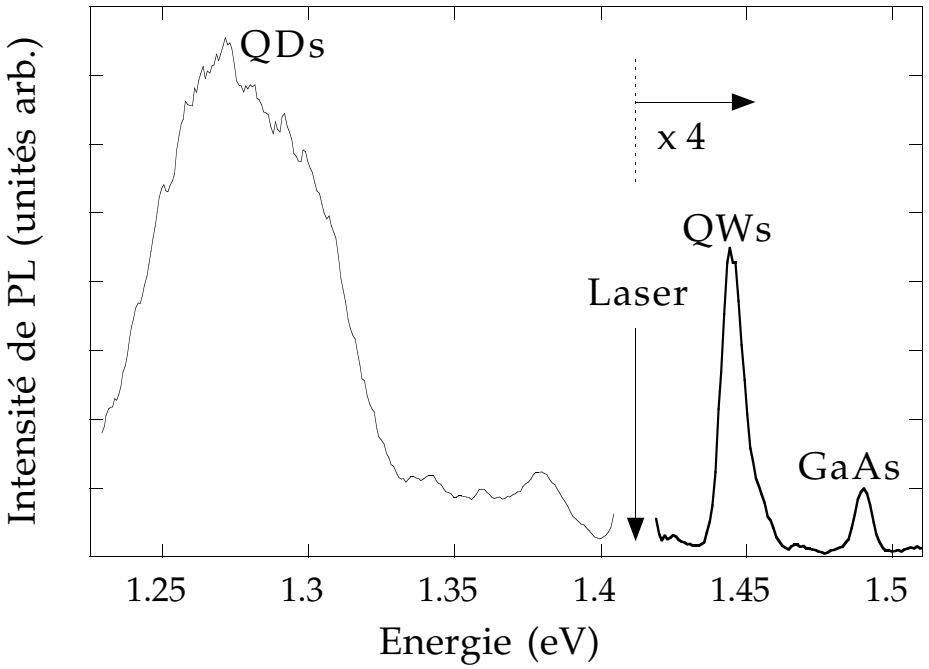

Figure 4.2.6: *Spectre typique de photoluminescence obtenu pour la position x=12 mm sur l'échantillon et une excitation laser à 1.41 eV: configuration Stokes pour les boîtes (QDs) et anti-Stokes pour les puits témoins (QWs) et le GaAs.*

luminescence des boîtes. A plus haute énergie que le laser (configuration anti-Stokes) apparaît également la luminescence des puits témoins et du GaAs.

Si on réalise cette même excitation tout le long de l'échantillon, il apparaît que pour $x < 0$, même si en configuration Stokes la luminescence de la future couche de mouillage est observable, nous n'avons pas pu détecter de luminescence anti-Stokes de la couche de mouillage. Pour $x > 0$, la photoluminescence Stokes de la couche de mouillage n'étant plus détectable, on ne voit pas non plus de luminescence anti-Stokes. Par contre pour $x > 0$, cette luminescence anti-Stokes se manifeste grâce aux puits témoins. Le fait d'observer de la photoluminescence anti-Stokes uniquement dans la zone de croissance 3D laisse à penser que la présence des boîtes est nécessaire pour que la création de porteurs à plus haute énergie que l'excitation se fasse.

Sur la figure 4.2.5 est reportée l'intensité intégrée de la luminescence anti-Stokes tout au long de l'échantillon pour une excitation laser à 1.41 eV (symboles vides). On peut remarquer que la dépendance en x des signaux Stokes et anti-Stokes est la même. On peut se représenter les mécanismes de la façon suivante: la création de porteurs à haute énergie se fait au voisinage des boîtes puis, après diffusion et piégeage dans les puits témoins, la recombinaison radiative a lieu dans les puits avec la même efficacité que pour une excitation non-résonante.

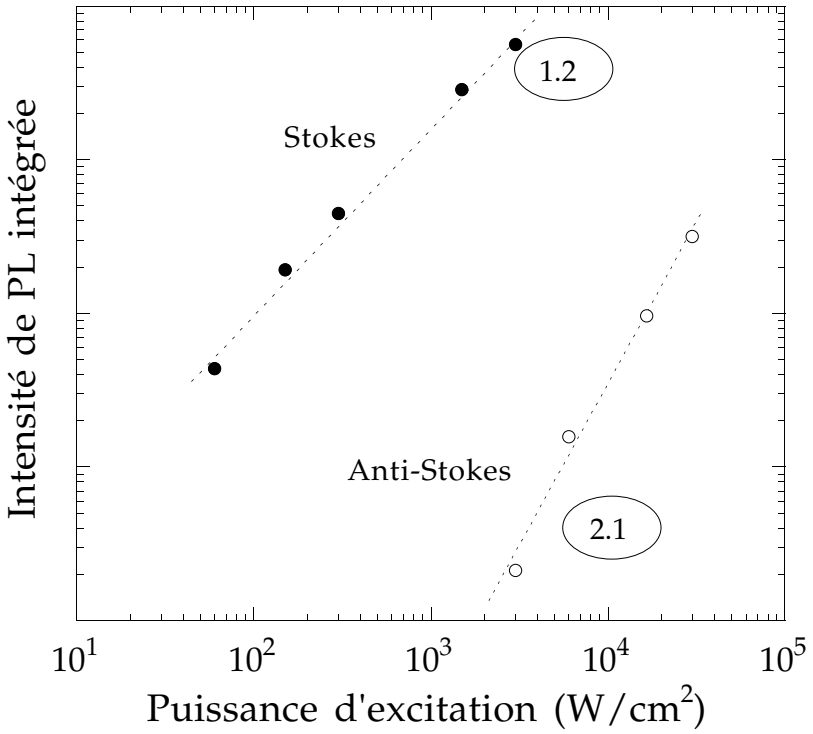

Figure 4.2.7: *Intensité intégrée de PL en fonction de la puissance d'excitation. Sytmboles pleins: PL Stokes des puits témoins (excitation à 1.47 eV). Symboles vides: PL anti-Stokes des puits témoins (excitation à 1.41 eV). Les chiffres entourés indiquent les pentes des droites.*

L'intensité de photoluminescence anti-Stokes détectée est donc essentiellement due à l'efficacité quantique du marqueur optique qui la met en évidence. Ceci rend difficile l'évaluation absolue du rendement du processus de PL anti-Stokes. Il pourrait cependant être intéressant d'étudier l'effet d'une augmentation du nombre de puits témoins ou un rapprochement des puits vers les boîtes sur l'intensité du signal de PL anti-Stokes.

Enfin, en ce qui concerne le signal de PL anti-Stokes provenant de la raie d'accepteur du GaAs, celle-ci est observable tout au long de l'échantillon: aussi bien dans la zone de croissance bidimensionnelle ($x < 0$) que dans la zone tridimensionnelle ($x > 0$). L'intensité du pic de photoluminescence correspondant est constante tout au long de l'échantillon et son intensité est 10 fois plus faible que l'intensité maximale de PL anti-Stokes des puits témoins.

Finalement nous avons fait une étude de la dépendance du signal de PL des puits témoins dans les configurations Stokes et anti-Stokes en fonction de la puissance d'excitation (voir figure 4.2.7). Comme dans le paragraphe précédent portant sur l'étude du signal de PL anti-Stokes sur boîtes quantiques uniques,

Figure 4.2.8: *Spectres de PLE obtenus pour trois énergies de détection différentes indiquées par les flèches. (a): détection à 1.27 eV sur les boîtes (configuration Stokes). (b): détection à 1.445 eV sur les puits témoins (configuration anti-Stokes). (c): détection à 1.49 eV sur le GaAs (configuration anti-Stokes). Le trait pointillé repère l'énergie de la couche de mouillage à la zone frontière.*

la dépendance de la photoluminescence Stokes varie linéairement en fonction de la puissance d'excitation, celle de la photoluminescence anti-Stokes varie en P_{ex}^2. Les processus responsables de ce signal de PL sont donc ici aussi non-linéaires et du type processus Auger ou absorption à deux photons en deux étapes.

4.2.4 Niveaux intermédiaires

Nous avons donc cherché à déterminer la nature des niveaux intermédiaires responsables de la PL anti-Stokes par des mesures de PLE. La figure 4.2.8 rassemble trois spectres de PLE obtenus pour trois énergies de détection: (a) sur les boîtes à 1.27 eV, (b) sur les puits témoins à 1.445 eV et (c) sur le GaAs à 1.49 eV.

Pour la PLE des boîtes, l'excitation est toujours en configuration Stokes. On observe une montée régulière du signal de PLE en fonction de l'énergie d'excitation avec deux pics à 1.34 eV et 1.41 eV. Si on réalise plusieurs spectres de PLE en faisant varier l'énergie de détection au sein de la distribution inhomogène des boîtes, le pic à 1.34 eV se déplace alors que le pic à 1.41 eV reste inchangé. Nous attribuons donc le pic à 1.34 eV à des niveaux excités de la paire électron-trou des boîtes. Ce pic se trouve à 70 meV de la transition fondamentale des boîtes, ce qui semble cohérent avec les calculs de niveaux d'énergie dans les boîtes. Le pic à 1.41 eV est attribué à la couche de mouillage: il correspond à la position en énergie de la couche de mouillage à la zone frontière (pointillé sur la figure 4.2.8). Le signal de PLE apparaissant aux énergies inférieures à 1.41 eV correspond donc au continuum d'états déjà observé dans les spectres de PLE sur boîte unique.

Le spectre de PLE des puits témoins (figure 4.2.8 (b)) est réalisé en configuration anti-Stokes. Il a la même allure que celui des boîtes: on observe la même queue de bande et le pic à 1.41 eV. On n'observe pas par contre les niveaux fondamental et excité de la paire électron-trou des boîtes. Ce sont donc uniquement les états de la queue de bande qui sont responsables du signal de PL anti-Stokes des puits témoins.

Enfin, le spectre de PLE anti-Stokes obtenu en fixant la détection sur la raie d'accepteur du GaAs (figure 4.2.8 (c)) est totalement différent des précédents: le pic à 1.41 eV n'apparaît pas et l'allure générale du spectre est très différente de ceux obtenus sur les boîtes et les puits témoins. Les états intermédiaires responsables de la PL anti-Stokes du GaAs ne sont donc pas les mêmes que pour les puits témoins, ce ne sont pas les états constituant la queue de bande de la couche de mouillage. Les deux processus anti-Stokes sur les puits et sur le GaAs sont donc totalement déconnectés. L'émission constante provenant du GaAs concerne donc probablement des couches plus profondes de l'échantillon qui ne sont pas couplées aux boîtes.

4.2.5 Conclusion

Sur cet échantillon à gradient d'InAs, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un signal de PL anti-Stokes grâce à des puits témoins en InAs proches spatialement du plan de boîtes. Il est apparu que ce signal n'est présent qu'en présence des boîtes et qu'il se fait grâce au continuum d'états de la queue de bande existant entre la couche de mouillage et les boîtes. Quand les boîtes ne sont pas formées, il n'y a pas de photoluminescence anti-Stokes en provenance des puits témoins et, nous verrons dans le dernier paragraphe de ce chapitre que ce continuum d'états est précisément inexistant en l'absence de boîtes. Nous avons également observé dans cet échantillon un signal de PL anti-Stokes sur le GaAs tout le long de l'échantillon, mais la provenance de ce signal est de nature

différente de celui des puits témoins.

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus dans les deux paragraphes de ce chapitre. Sur l'échantillon structuré en surface, nous avions observé un signal de photoluminescence anti-Stokes provenant à la fois des boîtes et de la couche de mouillage. Dans l'échantillon non structuré à gradient d'InAs, nous n'avons pu observer de la photoluminescence anti-Stokes que sur les puits témoins en InAs et sur le GaAs. On peut se demander pourquoi nous n'avons pas observé de signal anti-Stokes des boîtes et de la couche de mouillage dans le deuxième cas.

En ce qui concerne la zone de croissance réellement 3D, un signal de photoluminescence provenant de la couche de mouillage n'est pas visible en configuration Stokes, il n'est donc pas possible d'en observer en configuration anti-Stokes. Quant aux boîtes, dans cette zone de croissance, le pic de photoluminescence des boîtes est spectralement bien séparé de la couche de mouillage contrairement à la zone de transition. Elles sont donc également bien séparées de la queue de bande, il n'est alors pas possible d'exciter des niveaux intermédiaires à des énergies inférieures à des états de boîtes, c'est ce qui explique l'absence de PL anti-Stokes pour les boîtes dans la zone 3D.

Le premier échantillon étudié est donc un cas un peu particulier car il correspond à la transition de croissance 2D-3D. La photoluminescence de la couche de mouillage est visible en même temps que celle des boîtes, ce qui permet de l'observer en photoluminescence Stokes et anti-Stokes. Et c'est seulement pour ce régime de croissance qu'il est possible de détecter un signal anti-Stokes de la couche de mouillage car il faut qu'il y ait à la fois des boîtes pour avoir création de porteurs à plus haute énergie que l'excitation via le continuum d'états et il faut également que la photoluminescence de la couche de mouillage soit observable. De plus cet échantillon avait subi un traitement spécial visant à améliorer l'efficacité de collection. C'est l'absence de ce traitement qui explique peut-être que, dans l'échantillon non-structuré, nous n'ayons pas détecté de photoluminescence anti-Stokes en provenance des boîtes et de la couche de mouillage à la transition 2D-3D. Dans cet échantillon sans miroir en or, le seul signal de photoluminescence anti-Stokes que nous avons pu détecter dans la zone 3D provient des puits témoins car leur efficacité radiative est beaucoup plus importante que celle des boîtes.

L'ensemble de ces résultats a mis l'accent sur le continuum d'états qui apparaît dans les spectres de PLE et a montré que les niveaux discrets des boîtes sont couplés à ce continuum puisque c'est sa présence qui permet l'excitation de porteurs dans les boîtes pour des énergies inférieures au bas de bande de la couche de mouillage et aux boîtes elles-mêmes. Quelle peut-être l'origine de ce continuum d'états? Toda *et al.* l'ont observé pour la première fois sur des boîtes uniques sans pouvoir l'interpréter [75]. Ils évoquent la possibilité d'une transition entre une densité d'états 2D de la couche de mouillage et une densité d'états 0D des boîtes. Dans les semiconducteurs massifs, l'existence de queues exponentielles (ou

Figure 4.2.9: *Image AFM d'un îlot quantique et de la couche de mouillage l'entourant tirée de la référence [15].*

queues d'Urbach) avant le gap dans les spectres d'absorption est connue depuis longtemps [108]. Elle est due au désordre qui induit une densité d'états d'excitons localisés de forme exponentielle. Nous avions donc pensé, dans un premier temps, par analogie, que cette queue de bande était due aux défauts de la couche de mouillage. En effet, la formation des boîtes se fait à partir des atomes de cette couche entraînant donc une déplétion locale de la couche de mouillage. On peut observer cette déplétion sur la figure 4.2.9 tirée de la référence [15]. Avec une épaisseur moyenne de 1.7 monocouches, la couche de mouillage présente une certaine rugosité avec des zones d'épaisseur 1 monocouche et des zones de 2 monocouches. Cependant, la différence d'énergie de confinement entre un puits d'InAs d'une monocouche et un puits de deux monocouches est de 66 meV. Les écarts énergétiques résultant de cette variation d'épaisseur ne sont donc pas suffisants pour expliquer la présence d'états à 90 meV en-dessous de l'énergie de la couche de mouillage.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant (4.3) que l'origine de cette queue de bande est en fait intrinsèque aux transitions interbandes dans un système comportant des états 0D et des états 2D.

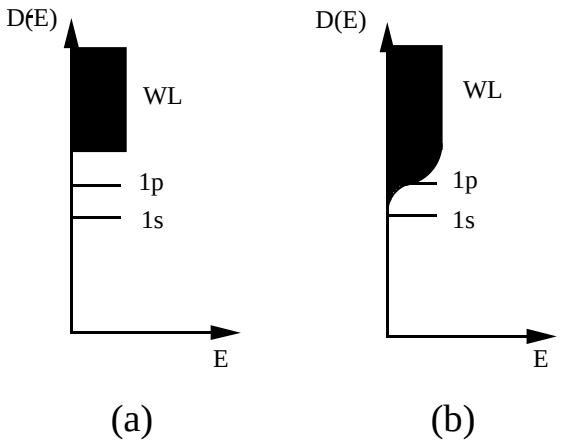

Figure 4.3.1: *Densité d'états conjointe du système InAs/GaAs. (a) Cas idéal: niveaux discrets sous un continuum 2D. (b) Cas réel: il existe un continuum d'états sous la couche de mouillage.*

4.3 Le continuum d'états: transitions mixtes

Nous avons vu par l'existence d'un signal de photoluminescence anti-Stokes que la queue de bande apparaissant dans les spectres de PLE joue un rôle très important sur les propriétés des boîtes et qu'elle va à l'encontre de l'image des boîtes quantiques comme atomes isolés. Nous allons maintenant présenter une interprétation de cette queue de bande grâce à l'existence de transitions mixtes entre un état localisé dans la boîte et un état délocalisé dans le continuum 2D de la couche de mouillage.

4.3.1 Transitions mixtes

D'après nos résultats expérimentaux, la densité d'états conjointe du système InAs/GaAs n'est pas constituée simplement d'états discrets sous un continuum d'états bidimensionnel comme représenté sur la figure 4.3.1 (a) mais, il existe un continuum d'états sous la couche de mouillage (figure 4.3.1 (b)). Lorsque nous avons décrit les transitions optiques possibles dans le système InAs/GaAs, cela revenait en réalité à regarder séparément le continuum 2D de la couche de mouillage et les niveaux discrets des boîtes quantiques. Mais si on regarde le système dans son ensemble, les transitions interbandes pouvant avoir lieu sont de trois types: des transitions entre deux états liés, des transitions entre deux états des continuums de la couche de mouillage ou de la barrière en GaAs mais également des transitions "mixtes" entre un porteur dans le continuum et un dans un état discret de la boîte. Ces transitions se font à des énergies inférieures à celle du bas de bande de la couche de mouillage comme on peut le voir sur la figure

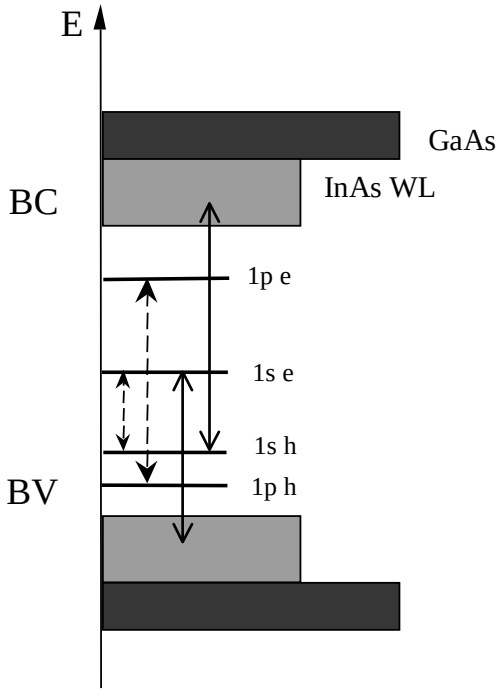

Figure 4.3.2: *Etats de conduction et de valence du système InAs/GaAs: en noir continuum 3D du GaAs, en gris: continuum 2D de la couche de mouillage, traits pleins: niveaux liés dans la boîte (ici deux niveaux liés sont représentés dans la boîte notés $1s_{e(h)}$ et $1p_{e(h)}$ pour l'électron (le trou)). Les flèches pointillées symbolisent les transitions entre états liés. Les flèches pleines symbolisent des transitions mixtes état lié-état du continuum.*

4.3.2. Sur cette figure sont représentées les bandes de valence et de conduction du système InAs/GaAs avec seulement deux niveaux liés dans les boîtes. Les flèches en pointillé symbolisent les transitions entre deux états liés de la boîte. Et les flèches en trait plein symbolisent les transitions entre un état lié dans la boîte et un état du continuum de la couche de mouillage. Il apparaît sur ce schéma que si ces transitions jouent bien un rôle elles vont introduire dans le spectre d'absorption un continuum sous le bas de bande de la couche de mouillage. Pour l'exemple précis choisi ici, le continuum d'états s'étendra jusqu'entre les transitions $1P_e - 1P_h$ et $1S_e - 1S_h$.

Pour confirmer cette hypothèse, Angela Vasanelli a réalisé pendant sa thèse une modélisation du spectre d'absorption inter-bande d'une boîte en tenant compte de la présence des continuums (couche de mouillage et barrière en GaAs) et de la possibilité de transitions "mixtes" entre états liés de trou et

états du continuum d'électrons, ainsi que états liés d'électron et continuum des trous [33, 99].

4.3.2 Principe du calcul

La difficulté du calcul qui tient compte de ce type de transitions résulte dans la nécessité de traiter à la fois des états liés et des états étendus du continuum. Pour cette raison les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie sont calculés de façon totalement numérique.

