



HAL
open science

Insertion d'ions magnétiques dans les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI

Laurent Maingault

► **To cite this version:**

Laurent Maingault. Insertion d'ions magnétiques dans les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00186925v2

HAL Id: tel-00186925

<https://theses.hal.science/tel-00186925v2>

Submitted on 29 Feb 2008

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.

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité : « Physique »

Soutenue le 14 décembre 2006

Insertion d'ions magnétiques dans les boîtes quantiques de
semiconducteurs II-VI

Laurent Maingault

Composition du jury:

Philippe Peyla
Aristide Lemaître
Robert Frey
Éric Tournié
Serge Tatarenko
Henri Mariette

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur

Thèse réalisée dans l'équipe mixte CEA-CNRS-UJF "NanoPhysique et Semiconducteurs" au
sein du Laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP)

Table des matières

I	Impuretés magnétiques	13
I.1	Interaction ions magnétiques avec des porteurs	14
I.1.1	Présentation générale : hamiltonien de Heisenberg	14
I.1.2	Insertion d'ions magnétiques localisés dans les solides	14
I.1.3	Terme coulombien entre états localisés et délocalisés	18
I.1.4	Termes de l'orbitale localisée	20
I.2	Interactions dans un semiconducteur	21
I.2.1	Insertion d'impuretés magnétiques	23
I.2.2	Les semiconducteurs magnétiques dilués	27
I.2.3	Réduction de la dimensionnalité : les boîtes quantiques	30
I.3	Modifications des constantes d'échange porteurs-Mn	30
I.3.1	Découverte de la modification des constantes d'interaction J_{sp-d} pour $\vec{k} \neq \vec{0}$	31
I.3.2	Dépendance en k de $I_{e,h-Mn}$	31
I.3.3	Bande de valence	32
I.3.4	Bandes de conduction	34
II	Croissance des boîtes quantiques à un Mn unique	39
II.1	L'Épitaxie par Jets Moléculaires des boîtes quantiques de CdTe	41
II.1.1	Présentation de cet outil de croissance	41
II.1.2	Description du bâti	42
II.1.3	Croissance des boîtes	46
II.2	Modèle probabiliste	50
II.2.1	Avec une seule boîte : modèle discret	52
II.2.2	Pour plusieurs boîtes : passage au continu	54
II.2.3	Résultats de cette approche théorique	54
II.3	Application aux boîtes quantiques CdTe	55
II.3.1	Taille des boîtes : images TEM	55
II.3.2	Images AFM : densité	56
II.3.3	Le paramètre θ des boîtes quantiques de CdTe	57
II.4	Réalisation des échantillons	59
II.4.1	Détection optique d'une boîte avec un unique atome Mn	59
II.4.2	Contrôle de la densité d'atomes Mn : méthode de l'espaceur	63
II.4.3	Nombre de Monocouches de l'espaceur : simulation	67
II.4.4	Validation expérimentale de cette méthode d'insertion	69
II.5	Autre technique : insertion de Mn dans la couche de CdTe	72

II.5.1	Comment et où insérer les atomes Mn?	72
II.5.2	Le futur	73
III	Spectroscopie de boîtes à Mn unique	75
III.1	Spectroscopie de boîtes quantiques uniques	76
III.1.1	L'exciton dans les boîtes quantiques	76
III.1.2	Sous champ magnétique	76
III.1.3	États excités	77
III.1.4	Mélange dans la bande de valence	78
III.2	Ajout d'impuretés	80
III.2.1	Avec beaucoup de Mn	80
III.2.2	1 ion Mn - 1 exciton	82
IV	Modélisation des fonctions d'onde	87
IV.1	Fonctions d'onde dans les semiconducteurs	88
IV.1.1	Le matériau massif	88
IV.1.2	Confinement dans les hétérostructures	88
IV.1.3	Exemple pour un puits quantique	89
IV.1.4	L'exciton	91
IV.2	Fonction d'onde dans les boîtes quantiques	92
IV.2.1	Notre modèle d'exciton	93
IV.2.2	Niveaux d'énergie calculés dans les boîtes CdTe/ZnTe	95
IV.2.3	Validation de l'approche perturbative	102
IV.3	Étude spectroscopique	105
IV.3.1	Influence de la taille des boîtes sur l'énergie d'émission	105
IV.3.2	Influence de la position de l'atome Mn sur l'élargissement total	105
V	Contrôle de l'interaction porteurs-Mn	117
V.1	Contrôle électrique des échantillons	118
V.1.1	Dopage Azote avec cellule plasma	119
V.1.2	Échantillons avec excitons chargés	121
V.2	Interactions excitons chargés-Mn	125
V.2.1	Fonction d'onde choisie	125
V.2.2	Résultats du calcul des fonctions d'onde	126
V.2.3	Interaction avec l'atome Mn	131
V.3	Perspectives : augmentation de l'interaction trou-Mn	137
V.3.1	Barrières ZnMgTe : vers une augmentation de l'écartement entre les 6 raies	137
V.3.2	Vers une augmentation encore plus importante : recuits et coquille MgTe	139
V.3.3	Insertion de Mn dans ces boîtes	143
A	De la loi binomiale à la loi de Poisson	149
B	Approximation de la fonction enveloppe	151
B.0.4	Le matériau massif	151
B.0.5	Les hétérostructures : approximation de la fonction enveloppe	153
C	Échantillons	155

De l'importance des relations humaines en thèse : beaucoup de remerciements

Ce pré-chapitre obligatoire, le seul lisible aux non-initiés, ne pourra malheureusement éviter les récifs de la remise des Oscars. J'espère que la forme ne nuira pas à la sincérité contenue dans le fond. Et oui, ce n'est pas une thèse en Lettres et ça se voit.

commençons par ceux qui m'ont permis de soutenir : les membres de mon jury que je remercie, en comité, d'avoir fait l'honneur de participer à la lecture du manuscrit et la soutenance.

En acceptant d'être mon rapporteur de thèse, Aristide Lemaître a su amélioré mon manuscrit original par ses remarques pertinentes. Robert Frey, le second rapporteur, est aussi celui qui m'a enseigné avec virtuosité toutes les joies de la mécanique quantique ; il est donc aussi l'un des responsables de ce manuscrit. Merci aussi aux autres membres de mon jury, Éric Tournié, par la perspicacité de ses questions lors de la soutenance et Philippe Peyla, dont la thèse quelques années auparavant avait été une bonne source d'inspiration pour les calculs théoriques de cette thèse.

Continuons par tous ceux qui m'ont permis de réaliser le document qui suit. D'abord, c'est toute l'équipe "NanoPhysique et SemiConducteurs" (NPSC) dans laquelle a été réalisée cette thèse, dont les compétences et l'envie de former les jeunes thésards, m'ont permis de rapidement être opérationnel et de toujours bénéficier d'aide au cours de mes 3 années de thèse.

Serge Tatarenko, qui a accepté de m'accueillir en thèse après un contact tardif et donc de découvrir toutes les joies de l'épitaxie. Tout travail expérimental est nécessairement fait en équipe, et je tiens à insister sur cet aspect primordial de la recherche en physique. Parmi tous les nombreuses personnes qui m'ont aidées, 3 furent extrêmement importantes à l'obtention des résultats de cette thèse. C'est grâce au travail acharné des spectroscopistes de l'équipe, Lucien Besombes et Yoan Léger, que furent découvertes les premières boîtes quantiques avec un seul atome de Mn. Sans eux, aucune des études ultérieures (c'est à dire une grande partie de cette thèse) n'aurait été permise. Je tiens à souligner la rapidité de compréhension, la capacité d'analyse, et l'efficacité expérimentale de Lucien, qui m'a impressionné à chaque fois que j'allais le rencontrer sur le campus universitaire. La thèse de Yoan Léger décrira de manière complète et je pense parfaitement toute la riche spectroscopie dont seulement une partie est décrite dans ce manuscrit. C'est grâce à son honnêteté, sa capacité de synthèse que de nombreux résultats ont été rendus possibles. Enfin, Henri Mariette qui a plus ou moins dirigé l'orientation des travaux. Henri Mariette de, par sa localisation proche de ce fameux

bâti d'épitaxie et surtout de ses qualités de physicien, de rigueur, d'écoute, de son envie de toujours *vraiment* comprendre a tout simplement été génial.

Afin de fournir des échantillons, un bâti d'épitaxie par jets moléculaires a besoin de personnes constamment prêtes à le maintenir. Régis André en fait partie. Même si sa contribution n'apparaît jamais dans nos articles scientifiques, son aide *permanente*, son travail de formation (non officielle) et sa gestion simple mais efficace de toute la salle d'épitaxie II–VI ont participé à la réalisation d'échantillons exploitables. En plus de cela, il a su prendre en thèse 2 superbes compagnons de bureau pour agrémenter ma vie au bureau. Yann Genuist a, de la même manière, énormément aidé et participé à tout le fonctionnement de ce bâti grâce à ses connaissances impressionnantes en technologie de l'ultra-vide et à son envie continuelle de parvenir à tout faire fonctionner. Et puis heureusement qu'à chaque "ouverture", tout le monde était présent : Ivan-Christophe Robin – l'homme au corps d'... , Thomas Aichele, Rita Najjar – la part d'orient qui nous manquait, Marlène Terrier, Young Ming Park, Hervé Boukari. Et puis, dans la suite de la réalisation des échantillons, il y a tout le procédé de réalisation des masques, effectué par Marlène Terrier avec qui, en plus de ses qualités en gravure de semi-conducteurs, c'était toujours un plaisir de travailler grâce à sa bonne humeur permanente. Je remercie aussi énormément Catherine Bougerol qui a permis de joliment agrémenter le manuscrit d'images TEM.

Sans négliger les membres permanents, l'ambiance joyeuse est souvent amenée par toute les thésards et membres à durée déterminée : Fabian Rol avec qui j'aurais pris beaucoup de plaisir à discuter de physique ou de pleins d'autres sujets, Yoanna Nowicki, la bonne humeur permanente, Sophie Carayon, Sébastien Founta sur la voie de la grande cuisine, Fabien Guillot, le fournisseur de musique, Sylvain Leconte, Lise Lahourcade, Thomas Clément, pour les discussions enrichissantes en physique et escalade, Jacek Kasprzak et Wojciech Pacuski qui m'ont permis de découvrir toute la richesse de la culture polonaise, Ralph Hahner pour toutes ses inventions linguistiques et ses positions politiques déroutantes, Thomas Andreev (un peu pour son intervention mémorable à Chamrousse), Sebastian Moehl.

Et pour ne pas déroger à la tradition, finissons avec les remerciements moins liés au travail décrits dans ce manuscrit mais loin d'être négligeables.

Si j'ai eu envie de faire une thèse en physique, c'est le fruit d'un long travail de mes professeurs tout au long de ma scolarité. Je tiens principalement à féliciter M. Massias pour son cours que je considérerai toujours comme un référence ainsi que Mme Mourlion et M. Rivière, leur prédécesseur.

La thèse, c'est aussi le monitorat. Pour son aide et tout son travail de tuteur de monitorat, je remercie vivement Jean-Louis Martin et au passage tout l'IUT Sciences et Génie des Matériaux (SGM) dans lequel se sont agréablement passées mes 3 années de monitorat. Je remercie aussi toute l'équipe d'*Atelier 19*, l'émission scientifique de Radio Campus Grenoble, qui m'a fait découvrir toute la diversité de la recherche grenobloise et de passer tous ces bons moments à réaliser les émissions.

Et puis, je tiens aussi à remercier tous ceux qui permettent de s'amuser en-dehors de la thèse, les "vieux", Benoît, David, Marie-Aude, Yolande, Kiki, Philou, Nonat, Manu, Brunet les "moins vieux", Goost', Strop, Michou, Xav, Khai. Mon arrivée à Grenoble s'est aussi soldée par une découverte de tout l'environnement montagnard et de nombreuses sorties sportives. Je remercie donc Clément, Adrien, Sandrine – qui trouve la vie si belle et qui a raison, Guillaume, Max, Julien, Olivier, Yann pour ces moments de défoulement et de contemplation. A ma petite famille, à qui j'ai dû expliquer tous les ans la dualité onde-corpuscule, je crois sans réussite,

mais cet intérêt et celui de toutes les années précédentes fut un réel soutien.

Pour finir, pleins de gros bisous à celle avec qui nous avons réussi à surmonter une rédaction de thèse en parallèle, Marion.

Introduction

*A découvrir absolument
(pour adultes et adolescents)
Peter*

Les (possibles) futurs composants de l'électronique Cette thèse s'inscrit dans le cadre général de l'étude des semiconducteurs magnétiques dilués. Ces matériaux combinent les propriétés électroniques des semiconducteurs avec des propriétés magnétiques ajoutées par des impuretés magnétiques. Comme toute l'industrie de la micro (et bientôt nano) électronique est basée sur des composés semiconducteurs, les applications potentielles sont nombreuses. Il reste encore à inventer des composants combinant les effets électroniques des semiconducteurs (transistors . . .) avec les propriétés de stockage magnétiques dans les métaux ferromagnétiques. Le "fameux" transistor à spin de Datta et Das (1990) donne un exemple de ces possibilités. L'utilisation de semiconducteurs magnétiques dilués à la place de métaux dans les dispositifs de la future "spintronique" pourrait être un avantage important en vue de l'intégration avec d'autres composants.

Pour continuer à évoquer le futur lointain, ce manuscrit va aussi s'inscrire dans le cadre du traitement *quantique* de l'information. Ce domaine large vise à essayer de détecter, et contrôler les propriétés *quantiques* d'objets physiques. Des algorithmes spécifiques ont été développés et pourraient augmenter drastiquement les capacités de calculs de ces nouveaux ordinateurs quantiques. Le plus connu est l'algorithme de Shor pour factoriser les nombres premiers. Les candidats pour ce contrôle de l'information sont nombreux dans la physique actuelle : niveau excité d'ions froids (Cirac et Zoller, 1995), photon unique, électron dans les semiconducteurs. La cryptographie quantique, basée sur un contrôle de la polarisation des photons, a déjà été démontrée expérimentalement (Bennett *et al.*, 1992) et est même maintenant commercialisée (www.idquantique.com). Stevenson *et al.* (2006) ont réussi à réaliser une paire de photons intriqués, basé sur des boîtes quantiques InAs/GaAs. Ces boîtes quantiques de semiconducteurs, dans lesquelles les porteurs sont confinés dans les 3 directions de l'espace, constituent donc un candidat très sérieux pour l'utilisation en information quantique. L'information quantique pourrait par exemple être stockée dans le spin des porteurs confinés dans la boîte (Loss et DiVincenzo, 1998).

Le travail décrit dans cette thèse se situe à l'intersection de ces 2 domaines de la physique. La combinaison de ces 2 domaines peut être réalisée en **insérant des impuretés magnétiques dans des boîtes quantiques de semiconducteurs**. À la différence de ce que proposent Loss et DiVincenzo (1998) pour lesquels l'information quantique est contenue dans le spin des porteurs confinés dans la boîte, notre système, composé d'une boîte quantique et d'impuretés magnétiques, propose d'utiliser l'information contenue dans le spin de l'*unique* impureté magnétique. L'un des premiers avantages attendu est que le temps de vie du spin d'une impureté magnétique devrait être plus long que celui d'un porteur dans la boîte.

Les semiconducteurs magnétiques dilués Au-delà de ces composants hypothétiques, le système boîtes quantiques-impuretés magnétiques permet d'étudier l'interaction entre les porteurs et les impuretés magnétiques. Les semiconducteurs magnétiques dilués constituaient la première étude de cette interaction dans les semiconducteurs. Grâce à la compréhension de mécanisme d'interaction, les premiers semiconducteurs ferromagnétiques ont été réalisés. Dans ces matériaux, de nombreux porteurs entrent en interaction avec les nombreuses impuretés magnétiques diluées dans le semiconducteur. De cette interaction, entre porteurs délocalisés et impuretés magnétiques localisés, naît un comportement ferromagnétique. Ohno *et al.* (1992) trouvèrent les premiers ce comportement dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. De nombreux autres composés ferromagnétiques existent à l'heure actuelle : des semiconducteurs II-VI (Ferrand *et al.*, 2000) ou de la colonne IV (Park *et al.*, 2002). La course aux matériaux est justifiée par la possibilité d'avoir un comportement ferromagnétique à température ambiante.

Le ferromagnétisme a été également observé dans les puits quantiques à base de semiconducteurs magnétiques dilués (Haury *et al.*, 1997) et surtout le contrôle électrique du ferromagnétisme a été rendu possible (Ohno *et al.*, 2000; Boukari *et al.*, 2002). Ce contrôle électrique ajoute ou enlève les porteurs libres nécessaires pour obtenir le ferromagnétisme dans le matériau. La réduction de dimensionnalité permet aussi de vérifier la dépendance de la température de Curie quand la densité d'états change.

En réduisant encore plus la dimensionnalité du système étudié, l'introduction d'impuretés magnétiques dans les boîtes quantiques n'a pas permis d'observer d'avancées majeures dans la compréhension de cette interaction (Maksimov *et al.*, 2000). Néanmoins, comme dans les puits quantiques, le contrôle électrique de cette interaction peut avoir des effets extrêmement intéressants. Fernandez-Rossier et Brey (2004), Govorov (2005) ou encore Qu et Hawrylak (2005) montrèrent que la parité du nombre de porteurs présents dans une boîte quantique magnétique changeait spectaculairement ses propriétés magnétiques. La figure 1 montre la magnétisation calculée des ions Mn en fonction du nombre de porteurs.