Pour ce calcul [32, 33, 99], les boîtes sont modélisées par des cônes tronqués. L'équation de Schrödinger est résolue dans le cadre d'un modèle de masse effective à une bande. Le potentiel est pris constant dans la boîte. La boîte est placée dans un cylindre sur lequel est introduit un maillage. Le cylindre a un rayon de 100 nm et une hauteur de 40 nm alors que la boîte quantique fait typiquement 10 nm de rayon à la base et 3 nm de hauteur. Par la méthode des différences finies, l'équation de Schrödinger est remplacée par un système d'équations linéaires où les inconnues sont les valeurs des fonctions d'onde en chaque point du maillage. Les solutions obtenues pour les électrons $(e_M, \phi_M(\vec{r}))$ et pour les trous lourds $(e_N, \chi_N(\vec{r}))$ servent ensuite à calculer le terme d'absorption interbande:

$$\alpha(\omega) = \sum_{M,N} | < \phi_M(\vec{r}) | \chi_N(\vec{r}) > |^2 \delta(\hbar\omega - e_M - e_N) \qquad (4.3.1)$$

où $M = (n_e, l_e)$ représente l'état électronique n_e de symétrie l_e et, de même, $N = (n_h, l_h)$ pour les trous et $\hbar\omega$ est l'énergie du photon. Les règles de sélection imposent d'avoir $l_e + l_h = 0$.

Les profils spectraux des transitions sont pris de manière arbitraire de forme gaussienne (la fonction delta est donc approchée par une gaussienne). La largeur de la gaussienne a été fixée à 0.25 meV pour la transition fondamentale ($1S_h - 1S_e$), à 0.5 meV pour la première transition excitée $1P_h - 1P_e$, à 2.5 meV pour les autres transitions lié-lié, et à 10 meV pour toutes les transitions qui font intervenir le continuum.

4.3.3 Résultats

Sur la figure 4.3.3 est représentée en trait plein l'absorption inter-bande obtenue grâce à cette méthode pour une boîte de rayon à la base 10 nm, de hauteur 3 nm, de rayon au sommet 8 nm et pour une épaisseur de couche de mouillage de 1 nm. Les flèches indiquent les transitions entre deux états liés de la boîte. La boîte envisagée ici contient un grand nombre d'états liés: trois niveaux de type S, deux niveaux de type P et un niveau de type D. Les traits verticaux indiquent le début des différents continuums provenant de transitions mixtes. L'énergie maximale apparaissant en abscisse correspond au début du continuum 2D de la couche de

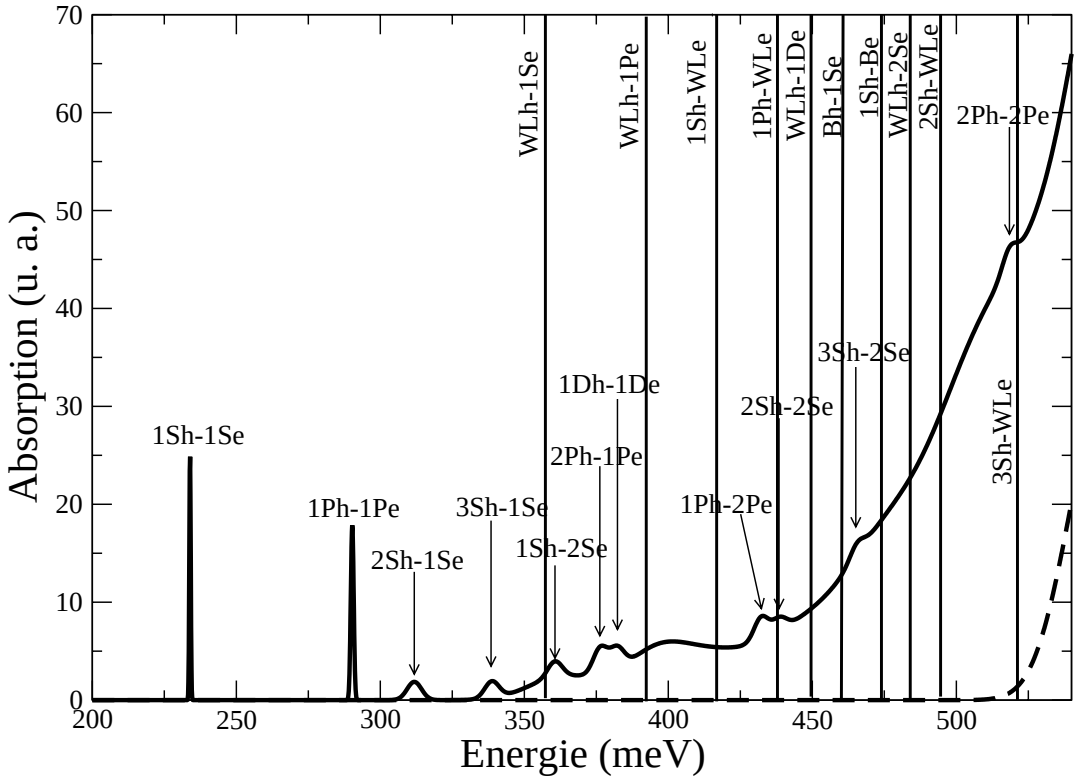

Figure 4.3.3: *Modélisation de l'absorption d'une boîte quantique InAs réalisée par Angela Vasanelli [33, 99]. Trait plein: avec la couche de mouillage et la boîte, trait tireté: couche de mouillage seule. Les traits verticaux indiquent les débuts des différents continuums. L'énergie maximale en abscisse correspond au début du continuum 2D de la couche de mouillage.*

mouillage ($WL_h - WL_e$). En trait pointillé est reportée l'absorption obtenue sans la boîte, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a que la couche de mouillage. Sur cette figure très spectaculaire, plusieurs faits marquants sont observables. Tout d'abord, la présence de la boîte induit tout un continuum d'états très loin sous le bas de bande de la couche de mouillage qui proviennent des transitions mixtes, état du continuum-état discret de la boîte. La simulation en pointillé permet d'ailleurs de vérifier que ces états, qui existent en présence de la boîte, disparaissent lorsqu'il n'y a pas de boîte. En ce qui concerne les transitions lié-lié, pour cette série de paramètres, seules les transitions $1S_h - 1S_e$, $1P_h - 1P_e$ et $2S_h - 1S_e$ sont en dehors du continuum. A partir du premier continuum $WL_h - 1S_e$, les autres transitions lié-lié sont superposées au continuum. Sur cette figure, apparaissent également des transitions mixtes avec le continuum d'états du GaAs, elles sont notées $B_h - 1S_e$ et $1S_h - B_e$.

La prise en compte des transitions mixtes dans le système InAs/GaAs permet

donc bien de rendre compte du spectre de PLE d'une boîte quantique unique. Le continuum d'états sous la couche de mouillage faisant intervenir un porteur dans la boîte et un dans la couche de mouillage est donc bien à la fois lié à la couche de mouillage et aux boîtes comme nous avions pu l'observer expérimentalement par la présence de PL anti-Stokes. L'existence de ce continuum est inhérent aux transitions interbandes qui mettent en jeu deux porteurs: l'électron et le trou. Les transitions intrabandes dans les boîtes ne font pas intervenir ce type de continuums.

La forme de ce spectre et donc de la queue de bande dépendent fortement de la position relative des états de la boîte et de la couche de mouillage comme nous le verrons plus particulièrement dans le chapitre 5 sur les modélisations de deux échantillons de boîtes. Plus la transition $1S_h - 1S_e$ sera éloignée énergétiquement du continuum 2D de la couche de mouillage, moins la queue de bande s'approchera de cette transition, et inversement.

Si l'on revient à nos résultats expérimentaux de PL anti-Stokes, une observation n'est pas expliquée par cette première modélisation du continuum d'états. Dans le paragraphe 4.1.4, sur la figure présentant le spectre de PLE d'une boîte en configuration Stokes et anti-Stokes, le continuum d'états descend jusqu'en-dessous de la transition fondamentale de la boîte ce qui n'est pas possible dans l'interprétation par les transitions mixtes. La mésa étudiée contenant plusieurs boîtes, on peut supposer que ce sont les continuums des boîtes dont les transitions sont à plus basse énergie qui donnent naissance à ces états. C'est la présence de plusieurs boîtes qui rendrait ainsi possible la photoluminescence anti-Stokes des boîtes dont les transitions sont à des énergies supérieures. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de voir ce qu'il se passe dans un échantillon très dilué et traité de manière à avoir une bonne efficacité de collection sur lequel on pourrait travailler avec une seule boîte tout en pouvant observer un signal de PL anti-Stokes des boîtes.

Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous avons présenté des résultats expérimentaux mettant en évidence l'existence de photoluminescence anti-Stokes dans des boîtes quantiques InAs/GaAs.

Sur un échantillon structuré en surface, nous avons vu qu'à la fois les boîtes et la couche de mouillage peuvent donner lieu à un signal de photoluminescence à plus haute énergie que l'excitation. Par une étude en puissance, nous avons déterminé que ce signal est dû à des mécanismes d'ordre deux tels que processus Auger et absorption de deux photons en deux étapes. Ces deux mécanismes nécessitent la présence d'états intermédiaires résonants avec l'excitation. Des spectres de PLE en configuration Stokes et anti-Stokes montrent que ces états sont fournis par un continuum d'états apparaissant dans les spectres de PLE qui descend depuis le bas de bande de la couche de mouillage jusqu'aux transitions des boîtes. La présence de photoluminescence anti-Stokes de la couche de mouillage et des boîtes est une preuve expérimentale que ce continuum d'états est à la fois couplé aux boîtes et à la couche de mouillage.

Une étude sur un échantillon à gradient d'InAs a confirmé que les processus responsables de la photoluminescence anti-Stokes se font grâce aux états de la queue de bande descendant depuis la couche de mouillage. De plus, cet échantillon nous a permis de montrer que le signal de PL anti-Stokes de la couche de mouillage n'existe qu'en présence des boîtes. C'est la présence des boîtes qui est à l'origine du continuum d'états sous le gap de la couche de mouillage.

Enfin une modélisation de l'absorption des boîtes InAs réalisée par Angela Vasanelli a montré que cette queue de bande est en fait une propriété intrinsèque des boîtes puisqu'elle est due à des transitions mixtes entre un état discret de la boîte et un état du continuum de la couche de mouillage. Ce continuum est inhérent aux transitions interbandes qui mettent en jeu deux porteurs, par exemple un électron dans un état de la boîte et un trou dans la couche de mouillage.

Dans le chapitre suivant traitant des largeurs spectrales des transitions des boîtes, nous allons maintenant préciser le rôle de ce continuum d'états sur les processus d'élargissement des transitions des boîtes.

Chapitre 5

Etude de largeurs spectrales

Dans le chapitre 2, nous avons vu qu'il est prédit théoriquement que, dans les boîtes quantiques, la discrétisation des niveaux d'énergie doit être à l'origine d'une très forte réduction des processus de déphasage des porteurs induit par les phonons. Cette réduction est la propriété des boîtes qui en font des systèmes prometteurs dans le développement d'une logique quantique. Le temps de déphasage T_2 étant la limite pour ces applications, sa mesure dans les boîtes quantiques est une donnée cruciale dans ces systèmes. Une façon d'accéder à ce temps T_2 consiste à mesurer la largeur spectrale des raies d'émission des boîtes.

Depuis quelques années, dans cette optique, des méthodes de spectroscopie sur boîte unique se sont beaucoup développées à la fois par microscopie confocale et par microscopie en champ proche. En 1998 Asaoka *et al.* ont mesuré par des expériences de microphotoluminescence la largeur spectrale de la transition fondamentale d'une boîte InAs entre 10 et 90 K [13], mais leurs mesures en-dessous de 40 K sont limitées par leur résolution spectrale de 45 μeV. Des mesures de largeur spectrale de 8 K jusqu'à température ambiante ont été réalisées par Matsuda *et al.* par microscopie en champ proche, mais ils sont également limités par leur résolution spectrale (1.5 meV) en-dessous de 60 K [70, 109]. Ils ont cependant pu montrer que la raie de photoluminescence d'une boîte à température ambiante est très large spectralement, de l'ordre de 10 meV. Des mesures du temps de déphasage T_2 à 10 K, mais uniquement pour les transitions excitées, ont pu être faites très récemment par Htoon *et al.* grâce à une méthode interférométrique [53]. Une transition excitée d'une boîte est excitée en résonance par une paire d'impulsions décalées dans le temps. En faisant varier le retard entre les deux impulsions excitatrices, l'interférogramme détecté sur la raie de photoluminescence de la transition fondamentale permet de remonter au temps de déphasage du niveau excité étudié. Cette technique diffère notablement de celle que nous avons présentée dans le chapitre 2 et que nous allons utiliser dans la suite car, dans notre cas, l'interféromètre est placé sur la voie de détection et non d'excitation.

En novembre 2001, des expériences d'échos de photon réalisées par deux groupes différents ont permis d'avoir une première mesure de T_2 pour le niveau fondamental de la paire électron-trou [68, 110]. Cependant ces mesures sont réalisées sur des ensembles de boîtes et ne donnent donc accès qu'à la moyenne des temps de déphasage sur cet ensemble de boîtes. En effet, nous verrons dans la suite que nos mesures de largeur spectrale de raie sur boîte unique mettent en évidence d'importantes fluctuations de boîte à boîte, et cet effet se trouve masqué dans les mesures de T_2 par écho de photons. Or le développement éventuel d'une logique quantique nécessite la manipulation de qu-bits uniques, la mesure du temps de déphasage d'une *seule* boîte est donc toujours nécessaire. Nous avons montré dans le chapitre 3 que le dispositif expérimental de spectroscopie par transformée de Fourier que nous avons développé permet d'avoir la résolution nécessaire à la mesure de largeur spectrale de la transition fondamentale d'une *seule* boîte quantique InAs. En parallèle à nos travaux, Bayer *et al.* ont mesuré cette même largeur spectrale par une technique spectroscopique classique grâce à un double monochromateur d'un mètre de focale par bras [71], ils atteignent ainsi une résolution de 2 μeV.

Dans ce chapitre nous allons présenter tout d'abord dans le paragraphe 5.1 les échantillons sur lesquels nous allons travailler ainsi qu'une modélisation théorique de leur spectre d'absorption. Puis, dans le paragraphe 5.2 seront présentées des mesures de largeur spectrale des transitions excitées d'une boîte quantique. Nous verrons en particulier que le déphasage induit par les phonons acoustiques pour les transitions excitées est très efficace et que cette efficacité est due à la présence du continuum des états mixtes présenté dans le chapitre précédent. Dans le paragraphe 5.3 nous étudierons cette fois la largeur spectrale de la transition fondamentale d'une boîte quantique. Nous verrons que, cette fois, comme prédit théoriquement, le déphasage induit par les phonons acoustiques est fortement réduit. Enfin dans le paragraphe 5.4 nous reviendrons sur le couplage des boîtes avec leur environnement à partir des mesures de largeur spectrale de la transition fondamentale extrapolées dans la limite de température nulle. Nous verrons dans ce paragraphe que, lorsque les boîtes sont excitées de façon non-résonante, des charges sont créées dans leur voisinage. Elles sont responsables d'un environnement électrostatique fluctuant par piégeage et dépiégeage des charges [111–114]. Cet environnement électrostatique fluctuant joue un rôle sur les propriétés des boîtes et est en particulier responsable d'un élargissement des raies d'émission. Nous verrons dans ce dernier paragraphe une mise en évidence de cet effet et nous montrerons qu'une excitation quasi- résonante de la transition fondamentale permet de s'affranchir partiellement de cet élargissement. Les résultats présentés dans ce chapitre sont publiés dans les références [102,115,116].

5.1 Présentation des échantillons

Dans ce paragraphe nous présenterons la structure des deux échantillons que nous allons étudier dans la suite ainsi que des spectres de PL et PLE qui permettent de caractériser ces échantillons. Et enfin, nous présenterons des modélisations théoriques des spectres d'absorption de ces boîtes qui serviront par la suite pour la compréhension des mécanismes de déphasage des porteurs par interaction avec les phonons.

5.1.1 Caractérisation

Dans l'ensemble de ce chapitre, nous nous intéresserons à deux échantillons nommés A et B dans la suite. Dans les deux cas, il s'agit d'un plan de boîtes InAs réalisé par croissance auto-organisée sur un substrat de GaAs. La densité de boîtes dans ces échantillons est de l'ordre de 10^{10}-10^{11} cm^{-2}. Les échantillons sont structurés en surface par la formation de mésas suivant la méthode présentée dans le paragraphe 3.1.1 afin de pouvoir réaliser une étude sur boîte unique.

L'échantillon A a été fabriqué par J. M. Gérard (CNET Bagneux). Il est constitué d'un plan de boîtes InAs entouré par du GaAs. Après dépôt de la couche d'InAs, l'échantillon a subi une interruption de croissance de 7 secondes sous vapeur d'As. Ce procédé de croissance conduit à l'obtention de boîtes très plates qui présentent ainsi des transitions excitées en plus de la transition fondamentale. Pour obtenir des énergies de transitions comparables à celles des spectres expérimentaux, les calculs théoriques prévoient une taille typique des boîtes de 18 nm de rayon et 1.1 nm de hauteur.

L'échantillon B a été réalisé par J. P. Reithmaier à l'université de Würzburg en Allemagne. La couche contrainte à partir de laquelle se forment les boîtes est constituée dans cet échantillon d'$In_{0.6}Ga_{0.4}As$.

Nous avons d'abord procédé à une caractérisation des échantillons grâce au dispositif expérimental de Photoluminescence et d'Excitation de la Photoluminescence décrit dans le chapitre 3 paragraphes 3.2.1 et 3.2.2. Des expériences de photoluminescence dans des zones non gravées de l'échantillon donnent accès à la raie de photoluminescence inhomogène. Elles sont reportées pour les deux échantillons dans l'insert de la figure 5.1.1: en trait plein pour l'échantillon A et en pointillé pour l'échantillon B. Cette raie est centrée pour l'échantillon A, à 1.35 eV et à 1.32 eV pour l'échantillon B. La taille des boîtes de l'échantillon B est donc légèrement plus importante que dans l'échantillon A. La largeur de la raie inhomogène est de 60 meV dans l'échantillon A et de 30 meV dans l'échantillon B. L'échantillon B présente donc des fluctuations de tailles de boîtes moins importantes que l'échantillon A.

Ces deux échantillons diffèrent essentiellement par l'énergie de confinement dans la boîte. Cette différence est visible grâce à des spectres de PLE. Sur la figure

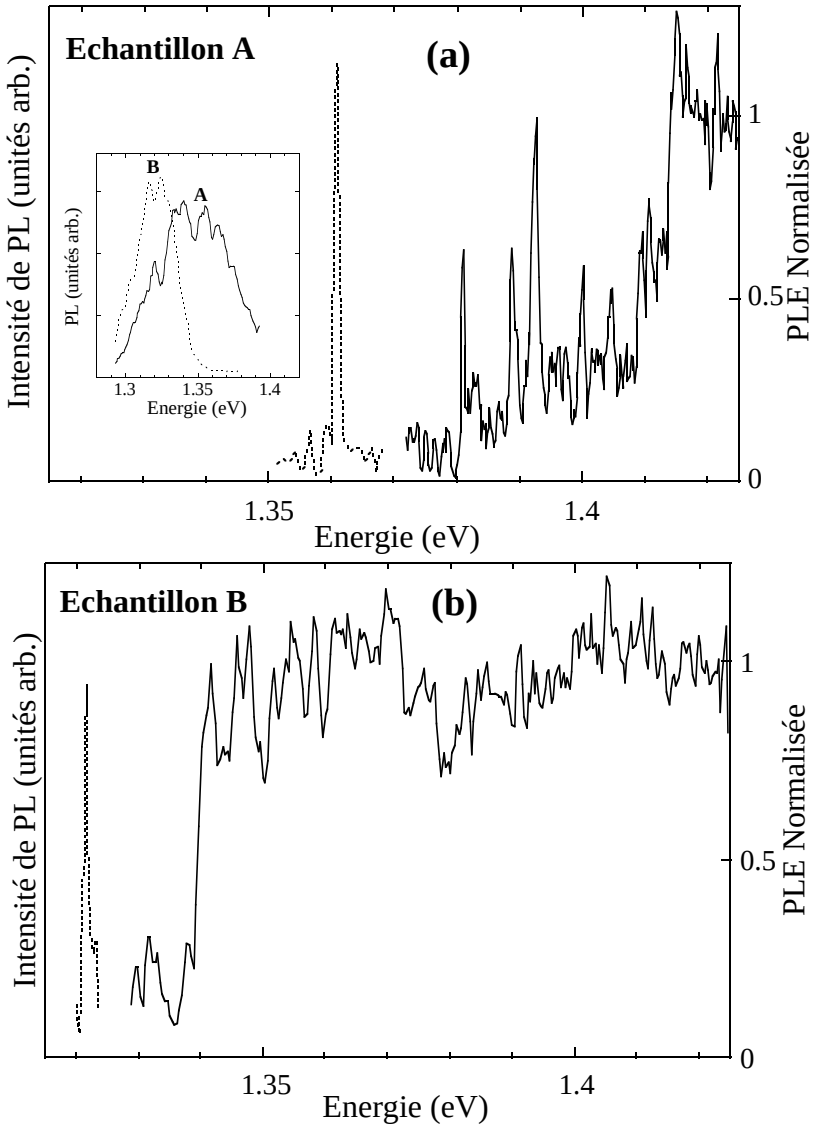

Figure 5.1.1: *Insert: spectre de photoluminescence d'un ensemble de boîtes pour les deux échantillons A (trait plein) et B (pointillé) (excitation laser à 1.42 eV). Figures (a) et (b): Pointillé: micro-PL d'une boîte quantique excitée à 1.42 eV. Trait plein: micro-PLE correpondante. La figure (a) correspond à une boîte de l'échantillon A et la figure (b) à une de l'échantillon B.*

5.1.1 sont reportés en pointillé des spectres de PL d'une boîte de l'échantillon A (figure (a)) et d'une de l'échantillon B (figure (b)). En trait plein sont reportés les spectres de PLE correspondant. Pour l'échantillon B, le spectre de PLE présente une montée à 1.34 eV correspondant au bas de bande de la couche de mouillage. Puis, à plus haute l'énergie, l'intensité de PLE est constante, il s'agit de

l'absorption en marche d'escalier typique pour un puits quantique 2D. Le spectre de PLE reporté a été normalisé à cette valeur du signal de PLE dans la couche de mouillage pour des raisons que nous verrons par la suite. Pour l'échantillon A, le bas de bande de la couche de mouillage est à 1.42 eV et, des pics fins apparaissent aux énergies plus basses correspondant à des niveaux excités de la paire électron-trou dans la boîte. L'énergie de la couche de mouillage est différente dans ces deux échantillons car cette couche 2D n'a pas la même épaisseur dans les deux cas. Dans l'échantillon A la couche de mouillage est en InAs et son épaisseur est d'environ 1.7 monocouches. Dans l'échantillon B, par contre, la couche à l'origine des boîtes est constituée d'$In_{0.6}Ga_{0.4}As$, la différence de paramètres de maille avec le GaAs est alors moins grande et la couche de mouillage peut atteindre des épaisseurs plus importantes avant la formation d'îlots 3D. Son épaisseur est ici de 3 monocouches environ.

Cette différence de constitution dans les deux couches de mouillage conduit à une énergie de confinement des porteurs très différente dans les deux cas. En effet, la distribution de boîtes étant centrée respectivement dans les deux échantillons à 1.35 eV et 1.32 eV, le confinement moyen en énergie dans les boîtes est de 70 meV dans l'échantillon A et de 20 meV dans l'échantillon B. Malgré le fait que les boîtes soient plus grosses dans l'échantillon B que dans l'échantillon A, les boîtes de l'échantillon B ne présentent pas de transitions excitées du fait de cette faible énergie de confinement.

Remarquons enfin dans la figure 5.1.1 que les deux spectres de PLE présentent une queue de bande. Cette queue apparaît cependant de façon plus nette dans l'échantillon A car elle est plus étendue spectralement. Mais nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'elle est bien présente dans l'échantillon B.

5.1.2 Modélisation

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'allure du continuum des états mixtes dans les deux échantillons A et B grâce à des modélisations de l'absorption des boîtes de ces deux échantillons réalisées d'après la méthode présentée dans le paragraphe 4.3 [33,99]. La forme de la queue de bande dépendant essentiellement de l'énergie de confinement, les paramètres définissant la forme de la boîte sont choisis de façon à reproduire la valeur de cet écart obtenue sur les spectres expérimentaux.

Pour l'échantillon A, pour arriver à reproduire les spectres expérimentaux, il faudrait considérer des boîtes très petites ce qui complique le calcul numérique. La composition de la boîte a été changée de façon à conserver une hauteur de boîte suffisamment grande. La modélisation théorique est finalement effectuée pour une boîte en $In_{0.27}Ga_{0.73}As$ ayant la forme d'un cône tronqué et dont les dimensions sont les suivantes: rayon à la base $R = 110$ Å, rayon au sommet du cône tronqué $R_{top} = 100$ Å, hauteur du cône tronqué $h = 25$ Å et enfin une

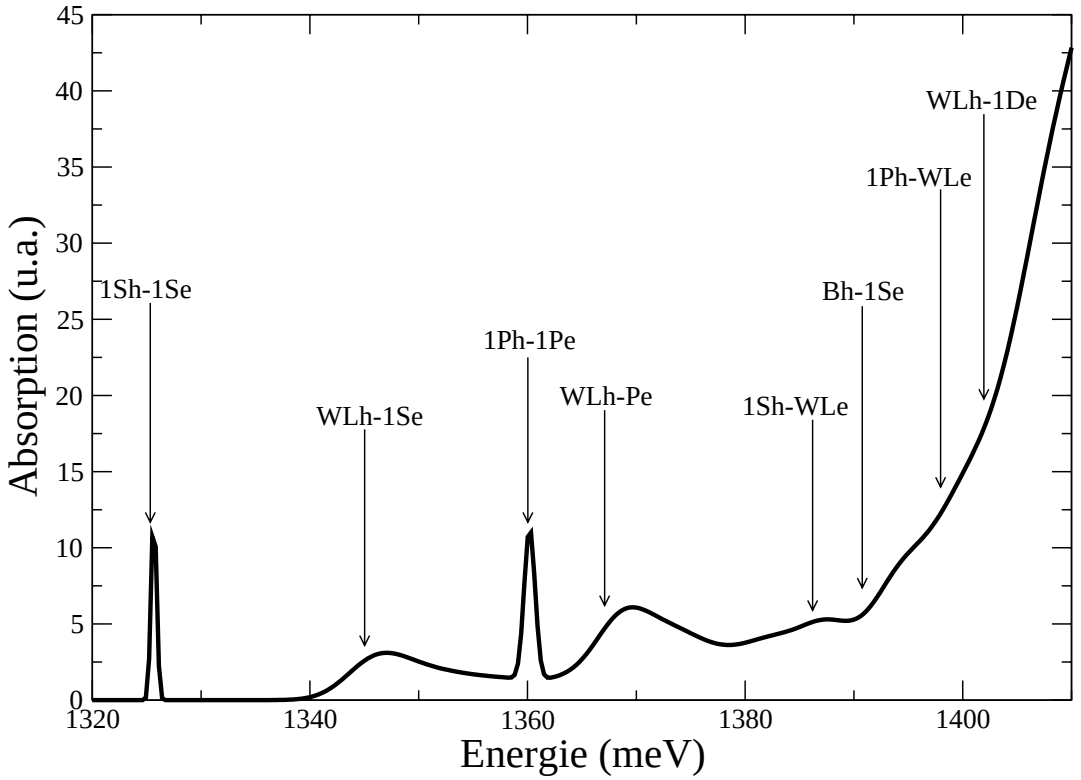

Figure 5.1.2: *Modélisation de l'absorption d'une boîte de l'échantillon A réalisée par Angela Vasanelli [33, 99].*

épaisseur de couche de mouillage $d = 20$ Å. Ces paramètres de la boîte ont été ajustés de façon à bien reproduire l'énergie de bande interdite de la couche de mouillage, l'énergie de confinement de la boîte et l'écart entre ses niveaux S et P. Avec ces différents paramètres, l'absorption typique d'une boîte de l'échantillon A est présentée sur la figure 5.1.2. On voit sur cette figure qu'il existe, dans cette boîte, en plus de la transition fondamentale une transition excitée $1P_h - 1P_e$. Dans nos spectres expérimentaux, il semble qu'il y ait plus de niveaux excités que ce qui est obtenu par le calcul, ceci peut s'expliquer par le fait qu'il faut considérer les niveaux de polarons et non pas de paires électron-trou comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.5.2. Il apparaît sur la figure 5.1.2 que cette transition est superposée au continuum des états mixtes. On remarque aussi que la transition fondamentale est bien séparée du continuum d'états puisqu'il ne descend que jusqu'à environ 10 meV de la transition fondamentale de la boîte.

Pour l'échantillon B la modélisation est faite pour la même composition et les mêmes dimensions de boîte, seule l'épaisseur de la couche de mouillage change, elle est ici plus épaisse ($d = 30$ Å). L'absorption ainsi obtenue est reportée sur la figure 5.1.3. Il apparaît sur cette figure que la seule transition lié-lié est la

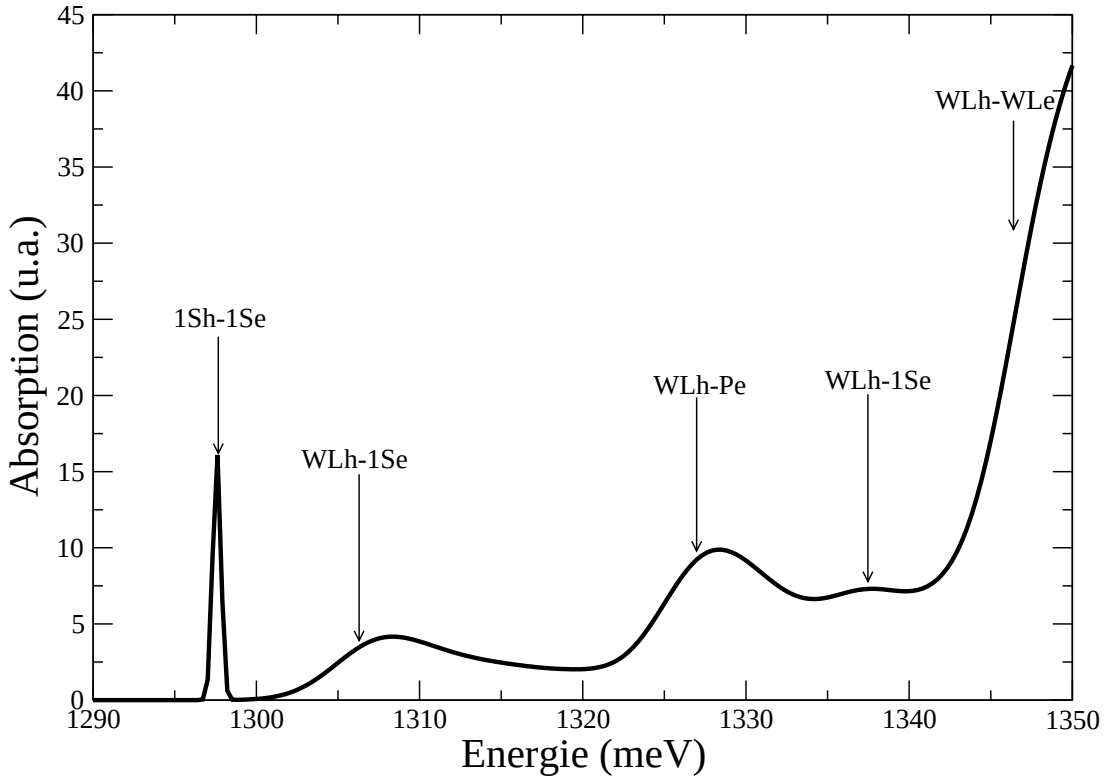

Figure 5.1.3: *Modélisation de l'absorption d'une boîte de l'échantillon B réalisée par Angela Vasanelli [33, 99].*

transition fondamentale. Ces boîtes ne contiennent pas de transitions excitées comme nous l'avions observé expérimentalement. Le continuum d'états descend cette fois beaucoup plus près de la transition fondamentale, jusqu'à environ quelques meV seulement de la transition fondamentale.

5.2 Etude de la largeur spectrale des transitions excitées

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à l'évolution de la largeur spectrale des transitions excitées des boîtes en fonction de la température afin d'étudier le couplage de ces transitions aux phonons. Les résultats obtenus montrent, contrairement à ce qui était attendu, une grande efficacité du déphasage des porteurs par interaction avec les phonons acoustiques. Et nous allons montrer que cette efficacité s'interprète par la présence du continuum des états mixtes existant entre la couche de mouillage et les boîtes.

Figure 5.2.1: *Figure de gauche: en pointillé, PL d'une boîte quantique (excitation laser à 1.42 eV); en trait plein, PLE détectée à 1.3 eV sur la raie de photoluminescence de la boîte. Ces spectres sont réalisés à une température de 10 K. Figure de droite: largeur spectrale en fonction de la température des deux raies A (1.328 eV) et B (1.355 eV) indiquées par des flèches dans le spectre de PLE. Les pentes des ajustements linéaires valent: 10±2 μeV/K pour la raie A et 41±2 μeV/K pour la raie B.*

5.2.1 Résultats expérimentaux

Cette étude est faite sur l'échantillon A car c'est le seul qui présente des transitions excitées. La technique expérimentale utilisée est celle présentée dans le chapitre 3 paragraphe 3.2.2: à partir de spectres de PL et PLE d'une boîte on détermine la position des états excités et on mesure leur largeur spectrale avec une résolution en PLE de 30 μeV.

Sur la figure 5.2.1 sont présentés les résultats typiques que l'on obtient grâce à cette méthode. Sur la figure de gauche, en pointillé est tracé le spectre de PL d'une boîte et en trait plein le spectre de PLE correspondant obtenu en fixant la

détection sur la raie de PL située à 1.3 eV. Ces spectres ont été réalisés à une température de 10 K. Sur le spectre de PLE apparaissent superposées sur le fond continu des structures plus fines à 1.328, 1.355, 1.365, 1.388 eV correspondant à des transitions excitées de la boîte. Il existe peut-être d'autres structures mal résolues sur ce spectre. La largeur spectrale de la raie A par exemple est ici de 500 μeV, elle est bien supérieure à la résolution de notre technique expérimentale qui est de 30 μeV (cf paragraphe 3.2.2).

Nous avons alors effectué une étude de la largeur spectrale des transitions excitées en fonction de la température. Sur la partie droite de la figure 5.2.1 sont reportées les largeurs spectrales, Γ, obtenues en fonction de la température pour les deux raies A (1.328 eV) et B (1.355 eV) marquées d'une flèche dans le spectre de PLE. La puissance d'excitation pour toutes ces mesures est de 6 kW/cm^2. Le même type de mesures a été réalisé sur plusieurs boîtes de cet échantillon.

Une première constatation que l'on peut faire à partir des résultats expérimentaux porte sur la forme de la raie. Pour toutes les transitions étudiées, à toute température, nous avons observé que la forme de la raie en PLE reste lorentzienne. La figure 5.2.2 est un spectre haute résolution d'un pic de PLE d'une des boîtes étudiées. Le spectre a été réalisé à 10 K. La raie est reproduite en trait plein par une courbe lorentzienne de largeur $\Gamma = 500$ μeV et en trait pointillé par une courbe gaussienne. Il apparaît sur cette figure que les ailes de la raie sont bien reproduites par une lorentzienne. A haute température, les raies peuvent également être reproduites par des lorentziennes. Nous n'observons donc pas d'effet de couplage non-perturbatif avec les phonons acoustiques pour les transitions excitées des boîtes contrairement à ce qui a été observé pour la transition fondamentale dans des boîtes de matériaux II-VI [67] dans lesquels des ailes de part et d'autre de la raie centrale lorentzienne commencent à apparaître à partir de 30 K (cf paragraphe 2.5.2).

5.2.2 Analyse des données

Nous allons maintenant nous intéresser dans ce paragraphe à l'évolution de la largeur spectrale, Γ, avec la température. Dans le chapitre 1, nous avons vu que, dans les boîtes, il est prévu une inhibition du couplage au phonons acoustiques. Dans les puits quantiques ce couplage se manifeste par une augmentation linéaire de la largeur spectrale des transitions électroniques avec la température dans le domaine 10 à 50 K d'autant plus marquée que l'efficacité du couplage est importante. Pour les boîtes, on s'attend donc à ce que cette variation de Γ avec la température soit nulle. Or, sur la figure 5.2.1, il apparaît que la largeur spectrale des raies A et B varie linéairement avec la température. Nous avons obtenu une augmentation linéaire de Γ avec la température entre 10 et 50 K pour toutes les transitions excitées étudiées. La situation est donc analogue à celle des puits

Figure 5.2.2: *Spectre haute résolution d'une transition excitée d'une boîte observée en PLE. Trait plein: ajustement lorentzien. Trait pointillé: ajustement gaussien.*

quantiques et nous allons modéliser l'évolution de Γ avec la température par:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + aT \tag{5.2.1}$$

Sur la figure 5.2.1 sont portés les deux ajustements réalisés à partir de cette relation pour les raies A et B. Les coefficients de couplage aux phonons acoustiques a obtenus pour ces deux raies sont: 10 ± 2 μeV/K pour la raie A et 41 ± 2 μeV/K pour la raie B. Pour les 13 niveaux excités que nous avons étudiés, les valeurs de a obtenues sont comprises entre 9 et 60 μeV/K. Ces valeurs sont très élevées, elles sont du même ordre de grandeur que dans les puits quantiques (entre 1.5 et 11 μeV/K pour des puits $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ [42–44]). Ces fortes valeurs de a révélent un couplage aux phonons acoustiques très efficace pour les transitions excitées dans les boîtes en contradiction avec les prédictions théoriques de réduction de l'interaction avec les phonons acoustiques dans les structures 0D.

L'inhibition du couplage aux phonons acoustiques était prévu dans les boîtes car la densité d'états proches énergétiquement des niveaux localisés dans les boîtes est nulle. Or nous avons vu que sur les spectres de PLE apparaît un continuum d'états entre la transition fondamentale et le bas de bande de la couche de mouillage dû aux transitions mixtes. De plus dans le paragraphe 5.1.2, il apparaît que pour l'échantillon A que nous étudions ici, les transitions excitées sont complètement superposées à ce continuum. La présence de ce continuum expliquerait cette grande efficacité du couplage aux phonons acoustiques.

Sur la figure 5.2.1 il apparaît, de plus, que le coefficient de couplage aux

phonons acoustiques a est plus important pour la raie B que pour la raie A, et que la raie B se trouve à plus haute énergie que la raie A c'est à dire à une énergie où l'intensité du fond de PLE est plus importante. Il semble donc que l'intensité du continuum d'états de la queue de bande résonant avec la transition étudiée soit effectivement reliée à l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques.

Afin de vérifier cette hypothèse sur le rôle du continuum sur l'interaction avec les phonons acoustiques, nous évaluons la densité d'états de ce continuum en résonance avec les transitions étudiées. En supposant que la relaxation vers la boîte se fait de façon identique pour toutes les énergies, un spectre de PLE est une mesure de la densité d'états. L'intensité mesurée en PLE dépend de l'efficacité radiative de la raie de photoluminescence que l'on regarde. Pour avoir une évaluation de l'intensité du fond de PLE que l'on puisse comparer de boîte à boîte, nous avons pris comme critère que l'absorption dans la couche de mouillage est la même pour toutes les boîtes. Nous avons donc normalisé les spectres de PLE par leur valeur à 1.42 eV c'est à dire au seuil d'absorption de la couche de mouillage. Cette normalisation permet ainsi de pouvoir comparer les intensités de PLE pour différentes boîtes et explique la normalisation de la figure 5.1.1.

Ainsi, sur la figure 5.2.3, sont reportées les différentes valeurs de l'efficacité a du couplage aux phonons acoustiques obtenues pour les 13 états excités étudiés en fonction de l'intensité normalisée du fond de PLE à l'énergie de chaque raie. Le trait pointillé est un guide pour l'oeil matérialisant l'augmentation de l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques avec le fond de PLE. Il apparaît sur cette figure qu'il existe effectivement une corrélation très forte entre l'intensité du continuum d'états résonants avec la transition regardée et l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques pour cette transition. La queue de bande semble donc procurer un réservoir d'états pour la diffusion des porteurs par les phonons acoustiques.

5.2.3 Efficacité du couplage aux phonons acoustiques

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que les continuums obtenus à partir des transitions mixtes rendent bien compte de l'ordre de grandeur de l'efficacité du couplage des niveaux excités aux phonons acoustiques [32]. Pour cela nous allons, à partir de la modélisation de l'absorption d'une boîte de l'échantillon A (figure 5.1.2), déterminer l'ordre de grandeur du coefficient a que l'on obtiendrait pour la transition excitée $1P_e - 1P_h$ superposée au continuum.

Si on veut calculer le taux de diffusion d'un état $|\Psi_i>$ lié de la boîte (état à deux porteurs électron et trou) par interaction avec les phonons acoustiques, il faut calculer d'après la règle d'or de Fermi:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f,q} | <\Psi_f|V_{e-ph} + V_{h-ph}|\Psi_i> |^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_f \mp \hbar\omega_q) \qquad (5.2.2)$$

Figure 5.2.3: *Valeurs de l'efficacité a du couplage aux phonons acoustiques pour les 13 états excités étudiés en fonction de l'intensité normalisée du fond de PLE à l'énergie de chaque raie. Le trait pointillé est un guide pour l'oeil matérialisant l'augmentation de l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques avec le fond de PLE.*

où V_{e-ph} est l'hamiltonien de couplage entre un électron et un phonon acoustique, V_{h-ph} celui concernant le trou et $\hbar\omega_q$ l'énergie du phonon de vecteur d'onde q. Les signes + et − rendent compte des deux processus d'émission et d'absorption d'un phonon. Dans le problème qui nous intéresse, l'état $|\Psi_f>$ sera un état du continuum des états mixtes avec lequel l'état lié de la boîte est quasi-résonant.