Les boîtes quantiques magnétiques réalisées expérimentalement avaient l'inconvénient d'être composées de *nombreuses* impuretés magnétiques. Elles induisaient un élargissement des niveaux, normalement discrets, des boîtes quantiques. Cela gêne énormément pour pouvoir faire des études intéressantes de spectroscopie optique. Les boîtes quantiques réalisés au cours de cette thèse n'ont qu'*une seule et unique impureté magnétique*. C'est un peu le système ultime pour l'étude de l'interaction porteurs-impuretés. Des porteurs uniques et localisés (trou ou électron dans le niveau fondamental de la boîte quantique) interagissent avec une unique impureté magnétique. Au moyen de méthodes optiques, nous montrerons que l'on peut détecter et contrôler l'état du spin de l'impureté magnétique. L'étude de cette interaction constituera le fil directeur de tout le manuscrit. Puis nous verrons qu'il est aussi possible de contrôler cette interaction. Comme dans les puits quantiques, un champ électrique permet de contrôler

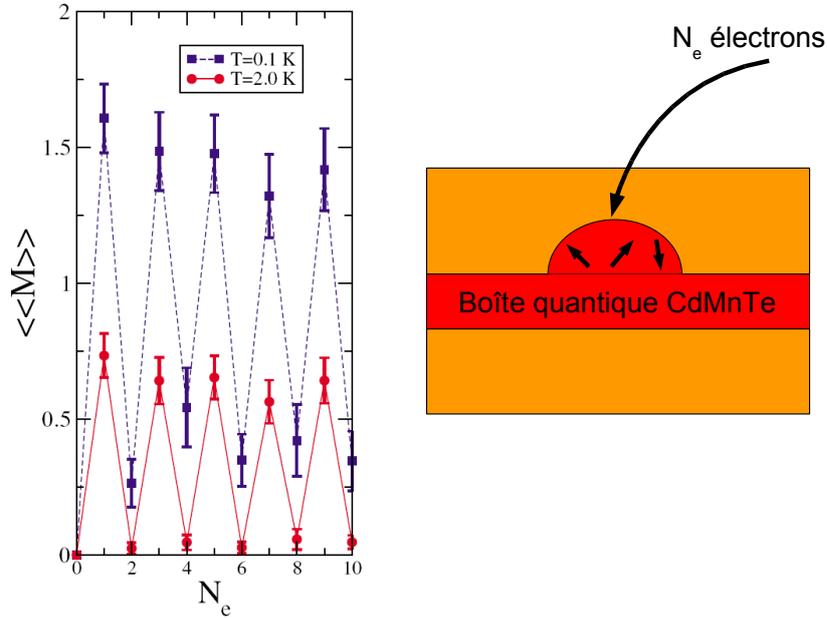


FIG. 1 – Aimantation d’une boîte de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ qui peut théoriquement être remplie avec un N_e électrons. Un nombre pair d’électrons annule les propriétés magnétiques.

les porteurs dans la boîte mais cette fois-ci de manière discrète : un par un.

Plan

Plus en détails, voilà comment se déroulera ce manuscrit.

Le **1^{er} chapitre** commencera par décrire de manière générale l’interaction entre les porteurs dans la matière condensée et une impureté magnétique insérée dans le solide. Cette description sera appliquée aux matériaux utilisés dans les expériences au cours de cette thèse. D’abord aux semiconducteurs massifs puis aux boîtes quantiques. Ce chapitre se terminera par la description des effets du confinement des porteurs sur l’intensité de cette interaction.

Après cette introduction théorique, **le chapitre II** présentera la manière dont sont réalisées les boîtes quantiques. Après une présentation de la croissance, par épitaxie par jets moléculaires, des boîtes quantiques auto-assemblées, spécifiques aux semiconducteurs II–VI, la méthode pour y insérer un *unique* atome de Mn sera présentée.

Ensuite, les résultats expérimentaux permettant de sonder cette interaction seront montrés dans **le chapitre III**. La spectroscopie optique de boîtes quantiques de tellurure de cadmium (CdTe) sera décrites. Les spectres présentés concerneront d’abord des boîtes quantiques classiques. Ensuite, les effets magnétiques induits par l’ajout de Mn dans ces boîtes seront montrés pour finir par étudier la spectroscopie optique des boîtes avec une *unique* impureté magnétique. Les effets

Le chapitre IV conclura l’étude fine de l’interaction. Elle synthétise les résultats expérimentaux du chapitre III avec les études théoriques de l’interaction du chapitre I, en utilisant une modélisation des fonctions d’onde des porteurs dans les boîtes quantiques CdTe.

Après avoir donc bien étudié l'interaction Mn–porteurs, **le chapitre V** montrera le contrôle de cette interaction. Les possibilités sont nombreuses pour contrôler l'interaction. Nous nous sommes consacrés au contrôle du nombre de porteurs dans les boîtes, grâce à l'ajout d'un champ électrique. Nous montrerons aussi qu'il est sûrement possible d'augmenter cette interaction en utilisant des barrières $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ à la place des habituelles barrières ZnTe.

Chapitre I

Impuretés magnétiques : interaction avec les porteurs

Contents

I.1	Interaction ions magnétiques avec des porteurs	14
I.2	Interactions dans un semiconducteur	21
I.3	Modifications des constantes d'échange porteurs–Mn	30

Un matériau solide parfait, pur serait bien ennuyant à étudier – quoique résoudre un hamiltonien avec plusieurs milliards de milliards d'électrons et de noyaux atomiques, tous en interaction, n'est pas de tout repos. Heureusement que de nombreuses impuretés et défauts se glissent dans les matériaux solides, pour compliquer et rendre attrayante l'étude de la matière condensée. En plus de l'intérêt d'étudier des structures plus complexes, ces impuretés sont nécessaires à la compréhension des propriétés du solide. De plus, une incorporation *contrôlée* d'impuretés, de défauts dans le solide permet de modifier ces mêmes propriétés. Les dopants dans les semiconducteurs constituent à ce titre une superbe démonstration de l'intérêt de comprendre, puis contrôler ces impuretés bien spécifiques. Un autre type d'impuretés a également été très étudié : les impuretés magnétiques.

Ce chapitre sera consacré à l'étude des interactions ajoutées par l'ajout de ces impuretés magnétiques dans le solide et plus spécifiquement dans les semiconducteurs. Après une description générale de la physique des impuretés magnétiques dans le solide, l'attention sera portée sur des systèmes de plus en plus réduits – en taille et en nombre de particules effectivement en interaction – afin de comprendre dans les chapitres qui suivent le système “ultime” d'un porteur charge (électron ou trou) en interaction avec une unique impureté magnétique.

I.1 Interaction ions magnétiques avec des porteurs

I.1.1 Présentation générale : hamiltonien de Heisenberg

Les premières études théoriques d'impuretés magnétiques dans un milieu solide furent réalisées sur les métaux de transition afin d'expliquer leur comportement ferromagnétique ou antiferromagnétique (Zener, 1951). L'effet Kondo (Kondo, 1964) fut ensuite une des conséquences les plus remarquables de cette physique : l'apparition d'un minimum de résistivité en fonction de la température dans les métaux. Cet effet est dû à un mélange des états de conduction (électrons) avec les impuretés magnétiques. La grande différence entre ces 2 types d'états est la description continue et délocalisée des états de la bande de conduction alors que les impuretés sont précisément localisées dans le cristal. Les effets induits par l'ajout de l'impureté sont liés à son caractère local mais également, de par le caractère de fermions des électrons, au spin propre de chacun de ces types de particules. Une description simple, souvent utilisée est l'interaction de type 'Heisenberg'. En notant les spins $|\sigma\rangle$ pour les états de conduction et $|S\rangle$ pour l'impureté magnétique, l'interaction entre les 2 particules est décrite par l'hamiltonien :

$$H_h = J\vec{\sigma} \cdot \vec{S} \quad (\text{I.1})$$

où J décrit la constante d'interaction entre les 2 particules dont la forme sera explicitée plus loin. L'interaction des parties spin des fonctions d'onde est abrégée par la notation des matrices de Pauli pour $\vec{\sigma}$ et \vec{S} , utilisée dans toute la suite. Définissons tout de suite ces matrices de Pauli pour un spin 1/2 :

$$\sigma_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \sigma_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.2a})$$

Ces matrices permettent de définir le produit des opérateurs de spins en I.1 comme la somme sur ces 3 composantes. En choisissant un axe de quantification arbitraire z par exemple, une forme équivalente est souvent utilisée.

$$H = J \left(\vec{\sigma}_z \cdot \vec{S}_z + 1/2(\vec{\sigma}_+ \cdot \vec{S}_- + \vec{\sigma}_- \cdot \vec{S}_+) \right) \quad (\text{I.3a})$$

$$\sigma_+ = \sigma_x + i\sigma_y \quad (\text{I.3b})$$

$$\sigma_- = \sigma_x - i\sigma_y \quad (\text{I.3c})$$

L'interaction I.1 de type Heisenberg est très simple formellement. Elle permet de rendre compte simplement du principe de Pauli en le décrivant comme une interaction entre 2 spins. Quasiment toutes les interactions qui vont nous intéresser par la suite seront de ce type ou seront simplifiées, modifiées pour arriver à cette forme même si les processus physiques *réels* de l'interaction peuvent être bien différents. La principale différence entre les divers types d'interactions concernera la constante d'interaction J .