Pour l'état $|\Psi_i>$ de la boîte, comme nous le verrons un peu plus loin, on ne peut pas partir simplement de l'état $|P_e P_h>$, il faut tenir compte de l'interaction coulombienne qui mélange les niveaux discrets de la boîte (cf chapitre 1 paragraphe 2.2.2). On ne tiendra compte que des deux premiers niveaux discrets S et P. L'état $|\Psi_i>$ sera donc une combinaison linéaire des états P et S qui se mélangent par interaction coulombienne:

$$|\Psi_i> \quad = \quad \alpha|\Psi_p> + \beta|\Psi_s> \tag{5.2.3}$$

Les deux états P dégénérés seront dénommés P_+ et P_-. L'interaction coulom-

bienne ne lie en fait l'état S qu'à la combinaison symétrique $\frac{1}{\sqrt{2}}[|P_+(\vec{r}_e)P_-(\vec{r}_h)> + |P_-(\vec{r}_e)P_+(\vec{r}_h)>]$ et non pas à l'antisymétrique. Les états dénommés $|\Psi_s>$ et $|\Psi_p>$ précédemment sont donc de la forme:

$$|\Psi_s> = |S(\vec{r}_h)S(\vec{r}_e)> \quad (5.2.4)$$

$$|\Psi_p> = \frac{1}{\sqrt{2}}[|P_+(\vec{r}_e)P_-(\vec{r}_h)> + |P_-(\vec{r}_e)P_+(\vec{r}_h)>] \quad (5.2.5)$$

Pour l'état final, nous prendrons le continuum d'états mixtes correspondant à un trou dans la couche de mouillage et un électron dans l'état S de la boîte car, d'après la figure 5.1.2, c'est lui qui est en résonance avec la transition $P_e - P_h$, c'est le premier continuum qui apparaît après la transition fondamentale. L'état final que l'on va considérer est donc de la forme:

$$|\Psi_f> = |C(\vec{r}_h)S(\vec{r}_e)> \quad (5.2.6)$$

Lorsqu'on écrit l'élément de matrice $<\Psi_f|V_{e-ph} + V_{h-ph}|\Psi_i>$ pour les états $|\Psi_i>$ et $|\Psi_f>$ décrits précédemment, un grand nombre de termes se simplifient et il reste finalement:

$$<\Psi_f|V_{e-ph} + V_{h-ph}|\Psi_i> = \beta <C(\vec{r}_h)|V_{h-ph}|S(\vec{r}_h)> \quad (5.2.7)$$

On voit ici l'importance de tenir compte du mélange des états S et P par interaction coulombienne puisque c'est la partie en S qui se couple au continuum.

En exprimant V_{h-ph} pour un phonon de vecteur d'onde $\vec{q}$ [117], ce terme devient:

$$\beta D_h \sqrt{\frac{\hbar\omega_q}{2\rho c_s^2 V}} \sqrt{(n_q + \frac{1 \pm 1}{2})} <C(\vec{r}_h)|e^{\mp i\vec{q}.\vec{r}_h}|S(\vec{r}_h)> \quad (5.2.8)$$

où D_h est le potentiel de déformation pour les trous, ρ la masse volumique du cristal, c_s la vitesse du son dans le cristal, V le volume de cristal considéré, n_q le nombre d'occupation des phonons de vecteur d'onde q à la température T. Le signe du haut correspond au processus d'émission de phonon et celui du bas à l'absorption. Les différents états du continuum C peuvent être répertoriés par les nombres quantiques n et l, l indiquant la symétrie.

La largeur à mi-hauteur de la raie de PLE que nous mesurons vaut $\Gamma = \hbar/\tau$. Elle s'exprime alors comme:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \pi \frac{|\beta|^2 D_h^2}{\rho c_s^2 V} \sum_{n,l,q} \hbar\omega_q (n_q + \frac{1 \pm 1}{2}) | <C_{n,l}(\vec{r}_h)|e^{\mp i\vec{q}.\vec{r}_h}|S(\vec{r}_h)> |^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_f \mp \hbar\omega_q) \quad (5.2.9)$$

Dans le domaine de température qui nous intéresse, le facteur d'occupation des phonons peut être linéarisé en $(n_q + (1 \pm 1)/2 \sim 2k_B T/\hbar\omega_q + 1$. Le facteur 2 permet de prendre en compte les processus d'émission et d'absorption. On ne

gardera dans la suite que le terme dépendant de la température. On remplace ensuite la fonction delta par $\delta(\epsilon_i - \epsilon_f)$, l'énergie des phonons acoustiques étant faible (approximation "élastique"). Le terme d'élargissement dépendant de la température s'écrit finalement:

$$\Gamma(T) = aT = 2\pi \frac{|\beta|^2 D_h^2 k_B T}{\rho c_s^2 V} \sum_{n,l} \delta(\epsilon_i - \epsilon_{n,l}) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} | < C_{n,l}(\vec{r}_h) | e^{\mp i\vec{q}.\vec{r}_h} | S(\vec{r}_h) > |^2 \tag{5.2.10}$$

L'intégrale de cette dernière expression se simplifie en:

$$(2\pi)^3 \int d\vec{r} |C_{n,l}(\vec{r}_h)|^2 |S(\vec{r}_h)|^2 \tag{5.2.11}$$

Et enfin, on peut réécrire:

$$aT = 2\pi \frac{|\beta|^2 D_h^2 k_B T}{\rho c_s^2} \sum_l \rho_l(\epsilon_i) \tag{5.2.12}$$

Le dernier terme de cette expression est une densité d'états, c'est l'analogue de celle que l'on obtient lorsqu'on s'intéresse au couplage aux phonons acoustiques dans les puits. Ce terme est calculé numériquement pour l'état excité apparaissant dans la figure 5.1.2. Il est de l'ordre de 2.10^{-5} meV^{-1}. Å^{-3}. Le coefficient a d'efficacité du couplage aux phonons acoustiques pour les niveaux excités des boîtes peut alors être évalué par:

$$a = 2\pi \frac{|\beta|^2 D_h^2 k_B}{\rho c_s^2} \sum_l \rho_l(\epsilon_i) \tag{5.2.13}$$

En prenant $D_h \sim 6.7$ eV, $\rho \sim 5.3$ g.cm^{-3}, $c_s \sim 5000$ m/s [118] et $|\beta| \sim 0.2$ [32], on obtient une valeur de a de 20 μeV/K qui est en très bon accord avec les valeurs expérimentales qui se situent entre 10 et 60 μeV/K. Les états du continuum des états mixtes permettent donc de bien rendre compte quantitativement de l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques pour les transitions excitées. De plus, cette modélisation montre également que le coefficient a est proportionnel à la densité d'états du continuum en résonance avec l'état excité étudié comme nous l'avions observé expérimentalement (cf figure 5.2.3).

5.2.4 Elargissement à température nulle

Nous venons de voir que l'évolution en température de la largeur spectrale Γ des transitions excitées s'explique par l'interaction avec les phonons acoustiques via le continuum des états mixtes. Si on s'intéresse maintenant aux largeurs spectrales Γ_0 extrapolées à température nulle, les valeurs obtenues pour tous les états excités étudiés sont comprises entre 200 et 950 μeV. Ces valeurs sont

très élevées par rapport aux largeurs radiatives moyennes estimées pour les boîtes qui sont de l'ordre de 0.6 μeV. Ces largeurs radiatives sont déterminées expérimentalement par des mesures de photoluminescence résolues en temps sur des ensembles de boîtes [54,55,72] ou sur boîte unique [82], le temps de déclin de la photoluminescence mesuré donnant accès à la largeur radiative par $T_1 = \hbar/\Gamma_{rad}$.

Nous avons vu dans le chapitre 1, que l'élargissement des transitions dû au couplage aux phonons acoustique est de la forme:

$$\Gamma(T) = A(2\bar{n}(T) + 1) \tag{5.2.14}$$

où $\bar{n}$ est le nombre d'occupation des phonons acoustiques à la température T. De plus, pour les phonons acoustiques $\bar{n}$ peut être linéarisé pour $T > 10$K en $kT/\bar{\epsilon}_{LA}$ où $\bar{\epsilon}_{LA}$ est l'énergie moyenne des phonons acoustiques. Nous pouvons donc exprimer a en fonction des paramètres que nous venons d'introduire:

$$a = \frac{2Ak}{\bar{\epsilon}_{LA}} \tag{5.2.15}$$

Le nombre d'occupation des phonons acoustiques tend vers zéro quand T tend vers zéro, dans la largeur à température nulle Γ_0 intervient donc un terme d'élargissement dû à l'émission spontanée de phonons:

$$\Gamma_{spont} = A = \frac{a\bar{\epsilon}_{LA}}{2k} \tag{5.2.16}$$

Avec $a \sim 20\mu$eV/K, pour retrouver les valeurs de Γ_0 mesurées expérimentalement, il faudrait que les phonons acoustiques mis en jeu aient des énergies entre 2 et 8 meV, ce qui est beaucoup trop grand. L'émission spontanée de phonons acoustiques n'est donc pas suffisante pour expliquer l'élargissement à température nulle que nous observons.

Ces valeurs élevées de Γ_0 peuvent cependant s'expliquer par l'efficacité de la relaxation depuis le niveau excité par des processus Auger [59]. Les processus Auger ne dépendant pas de la température, sont responsables d'un élargissement des transitions même dans la limite de température nulle. Ferreira *et al.* ont calculé les temps de diffusion dus à des processus Auger obtenus lorsqu'on considère comme état initial deux porteurs (électron ou trou) dans un état excité de type $1P$ de la boîte et comme état final, un porteur éjecté dans le continuum de la couche de mouillage et un dans le niveau $1S$ de la boîte. Les temps obtenus sont de l'ordre de la picoseconde ce qui correspond à des élargissements de raie de l'ordre de 600 μeV. Cet ordre de grandeur est en meilleur accord avec nos mesures expérimentales de Γ_0, nous pouvons donc vraisemblablement attribuer cet élargissement à des effets principalement de type Auger.

Figure 5.2.4: *Schéma de la relaxation des porteurs depuis le niveau P. On a représenté les états de paire électron-trou lié-lié S et P ainsi que ceux lié-continuum. La relaxation d'une paire électron-trou du niveau P vers le niveau S ou vers le continuum des états mixtes par les différents mécanismes de relaxation possible est schématisée par une flèche en pointillé. Le niveau P est peuplé par excitation laser.*

5.2.5 Modélisation de la relaxation depuis les niveaux excités

Lors d'une expérience de PLE, quand le laser est résonant avec un niveau excité de la paire électron-trou de la boîte, des porteurs sont créés sur ce niveau excité, (nous allons considérer le premier niveau P pour simplifier). Ces porteurs interagissent avec l'environnement, ce qui élargit la raie et entraine la relaxation des porteurs vers le niveau S sur lequel est observée la photoluminescence ou vers le continuum des états mixtes. Nous avons pour l'instant discuté de mécanismes d'élargissement du niveau P dûs aux phonons acoustiques et à des processus de type Auger. Ces processus ne conduisent cependant pas à la création d'une paire électron-trou sur le niveau S, ils conduisent à la création d'une paire électron-trou dans le continuum des transitions mixtes. Il faut donc faire intervenir également un autre mécanisme de relaxation qui permette la création de cette paire et donc l'observation d'un signal de PLE. On peut penser par exemple à la relaxation des polarons par instabilité de la partie phonon (cf chapitre 1 paragraphe 2.5.2). Ce modèle de relaxation des porteurs depuis le niveau P est schématisé sur la figure 5.2.4 sur lequel on a représenté les états de paire électron-trou lié-lié S et P ainsi que ceux lié-continuum.

Appelons n_P la population de paires électron-trou du niveau P, n_S celle du niveau S. On peut écrire les équations d'évolution des populations:

$$\begin{aligned} \frac{dn_P}{dt} &= G - \frac{n_P}{\tau_{polarons}} - \frac{n_P}{\tau_{Auger}} - \frac{n_P}{\tau_{phononsLA}} \\ \frac{dn_S}{dt} &= \frac{n_P}{\tau_{polarons}} - \frac{n_S}{\tau_{rad}} \end{aligned}$$

où G est proportionnel à la puissance d'excitation, $\tau_{polarons}$ est le taux de relaxation des polarons, τ_{Auger} celui dû aux mécanismes Auger, $\tau_{phononsLA}$ celui dû aux phonons acoustiques et τ_{rad} le taux de recombinaison radiative depuis le niveau S. En régime stationnaire, le rendement de photoluminescence ρ_S du niveau S est égal à $(n_S/\tau_{rad})/G$. Soit:

$$\rho_S = \frac{1/\tau_{polarons}}{1/\tau_{Auger} + 1/\tau_{phononsLA} + 1/\tau_{polarons}} \tag{5.2.17}$$

Ce qui peut se réécrire sous la forme:

$$\rho_S = \frac{\Gamma_{polarons}}{\Gamma_{Auger} + \Gamma_{phononsLA} + \Gamma_{polarons}} \tag{5.2.18}$$

où Γ_i est l'élargissement de la transition $P_e - P_h$ dû au processus i.

Dans le schéma de relaxation proposé, l'élargissement de la transition $P_e - P_h$ est la somme de trois termes:

$$\Gamma_{Auger} + \Gamma_{phononsLA} + \Gamma_{polarons} \tag{5.2.19}$$

Le terme d'élargissement par effet Auger ne dépend pas de la température et $\Gamma_{Auger} \sim 600\mu$eV (cf paragraphe 5.2.4 et référence [59]). Celui dû aux phonons acoustiques est linéaire en température dans le domaine 10-50 K qui nous intéresse ($\Gamma_{spont} + aT$ où Γ_{spont} est le terme d'élargissement par émission spontanée de phonons présent à température nulle). Quant à celui dû à la relaxation du polaron, l'écart entre les niveaux P et S étant de l'ordre de 30 meV, ce qui correspond à une température de l'ordre de 300 K, ce terme ne varie quasiment pas avec la température jusqu'à 50 K. La largeur à température nulle Γ_0 peut donc s'écrire comme:

$$\Gamma_0 = \Gamma_{Auger} + \Gamma_{spont} + \Gamma_{polarons} \tag{5.2.20}$$

On a donc:

$$\rho_S(T) = \frac{\Gamma_{polarons}}{\Gamma_0 + aT} \tag{5.2.21}$$

Le rendement de photoluminescence $\rho_S(T)$ est, par définition, proportionnel à $I_S(T)/I_S(T = 0K)$, on doit donc avoir:

$$\frac{I_S(T = 0K)}{I_S(T)} \propto 1 + aT/\Gamma_0 \tag{5.2.22}$$

Figure 5.2.5: *Variation de $I_S(T = 0K)/I_S(T)$ où I_S est l'intensité de photoluminescence du niveau S excité depuis un niveau excité pour deux niveaux excités différents (symboles). Traits pleins: droites d'équation $1 + aT/\Gamma_0$ avec $a = 9\mu eV/K$ et $\Gamma_0 = 300\mu eV$ pour le niveau excité correspondant aux symboles carrés et $a = 31\mu eV/K$ et $\Gamma_0 = 500\mu eV$ pour le niveau excité correspondant aux symboles ronds.*

Sur la figure 5.2.5, nous avons donc tracé pour deux niveaux excités étudiés précédemment $I_S(T = 0K)/I_S(T)$ en fonction de la température (symboles), et nous avons tracé en trait plein les droites d'équation $1 + aT/\Gamma_0$ pour les valeurs de a et de Γ_0 de ces niveaux obtenues par l'étude des largeurs spectrales Γ en fonction de la température. Soit $a = 9\mu$eV/K et $\Gamma_0 = 300\mu eV$ pour le niveau excité correspondant aux symboles carrés et $a = 31\mu$eV/K et $\Gamma_0 = 500\mu eV$ pour le niveau excité correspondant aux symboles ronds.

Il existe une certaine dispersion des points expérimentaux par rapport aux droites théoriques car il est difficile de comparer les intensités absolues entre deux spectres. En effet, l'intensité dépend beaucoup de la focalisation du microscope, et les réglages varient toujours légèrement d'un spectre à un autre. On voit cependant qu'il existe un très bon accord entre cette modélisation des processus de relaxation des niveaux excités et les résultats expérimentaux. L'élargissement à température nulle est donc essentiellement déterminé par les processus de

type Auger, la dépendance en température de Γ est donnée par le couplage aux phonons acoustiques, mais un processus supplémentaire de relaxation est cependant nécessaire pour expliquer l'observation d'un signal de photoluminescence sur le niveau fondamental.

5.2.6 Conclusion

En résumé, ces mesures de largeur spectrale des transitions excitées des boîtes ont montré que, dans nos échantillons, les porteurs et les phonons acoustiques ne sont pas dans un régime de couplage non-perturbatif mais, qu'au contraire, le couplage aux phonons acoustiques suit la même dépendance en température que dans les puits quantiques (linéaire dans le domaine 10-50 K). De plus, l'efficacité du couplage est comparable voire supérieure à celle des puits contrairement aux prévisions de goulot d'étranglement de phonons car les transitions excitées sont superposées au continuum des états mixtes qui fournit la densité d'états nécessaire à la diffusion. Et, nous avons d'ailleurs pu relier de façon quantitative les valeurs de a obtenues expérimentalement à celles calculées théoriquement à partir de la densité d'états du continuum.

Nous avons également vu que l'émission spontanée de phonons n'est pas suffisante pour rendre compte des valeurs des largeurs spectrales des transitions excitées extrapolées à température nulle (Γ_0). La prise en compte de mécanismes de type Auger permet par contre d'en rendre compte. Enfin nous avons présenté une modélisation des processus de relaxation depuis le niveau P validée par l'étude de l'intensité de photoluminescence du niveau S excité depuis le niveau P.

5.3 Largeur spectrale de la transition fondamentale

Dans ce paragraphe, nous allons maintenant nous intéresser à la transition fondamentale qui n'est pas accessible par des expériences de PLE. Nous présenterons tout d'abord les résultats expérimentaux de mesure de largeur spectrale de la transition fondamentale dans les deux échantillons A et B présentés au début de ce chapitre. A partir de ces résultats nous tirerons des renseignements sur le couplage aux phonons pour cette transition. Nous verrons que la situation est différente de celle des transitions excitées et que cette différence peut s'interpréter par la présence du continuum des états mixtes.

5.3.1 Résultats expérimentaux

Les largeurs spectrales des raies de luminescence de l'état fondamental de la paire électron-trou sont mesurées grâce à la méthode de spectroscopie par

Figure 5.3.1: *Pointillés: Contrastes $C(\tau)$ des interférogrammes obtenus sur une boîte de l'échantillon A en fonction de la température. Excitation laser: 1.47 eV. Détection fixée pour chaque température sur la raie de PL de la boîte (soit par exemple 1.355 eV à 10 K). Trait plein: ajustements exponentiels correspondant à un profil de raie lorentzien.*

transformée de Fourier décrite au chapitre 3 paragraphe 3.2.3. En fixant l'énergie d'excitation dans le continuum de la couche de mouillage et l'énergie de détection sur la transition fondamentale d'une boîte, en faisant varier τ le retard entre les deux bras de l'interféromètre, on enregistre un interférogramme dont le contraste est la transformée de Fourier du profil spectral de la raie de photoluminescence. La forme de ce contraste renseigne sur le profil de la raie et son temps de déclin est relié à la largeur spectrale de la raie. Nous avons réalisé par cette méthode une étude systématique de la largeur spectrale de la transition fondamentale en fonction de la température pour 5 boîtes de l'échantillon A et 4 de l'échantillon B.

Sur les figures 5.3.1 et 5.3.2 sont reportées en traits pointillés, en coor-

Figure 5.3.2: *Pointillés: Contrastes $C(\tau)$ des interférogrammes obtenus sur une boîte de l'échantillon B en fonction de la température. Excitation laser: 1.47 eV. Détection fixée pour chaque température sur la raie de PL de la boîte (soit par exemple 1.324 eV à 10 K). Trait plein: ajustements exponentiels correspondant à un profil de raie lorentzien.*

données semi-logarithmiques, les variations en température des contrastes des interférogrammes obtenus sur une boîte de l'échantillon A et une de l'échantillon B. Les courbes ont été décalées verticalement pour faciliter la lecture de la figure.

Tous ces interférogrammes sont obtenus pour une excitation continue à 1.47 eV c'est à dire au-dessus du bas de bande de la couche de mouillage. Pour chaque température, la détection est fixée à l'énergie de la raie de photoluminescence de la boîte étudiée (soit, à 10 K, 1.355 eV pour celle de l'échantillon A et 1.324 eV pour celle de l'échantillon B). La densité d'excitation choisie est suffisamment faible ($P_{ex} \sim 25$ kW/cm^2) pour être toujours dans un régime d'excitation avant saturation c'est à dire que l'on excite en moyenne moins d'un porteur par boîte et que l'on peut ainsi s'affranchir d'élargissements supplémentaires des raies qui seraient dus à des interactions porteur-porteur.

Nous avons d'ailleurs vérifié qu'un changement de puissance d'excitation dans la gamme que nous utilisons ne changeait pas le contraste des interférogrammes. Pour cela, nous avons en particulier comparé un interférogramme réalisé pour une puissance d'excitation telle que la raie de photoluminescence n'est pas saturée (régime avec moins d'un porteur dans la boîte), et un interférogramme réalisé au contraire lorsque la raie de photoluminescence est saturée (régime avec plus d'un porteur dans la boîte). Et nous avons observé que la forme des interférogrammes était la même de part et d'autre de la saturation. La forme des interférogrammes que nous allons regarder dans la suite est donc bien indépendante de la puissance d'excitation choisie.