Cette première section posera le problème des impuretés magnétiques dans le milieu solide de manière générale pour ensuite se restreindre aux semiconducteurs et aux impuretés de type Mn.

I.1.2 Insertion d'ions magnétiques localisés dans les solides

Cette partie suit en grande partie Mahan (54-60). Partons avec une unique impureté magnétique placée dans la matrice cristalline. La structure du solide n'est que peu modifiée

par l'impureté. Les fonctions d'onde dans le solide seront donc presque celles du solide pur, sans impureté. Cependant, l'impureté magnétique va induire des états électroniques différents. Ces 2 types d'états – ceux du solide pur et ceux de l'impureté – sont les suivants :

- Les fonctions propres de l'hamiltonien sans impuretés sont les fonctions de Bloch du matériau considéré : $|\psi_k\rangle |\sigma; \sigma_z\rangle$. Elles sont définies par leur vecteur d'onde \vec{k} et leur spin σ et sont orthogonales. La notation de la partie spin de la fonction d'onde sera souvent simplifiée par $|\sigma; \sigma_z\rangle \equiv |\sigma_z\rangle$ en sachant que la valeur du spin de la particule et son axe de projection sont connus.
- De son côté, l'impureté magnétique a des orbitales électroniques localisées en $\vec{r} = \vec{R}_d$, dont la partie spatiale de la fonction d'onde sera notée $\Phi_d(\vec{r} - \vec{R}_d)$. Elle a un spin total noté S . La fonction d'onde totale sera ainsi notée $|\Phi_d\rangle |S; S_z\rangle \equiv |\Phi_d\rangle |S_z\rangle$.

La fonction d'onde du système à N -particules est composée de ces 2 types de fonctions d'onde. Elles sont prises orthogonales, moyennant une transformation de Lowdin (1950). Cela permet de former un espace de Fock avec les opérateurs de création et annihilation associés. La notation $a_{k,\sigma}$ ($a_{k,\sigma}^\dagger$) sera utilisée pour l'opérateur de destruction (création) d'une particule du matériau sans impuretés de vecteur d'onde \vec{k} et de spin σ . Pour les niveaux électroniques localisés sur l'impureté, ce sera respectivement $a_{d,S}$ et $a_{d,S}^\dagger$. Ces fonctions d'onde sont les états propres de l'hamiltonien sans interaction spécifique entre les états du solide et l'impureté.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'hamiltonien que vérifient les N électrons, est donné par :

$$H = \sum_i H_i = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2m_0} + V_c(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.4})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de chacune des particules. Le deuxième terme, $V(\vec{r}_i)$, constitue le potentiel cristallin, subi par l'électron i de coordonnée spatiale \vec{r}_i . Ce potentiel inclut le potentiel créé par l'impureté, qui est différent du potentiel cristallin du reste du solide (i.e. $V(\vec{R}_d) \neq V(\vec{r}_i)$ pour $i \neq d$). Le troisième terme rend compte de l'interaction coulombienne entre tous les électrons.

Termes issus de l'hamiltonien à une particule Le passage en seconde quantification grâce aux opérateurs définis ci-dessus permet de faire apparaître les termes physique intéressants. Le premier terme de l'hamiltonien I.4, celui correspondant aux opérateurs à une seule particule, donne alors :

$$H' = \underbrace{\sum_{k,\sigma} E_k a_{k,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma}}_{H_0} + \underbrace{\sum_S E_d a_{d,S}^\dagger a_{d,S}}_{H_d} + \underbrace{\sum_{k,k'} U_{kk'} a_{k,\sigma}^\dagger a_{k',\sigma}}_{V_d} + \underbrace{\sum_{k,\sigma,S} M_k (a_{k,\sigma}^\dagger a_{d,S} + a_{d,S}^\dagger a_{k,\sigma})}_{H_{hyb}} \quad (\text{I.5})$$

Expliquons la physique de tous ces termes, rendue compte sur le schéma I.1. Dans chacun de ces termes, les constantes d'intégration nécessitent d'être explicitées. C'est en effet la partie importante pour la suite afin de savoir si ces termes seront importants ou non, si l'on pourra les supprimer, les négliger.

- Le premier terme, H_0 , correspond à l'énergie des fonctions d'onde non-perturbées du matériau brut. E_k représente donc l'énergie d'une particule de vecteur d'onde \vec{k} .

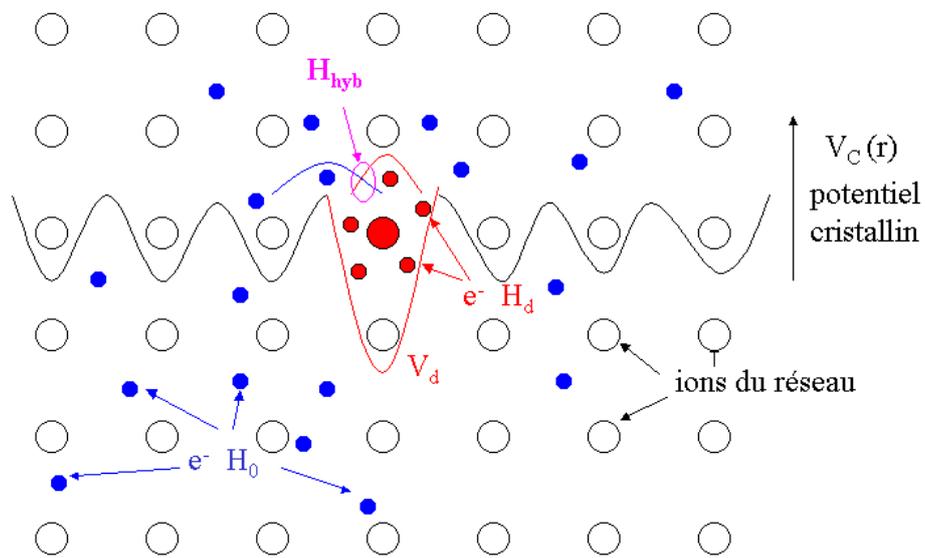


FIG. I.1 – Schéma des énergies des interactions issues de l'hamiltonien à une particule. Les fonctions d'onde des électrons du continuum et de l'impureté sont schématiquement représentées pour montrer l'interaction due à l'hybridation H_{hyb} . Le potentiel cristallin dû au réseau des anions ainsi qu'à l'impureté est aussi montré.

- Le deuxième, H_d , est l'équivalent du premier pour les niveaux localisés de l'impureté. Identiquement, E_d est donc l'énergie d'un électron, seul, sur un niveau d .
- Le troisième est dû à la diffusion des états du continuum sur le potentiel cristallin V_d de l'impureté, différent de celui du cristal pur. Explicitement :

$$U_{kk'} = \int \psi_{k'}^*(\vec{r}) V_d(\vec{r} - \vec{R}) \psi_k(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.6})$$

Cette contribution n'est à prendre en compte que si le potentiel de l'impureté, V_d , modifie notablement le potentiel cristallin. Dans la suite, les ions Mn insérés dans les semi-conducteurs II-VI n'induisent quasiment aucune différence car ils ont le même nombre d'électrons de valence que les éléments II de la matrice. Par contre, dans le cas des semi-conducteurs III-V, la structure du potentiel est fortement modifiée car une impureté magnétique de Mn est aussi un accepteur. Cependant, il est toujours possible de s'affranchir de cette contribution en considérant, les états du continuum, $|\psi_k\rangle$, comme étant solutions du potentiel cristallin, en incluant également celui de l'impureté.

- Le dernier terme, H_{hyb} , le plus intéressant, est un terme de mélange entre les fonctions d'onde du continuum et la fonction d'onde localisée. Il correspond à un échange entre un électron de la bande de conduction et un électron sur une orbitale localisée de l'impureté. Explicitons la constante d'échange :

$$V_{kd} = \int \psi_k^*(\vec{r}) H_1 \Phi_d(\vec{r} - \vec{R}_d) \quad (\text{I.7})$$

où H_1 est l'hamiltonien à une particule du système. Ce terme est donc dépendant de l'intégrale entre les fonctions de Bloch du continuum et de la fonction d'onde localisée. Ceci est très important car la symétrie de ces fonctions peut, sous certaines conditions, induire une annulation de ce terme comme nous le verrons dans la suite.

Termes issus des interactions coulombiennes entre particules Dans la suite, l'interaction coulombienne entre tous ces électrons doit être considérée. C'est le second terme de l'hamiltonien I.4. Cet opérateur à 2 particules va induire un nombre considérable de termes. De manière générale :

$$H'' = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \quad (\text{I.8})$$

où les indices i , j , k et l caractérisent les fonctions d'onde, leur partie spatiale et leur partie spin. i peut représenter une fonction du continuum, et donc est caractérisé par une valeur \vec{k} du vecteur d'onde et σ du spin, ou bien représenter une fonction de l'impureté, orbitale localisée d de spin S .

Suivant les valeurs que prennent, i et j , il est possible de séparer ces termes en plusieurs membres. Seuls les termes ne changeant pas l'état d'occupation de l'orbitale de l'impureté seront pris en compte : le nombre d'électrons sur cette orbitale devra rester constant. Ce sont les processus montrés par la figure I.2.

Les termes vraiment intéressants seront ceux qui dépendent du spin car ce sont ceux-là qui induisent les effets magnétiques.

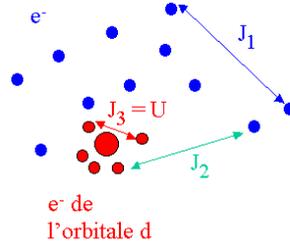


FIG. I.2 – Interactions possibles entre les particules présentes électrons délocalisés et impuretés sans changer le nombre d'électrons sur l'impureté. Ce sont les termes de l'hamiltonien I.8

1. Les termes contenant seulement les états du continuum : $i = k$ et $i' = k'$ décrits par la constante d'interaction J_1 . Moyennant l'approximation d'Hartree-Fock, détaillée à la partie B.0.4, il est possible d'inclure ces termes dans le potentiel cristallin $V(\vec{r})$. Les états propres $|\psi_k\rangle$ vérifient alors un hamiltonien composé des termes cinétiques et de ce nouveau potentiel qui inclut à la fois le potentiel du réseau ionique et un potentiel effectif dû à tous les autres électrons. A ce moment, H_1 dans l'expression de V_{kd} (I.7) utilisera également cet hamiltonien d'Hartree-Fock, noté H_{hf} . Cela permet d'éliminer cette contribution.
2. Les termes faisant interagir un état du continuum avec un état localisé (J_2). Il existe 2 types de termes, un direct et un d'échange. Le premier provient de l'interaction coulombienne directe entre un électron sur l'orbitale localisée et un dans le continuum. Le second résulte directement du caractère fermionique des électrons : il y a interaction entre les 2 particules mais cette fois, durant le processus, le spin est changé. C'est de ce terme d'échange que les termes les plus intéressants du point de vue du magnétisme vont apparaître.
3. Les derniers termes (décrits par $J_3 = U$) proviennent uniquement des états de l'orbitale localisée.

Le second terme, le plus important en ce qui concerne les effets magnétiques est présenté plus en détails dans le paragraphe qui suit.

I.1.3 Terme coulombien entre états localisés et délocalisés

Étudions les 2 termes, appelés direct et d'échange de l'hamiltonien de l'interaction coulombienne entre l'orbitale localisée et les états du continuum (terme J_2 de la précédente description). Ces termes sont nommés ainsi car l'un concerne l'interaction "classique" de Coulomb entre 2 électrons alors que la forme de la seconde fait apparaître un échange entre les 2 particules en interaction.

Terme direct

Il correspond à un terme proportionnel à la probabilité de présence d'une particule localisée et à celle d'un électron, les deux en interaction coulombienne. *Ce terme ne dépend pas du spin des particules.* Il induit seulement un décalage total de l'énergie du système. Il sera important quand on s'intéressera à l'énergie – totale – d'émission d'un exciton (voir III.1.1) mais n'interviendra quasiment pas dans cette partie, consacrée plus particulièrement aux propriétés magnétiques, donc aux spins des particules.

Mathématiquement, la forme explicite de ce terme est :

$$K = + \sum_{k,\sigma,\sigma'} K_k a_{k,\sigma}^\dagger a_{d,\sigma'}^\dagger a_{d,\sigma'} a_{k,\sigma} \quad (\text{I.9a})$$

$$K_k = \int |\psi_k(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} |\Phi_d(\vec{r})|^2 \vec{d}r \vec{d}r' \quad (\text{I.9b})$$

Dans la somme relative à K , les termes n'induisent pas d'échange de spin : chaque type de particule va garder son spin propre, σ' sur les états localisés et σ sur les états du continuum. C'est la preuve que ces termes n'induisent aucun effet magnétique.

Terme d'échange

Celui-ci sera beaucoup plus intéressant, il est de la forme :

$$J = + \sum_{k,k',\sigma,\sigma'} J_{kk'} a_{k',\sigma}^\dagger a_{d,\sigma'}^\dagger a_{k,\sigma'} a_{d,\sigma} = - \sum_{k,k',\sigma,\sigma'} J_{kk'} a_{k',\sigma}^\dagger a_{k,\sigma'} a_{d,\sigma}^\dagger a_{d,\sigma'} \quad (\text{I.10})$$

En suivant les calculs de Kondo (1969), les termes permettent une décomposition qui aboutit à l'hamiltonien H_{sd} de Kondo. Il est néanmoins nécessaire de supposer que l'occupation de l'orbitale localisée est constante, c'est à dire que le nombre d'électrons situés sur l'orbitale localisée reste le même. Cette hypothèse avait d'ailleurs déjà été utilisé auparavant pour limiter le nombre de termes issus des interactions coulombiennes (hamiltonien I.8). De plus un certain nombre de termes de la décomposition sont indépendants du spin. Ils décalent l'énergie totale du système et peuvent être traités comme le terme direct.

L'effet sur les spins est clair : chaque type d'état "échange" son spin avec l'autre. C'est grâce à cela que l'on peut intuitivement voir que l'on arrive à un hamiltonien dépendant du spin des particules de la forme :

$$H_{sd} = - \sum_{k,k'} J_{kk'} \vec{\sigma}_{kk'} \cdot \vec{S} \quad (\text{I.11a})$$

avec (Kacman, 2001)

$$\sigma_{kk'}^z = a_{k,\sigma}^\dagger a_{k',\sigma} - a_{k,-\sigma}^\dagger a_{k',-\sigma}; \sigma_{kk'}^+ = a_{k,\sigma}^\dagger a_{k',-\sigma}; \sigma_{kk'}^- = a_{k,-\sigma}^\dagger a_{k',+\sigma} \quad (\text{I.11b})$$

Il faut bien remarquer que cette interaction entre spins est en réalité une interaction *coulombienne entre fermions*. La preuve que cette interaction est coulombienne vient du terme $J_{kk'}$:

$$J_{kk'} = \int \psi_{k'}^*(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} \Phi_d^*(\vec{r}) \Phi_d(\vec{r}') \vec{d}r \vec{d}r' \quad (\text{I.12})$$

Pour finir, il faut noter le signe de cette interaction. La constante d'interaction $J_{kk'}$ est positive. Avec le signe négatif devant la somme I.11a, le minimum d'énergie lié à cette interaction est atteint quand les spins des 2 particules sont parallèles. Ceci prouve que *l'interaction coulombienne induit un couplage ferromagnétique entre les porteurs et l'impureté.*

Il ne reste maintenant plus qu'à décrire le troisième type de terme correspondant uniquement à l'orbitale localisée.

I.1.4 Termes de l'orbitale localisée

Explicitement, ce terme est de la forme :

$$H_u = \sum_{d,S,S'} U a_{d,S}^\dagger a_{d,S'}^\dagger a_{d,S'} a_{d,S} \quad (\text{I.13a})$$

$$U = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} |\Phi_d(\vec{r})|^2 |\Phi_d(\vec{r}')|^2 d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{I.13b})$$

U représente l'interaction coulombienne entre électrons de même orbitale mais de spins différents. Ce terme de l'hamiltonien est appelé "terme de Hubbard". C'est un terme de ce type qui justifie la règle de Hund par exemple. Les électrons se répartissent sur toutes les orbitales disponibles. Ils ont alors tous un spin parallèle. Dès que toutes les orbitales possibles sont remplies, si un électron est ajouté, il va se trouver sur la même orbitale qu'un autre électron. L'interaction coulombienne I.13b entre ces 2 électrons va alors s'appliquer et l'énergie du système sera augmentée. Le principe de Pauli stipule alors que les 2 électrons sur la même orbitale doivent avoir une projection du spin différente. Cela se traduit dans l'hamiltonien I.13a par un indice de spin différent S et S' .