Sur les figures 5.3.1 et 5.3.2, il apparaît tout d'abord que le contraste des interférogrammes décroît de plus en plus vite lorsque la température augmente. De plus, à toute température, ce contraste $C(\tau)$ est de forme exponentielle sur environ un ordre de grandeur, c'est à dire que la raie étudiée a un profil lorentzien et le garde lorsque la température augmente. Toutes les boîtes étudiées présentaient le même comportement et ceci sur une gamme de température de 5 à 90 K. Contrairement à ce qui a été observé dans les boîtes uniques II-VI en CdTe [67], et dans les mesures de déphasage sur un ensemble de boîtes InAs par des expériences d'écho de photons [68], nous ne voyons pas apparaître d'ailes de part et d'autre de la raie de photoluminescence de la transition fondamentale des boîtes caractéristiques d'un couplage non-perturbatif électron-phonons acoustiques. Nous serions en effet sensibles à cet effet comme on peut le voir sur la figure 5.3.3. Sur cette figure sont reportées à gauche des simulations de spectres de PL et à droite des simulations des contrastes que l'on observerait par notre méthode expérimentale. Dans le cas (a), la raie de PL est lorentzienne. Le contraste obtenu a une dépendance exponentielle. Pour (b) de part et d'autre de la raie lorentzienne commencent à apparaitre des ailes, un tel spectre de PL est comparable à celui déduit des mesures d'écho de photon de la référence [68] pour une température d'environ 60 K et à celui obtenu à 25 K sur les boîtes en CdTe [67]. Dans la forme du contraste se rajoute aux temps courts une contribution due aux ailes qui décroit ici sur à peu près la moitié d'un ordre de grandeur. Enfin dans le cas (c), la contribution des ailes augmente, ce spectre correspond à une température de 75 K dans la référence [68] et de 45 K dans la référence [67], la décroissance aux temps courts augmente en importance, elle se fait ici sur environ un ordre de grandeur ce qui correspond à notre dynamique aux temps longs. Nous y serions donc bien sensibles. Nos résultats montrent donc que l'intensité des ailes est négligeable devant celle de la raie centrale à zéro phonon dans nos boîtes.

Sur certains des interférogrammes (par exemple celui obtenu à 40 K sur l'échantillon A), il semble y avoir justement deux composantes: une composante rapide jusqu'à des retards d'environ 10 ps puis la composante lente exponentielle dont nous avons parlée. Mais, cette composante n'est pas aussi rapide que sur

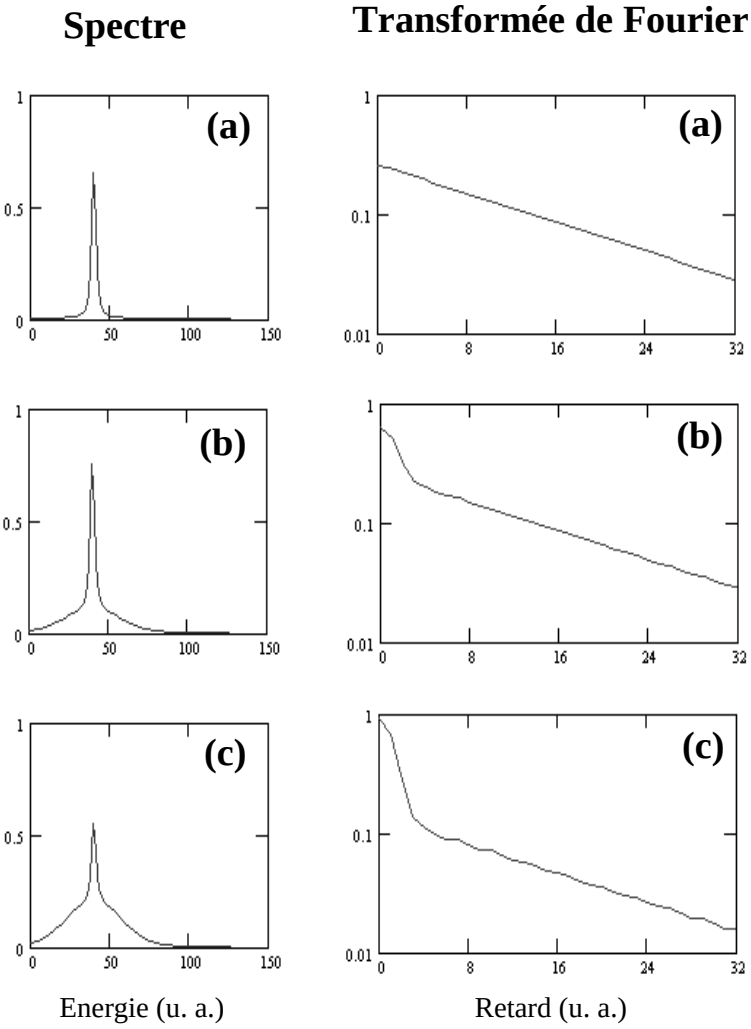

Figure 5.3.3: *A gauche simulations de spectres de PL et à droite, simulations de la transformée de Fourier du spectre en coordonnées logarithmiques (c'est à dire allure du contraste que l'on obtiendrait): (a) pour une raie de PL lorentzienne, contraste exponentiel; (b) et (c) pour une raie de PL lorentzienne avec des ailes, contraste exponentiel plus contribution aux temps courts.*

la figure 5.3.3 et provient en fait du fond de photoluminescence autour de la raie. En effet, la raie de photoluminescence de la boîte se détache sur un fond continu. Le détecteur reçoit tout le signal qui se trouve dans la bande spectrale du spectromètre. Le fond donne donc une contribution rapide dont le temps de déclin est relié à la largeur de la fente du spectromètre. Nous avons d'ailleurs observé que le déclin de cette composante changeait si on changeait la largeur de la fente du spectromètre. Suivant le rapport d'intensité entre le signal de la boîte et celui du fond, cette composante rapide est plus ou moins visible

Figure 5.3.4: *Largeur spectrale de la raie de photoluminescence de la transition fondamentale de plusieurs boîtes uniques en fonction de la température dans l'échantillon A. Traits pleins: ajustements des données expérimentales de la forme* $\Gamma_0 + aT + bexp(-\Delta E/kT)$.

dans les interférogrammes et elle ne présente pas d'évolution monotone avec la température comme le feraient les ailes dues au couplage non-perturbatif aux phonons acoustiques. Nous ne tenons donc pas compte de cette composante dans les ajustements des contrastes des interférogrammes.

Enfin, nous observons que pour la boîte de l'échantillon B, le contraste diminue sur des temps plus courts que pour celle de l'échantillon A. Les raies sont donc plus larges dans l'échantillon B. Cette tendance a d'ailleurs été confirmée sur l'ensemble des boîtes étudiées comme nous allons le voir dans la suite.

Figure 5.3.5: *Largeur de la raie de photoluminescence de la transition fondamentale de plusieurs boîtes uniques en fonction de la température dans l'échantillon B. Traits pleins: ajustements des données expérimentales de la forme* $\Gamma_0 + aT + bexp(-\Delta E/kT)$.

5.3.2 Analyse des données

Pour étudier le couplage des porteurs aux phonons, nous allons regarder la dépendance de la largeur spectrale Γ en fonction de la température. Il est en effet possible d'extraire la largeur à mi-hauteur Γ de la raie lorentzienne à partir de la forme du contraste,

$$C(\tau) = e^{-|\tau|/T_c} \tag{5.3.1}$$

par $\Gamma = 2\hbar/T_c$. Nous verrons dans la suite que le temps T_c de déclin du contraste de l'interférogramme est une mesure du temps de déphasage T_2. La variation de la largeur à mi-hauteur Γ en fonction de la température ainsi obtenue est portée dans les figures 5.3.4 et 5.3.5 pour toutes les boîtes étudiées dans les deux

échantillons. Il apparaît que l'élargissement des raies en fonction de la température est d'abord linéaire à basse température, jusqu'à 40 K, puis devient exponentiel. L'élargissement de la transition dû au couplage aux phonons est donc du même type que celui obtenu dans les puits quantiques, soit (cf paragraphe 2.4):

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + aT + b\exp(-\frac{\Delta E}{kT}) \qquad (5.3.2)$$

Nous avons donc réalisé des ajustements des résultats expérimentaux grâce à cette relation. Ils sont reportés en traits pleins sur les figures 5.3.4 et 5.3.5. Pour l'échantillon A, nous n'avons pas reporté tous les ajustements afin de ne pas alourdir la figure, les différentes courbes étant très proches les unes des autres.

5.3.3 Couplage aux phonons acoustiques

Nous allons d'abord nous intéresser à la partie linéaire de la courbe où le couplage aux phonons acoustiques domine. Dans le tableau 5.1 sont répertoriées les valeurs des paramètres de couplage aux phonons acoustiques a ainsi que les largeurs spectrales extrapolées à température nulle Γ_0 obtenues grâce aux ajustements pour les deux échantillons A et B.

Echantillon A	Boîte 1	Boîte 2	Boîte 3	Boîte 4	Boîte 5
a(μeV.K^{-1})	0.05	0.05	0.08	0.1	0.1
Γ_0(μeV)	18	23	29	30	35

Echantillon B	Boîte 1	Boîte 2	Boîte 3	Boîte 4
a(μeV.K^{-1})	0.12	0.2	1.3	2.1
Γ_0(μeV)	30	76	108	155

Tableau 5.1: *Paramètres de couplage aux phonons acoustiques a et largeurs spectrales extrapolées à température nulle* Γ_0 *obtenus à partir des ajustements de* Γ *en fonction de T pour les boîtes des deux échantillons A et B.*

Les cinq boîtes de l'échantillon A présentent des valeurs de a très faibles avec une très faible dispersion: elles sont comprises entre 0.05 et 0.1 μeV.K^{-1} (avec une barre d'erreur de ± 0.03 μeV.K^{-1}). Ces valeurs du coefficient a sont les plus faibles qui aient été mesurées dans les hétérostructures de semiconducteurs. Elles sont de deux ordres de grandeur plus faibles que les valeurs de a obtenues dans des puits quantiques (dans des puits InAs/GaAs a varie entre 1.5 et 11 μeV.K^{-1} [42–44]). Elles sont également de deux ordres de grandeur plus faibles que pour les transitions excitées des mêmes boîtes étudiées dans le paragraphe précédent. Ces très faibles valeurs de a sont une signature de l'inhibition du couplage aux phonons acoustiques dans les systèmes 0D due au manque d'états finals nécessaires à l'absorption ou l'émission de phonons acoustiques. Le fait que

la largeur spectrale Γ de la transition fondamentale des boîtes soit quasiment constant dans le domaine de température 10-50 K est une signature de la discrétisation des niveaux dans les boîtes.

Par contre, pour les boîtes de l'échantillon B, les valeurs de l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques a sont plus élevées et diffèrent beaucoup de boîte à boîte puisqu'elles varient entre 0.12 ± 0.03 et 2.1 ± 0.2 μeV.K^{-1}. Les valeurs de Γ_0 diffèrent aussi beaucoup et varient dans le même sens que le coefficient a. Cette dispersion des valeurs de a dans l'échantillon B montre que le couplage aux phonons acoustiques pour la transition fondamentale n'est pas toujours inhibé dans les boîtes.

Comme pour les transitions excitées, nous avons donc essayé de relier l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques à la densité d'états existant en résonance avec les transitions des boîtes et qui permettraient ce couplage.

Cependant, contrairement à l'étude des niveaux excités, il n'est pas possible d'avoir accès en PLE à la densité d'états jusqu'à l'énergie de la transition fondamentale de la boîte (le laser serait alors à la même énergie que la détection, la diffusion du laser masquerait alors le signal de photoluminescence de la boîte). Nous avons donc mesuré l'intensité du fond de PLE le plus près possible de la transition fondamentale, soit à environ 10 meV (limite imposée par le taux de réjection du spectromètre), pour évaluer la densité d'états en résonance avec la boîte. Et, pour pouvoir comparer ces valeurs pour toutes les boîtes étudiées, de même que pour les états excités, les spectres de PLE ont été normalisés par leur valeur dans la couche de mouillage.

Sur la figure 5.3.6 sont reportées les différentes valeurs de a obtenues en fonction de l'intensité de PLE mesurée à 10 meV de la transition fondamentale de la boîte pour les boîtes de l'échantillon A (carrés vides) et celles de l'échantillon B (ronds pleins). Sur cette figure, il apparaît que pour une intensité de PLE inférieure à 0.1, il y a inhibition du couplage aux phonons acoustiques dans les boîtes. Au-dessus de cette valeur, l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques varie linéairement avec l'intensité de PLE. C'est donc bien un effet de densité d'états qui est à l'origine des différences d'efficacité de couplage observées. L'intensité du fond de PLE apparaît donc comme le paramètre pertinent pour caractériser le couplage aux phonons acoustiques et ceci pour deux échantillons de composition différente et fabriqués dans deux laboratoires différents. Lorsqu'on évalue la densité d'états à 10 meV de la transition fondamentale, la queue de bande descendant progressivement depuis la couche de mouillage jusqu'à la transition fondamentale de la boîte, nous avons uniquement accès à une valeur supérieure de la densité d'états à l'énergie de la transition fondamentale de la boîte. Cette surévaluation est responsable de l'effet de seuil de la figure 5.3.6 comme nous le verrons plus précisément dans la suite.

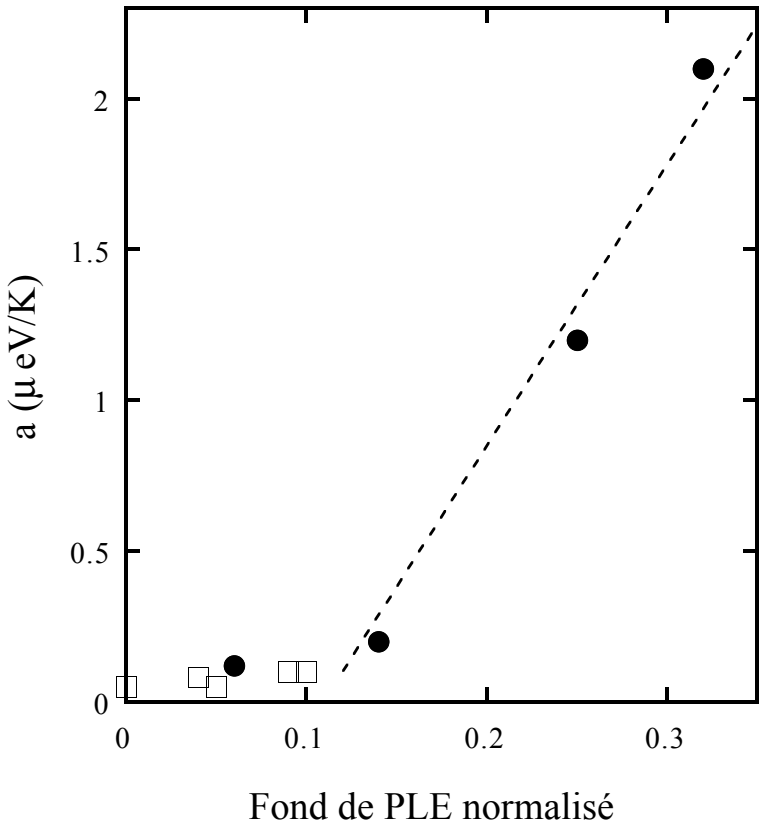

Figure 5.3.6: *Efficacité du couplage aux phonons acoustiques a en fonction de l'intensité de PLE mesurée à 10 meV de la transition fondamentale de la boîte étudiée et normalisée par l'intensité de PLE dans la couche de mouillage pour les boîtes de l'échantillon A (carrés vides) et celles de l'échantillon B (ronds pleins).*

5.3.4 Interprétation

Les résultats expérimentaux montrent qu'il existe, comme pour les états excités, une corrélation entre l'efficacité du couplage aux phonons acoustiques et l'intensité du continuum d'états au voisinage de la raie. Or, dans l'interprétation de ce continuum en terme de transitions mixtes entre la couche de mouillage et la boîte, il ne doit pas y avoir d'états en résonance avec la transition fondamentale qui permettraient la diffusion des porteurs par les phonons acoustiques contrairement au cas des états excités qui sont superposés au continuum d'états. L'interprétation actuelle de la queue de bande par l'existence des transitions mixtes ne suffit donc pas à expliquer la corrélation entre a et l'intensité du continuum d'états au voisinage de la raie.

Cependant, si on s'intéresse à la forme du continuum des états mixtes présentée dans le paragraphe 5.1.2 pour les deux échantillons, on remarque

que, dans l'échantillon B, le continuum d'états sous la couche de mouillage est beaucoup plus proche de la transition $1S_h - 1S_e$ que dans l'échantillon A. En effet, dans l'échantillon B, la queue de bande descend jusqu'à quelques meV de la transition fondamentale de la boîte (cf figure 5.1.3) alors que dans l'échantillon A, le continuum d'états se trouve à environ 15 meV de la transition fondamentale (cf figure 5.1.2). Or, il se trouve que dans l'échantillon A, toutes les valeurs de a mesurées sont très faibles (de l'ordre de 0.1 μeV/K) et diffèrent très peu de boîte à boîte. Il semble donc que, dans cet échantillon, le continuum d'états soit trop loin de la transition fondamentale et ne permette pas la diffusion des porteurs par les phonons acoustiques. Le niveau fondamental de la paire électron-trou dans cet échantillon se comporte donc bien comme un niveau discret isolé de ce continuum. Par contre dans l'échantillon B, nous avons obtenu des valeurs de a très différentes de boîte à boîte et variant d'environ 0.1 à 2 μeV/K. Il existe donc toujours une possibilité de diffusion des porteurs par les phonons acoustiques dans cet échantillon. Cependant, le calcul du continuum des états mixtes présenté plus haut montre un continuum très proche en énergie mais pas résonant avec la transition étudiée et ne suffit donc pas à expliquer cette diffusion des porteurs.

Il faut rajouter au continuum des états mixtes d'autres contributions pour expliquer cette possibilité de diffusion des porteurs par les phonons acoustiques. Un des premiers paramètres à prendre en compte provient des irrégularités de la couche de mouillage. En effet, des fluctuations d'épaisseur de la couche de mouillage peuvent créer des états à des énergies plus basses que celles calculées avec une couche de mouillage parfaite d'épaisseur constante [33,99]. Par exemple, pour une épaisseur de la couche de mouillage de 20 Å, une variation de son épaisseur de 10 Å autour de la boîte entraîne un écart de 15 meV sur le seuil d'absorption du continuum. On peut donc penser que dans l'échantillon B, le continuum d'états qui descend à 5 meV de la transition fondamentale dans une modélisation avec une couche de mouillage parfaite pourrait descendre jusqu'à la transition fondamentale si on tient compte des défauts autour de la boîte.

Si on s'intéresse maintenant aux différences des valeurs de a qui existent de boîte à boîte dans les deux échantillons, dans l'échantillon A, la transition fondamentale de la boîte est éloignée de la couche de mouillage, la queue de bande n'arrive pas jusqu'à cette transition et la position exacte de la transition $1S$ ne change pas la densité d'états proches de la transition fondamentale, les valeurs de a diffèrent peu de boîte à boîte. Par contre dans l'échantillon B, le confinement des états discrets est faible et l'écart exact transition fondamentale-couche de mouillage joue un rôle important sur la position exacte du continuum par rapport à l'état fondamental d'où les variations importantes de a de boîte à boîte.

Revenons enfin à l'effet de seuil qui apparaissait dans la figure 5.3.6. Dans l'échantillon A où la queue de bande démarre à 15 meV de la transition fondamentale, l'évaluation de la densité d'états à 10 meV de la transition est une

bonne évaluation de celle en résonance avec la transition puisqu'elle est quasiment nulle pour ces deux positions. Par contre dans l'échantillon B, la queue de bande démarre à 5 meV et l'évaluation à 10 meV surestime donc la densité d'états réellement en résonance avec la transition.

5.3.5 Couplage aux phonons optiques

En ce qui concerne le couplage aux phonons optiques, à partir des ajustements de Γ(T), nous pouvons extraire l'énergie d'activation ΔE qui apparaît dans le terme exponentiel de la relation 5.3.2. Dans les puits quantiques InAs/GaAs cette énergie d'activation est l'énergie des phonons optiques (qui valent 36 meV dans le GaAs et 30 meV dans InAs contraint) [42]. Une valeur très précise de ΔE est ici difficile à obtenir. En effet, une bonne détermination nécessiterait des mesures sur une gamme de température plus étendue. Dans notre cas, le domaine de température est trop restreint et nous avons une certaine latitude sur le choix des paramètres b et ΔE de l'expression 5.3.2. Cependant l'énergie d'activation qui permet de bien rendre compte des résultats expérimentaux varie pour toutes les boîtes étudiées entre 21 et 28 $\pm$ 5 meV et est donc bien inférieure à la valeur de 36 meV obtenue dans les puits quantiques et qui est également la valeur pertinente dans les boîtes InAs/GaAs comme l'ont montré expérimentalement Hameau *et al.* [62].