Atome de Mn Appliquons cela au cas plus concret de l'atome de Mn. Un atome de Mn seul possède 25 électrons. La structure atomique est représentée par : $(\text{Ar})3d^54s^2$. La couche d à demi-remplie confère le caractère magnétique de cet atome. Suivant la règle de Hund, les 5 électrons se répartissent sur les 5 orbitales différentes ($L_z = -2, -1, 0, +1, +2$) et ont tous un spin parallèle. Le spin total est alors $S = 5/2$. Voilà pour le niveau fondamental de l'atome de Mn libre.

Un niveau excité correspond par exemple à l'ajout d'un électron au système. Cet électron sera obligé de se placer sur une orbitale déjà occupée et donc les 2 électrons sur la même orbitale auront une interaction coulombienne forte dont l'énergie est U . Comme l'orbitale d à moitié remplie est très stable et cette énergie U est très importante, de l'ordre de plusieurs eV et n'est donc pas visible sur nos spectres optiques autour de la bande interdite des matériaux considérés. Il existe cependant des niveaux d'énergie plus faibles correspondant au retournement du spin d'un électron sur l'orbitale d . Ces transitions normalement interdites pour l'atome libre deviennent possibles grâce à la levée de dégénérescence due au champ cristallin dans lequel est situé l'atome magnétique. La transition de plus basse énergie vaut $E_{Mn}^i = 2,2$ eV. En notation spectroscopique (pour la symétrie T_d), elle correspond à la transition ${}^4T_1 \Rightarrow {}^6A_1$ et l'on passe donc d'un état de spin $5/2$ et de moment cinétique nul à un état de spin $3/2$ et de moment cinétique 4 comme indiqué sur la figure I.3.

La valeur de cette énergie est très importante lorsque l'on va s'intéresser aux semi-conducteurs qui ont des bandes interdites du même ordre de grandeur. Si cette transition interne

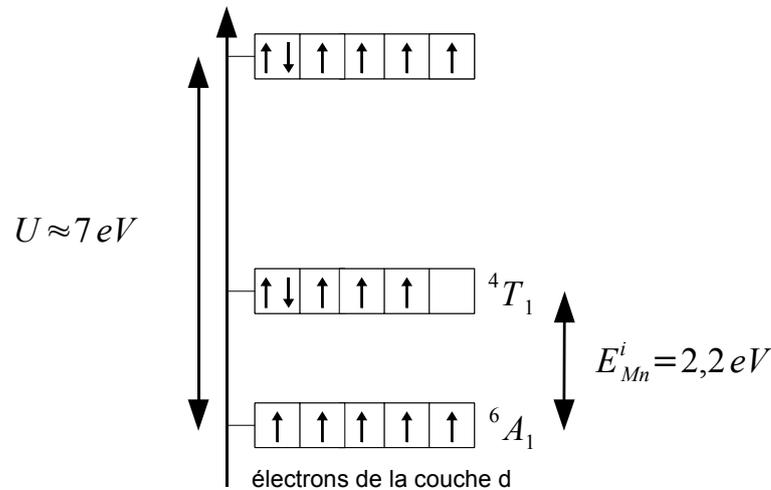


FIG. I.3 – Niveaux schématiques des 2 niveaux d'énergie intéressants pour un atome de Mn inséré dans la matrice cristalline. La symétrie utilisé ici est T_d , correspondant aux semiconducteurs utilisés dans la suite (structure Blende de Zinc représentée à la figure I.4).

de l'atome de Mn est à plus basse énergie que celle de photoluminescence des structures semiconductrices étudiées alors l'intensité de photoluminescence sera extrêmement réduite par les transitions internes de l'atome de Mn. Ce seront ces dernières qui seront visibles alors que l'intérêt du spectroscopiste est d'analyser la luminescence des structures semiconductrices.

I.2 Interactions dans un semiconducteur

Maintenant que tous les termes possibles ont été décrits, il va falloir choisir ceux qui seront pertinents dans le matériau que nous allons étudier : un semiconducteur II-VI. Plus précisément, dans les semiconducteurs II-VI, car toutes les expériences ont été réalisées avec ce type de semiconducteurs. Pourtant, les comparaisons avec d'autres matériaux (semiconducteurs III-V notamment) seront faites lorsqu'elles s'avèreront fructueuses.

Structure cristalline des II-VI

Les semiconducteurs II-VI sont des composés polaires dont la maille élémentaire est constituée de 2 éléments, un de la colonne II et un de la colonne VI du tableau périodique. La couche externe électronique est composée essentiellement d'orbitales s et p . Réalisés en épitaxie par jets moléculaires, ils cristallisent dans la maille Blende de Zinc (figure I.4). En général, l'anion est conservé dans les semiconducteurs polaires (As, N pour les III-V, Se, Te pour les II-VI) et un changement du cation permet de jouer avec les divers matériaux. La suite sera plus spécifiquement dédiée aux composés à base de Te : les Tellurures. Les cations – éléments II – utilisés seront le Cd, Mg, Zn et le Mn.

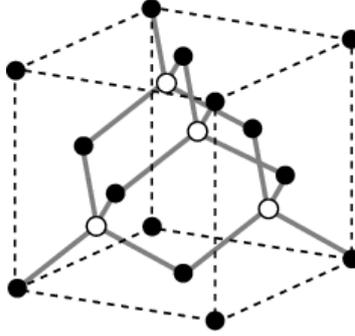


FIG. I.4 – Maille Blende de Zinc. Les anions et cations sont différenciés par leur couleur, blanche ou noire.

Matériau	Paramètre de maille (Å)
CdTe	6,4810
ZnTe	6,1037
MgTe	≈ 6,42
MnTe	≈ 6,34

TAB. I.1 – Paramètres de maille des divers matériaux utilisés en maille Blende de Zinc. Ce n'est pas la cristallisation naturelle de MgTe et MnTe mais ils adoptent cette structure cristalline lors de leur croissance sur un substrat ZnTe, d'après Hartmann *et al.* (1996).

Souvent, ces composés seront mélangés de manière à former des alliages ternaires. Dans tous les cas, la loi de Végard sera utilisée, c'est à dire que la variation du paramètre de maille est linéaire en fonction de la composition du ternaire.

$$a_{A_xB_{1-x}Te} = xa_{ATe} + (1 - x)a_{BTe} \quad (\text{I.14})$$

Propriétés électroniques des II-VI

La structure Blende de Zinc appartient au groupe de symétrie T_d . En tenant compte du couplage spin-orbite, la symétrie au centre de la zone de Brillouin ($\vec{k} \approx \vec{0}$) se décompose en 3 niveaux, notées Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 . On retrouve les bandes de conduction et de valence suivant ces symétries :

- La bande de conduction est 2 fois dégénérée et composée de fonctions d'onde de symétrie sphérique (Γ_6) dont le moment cinétique total vaut $1/2$. Il sera noté σ .
- La bande de valence est composée d'orbitales de symétrie Γ_8 . Le moment cinétique total dans cette bande, noté J , est $3/2$ donc le niveau est 4 fois dégénéré. Il est à noter que le niveau d'énergie Γ_7 est situé encore plus bas en énergie. Il vient de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite, Δ_{SO} . Ce couplage est d'environ 1 eV dans les semiconducteurs II-VI. Le moment cinétique total de cette bande est $1/2$.

La structure de bandes complète est représentée sur la figure I.5. Dans la suite, seul ce qui se passe autour du centre de la zone de Brillouin nous intéressera vraiment. Il est tout de même important de noter que dans toutes les structures II-VI qui seront étudiées le gap est direct : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés à la même valeur du vecteur d'onde, en $\vec{k} = \vec{0}$. Ceci est primordial pour les propriétés optiques.

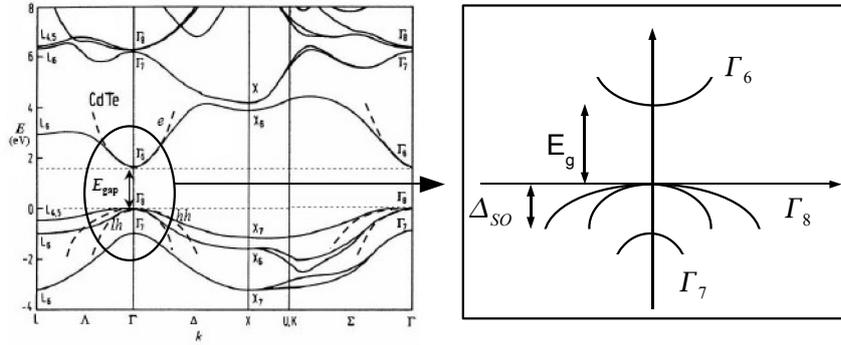


FIG. I.5 – Structure complète de bande du CdTe. Au centre de la zone de Brillouin (point de symétrie Γ) les pointillés représentent l'approximation de la masse effective pour les trous lourds (hh), légers (lh) et les électrons (e). L'écart à la réalité est facilement repérable.