Ce résultat est, par contre, en accord avec une situation de couplage fort de la paire électron-trou avec les phonons optiques. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, dans le cas d'un couplage fort, l'énergie d'activation apparaissant dans le terme en exponentielle n'est plus égale à $\hbar\omega_{LO}$ mais à l'écart en énergie entre le niveau excité $|e_i>$ et le niveau fondamental $|g>$ du polaron excitonique [63]. Le temps de déphasage pur du niveau fondamental se calcule alors dans ce cas, dans la fenêtre semi-classique [28; 45meV], par:

$$\frac{1}{T_2^*} = \Gamma_{ph} \sum_{e_i} |\alpha_i|^2 \exp(\frac{\epsilon_i - \epsilon_g}{kT}) \tag{5.3.3}$$

où Γ_{ph} est le taux de déclin des phonons, et $|\alpha_i|^2$ est le module carré de la partie phonon du polaron. Nos mesures de ΔE comprises entre 21 et 28 meV sont donc compatibles avec ce traitement des boîtes en terme de polarons. Dans la figure 2.5.2 du chapitre 1 donnant les énergies des niveaux de polarons pour les paramètres de boîtes d'Olivier Verzelen (c'est à dire de rapport hauteur/rayon = 0.1, ce qui n'est pas le cas de nos boîtes), un écart $\epsilon_i - \epsilon_g$ entre 21 et 28 meV correspondrait pour des boîtes de rayon de l'ordre de 180 Å à un état excité de polaron qui est le mélange des deux états factorisés $|S_e, S_h, 1>$ et $|P_e, S_h, 0>$.

Pour avoir une mesure plus précise de l'énergie d'activation, il faudra, afin de mieux définir l'exponentielle, réaliser le même type de mesures sur un échantillon pour lequel la photoluminescence reste observable à plus haute température.

5.4 Les boîtes quantiques comme atomes isolés?

Dans ce paragraphe, nous allons revenir sur le couplage des boîtes à l'environnement à travers les mesures de largeurs spectrales extrapolées à température nulle Γ_0 *de la transition fondamentale. Nous verrons en particulier qu'il existe un élargissement supplémentaire des raies que l'on peut attribuer à un couplage électrostatique des boîtes avec leur environnement et que ce couplage peut cependant être réduit par une excitation résonante de la boîte.*

5.4.1 Diffusion spectrale

Les valeurs de Γ_0 que nous obtenons (supérieures à la dizaine de μeV) sont toutes supérieures aux largeurs radiatives (de l'ordre de 0.6 μeV) et ceci même lorsque le couplage aux phonons acoustiques est inhibé. Dans différents types de structure 0D, il a été observé récemment deux types de phénomènes indiquant un couplage de la boîte avec l'environnement qui pourraient être responsables de l'élargissement que nous mesurons.

Un **clignotement de la photoluminescence** des boîtes sur des échelles de temps de l'ordre de la seconde a été observé à la fois dans des nanocristaux de CdSe [111] et dans des boîtes auto-assemblées en InP [119]. L'origine physique de ce clignotement n'est pas bien comprise, une interprétation possible serait la présence de défauts au voisinage de la boîte. Ces défauts présentent différentes configurations métastables et, dans certaines configurations le défaut joue le rôle de centre non-radiatif. Dans le premier échantillon de boîtes InAs que nous avons étudié au début de cette thèse, cet effet de clignotement était effectivement présent. Par contre tous les échantillons présentés dans ce manuscrit étaient de meilleure qualité que le premier car ce clignotement ne s'est jamais manifesté.

Dans les nanocristaux de CdSe, Neuhauser *et al.* ont de plus observé que cet effet de clignotement s'accompagnait d'un effet de **déplacement spectral** de la raie appelé diffusion spectrale [111]. Dans des boîtes auto-organisées en InAlAs, ce phénomène de diffusion spectrale a également été observé [112]. Il augmente avec la puissance d'excitation et correspond à des décalages de raie de l'ordre du meV. La seule explication que Robinson *et al.* ont pu donner de leurs résultats expérimentaux est l'interaction de la boîte avec des charges piégées dans son voisinage. En effet, la couche de mouillage dans les systèmes auto-assemblés présente toujours des fluctuations d'épaisseurs puisqu'il s'agit d'un puits très mince d'épaisseur moyenne égale à des fractions de monocouches (cf image AFM de la figure 4.2.9). Elle procure donc un grand nombre d'états localisés où des charges peuvent se piéger et ceci sur des temps longs. La boîte interagit avec les charges piégées dans son voisinage par interaction Coulombienne ce qui décale l'énergie de liaison de la paire électron-trou dans la boîte et donc décale la raie de photoluminescence.

Cette interaction Coulombienne entre les porteurs de la boîte et les charges aux alentours peut également être à l'origine d'un élargissement de la raie. Dans des boîtes auto-assemblées en InP, Blome *et al.* ont observé des raies d'émission de boîtes larges à basse température (quelques meV) [113]. En augmentant la température, la raie se rétrécit brutalement vers 40 K pour atteindre des largeurs inférieures à 200 μeV. Ce rétrécissement s'explique par la variation en température de la position du niveau de Fermi. A basse température, le niveau de Fermi est au-dessus des pièges de la couche de mouillage, un grand nombre de charges sont créées autour de la boîte. Ces charges sont sans cesse piégées et dépiégées, la configuration de charge étant fluctuante, le changement de position de la raie de photoluminescence résulte finalement en une raie large. Lorsque le niveau de Fermi passe en-dessous des pièges de la couche de mouillage, la boîte n'est plus perturbée et la largeur de sa raie de photoluminescence est plus faible, caractéristique des systèmes 0D.

Dans un article récent, Uskov *et al.* ont développé un modèle théorique décrivant l'interaction Coulombienne entre la boîte et les charges de son voisinage et ils ont montré que cette interaction peut conduire dans certains cas à un élargissement homogène de la raie [114]. Leur calcul est fondé sur le fait que les problèmes d'interaction sont en général traités de manière discrète, en considérant un nombre de porteurs fixes dans la boîte, alors qu'en réalité, du fait de la présence de continuums d'états disponibles au-dessus des états confinés, il faut considérer la boîte comme un système ouvert, le nombre de porteurs dans la boîte changeant au cours du temps du fait de la capture ou de l'émission des porteurs entre la boîte et les continuums 2D et 3D se trouvant au-dessus. La fréquence d'émission de la transition fondamentale de la boîte est alors une fonction du temps $\omega(t)$. Et, ces fluctuations de fréquence peuvent être à l'origine d'un élargissement homogène si elles sont suffisamment rapides c'est à dire si elles se font sur un temps plus court que le temps de vie radiatif de la boîte.

Dans nos études de largeur spectrale de la transition fondamentale, nous n'avons pas observé de déplacement spectral de la raie sur des ordres de grandeur de l'ordre du meV. Nous serions en effet sensibles à un tel déplacement car la raie sortirait alors de la bande spectrale de détection définie par la fente du spectromètre. Le signal de l'interférogramme chuterait alors brutalement à zéro. L'interaction électrostatique dans nos boîtes est donc plus faible que celles répertoriées dans les références [111, 112]. En ce qui concerne des déplacements faibles, si les déplacements se font entre des positions fixes, pendant le temps d'intégration du détecteur, nous observerions des battements dans l'interférogramme, ce que nous n'avons pas observé. Les profils de raie que nous avons mesurés restent toujours lorentziens, ce qui est une bonne indication que l'élargissement que nous mesurons est bien un élargissement homogène comme décrit par Uskov *et al.* [114] et que nos mesures nous donnent donc accès au temps de déphasage T_2 dans une boîte quantique unique.

Figure 5.4.1: *Largeur spectrale extrapolée à température nulle* Γ_0 *de la transition fondamentale en fonction de l'intensité de PLE mesurée à 10 meV de la transition fondamentale de la boîte étudiée et normalisée par l'intensité de PLE dans la couche de mouillage. Carrés vides: Echantillon A. Ronds pleins: Echantillon B.*

5.4.2 Largeur spectrale à température nulle Γ_0

Revenons sur les données expérimentales des mesures de largeur spectrale de la transition fondamentale. Nous avons extrapolé nos résultats pour extraire pour toutes les boîtes étudiées la largeur spectrale à température nulle Γ_0 (cf tableau 5.1). Si la largeur spectrale à température nulle était limitée par la durée de vie radiative, Γ_0 devrait être de l'ordre de 0.6 μeV [54, 55, 82]. Or, nous obtenons des largeurs spectrales toutes supérieures à 13 μeV.

Sur la figure 5.4.1 sont reportées les largeurs Γ_0 obtenues sur les deux échantillons en fonction de l'intensité de PLE mesurée à 10 meV de la transition fondamentale. Il apparaît que Γ_0 varie linéairement avec la densité d'états résiduelle au voisinage de la raie. La présence de la queue de bande est donc également responsable d'un élargissement de la raie à température nulle. Contrairement à l'évolution de a en fonction de l'intensité de PLE, il n'y a pas d'effet de seuil. En réalité, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, cette absence de seuil est due au fait que la valeur de Γ_0 est déterminée non pas par la densité d'états en résonance avec la raie mais par tous les états situés sur un

Figure 5.4.2: *Largeur spectrale de la transition fondamentale extrapolée à température nulle* Γ_0 *en fonction de l'efficacité a du couplage aux phonons acoustiques pour l'échantillon A (carrés vides) et pour l'échantillon B (ronds pleins).*

large domaine d'énergie au-dessus. L'évaluation de la densité d'états à 10 meV de la transition est alors une bonne mesure de l'intégrale de la densité d'états sur cette fenêtre d'énergie.

Nous avons vu dans le paragraphe 5.2.4 que, dans la largeur à température nulle Γ_0, intervient un terme d'élargissement dû à l'émission spontanée de phonons:

$$\Gamma_{spont} = \frac{a\bar{\epsilon}_{LA}}{2k} \tag{5.4.1}$$

Γ_{rad} étant faible devant les valeurs de Γ_0 que nous mesurons, si l'élargissement n'est dû qu'au couplage aux phonons, $\Gamma_0 \sim \Gamma_{spont}$ et nous pouvons alors extraire $\bar{\epsilon}_{LA}$ à partir des mesures de a et de Γ_0.

Sur la figure 5.4.2 sont reportées les valeurs de Γ_0 obtenues en fonction des valeurs de a correspondantes pour les deux échantillons A (carrés vides) et B (ronds pleins). Il apparaît sur cette figure qu'il existe deux régimes différents. A fond de PLE faible, c'est à dire pour les faibles valeurs de Γ_0 et de a, la valeur de $\bar{\epsilon}_{LA}$ que l'on peut extraire de la pente est de l'ordre de 50 meV ce qui est beaucoup trop élevé. A fond de PLE fort, on extrait cette fois une valeur de $\bar{\epsilon}_{LA}$ de l'ordre de 10 meV qui est toujours trop élevée pour une diffusion quasi-élastique par phonons acoustiques. La largeur à température nulle n'est donc pas uniquement due à l'élargissement par émission spontanée de phonons, il existe une autre cause

Figure 5.4.3: *Figure de gauche: en pointillé, raie de PL d'une boîte; en trait plein, PLE correspondante. Figure de droite: interférogrammes enregistrés pour les énergies d'excitation repérées par des flèches. Courbe du bas: excitation dans la couche de mouillage ($T_2 = 48$ ps, $\Gamma = 27\ \mu eV$). Courbe du haut: excitation la plus proche de la raie de PL ($T_2 = 77$ ps, $\Gamma = 17\ \mu eV$).*

d'élargissement qui est d'ailleurs prépondérante. Et nous verrons dans la suite que cet élargissement peut s'interpréter par la présence d'effets électrostatiques.

5.4.3 Excitation sélective

Pour comprendre les mécanismes qui peuvent élargir la raie dans la limite de température nulle, nous avons réalisé des mesures de largeur spectrale en fonction de l'énergie d'excitation. Pour cette étude nous avons utilisé uniquement l'échantillon A qui présente des niveaux excités. En positionnant le laser à l'énergie des niveaux excités nous pouvons faire varier l'énergie d'excitation tout en conservant un signal d'émission de la transition fondamentale de la boîte suffisamment important.

Pour toutes les boîtes de l'échantillon A, nous avons réalisé un spectre de PLE pour déterminer la position en énergie des transitions excitées. Puis, nous avons réalisé une mesure de largeur de raie à 10 K en excitant sur chacune des transitions excitées de la PLE. Cette étude sur une des boîtes est présentée sur la figure 5.4.3. A gauche est tracé en pointillé la raie de photoluminescence de la boîte et en trait plein le spectre de PLE correspondant. A droite sont tracées les contrastes $C(\tau)$ des interférogrammes enregistrés pour les différentes énergies d'excitation repérées par les flèches. Ces contrastes ont été décalés verticalement pour la lisibilité de la figure. Celui du bas correspond à l'excitation dans la couche de mouillage le temps de déclin est de 48 ps, soit une largeur spectrale de 27 μeV. Celui du haut correspond à l'excitation la plus proche de la raie de PL, le temps de déclin est de 77 ps, la largeur spectrale est de 17 μeV.

Sur cette étude en fonction de l'énergie d'excitation, il apparaît tout d'abord que le profil de raie reste lorentzien, et que les interférogrammes se rallongent c'est à dire que la raie rétrécit spectralement lorsque l'énergie d'excitation diminue. Le plus long temps de déclin que nous ayons mesuré est de 170 ps ce qui correspond à une largeur spectrale Γ_0 de 7.5 μeV. Cette valeur est obtenue pour une excitation à 20 meV de la transition fondamentale. En s'approchant d'une excitation résonante de la boîte, Γ_0 se rapproche donc de la limite radiative.

Pour comparer ce rétrécissement de raie sur toutes les boîtes étudiées, nous avons normalisé la largeur de raie Γ_0 obtenue pour une excitation donnée par la largeur Γ_0^{WL} obtenue sur la même boîte pour une excitation dans la couche de mouillage. Sur la figure 5.4.4 est reporté le rétrécissement de raie (Γ_0/Γ_0^{WL}) en fonction de l'écart entre l'énergie d'excitation (E_{ex}) et l'énergie de la transition fondamentale de la boîte (E_{QD}) pour les cinq boîtes de l'échantillon A. Même si l'écart en énergie entre la transition fondamentale et la couche de mouillage est très différent pour ces cinq boîtes, nous observons un rétrécissement **systématique** de la raie en fonction de E_{ex}-E_{QD}. Ce rétrécissement atteint presque 50% lorsque la boîte est excitée à 20 meV de la transition fondamentale.

Comment peut-on interpréter ce rétrécissement de raie observé lorsqu'on change l'énergie d'excitation? Lorsque la boîte est excitée hors résonance, les états du continuum de la queue de bande sont également excités, des porteurs sont alors créés dans la couche de mouillage. Ces porteurs créés dans le voisinage de la boîte interagissent avec ceux qui sont localisés dans la boîte par interaction électrostatique ce qui élargit la transition fondamentale de la boîte comme l'ont montré les références [113, 114]. En diminuant l'énergie d'excitation, de moins en moins de porteurs sont créés dans la couche de mouillage, les effets d'interaction entre charges piégées dans le voisinage de la boîte et les porteurs de la boîte sont alors de plus en plus faibles et la raie se rétrécit.

On peut se demander pourquoi on a tracé Γ_0/Γ_0^{WL} en fonction de E_{ex}-E_{QD} et non pas en fonction de E_{WL}-E_{ex}. La quantité intéressante lorsque l'on regarde le rétrécissement de raie en fonction de l'énergie d'excitation est la position à laquelle

Figure 5.4.4: *Rétrécissement de raie* ($\Gamma_0/\Gamma_0^{E_{ex}=E_{WL}}$) *en fonction de l'écart entre l'énergie d'excitation* (E_{ex}) *et l'énergie de la transition fondamentale de la boîte* (E_{QD}) *pour les cinq boîtes de l'échantillon A. Le trait pointillé est un guide pour l'oeil.*

on excite dans le continuum des états mixtes. Or la forme de ce continuum est déterminée essentiellement par l'écart entre l'énergie de la transition fondamentale de la boîte et celle du bas de bande de la couche de mouillage. Pour toutes les boîtes étudiées dans l'échantillon A, le bas de bande de la couche de mouillage est à la même énergie (1.42 eV), c'est donc la position de l'énergie de luminescence de chaque boîte qui détermine la forme du continuum. Et pour comparer l'endroit où on excite dans ce continuum, il faut donc regarder E_{ex}-E_{QD}.

Sur la figure 5.4.4, il apparaît que le rétrécissement de raie devient important lorsque E_{ex}-E_{QD} devient inférieur à 40 meV. Lorsque la boîte est excitée dans la couche de mouillage, ce sont donc essentiellement les états de la queue de bande situés dans une fenêtre d'environ 40 meV au-dessus de la transition fondamentale qui déterminent la largeur de raie à température nulle Γ_0. C'est pour cette raison qu'il n'y avait pas d'effet de seuil dans la figure 5.4.1 donnant les valeurs de Γ_0

en fonction de l'intensité de PLE au plus près de la transition fondamentale contrairement à ce qui se passe pour le coefficient de couplage aux phonons acoustiques a.

Avec l'éclairage de ces derniers résultats, on peut comparer nos mesures avec celles qui ont été obtenues sur des ensembles de boîtes par écho de photon par Borri *et al.* et Birkedal *et al.* [68, 110]. Les mesures par écho de photon sont réalisées sur un ensemble de boîtes et permettent d'extraire une largeur homogène au sein d'une distribution inhomogène. Dans une expérience d'écho de photon, les boîtes sont excitées en résonance et les mesures réalisées par cette méthode donnent précisément des largeurs spectrales à température nulle plus faibles que celles que nous avons mesurées (2 μeV [68] et 4 μeV [110] à basse température). Ils ne sont pas sensibles à l'élargissement électrostatique qui intervient lors d'une excitation non-résonante. Par contre, nos

Cette étude de Γ_0 montre donc que les transitions des boîtes sont élargies lorsque les boîtes sont excitées hors résonance, que cet élargissement peut être attribué à l'interaction des boîtes avec leur environnement et qu'un moyen de réduire cet élargissement est de réaliser une excitation résonante de la boîte.

Conclusion

En résumé, dans ce chapitre nous avons présenté des mesures de largeur spectrale des transitions excitées et de la transition fondamentale d'une seule boîte quantique.

Il est apparu que, contrairement aux prédictions de "phonon bottleneck" dans les boîtes, le couplage des états excités aux phonons acoustiques est très efficace, aussi efficace que dans les puits quantiques. Cette efficacité est due à la superposition des transitions excitées des boîtes à un continuum d'états provenant des états mixtes boîte-couche de mouillage.

Pour la transition fondamentale, on observe bien le comportement attendu dans les boîtes: le couplage aux phonons acoustiques est fortement réduit car la transition est cette fois au bout de ce continuum et la densité d'états accessibles à la diffusion par les phonons acoustiques est beaucoup plus faible. Cette diffusion peut même être inhibée si la transition fondamentale est suffisamment loin énergétiquement de la couche de mouillage. De plus, les mesures de largeur spectrale à température nulle de la transition fondamentale d'une boîte ont mis en évidence un couplage des boîtes avec leur environnement. En effet, ces largeurs spectrales sont supérieures à la limite radiative et ceci même lorsque la diffusion des porteurs par les phonons acoustiques est inhibée car il existe un élargissement supplémentaire des raies du fait de l'interaction coulombienne entre les porteurs des boîtes et ceux de l'environnement créés lors d'une excitation non-résonante. Cet élargissement peut cependant être réduit si on s'approche d'une excitation

résonante.

Ces mesures de largeur spectrales montrent donc que pour avoir inhibition du déphasage des porteurs dans les boîtes et donc avoir des transitions dont la largeur est limitée par la largeur radiative, il faut que les boîtes soient profondes c'est à dire loin énergétiquement de la couche de mouillage de façon à avoir des transitions bien découplées du continuum des états mixtes. Et, il faut de plus exciter ces transitions en résonance afin de limiter l'interaction des boîtes avec leur environnement.

Chapitre 6

Conclusion générale

Dans cette thèse consacrée à l'étude du déphasage des porteurs dans les boîtes quantiques, nous avons examiné par des méthodes spectroscopiques les mécanismes de déphasage des porteurs pour les transitions excitées et fondamentales de la paire électron-trou d'une boîte quantique unique.

Pour cela nous avons dû mettre au point un dispositif expérimental de très haute résolution spatiale afin d'isoler le signal de photoluminescence d'une boîte quantique unique. Ce signal étant très faible, le système de collection de la lumière doit être très efficace. Il est, de plus, prévu que les largeurs spectrales des transitions optiques des boîtes peuvent être inférieures au μeV, il faut donc disposer également d'une très haute résolution spectrale pour pouvoir les étudier. Pour les transitions excitées, nous avons montré que les largeurs spectrales sont en fait de l'ordre de la centaine de μeV et sont donc mesurables directement en excitation de la photoluminescence. Par contre pour la transition fondamentale, il nous a fallu mettre au point un dispositif de spectroscopie de la photoluminescence par transformée de Fourier: la boîte est excitée hors résonance, la fenêtre de détection est fixée sur la transition fondamentale de la boîte et le signal de photoluminescence traverse avant détection un interféromètre de Michelson. A partir du contraste de l'interférogramme détecté, il est possible de remonter au profil de la transition (lorentzien ou gaussien) ainsi qu'à la largeur spectrale de la raie. La limite de résolution de notre dispositif expérimental atteint ainsi 0.5 μeV.