Matériau	CdTe	ZnTe	MgTe	MnTe	CdSe	ZnSe
Gap à 4K (eV)	1,61	2,39	3,18	3,60	1,85	2,83

TAB. I.2 – Gap des matériaux binaires. Les binaires à base de sélénures sont indiqués pour comparaison (Logothetidis *et al.*, 1986; Passler *et al.*, 1999)

Une première approximation pour les matériaux ternaires voire quaternaires est d'appliquer une loi linéaire pour la variation du gap en fonction de la composition. Ce n'est que rarement exact et les variations sont souvent mieux approximées en ajoutant une dépendance quadratique. Cette dépendance sera détaillée quand ce sera nécessaire.

Spectroscopie optique des semiconducteurs

La spectroscopie optique inter-bandes dans les semiconducteurs est décrite par le couplage avec le champ électromagnétique dans l'approximation dipolaire. Celle-ci consiste à décrire l'effet du champ électromagnétique par un hamiltonien perturbateur de la forme :

$$H_E = -\vec{d} \cdot \vec{E} \quad (\text{I.15})$$

avec \vec{E} le champ électrique et \vec{d} , l'opérateur moment dipolaire. La probabilité de l'interaction entre un état de la bande de valence $|\psi_v\rangle$ et un état de la bande de conduction $|\psi_c\rangle$ est exprimée par :

$$\langle \psi_v | H_E | \psi_c \rangle$$

Les considérations de symétrie pour calculer cet élément de matrice conduisent au tableau I.3 qui indiquent toutes les transitions possibles avec la polarisation du champ électromagnétique associée.

I.2.1 Insertion d'impuretés magnétiques

Après cet interlude dans la physique des semiconducteurs, revenons aux impuretés magnétiques. La structure de bandes, sans impuretés magnétiques, est décrite par la fonction

B.V. / B.C.	+1/2	-1/2
+3/2	0	σ^+ (1)
+1/2	σ^+ (1/3)	π (2/3)
-1/2	π (2/3)	σ^- (1/3)
-3/2	σ^- (1)	0

TAB. I.3 – Probabilité de transitions entre les états de la bande de valence ($J=3/2$) et de conduction ($\sigma=1/2$). Quand la transition est autorisée, la polarisation de la lumière émise ainsi que la probabilité associée (entre parenthèses) sont indiquées.

$E_{c,v}(k)$, explicitée à la partie I.2. Pour faire le lien avec la partie I.1.2, cette fonction prend en compte de manière empirique le potentiel cristallin, le potentiel dû à l'impureté ainsi que toutes les interactions inter-électroniques (approximation de Hartree-Fock). La valeur totale de l'énergie est aussi modifiée par les termes directs (I.9a) ainsi que la partie non dépendante en spin des termes d'échanges de l'hamiltonien I.10. L'hamiltonien du semiconducteur qui suit n'en tiendra pas compte.

La généralité du propos sera légèrement réduite en considérant que l'impureté magnétique introduit des orbitales localisées de type d . C'est le cas du Mn qui sera spécifiquement étudié dans cette thèse mais également de nombreux ions magnétiques (Cr, Fe, Co...) qui peuvent être insérés dans la matrice du semiconducteur. Ainsi, le raisonnement qui suit, plus spécifiquement dédié au cas d'ions Mn insérés dans du CdTe, peut facilement se généraliser.

(Larson *et al.*, 1988) ont synthétisé la forme générale de l'hamiltonien d'un semiconducteur avec une impureté magnétique :

$$H = H_0 + H_d + H_{hyb} + H_{sd} + H_u \quad (\text{I.16})$$

Encore une fois, les termes peuvent être explicités. Ils sont en relation directe avec ceux de la partie I.1.2, les notations étant bien évidemment restées les mêmes. Cependant, des précisions et des valeurs quantitatives sont bienvenues pour simplifier voire éliminer certains termes.

- H_0 dont les valeurs propres ont été explicitées à la partie I.2 : $E_{c,v}(k)$. L'énergie dépend maintenant également de la bande considérée (conduction ou valence). Seules ces 2 bandes seront considérées pour le moment. La bande de valence est plus complexe que la bande de conduction et nécessitera un traitement spécifique.
- H_d est l'hamiltonien de l'impureté seule en symétrie T_d .
- H_{hyb} est le terme d'hybridation entre les orbitales localisées et délocalisées.
- H_{sd} est l'hamiltonien de Kondo qui agit sur les spins de chaque particule, dû à l'interaction coulombienne entre les électrons des niveaux localisés et les électrons délocalisés des bandes considérées. C'est une interaction ferromagnétique classique qui aligne les spins dans la même direction. Toute la partie non dépendante du spin (voir I.1.3) peut être incorporée dans H_0 .
- H_u est le terme de répulsion coulombienne entre 2 électrons localisés sur l'orbitale d mais avec un spin opposé.

Simplification du terme d'hybridation Cette section aurait pu s'appeler également "Relation entre l'hamiltonien d'Anderson et de Kondo". C'est d'ailleurs le nom de l'article de référence sur ce sujet (Schrieffer et Wolff, 1966). Grâce à une transformation des opérateurs, en éliminant les termes linéaires de H_{hyb} , il est possible de trouver une relation entre l'hamil-

tonien H_{hyb} , également appelé hamiltonien d'Anderson (Anderson, 1961), et celui de Kondo, H_{sd} . Cette transformation est conceptuellement importante car elle permet de passer d'un hamiltonien de mélanges de fonctions d'onde à un hamiltonien de spins, de type Heisenberg. Cela permet surtout d'avoir le **même formalisme** pour décrire les interactions entre spins dues à l'interaction coulombienne et celles dues à cette hybridation. Il suffira juste d'ajuster judicieusement la constante d'échange de ces interactions. Le résultat proposé par Schrieffer et Wolff (1966) permet de relier cette constante d'échange à l'hybridation des bandes.

$$H_{hyb} = \sum_{k,k'} V_{kd} V_{k'd} \underbrace{\left(\frac{1}{E_k - (E_d + U)} + \frac{1}{E_{k'} - (E_d + U)} - \frac{1}{E_k - E_d} - \frac{1}{E_{k'} - E_d} \right)}_{J_{kk'}^{hyb}} a_{k',\sigma}^\dagger a_{k,-\sigma} a_{d,S}^\dagger a_{d,S} \quad (\text{I.17})$$

La figure I.6 présente la manière intuitive de comprendre cette transformation. Les énergies mises en jeu dans les dénominateurs de l'hamiltonien I.17 représentent des transitions virtuelles vers les états de l'orbitale localisée. Comme énoncé à la partie I.1.4, ces derniers sont situés sur les orbitales d de l'impureté. Les 2 niveaux d'énergie atteignables sont ceux d'énergie E_d pour le niveau de basse énergie et $E_d + U$ pour celui de plus haute énergie qui correspond à l'ajout d'un électron sur la même orbitale.

Le **signe** de la constante d'échange $J_{kk'}^{hyb}$ est extrêmement important. Il va déterminer si ce couplage est ferromagnétique (>0) ou anti-ferromagnétique (<0). Est-ce que l'état de plus basse énergie pour le spin des porteurs est parallèle (ferromagnétique) ou anti-parallèle (antiferromagnétiques) aux spins des impuretés? En considérant $k \approx k'$, $J_{kk'}^{hyb}$ se transforme facilement :

$$J_{kk}^{hyb} = 2|V_{kd}|^2 \frac{U}{(E_k - E_d)(E_k - (E_d + U))} < 0 \quad (\text{I.18})$$

Comme le schéma des bandes I.6 le montre, U et $E_k - E_d$ sont positifs tandis que $E_k - (E_d + U)$ est négatif. Donc la constante d'interaction est négative. Ceci permet de prouver que *l'hybridation amène un couplage antiferromagnétique entre les porteurs.*

Détermination des constantes d'échanges : vers une modélisation de Heisenberg de l'hamiltonien

Le but de cette partie est de simplifier l'hamiltonien I.16, pour n'avoir que des interactions de type Heisenberg. Au final, après tous ces calculs, il y a 2 processus physiques qui conduisent à l'interaction entre le spin des porteurs libres et celui de l'impureté : l'hybridation et l'interaction d'échange coulombienne. Elles sont décrites par les constantes d'interaction respectivement $J_{kk'}^{hyb} < 0$ et $J_{kk'} > 0$ dont le signe permet de connaître l'action antiferromagnétique ou ferromagnétique.