Dans une première partie, nous avons présenté des résultats expérimentaux mettant en évidence l'existence d'un signal de photoluminescence anti-Stokes, c'est à dire d'un signal de photoluminescence à plus haute énergie que l'énergie d'excitation, provenant de la couche de mouillage ainsi que des boîtes quantiques. L'existence de ce signal nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un continuum d'états superposé aux transitions excitées, couplé à la fois aux boîtes et à la couche de mouillage. Nous avons ensuite présenté une interprétation de ce continuum, montrant qu'il est inhérent aux transitions interbandes dans le

système InAs/GaAs qui présente à la fois des états localisés 0D et des continuums 2D. Ce continuum d'états peut, en effet, être reproduit par la prise en compte de transitions interbandes entre un électron (trou) localisé dans la boîte et un trou (électron) délocalisé dans le continuum de la couche de mouillage [32, 99].

Dans une deuxième partie, nous nous sommes ensuite intéressés au déphasage des porteurs par interaction avec les phonons dans les boîtes quantiques InAs/GaAs par des mesures de largeurs spectrales des transitions optiques des boîtes. Les mesures de largeur spectrale des transitions excitées ont montré que, contrairement aux prédictions théoriques de goulot d'étranglement de phonons, le déphasage des porteurs par interaction avec les phonons acoustiques est très efficace, aussi efficace que dans les puits quantiques. Nous avons pu relier cette efficacité du déphasage à l'existence du continuum des états mixtes qui se trouve superposé aux transitions excitées dans nos échantillons. Ce continuum supprime donc, pour les transitions excitées, les effets d'inhibition du couplage aux phonons acoustiques attendus pour des niveaux discrets. En ce qui concerne la transition fondamentale, nous avons pu mettre en évidence cette fois une inhibition du couplage aux phonons acoustiques, le coefficient a mesurant cette efficacité pouvant être de deux ordres de grandeur plus faible que ceux obtenus dans les puits quantiques. Le continuum des états mixtes n'étant pas strictement résonant avec la transition fondamentale, celle-ci garde son caractère discret et le déphasage des porteurs induit par les phonons acoustiques est inhibé comme prévu théoriquement. Nous avons cependant montré qu'il existait des variations de ce couplage aux phonons acoustiques de boîte à boîte et que, en particulier, lorsque la transition fondamentale est peu confinée par rapport à la couche de mouillage, il existe toujours une possibilité de déphasage des porteurs par interaction avec les phonons acoustiques.

Enfin, nous avons montré que, dans la limite de température nulle, la largeur spectrale de la transition fondamentale d'une boîte quantique est supérieure à sa largeur radiative, il existe donc toujours un élargissement des raies dans ce domaine. Nous avons montré que cet élargissement diminue lorsque l'énergie d'excitation se rapproche d'une excitation résonante de la transition fondamentale de la boîte. Par une excitation hors résonance, l'environnement de la boîte est en effet excité via les transitions mixtes, les porteurs créés dans l'environnement interagissent avec ceux confinés dans la boîte par interaction coulombienne ce qui élargit les transitions. Une excitation résonante de la boîte limite la création de porteurs dans son voisinage et permet donc de limiter cette interaction des boîtes avec l'environnement. On peut donc espérer ainsi atteindre, par une excitation résonante, dans des boîtes dont le niveau fondamental de la paire électron-trou est bien isolé du continuum des états mixtes, la limite ultime d'un temps de déphasage limité par le temps de vie radiatif.

Etudier une boîte unique en excitation résonante n'est cependant pas sans difficulté puisque la diffusion du laser masque alors le signal très faible de

photoluminescence. Une possibilité de s'affranchir de cette difficulté consisterait à exciter la transition fondamentale de la boîte par des photons dont l'énergie est la moitié de celle de la transition. Par un processus non-linéaire d'absorption à deux photons la transition fondamentale de la boîte serait ainsi excitée en résonance sans que la diffusion du laser gêne la détection du signal de photoluminescence de cette même transition. Des premiers résultats sur des ensembles de boîtes semblent prometteurs et une extension de ce travail consisterait en particulier dans la mise en œuvre de ce type d'excitation sur une boîte quantique unique ainsi que dans l'étude de la largeur spectrale de la transition fondamentale d'une boîte dans ces conditions d'excitation.

Finalement, en ce qui concerne certaines applications mettant en jeu les boîtes quantiques comme par exemple la réalisation de portes logiques quantiques basées sur des effets d'interférences à deux photons [120], il semblerait capital d'atteindre la limite d'un régime purement radiatif pour lequel le temps de déphasage est limité par la durée de vie ($T_2 = 2T_1$). Deux axes sont ouverts pour atteindre ce régime. Il serait d'une part envisageable, comme présenté précédemment, de rallonger le temps de déphasage T_2. Ceci pourrait être fait en cherchant à faire croître des boîtes dont la transition fondamentale est bien découplée du continuum des états mixtes et en améliorant les techniques spectroscopiques afin de pouvoir collecter le signal d'émission des boîtes dans des conditions d'excitation strictement résonante. Une autre possibilité consisterait à diminuer le temps de vie radiatif T_1. Ceci pourrait être réalisé en plaçant les boîtes dans des microcavités à semiconducteur, l'effet Purcell pouvant donner lieu à une réduction du temps de vie radiatif des états électroniques excités de un voire deux ordres de grandeur [121].

Annexe A

Dépendance en puissance de l'intensité de photoluminescence

Nous allons ici proposer une explication des dépendances en puissance du signal de photoluminescence de la couche de mouillage dans la configuration Stokes ($P^{1.3}$) et anti-Stokes ($P^{1.5}$) (cf paragraphe 4.1.4).

A.1 Configuration Stokes

Des intensités de photoluminescence en P^{α} avec α compris entre 1 et 2 ont déjà été observées dans des puits quantiques [122–124]. Il est généralement admis que l'intensité de PL est proportionnelle à l'intensité d'excitation lorsque la recombinaison est excitonique dominée par des processus radiatifs ou non et qu'elle est proportionnelle au carré de l'intensité si la recombinaison non-radiative de porteurs libres domine. Nous allons maintenant détailler ces deux possibilités.

A.1.1 Porteurs libres

Pour une population n d'électrons, on a:

$$\frac{dn}{dt} = G - Bnp - \frac{n}{\tau_{nr}^{e}} \tag{A.1.1}$$

où p est le nombre de trous, G est proportionnel à la puissance d'excitation, B est le taux de recombinaison radiative et τ_{nr}^{e} le temps de recombinaison non-radiative pour les électrons (et τ_{nr}^{h} le terme équivalent pour les trous). Si la recombinaison non-radiative domine, $1/\tau_{nr}^{e} >> Bp$ et, en régime stationnaire, $n = G\tau_{nr}^{e}$. L'intensité du signal de photoluminescence dû à la recombinaison bande à bande est alors donnée par:

$$I \propto Bnp = BG^{2}\tau_{nr}^{e}\tau_{nr}^{h} \tag{A.1.2}$$

Dans le cas où les processus non-radiatifs dominent, l'intensité de photoluminescence est donc proportionnelle au carré de la puissance incidente.

A.1.2 Excitons

Pour une population N d'excitons,

$$\frac{dN}{dt} = G - \frac{N}{\tau_{rad}^{exc}} - \frac{N}{\tau_{nr}^{exc}} \tag{A.1.3}$$

où G est proportionnelle à la puissance incidente, τ_{rad}^{exc} et τ_{nr}^{exc} sont les temps de recombinaison radiative et non-radiative des excitons. En régime stationnaire, que ce soit les processus radiatifs ou non radiatifs qui dominent, la population N d'excitons est proportionnelle à G. L'intensité du signal de photoluminescence est alors donnée par:

$$I \propto \frac{N}{\tau_{rad}^{exc}} \tag{A.1.4}$$

où N_0 est le nombre d'excitons photocréés. Elle est donc proportionnelle à la puissance incidente dans le cas d'une recombinaison excitonique. C'est en particulier le cas des boîtes en configuration Stokes, pour lesquelles on a à faire à des paires électron-trou.

A.1.3 Régime intermédiaire

Dans notre cas la recombinaison est toujours excitonique mais la photoluminescence n'est pas proportionnelle à la puissance incidente mais à $P^{1.3}$.

Nous allons montrer ici que si la recombinaison radiative est essentiellement excitonique mais gouvernée par des processus de recombinaison non-radiatifs de porteurs libres, la dépendance de la PL excitonique peut se faire en P^2 et non en P [124]. La création de porteurs libres étant due à la dissociation d'excitons, on va supposer que les populations d'excitons et de porteurs libres sont en équilibre thermique et obéissent à une loi d'action de masse:

$$\frac{np}{N} = K(T) \tag{A.1.5}$$

Si la dynamique des différentes populations est dominée par la recombinaison non-radiative des porteurs libres, il est alors possible d'écrire:

$$n = G\tau_{nr}^{e} \tag{A.1.6}$$
$$p = G\tau_{nr}^{h} \tag{A.1.7}$$
$$N = G^2\tau_{nr}^{e}\tau_{nr}^{h}/K(T) \tag{A.1.8}$$

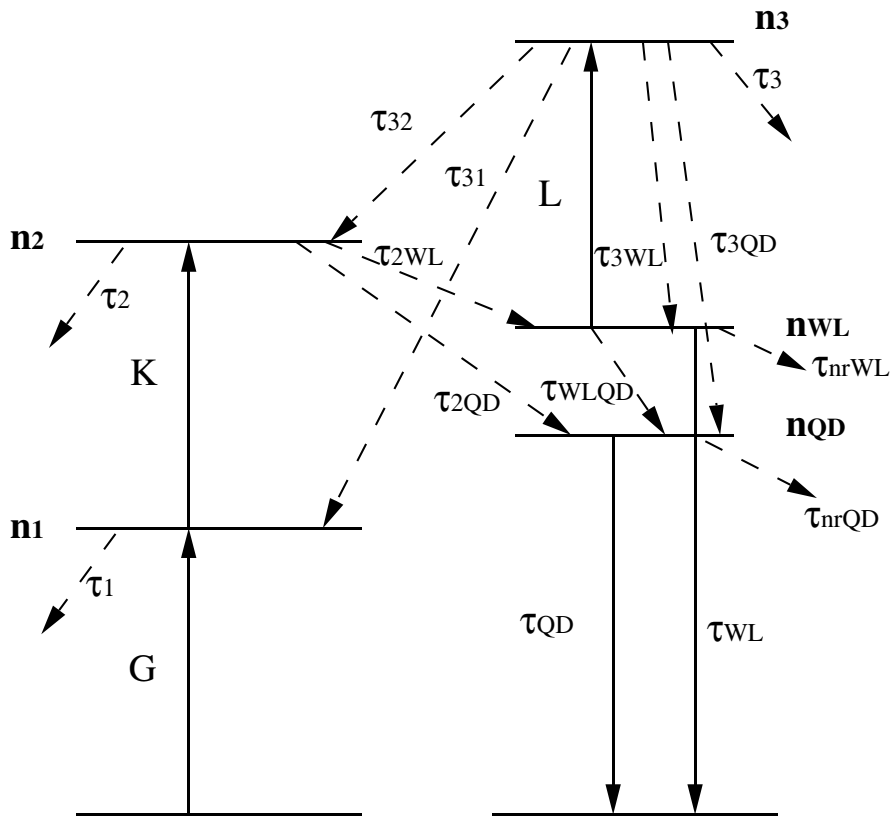

Figure A.2.1: *Schématisation des processus intervenant lors de l'excitation en configuration anti-Stokes de l'échantillon. Le niveau noté n_1 est le niveau intermédiaire résonant avec l'excitation, celui noté n_2 est un niveau du continuum 2D de la couche de mouillage situé à deux fois l'énergie d'excitation, celui noté n_{WL} est le bas de bande de la couche de mouillage, celui noté n_{QD} est un niveau discret de boîte et enfin celui noté n_3 est un niveau du continuum de la couche de mouillage ou de celui du GaAs.*

L'intensité de luminescence est alors donnée par le terme radiatif:

$$I \propto \frac{N}{\tau_{rad}^{exc}} = \frac{G^2 \tau_{nr}^{e} \tau_{nr}^{h}}{K(T) \tau_{rad}^{exc}} \tag{A.1.9}$$

L'intensité de luminescence excitonique peut donc dans ce cas être proportionnelle au carré de l'intensité, et, dans un régime intermédiaire, l'intensité de PL excitonique peut varier comme P^{α} avec $1 < \alpha < 2$.

A.2 Configuration anti-Stokes

Pour la PL dans la configuration anti-Stokes, nous allons envisager un processus représenté sur le schéma A.2.1 où un photon crée une paire sur un niveau intermédiaire, puis de là elle réabsorbe un deuxième photon pour relaxer ensuite vers le bas de bande de la couche de mouillage et les niveaux discrets des boîtes. On va également considérer que depuis la couche de mouillage il peut y avoir absorption d'un photon et que, par contre, cette absorption ne se fait pas depuis les niveaux de boîtes. Cette hypothèse se justifie par les observations expérimentales: en PLE anti-Stokes, on voit que l'absorption sur les niveaux intermédiaires se fait jusqu'à la couche de mouillage puisque le signal de PLE monte jusqu'à celle-ci. Par contre les niveaux des boîtes n'apparaissent pas en PLE anti-Stokes, il n'y a donc pas d'absorption à deux photons depuis ces niveaux. Les équations d'évolution des populations sont alors du type:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_1}{dt} &= G - \frac{n_1}{\tau_1} - Kn_1 + \frac{n_3}{\tau_{31}} \\
\frac{dn_2}{dt} &= Kn_1 - n_2(\frac{1}{\tau_{2WL}} + \frac{1}{\tau_{2QD}} + \frac{1}{\tau_2}) + \frac{n_3}{\tau_{32}} \\
\frac{dn_{WL}}{dt} &= \frac{n_2}{\tau_{2WL}} + \frac{n_3}{\tau_{3WL}} - n_{WL}(\frac{1}{\tau_{nrWL}} + \frac{1}{\tau_{WL}} + \frac{1}{\tau_{WLQD}}) - Ln_{WL} \\
\frac{dn_{QD}}{dt} &= \frac{n_2}{\tau_{2QD}} + \frac{n_{WL}}{\tau_{WLQD}} + \frac{n_3}{\tau_{3QD}} - n_{QD}(\frac{1}{\tau_{nrQD}} + \frac{1}{\tau_{QD}}) \\
\frac{dn_3}{dt} &= Ln_{WL} - n_3(\frac{1}{\tau_{31}} + \frac{1}{\tau_{32}} + \frac{1}{\tau_{3WL}} + \frac{1}{\tau_{3QD}} + \frac{1}{\tau_{3nr}})
\end{aligned}$$

où les définitions des différentes constantes sont faites sur le schéma. Les constantes G, K et L sont proportionnelles à la puissance d'excitation. On va poser dans la suite pour les termes entre parenthèses: $1/T$ pour l'équation sur n_2, $1/T_{WL}$ pour celle sur la couche de mouillage, $1/T_{QD}$ pour celle sur la boîte et enfin $1/T'$ pour celle sur n_3. On va supposer que les termes de population des niveaux 1 et 2 par relaxation du niveau 3 sont négligeables, et on va également négliger K devant $1/\tau_1$. Alors, en régime stationnaire, on obtient pour les différentes populations les expressions:

$$n_1 = \mathbf{G}\tau_1 \tag{A.2.10}$$

$$n_2 = \mathbf{KG}T\tau_1 \tag{A.2.11}$$

$$n_3 = \mathbf{L}T'n_{WL} \tag{A.2.12}$$

$$n_{WL} = \frac{\mathbf{KG}\tau_{2WL}^{-1}T\tau_1}{\mathbf{L} - \mathbf{L}\tau_{3WL}^{-1}T' + 1/T_{WL}} \tag{A.2.13}$$

$$n_{QD} = \mathbf{GK}\tau_{2QD}^{-1}TT_{QD}\tau_1 + n_{WL}(\tau_{WLQD}^{-1} + \mathbf{L}\tau_{3QD}^{-1}T') \tag{A.2.14}$$

où les termes en gras sont proportionnels à la puissance. Les valeurs des différentes constantes qui interviennent ne sont pas connues, mais, sur ces équations, il apparaît que la dépendance en puissance de la couche de mouillage peut bien être comprise entre P et P^2, celle des boîtes étant plutôt en P^2.

On peut se rendre compte, à partir de ce modèle, qu'il est assez difficile d'expliquer de façon très rigoureuse les dépendances en puissance du signal de photoluminescence anti-Stokes sur la couche de mouillage, les processus mis en jeu n'étant pas bien connus.

Bibliographie

[1] E. Moreau, I. Robert, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J. M. Gérard, and I. Abram. *'Quantum Cascade of Photons in Semiconductor Quantum Dots'. Phys. Rev. Lett.*, 87: 183601, 2001.

[2] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu. *'A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device'. Science*, 290: 2282, 2000.

[3] A. Kiraz, S. Fälth, C. Becher, B. Gayral, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu. *'Photon correlation spectroscopy of a single quantum dot'. Phys. Rev. B*, 65: 161303, 2002.

[4] A. Imamoglu, D. D. Awschalom, G. Burkard, D. P. Di Vincenzo, D. Loss, M. Sherwim, and A. Small. *'Quantum Information Processing Using Quantum Dot Spins and Cavity QED'. Phys. Rev. Lett.*, 83: 4204, 1999.

[5] P. Chen, C. Piermarocchi, and L. J. Sham. *'Control of Exciton Dynamics in Nanodots for Quantum Operations'. Phys. Rev. Lett.*, 87: 67401, 2001.

[6] D. P. Di Vicenzo. *'Quantum Computation'. Science*, 270: 255, 1995.

[7] H. Gotoh, H. Ando, H. Kamada, A. Chavez-Pirson, and J. Temmyo. *'Spin relaxation of excitons in zero-dimensional InGaAs quantum disks'. Appl. Phys. lett.*, 72: 1341, 1998.

[8] U. Bockelmann and G. Bastard. *'Phonon scattering and energy relaxation in two-,one-, and zero-dimensional electron gases'. Phys. Rev. B*, 42: 8947, 1990.

[9] M. Paillard, X. Marie, P. Renucci, T. Amand, A. Jbeli, and J. M. Gérard. *'Spin Relaxation Quenching in Semiconductor Quantum Dots'. Phys. Rev. Lett.*, 86: 1634, 2001.

[10] N. H. Bonadeo, J. Erland, D. Gammon, D. Park, D. S. Katzer, and D. G. Steel. *'Coherent Optical Control of the Quantum State of a Single Quantum Dot'. Science*, 282: 1473, 1998.

[11] Y. Toda, T. Sugimoto, M. Nishioka, and Y. Arakawa. *'Near-field coherent excitation spectroscopy of InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots'. Appl. Phys. Lett.*, 76: 3887, 2000.

[12] J-Y Marzin, J-M Gérard, A. Izraël, D. Barrier, and G. Bastard. *'Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs'. Phys. Rev. Lett.*, 73: 716, 1994.

[13] K. Asaoka, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani. *'Microscopic photoluminescence study of InAs single quantum dots grown on (100) GaAs'. Jpn. J. Appl. Phys.*, 38: 546, 1998.

[14] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux. *'Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices'. Appl. Phys. Lett.*, 47: 1099, 1985.

[15] J. M. Gérard, J.B. Génin, J.Lefebvre, J.M. Moison, N. Lebouché, and F. Barthe. *'Optical investigation of the self-organized growth of InAs/GaAs quantum boxes'. J. Crystal Growth*, 150: 351, 1995.

[16] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff. *'Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces'. Appl. Phys. Lett.*, 63: 3203, 1993.

[17] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, and T. S. Jones. *'Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs-GaAs quantum dots'. Appl. Phys. Lett.*, 79: 3615, 2001.

[18] G. D. Lian, J. Yuan, L. M. Brown, G. H. Kim, and D. A. Ritchie. *'Modification of InAs quantum dot structure by the growth of the capping layer'. Appl. Phys. Lett.*, 73: 49, 1998.

[19] B. Legrand, J. P. Nys, B. Grandidier, D. Stiévenard, A. Lemaître, J. M. Gérard, and V. Thierry-Mieg. *'Quantum box size effect on vertical self-alignement studied using cross-sectional scanning tunneling microscopy'. Appl. Phys. Lett.*, 74: 2608, 1999.

[20] B. Grandidier, Y. M. Niquet, B. Legrand, J. P. Nys, C. Priester, D. Stiévenard, J. M. Gérard, and V. Thierry-Mieg. *'Imaging the Wave-function Amplitudes in Cleaved Semiconductor Quantum Boxes'. Phys. Rev. Lett.*, 85: 1068, 2000.

[21] G. S. Solomon, J. A. Trezza, and Jr. J. S. Harris. *'Substrate temperature and monolayer coverage effects on epitaxial ordering of InAs and InGaAs islands on GaAs'. Appl. Phys. Lett.*, 66: 991, 1995.

[22] G. S. Solomon, J. A. Trezza, and Jr. J. S. Harris. *Effects of monolayer coverage, flux ratio, and growth rate on the island density of InAs islands on GaAs'. Appl. Phys. Lett.*, 66: 3161, 1995.

[23] J. M. Gérard, J. Y. Marzin, G. Zimmermann, A. Ponchet, O. Cabrol, D. Barrier, B. Jusserand, and B. Sermage. *'InAs/GaAs quantum boxes obtained by self-organized growth: intrinsic electronic properties and applications'. Phys. Rev. B*, 56: 12096, 1997.

[24] J. Y. Marzin and G. Bastard. *'Calculation of the energy levels in InAs/GaAs quantum dots'. Solid State Commun.*, 92: 437, 1994.

[25] O. Stier, M. Grundmann, and D. Bimberg. *'Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band k.p theory'. Phys. Rev. B*, 59: 5688, 1999.

[26] P. E. Lippens and M. Lannoo. *'Comparison between calculated and experimental values of the lowest excited electronic state of small CdSe crystallites'. Phys. Rev. B*, 41: 6079, 1990.

[27] A. J. Williamson, L. W. Wang, and A. Zunger. *'Theoretical interpretation of the experimental electronic structure of lens-shaped self-assembled InAs/GaAs quantum dots'. Phys. Rev. B*, 62: 12963, 2000.

[28] A. Vasanelli, M. De Giorgi, R. Ferreira, R. Cingolani, and G. Bastard. *'Energy levels and far-infrared absorption of multi-stacked dots'. Physica E*, 11: 41, 2001.

[29] U. Bockelmann, W. Heller, A. Filoramo, and Ph. Roussignol. *'Microphotoluminescence studies of single quantum dots. I. Time-resolved experiments'. Phys. Rev. B*, 55: 4456, 1997.

[30] A. I. Ekimov, Al. L. Efros, and A. A. Onushchenko. *'Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals'. Sol. State Comm.*, 56: 921, 1985.

[31] Ph. Lelong, 1997. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI: *'Etats multiélectroniques fortement corrélés de boîtes quantiques nanoscopiques'.*

[32] A. Vasanelli, R. Ferreira, and G. Bastard. *'Far from the macro-atom scheme: the actual excitation spectrum of single dots'*, 2002. Proceedings of the 26th International Conference on the Physics of Semiconductors, à paraître.

[33] A. Vasanelli, 2002. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI: *'Transitions optiques interbandes et intrabandes dans les boîtes quantiques simples et couplées verticalement'.*

[34] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *'Processus d'interaction entre photons et atomes'.* Editions du CNRS, 1988.

[35] J. Shah. *'Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductors Nanostructures'.* Springer, Berlin, 1996.

[36] R. Frey. *'Cours du DEA Lasers et Matière: Electromagnétisme nonlinéaire'.* Editions de l'Ecole Polytechnique, 1992.

[37] C. Ciuti, V. Savona, C. Piermarocchi, and A. Quattropani. *'Role of the exchange of carriers in elastic exciton-exciton scattering in quantum wells'. Phys. Rev. B*, 58: 7926, 1998.

[38] S. Rudin, T. L. Reinecke, and B. Segall. *'Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors'. Phys. Rev. B*, 42: 11218, 1990.

[39] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Optics.* Springer-Verlag, Berlin, 1995.

[40] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Physics.* Springer-Verlag, Berlin, 1981.

[41] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Material Properties.* Springer-Verlag, Berlin, 1999.

[42] P. Borri, W. Langbein, J. M. Hvam, and F. Martelli. *'Well-width dependence of exciton-phonon scattering in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ single quantum wells'. Phys. Rev. B*, 59: 2215, 1999.

[43] W. Braun, M. Bayer, A. Forchel, H. Zull, J. P. Reithmaier, A. I. Filin, and T. L. Reinecke. *'Enhanced exciton-phonon scattering in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum wires'. Phys. Rev. B*, 56: 12096, 1997.

[44] G. Cassabois, A. L. C. Triques, F. Bogani, C. Delalande, Ph. Roussignol, and C. Piermarocchi. *'Polariton-acoustic phonon interaction in a semiconductor microcavity'. Phys. Rev. B*, 61: 1696, 2000.

[45] D.S. Kim, J. Shah, J. E. Cunningham, and T. C. Damen. *'Giant excitonic resonance in time-resolved four-wave mixing in quantum wells'. Phys. Rev. Lett.*, 68: 1006, 1992.

[46] D. Gammon, S. Rudin, T. L. Reinecke, D. S. Katzer, and C. S. Kyono. *'Phonon broadening of excitons in $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ quantum wells'. Phys. Rev. B*, 51: 16785, 1995.

[47] A. R. Pratt, T. Takamori, and T. Kamijoh. *'Temperature dependence of the cavity-polariton mode splitting in a semiconductor microcavity'. Phys. Rev. B*, 58: 9656, 1998.

[48] G. Cassabois, 1999. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI: *'Relaxation de cohérence dans des hétérostructures de semiconducteurs'.*

[49] H. Benisty, C. M. Sotomayor-Torrès, and C. Weisbuch. *'Intrinsic mechanism for the poor luminescence of quantum-box systems'. Phys. Rev. B.*, 44: 10945, 1991.

[50] T. Inoshita and H. Sakaki. *'Density of states and phonon-induced relaxation of electrons in semiconductor quantum dots'. Phys. Rev. B*, 56: R4355, 1997.

[51] J.Urayama, T.B. Norris, J. Singh, and P. Bhattacharya. *'Observation of Phonon Bottleneck in Quantum Dot Electronic Relaxation'. Phys. Rev. Lett.*, 86: 4930, 2001.

[52] R. Heitz, H. Born, F. Guffarth, O. Stier, A. Schliwa, A. Hoffmann, and D. Bimberg. *'Existence of a phonon bottleneck for excitons in quantum dots'. Phys. Rev. B*, 64: 241305, 2001.

[53] H. Htoon, D. Kulik, O. Baklenov, T. Takagahara A. L. Holmes, and C. K. Shih. *'Carrier Relaxation and quantum decoherence of excited states in self-assembled quantum dots'. Phys. Rev. B*, 63: 241303, 2001.

[54] R. Heitz, M. Veit, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov. *'Energy relaxation by multiphonon processes in InAs/GaAs quantum dots'. Phys. Rev. B*, 56: 10435, 1997.

[55] M. Brasken, M. Lindberg, M. Sopanen, H. Lipsanen, and J. Tulkki. *'Temperature dependence of carrier relaxation in strain-induced quantum dots'. Phys. Rev. B*, 58: 15993, 1998.

[56] U. Woggon, H. Giessen, F. Gindele, O. Wind, B. Fluegel, and N. Peyghambarian. *'Ultrafast energy relaxation in quantum dots'. Phys. Rev. B*, 54: 17681, 1996.

[57] T. S. Sosnowski, T. B. Norris, H. Jiang, J. Singh, K. Kamath, and P. Bhattacharya. *'Rapid carrier relaxation in $In_{0.4}Ga_{0.6}As/GaAs$ quantum dots characterized by differential transmission spectroscopy'. Phys. Rev. B*, 57: 9423, 1998.

[58] U. Bockelmann and T. Egeler. *'Electron relaxation in quantum dots by means of Auger processes'. Phys. Rev. B*, 46: 15574, 1992.

[59] R. Ferreira and G. Bastard. *Phonon-assisted capture and intradot Auger relaxation in quantum dots'. Appl. Phys. Lett.*, 74: 2818, 1999.

[60] M. J. Steer, D. J. Mowbray, W. R. Tribe, M. S. Skolnick, M. D. Sturge, M. Hopkinson, A. G. Cullis, C. R. Whitehouse, and R. Murray. *'Electronic energy levels and energy relaxation mechanisms in self-organized InAs/GaAs'. Phys. Rev. B*, 54: 17738, 1996.

[61] X-Q Li and Y. Arakawa. *'Optical linewidths in an individual quantum dot'. Phys. Rev. B*, 60: 1915, 1999.

[62] S. Hameau, Y. Guldner, O. Verzelen, R. Ferreira, G. Bastard, J. Zeman, A. Lemaître, and J. M. Gérard. *'Strong electron-phonon coupling regime in quantum dots: evidence for ever lasting resonant polarons'. Phys. Rev. Lett.*, 83: 4152, 1999.

[63] O. Verzelen, R. Ferreira, and G. Bastard. *'Excitonic polarons in semiconductor quantum dots'. Phys. Rev. Lett.*, 88: 146803, 2002.

[64] O. Verzelen, R. Ferreira, and G. Bastard. *'Polaron lifetime and energy relaxation in semiconductor quantum dots'. Phys. Rev. B*, 62: 4809, 2000.

[65] F. Vallée and F. Bogani. *'Coherent time-resolved investigation of LO-phonon dynamics in GaAs'. Phys. Rev. B*, 43: 12049, 1991.

[66] F. Vallée. *'Time-resolved investigation of coherent LO-phonon relaxation in III-V semiconductors'. Phys. Rev. B*, 49: 2460, 1993.

[67] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. *'Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission'. Phys. Rev. B*, 63: 155307, 2001.

[68] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg. *'Ultralong dephasing time in InGaAs quantum dots'. Phys. Rev. Lett.*, 87: 157401, 2001.

[69] D. Hsu and J. L. Skinner. *'On the thermal broadening of zero-phonon impurity lines in absorption and fluorescence spectra'. J. Chem. Phys.*, 81: 1604, 1984.

[70] K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Tsuchiya, H. Saito, and K. Nishi. *'Homogeneous linewidth broadening in a $In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ single quantum dot at room temperature investigated using a highly sensitive near-field scanning optical microscope'. Phys. Rev. B*, 63: 121304, 2001.

[71] M. Bayer and A. Forchel. *'Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in $In_{0.6}Ga_{0.4}As/GaAs$ self-assembled quantum dots'. Phys. Rev. B*, 65: 41308, 2002.

[72] S. Raymond, S. Fafard, P. J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, D. leonard, R. Leon, P. M. Petroff, and J. L. Merz. *'State filling and time-resolved photoluminescence of excited states in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ self-assembled quantum dots'. Phys. Rev. B*, 54: 11548, 1996.

[73] M. Grundmann, J. Christen, N.N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimiv, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov. *'Ultranarrow Luminescence Lines from Single Quantum Dots'. Phys. Rev. Lett.*, 74: 4043, 1995.

[74] S. Cortez, O. Krebs, and P. Voisin. *'Polarization of the interband optical dipole in InAs/GaAs self-organized Quantum Dots'. Phys. Rev. B*, 63: 233306, 2001.

[75] Y. Toda, O. Moriwaki, M. Nishioka, and T. Arakawa. *'Efficient Relaxation Mechanism in InGaAs/GaAs Self-Assembled Quantum Dots Based on the Existence of Continuum States'. Phys. Rev. Lett.*, 82: 4114, 1999.

[76] J. J. Finley, A. D. Ashmore, A. Lemaître, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, I.E. Istkevich, P.A. Maksym, M. Hopkinson, and T. F. Krauss. *'Charged and neutral exciton complexes in individual self-assembled In(Ga)As quantum dots'. Phys. Rev. B*, 63: 73307, 2001.

[77] R. Guenther. *Modern Optics.* John Wiley and Sons, New York, 1990.

[78] M. Born and E. Wolf. *Principle of Optics.* Plenum Press, Oxford, 1980.

[79] G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, A. Forchel, K. Leonardi, and D. Hommel. *'Biexciton versus Exciton Lifetime in a Single Semiconductor Quantum Dot'. Phys. Rev. Lett.*, 83: 4417, 1999.

[80] L. Landin, M. S. Miller, M. E. Pistol, C. E. Pryor, and L. Samuelson. *'Optical Studies of Individual InAs Quantum Dots in GaAs: Few-Particle Effects'. Science*, 280: 262, 1998.

[81] R. M. Thompson, R. M. Stevenson, A. J. Shields, I. Farrer, C. J. Lobo, D.A. Ritchie, M.L. Leadbeater, and M. Pepper. *'Single-photon emission from exciton complexes in individual quantum dots'. Phys. Rev. B*, 64: 201302, 2001.

[82] B. Gayral, 1996. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI: *'Modification de l'émission spontanée de boîtes quantiques semi-conductrices dans des microcavités optiques'.*

[83] G. W. Bryant. *'Biexciton binding in quantum boxes'. Phys. Rev. B*, 41: 1243, 1989.

[84] T. Takagahara. *'Biexciton states in semiconductor quantum dots and their nonlinear optical properties'. Phys. Rev. B*, 39: 10206, 1989.

[85] Ph. Lelong and G. Bastard. *'Binding energies of excitons and charged excitons in GaAs/Ga(In)As quantum dots'. Solid State Commun.*, 98: 819, 1996.

[86] J.C. Kim, D. R. Wake, and J. P. Wolfe. *'Thermodynamics of biexcitons in a GaAs quantum well'. Phys. Rev. B*, 50: 15099, 1994.

[87] Y. P. Varshni. *'Temperature dependence of the energy gap in semiconductors'. Physica*, 34: 149, 1967.

[88] S. Paul, J. B. Roy, and P. K. Basu. *'Empirical expressions for the alloy composition and temperature dependence of the band gap and intrinsic carrier density in $Ga_xIn_{1-x}As$'. J. Appl. Phys.*, 69: 827, 1991.

[89] B. Clerjaud, F. Gendron, and C. Porte. *'Chronium-induced up-conversion in GaP'. Appl. Phys. Lett.*, 38: 212, 1980.

[90] L. G. Quagliano and H. Nather. *'Up-conversion of luminescence via deep centers in high purity GaAs and GaAlAs epitaxial layers'. Appl. Phys. Lett.*, 45: 555, 1984.

[91] E. J. Johnson, J. Kafalas, R. W. Davies, and W. A. Dyes. *'Deep center EL2 and anti-Stokes luminescence in semi-insulating GaAs'. Appl. Phys. Lett.*, 40: 993, 1982.

[92] W. Seidel, A. Titkov, J. P. André, P. Voisin, and M. Voos. *'High-Efficiency Energy Up-conversion by an Auger Fountain at an InP-AlInAs Type-II Heterojunction'. Phys. Rev. Lett.*, 73: 2356, 1994.

[93] F. A. J. M. Driessen, H. M. Cheong, A. Mascarenhas, S. K. Deb, P. R. Hageman, G. J. Bauhuis, and L. J. Giling. *'Interface-induced conversion of infrared to visible light at semiconductor interfaces'. Phys. Rev. B*, 54: 5263, 1996.

[94] R. Hellmann, A. Euteneuer, S. G. Hense, J. Feldmann, P. Thomas, E. O. Göbel, D. R. Yakovlev, A. Waag, and G. Landwehr. *'Low-temperature anti-Stokes luminescence mediated by disorder in semiconductor quantum-well structures'. Phys. Rev. B*, 51: 18053, 1995.

[95] J. Zeman, G. Martinez, P. Y. Yu, and K. Uchida. *'Band alignement and photoluminescence up-conversion at the $GaAs/(ordered)GaInP_2$ heterojunction'. Phys. Rev. B*, 55: 13428, 1997.

[96] I. V. Ignatiev, I. E. Kozin, H-W Ren, S. Sugou, and Y. Masumoto. *'Anti-Stokes Photoluminescence of InP self-assembled quantum dots in the presence of electric current'. Phys. Rev. B*, 60: 14001, 1999.

[97] E. Poles, D. C. Selmarten, O. I. Micic, and A. J. Nozik. *'Anti-Stokes photoluminescence in colloidal semiconductor quantum dots'. Appl. Phys. Lett.*, 75: 971, 1999.

[98] P. P. Paskov, P. O. Holtz, B. Monemar, J. M. Garcia, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *'Photoluminescence up-conversion in InAs/GaAs self-assembled quantum dots'. Appl. Phys. Lett.*, 77: 812, 2000.

[99] A. Vasanelli, R. Ferreira, and G. Bastard. *'Continuous absorption background and decoherence in quantum dots'. Phys. Rev. Lett*, 2002. à paraître.

[100] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard. *'Photoluminescence up-conversion in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots'. Phys. Rev. Lett.*, 87: 207401, 2001.

[101] G. Cassabois, C. Kammerer, R. Sopracase, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard. *'Disorder-induced photoluminescence up-conversion in InAs/GaAs quantum-dot samples'. J. Appl. Phys.*, 91: 5489, 2002.

[102] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard. *'Anti-Stokes photoluminescence in self-assembled InAs/GaAs quantum dots'. Phys. Stat. Sol. (a)*, 190: 505, 2002.

[103] A. Vaidyanathan, A. H. Guenther, and S. S. Mitra. *'Band-structure calculations of the two-photon absorption coefficients of GaAs, InP, CdTe, and ZnSe'. Phys. Rev. B*, 24: 2259, 1981.

[104] Y-H Cho, D. S. Kim, B-D Choe, H. Lim, J. I. Lee, and D. Kim. *'Dynamics of anti-Stokes photoluminescence in type-II $Al_xGa_{1-x}As - GaInP_2$ heterostructures: the important role of long-lived carriers near the interface'. Phys. Rev. B*, 56: 4375, 1997.

[105] T. Kita, T. Nishino, C. Cheng, F. Scholz, and H. Schweizer. *'Dynamic process of anti-Stokes photoluminescence at a long-range ordered $Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs$ heterointerface'. Phys. Rev. B*, 59: 13358, 1998.

[106] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures.* Les éditions de minuit, les Ulis, France, 1988.

[107] R. C. Iotti, L. C. Andreani, and M. Di Ventra. *'Tight-binding approach to excitons bound to monolayer impurity planes: Strong radiative properties of InAs in GaAs'. Phys. Rev. B*, 57: 15072, 1998.

[108] F. Urbach. *'The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids'. Phys. Rev.*, 92: 1324, 1953.

[109] KK. Matsuda, T. Saiki, H. Saito, and K. Nishi. *'Room-temperature photoluminescence spectroscopy of self-assembled $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ single quantum dots by using sensitive near-field scanning optical microscope'. Appl. Phys. Lett.*, 76: 73, 1999.

[110] D. Birkedal, K. Leosson, and J. M. Hvam. *'Long Lived Coherence in Self-Assembled Quantum Dots'. Phys. Rev. Lett.*, 87: 227401, 2001.

[111] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi. *'Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots'. Phys. Rev. Lett.*, 85: 3301, 2000.

[112] H. D. Robinson and B. B. Goldberg. *'Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots'. Phys. Rev. B*, 61: 5086, 2000.

[113] P. G. Blome, M. Wenderoth, M. Hübner, R. G. Ulbrich, J. Porsche, and F. Scholz. *'Temperature-dependent linewidth of single $InP/Ga_xIn_{1-x}P$ quantum dots: Interaction with surrounding charge configurations'. Phys. Rev. B*, 61: 8382, 2000.

[114] A. V. Uskov, I. Magnusdottir, B. Tromborg, J. Mork, and R. Lang. *'Line broadening caused by Coulomb carrier-carrier correlations and dynamics of carrier capture and emission in quantum dots'. Appl. Phys. Lett.*, 79: 1679, 2001.

[115] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, A. Lemaître, and J. M. Gérard. *'Efficient acoustic phonon broadening in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots'. Phys. Rev. B*, 65: 33313, 2001.

[116] C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, F. Klopf, J. P. Reithmaier, A. Forchel, and J. M. Gérard. *'Line-narrowing in Single Semiconductor Quantum Dots: Towards the Control of Environment Effects'. Phys. Rev. B*, 66: 41306, 2002.

[117] A. Davydov. *Théorie du solide.* Editions Mir, 1980.

[118] Landolt-Börnstein. *'Numerical Data and functional Relationship in Science and Technology, edited by O. Madelung'.* Springer, Berlin, 1982.

[119] M. E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J. A. Prieto, and L. Samuelson. *'Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots'. Phys. Rev. B*, 59: 10725, 1999.

[120] E. Knill, R. Laflamme, and G. J. Milburn. *'A scheme for efficient quantum computation with linear optics'. Nature*, 409: 46, 2001.

[121] J. M. Gérard, B. Sermage, B. gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. *'Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity'. Phys. Rev. Lett.*, 81: 1110, 1998.

[122] J. E. Fouquet and A. E. Siegman. *'Room-temperature photoluminescence times in a $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ molecular beam epitaxy multiple quantum well structure'. Appl. Phys. Lett.*, 46: 280, 1985.

[123] N. H. Ky, J. D. Ganière, M. Gailhanou, F. Morier-Genoud, D. Martin, and F. K. Reinhart. *'Influence of Al content in the barrier on the optical properties of $GaAs/Al_xGa_{1-x}As(x = 0.1 - 1)$ multiple-quantum-well structures'. Phys. Rev. B*, 46: 6947, 1992.

[124] J. Tignon, 1996. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI: *'Etude de propriétés optiques de puits quantiques dans deux cas limites : puits quantiques peu profonds, microcavité de semiconducteurs'.*