Pour simplifier les calculs, plaçons-nous en bord de bande du semiconducteur $\vec{k} \approx \vec{0}$. Toutes

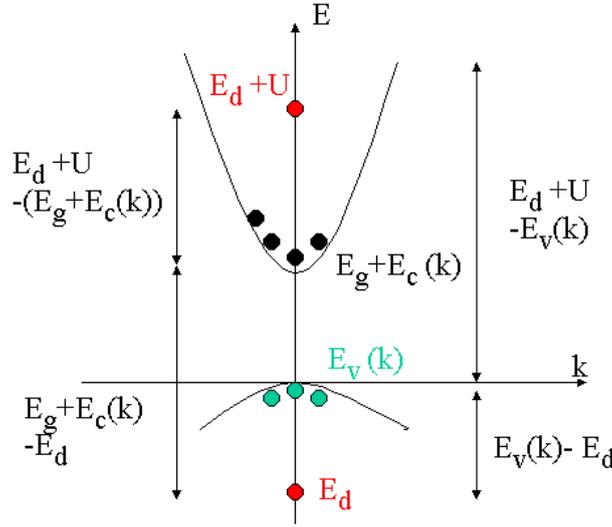


FIG. I.6 – Shéma de la structure de bandes et des transitions virtuelles possibles dans la bande de valence et dans la bande de conduction avec leurs énergies associées

les constantes d'échanges se simplifient telles que :

$$J_{00}^{hyb(c,v)} = -2 \left(\frac{U}{(E_{c,v}(0) - E_d)(E_d + U - E_{c,v}(0))} \right) \int \Phi_d^*(\vec{r}) H_{hf} \psi_0^{c,v}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.19a})$$

$$J_{00}^{c,v} = \int \psi_0^{(c,v)*}(\vec{r}) \Phi_d^*(\vec{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} \psi_0^{c,v}(\vec{r}') \Phi_d(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{I.19b})$$

La somme sur les énergies de J_{00}^{hyb} a été changée de manière à montrer explicitement que ce terme est négatif alors que le second est positif. Séparons alors le cas des 2 types de porteurs. Dans la bande de valence, la constante d'échange total sera noté J_{pd} à cause du caractère majoritairement p des fonctions de Bloch de cette bande. Elle est la somme des 2 contributions I.19 :

$$J_{pd} = J_{00}^v + J_{00}^{hyb,v} \quad (\text{I.20a})$$

où \vec{J} dénote le moment orbital des électrons dans cette bande. Parallèlement J_{sd} dénotera la même chose pour la bande de conduction, σ pour le spin. Cependant, la symétrie s des fonctions d'onde annule la contribution d'hybridation. Ainsi, l'expression est plus simple pour J_{sd} :

$$J_{sd} = J_{00}^c \quad (\text{I.20b})$$

L'hamiltonien du système en ce qui concerne les effets dépendant du spin est alors du type Heisenberg :

$$H = H_0 + J_{sd}\vec{\sigma} \cdot \vec{S} + J_{pd}\vec{J} \cdot \vec{S} \quad (\text{I.21})$$

Applications au $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Dans le cas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, que se passe-t-il pour la bande de valence et pour celle de conduction? Quelles sont les valeurs numériques de J_{sd} et J_{pd} ?

- L'interaction coulombienne existe dans les 2 bandes, elle introduit un échange ferromagnétique avec l'impureté localisée.
- Les fonctions d'onde de la bande de conduction sont de type s , elles sont orthogonales aux orbitales d de l'impureté : le terme d'hybridation est nul. Par contre, elle est présente pour la bande de valence de type p . Quantitativement, elle est plus importante que la contribution due à l'interaction coulombienne. Au final, un couplage anti-ferromagnétique est induit entre la bande de valence et l'impureté magnétique.

Le tableau de la figure I.7 synthétise cela.

	e ⁻	trous
Hybridation	Nulle	Antiferromagnétique forte
Interaction coulombienne	Ferromagnétique faible	
Interaction totale: J	$J_{sd} > 0$	$J_{pd} < 0$
	$ J_{pd} > J_{sd} $	

FIG. I.7 – Valeurs qualitatives des constantes d'interaction dans une grande majorité de semiconducteurs magnétiques dilués

Ceci est aussi valable pour une grande majorité de semiconducteurs II–VI (voir tableau I.4) car leur structure de bandes est quasi-identique. Dans la suite, nous allons voir comment ce formalisme s'applique dans divers systèmes à base de semiconducteurs et d'impuretés magnétiques.

I.2.2 Les semiconducteurs magnétiques dilués

Le formalisme utilisé ci-dessus n'était destiné qu'à comprendre les systèmes réels basés sur l'interaction porteurs – impuretés magnétiques dans les semiconducteurs. La progression de

cette partie sera chronologique. Elle ira également dans le sens d'une réduction du nombre des particules en interaction. Elle commencera avec l'étude des interactions entre de nombreuses particules et de nombreuses impuretés magnétiques jusqu'à l'étude 'ultime', et rare en physique du solide, entre une seule et unique impureté magnétique et un seul porteur.

Ces matériaux sont des semiconducteurs classiques II-VI, III-V, IV-IV (*et d'autres encore j'imagine*) dans lesquels des impuretés magnétiques sont insérées en grand nombre à raison de quelques pourcents dans la matrice cristalline. Les interactions en résultant sont d'abord un effet Zeeman exacerbé (l'effet Zeeman géant), bien supérieur à celui qui existe dans les matériaux sans impuretés magnétiques voire, dans les cas les plus intéressants, une apparition de ferromagnétisme. Le matériau considéré ici sera le $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, matériau modèle pour ces études. Cependant, les résultats peuvent facilement se généraliser à d'autres composés semiconducteurs et d'autres types d'impuretés.

Structures de bandes et propriétés magnétiques

L'hamiltonien I.21 sera utilisé. Ce dernier est valable pour une impureté unique. Dans le cas où il y en a de nombreuses dans le matériau, il suffit de sommer les interactions $sp-d$ sur tous les sites, \vec{R}_i , où se trouvent les impuretés.

$$H_{dms} = H_0 + \underbrace{\sum_i J_{sd}(\vec{R}_i) \vec{\sigma} \cdot \vec{S}_i}_{H_{sd}} + \underbrace{\sum_i J_{pd}(\vec{R}_i) \vec{J} \cdot \vec{S}_i}_{H_{pd}} \quad (\text{I.22})$$

Pour simplifier cet hamiltonien avec ces nombreuses particules, 2 approximations sont effectuées (Furdyna, 1988) :

- **Champ moyen** : comme les porteurs sont délocalisés et voient un grand nombre d'impuretés magnétiques, il est possible de prendre pour \vec{S} sa valeur moyenne statistique $\langle \vec{S} \rangle$.
- **Cristal virtuel** : pour la même raison que ci-dessus, les porteurs voient un grand nombre de sites et l'interaction sur chaque site de *l'impureté* peut être moyennée par une interaction sur chaque site *du cristal* pondéré par le pourcentage x de sites occupés par les impuretés par rapport au nombre total de sites. Formellement, cela simplifie la somme I.22 : $\sum_i J_{sd}(\vec{R}_i) = x \sum_R J_{sd}(\vec{R})$. Elle porte dorénavant sur tous les sites du cristal, dont \vec{R} dénote les vecteurs du réseau.

Tout est donc plus simple. Par exemple, H_{sd} devient :

$$H_{sd} = x \sum_R J_{sd}(\vec{R}) \vec{\sigma} \cdot \langle \vec{S} \rangle \quad (\text{I.23})$$

En appliquant un champ \vec{B} selon un axe, z par exemple, un terme de Zeeman doit être ajouté à l'hamiltonien I.22. Il sera proportionnel au champ appliqué, au facteur de Landé g_e des électrons de conduction ainsi qu'au magnéton de Bohr μ_B . De plus, ce champ va induire, par paramagnétisme des impuretés magnétiques, une valeur non nulle de $\langle \vec{S}_z \rangle$. Ainsi l'hamiltonien en bande de conduction sera de la forme :

$$H_{dms} = E_g + g^v \mu_B \sigma_z B_z + x \sum_R J_{sd}(\vec{r} - \vec{R}) \sigma_z \langle S_z \rangle \quad (\text{I.24})$$

Dans la bande de conduction, les fonctions d'onde sont de type s . Le spin sera quantifié selon l'axe z , le même que celui du champ : $|\sigma = 1/2; \sigma_z = \pm 1/2\rangle$. Le champ magnétique lève la dégénérescence de l'état de spin. La différence d'énergie, ΔE_c , entre chaque état de spin est induite par l'effet Zeeman classique et également par l'interaction avec l'impureté magnétique.

$$\Delta E_c = N_0 x \alpha \sigma_z \langle S_z \rangle + g_e \mu_B \sigma_z B_z \quad (\text{I.25a})$$

$$\alpha = V J_{00}^c \quad (\text{I.25b})$$

où α a été défini afin de correspondre à toute la littérature sur les semiconducteurs magnétiques dilués. De plus, N_0 correspond au nombre de mailles par unité de volume c'est à dire que si V est le volume du cristal et N le nombre de maille élémentaire de ce cristal alors $N_0 = N/V$.

La même chose se passe pour la bande de valence même si la présence de trous lourds et légers compliquent la situation. En projetant sur l'axe z le spin des trous, la distinction entre trous lourds et légers sera faite grâce à la valeur du spin $|J = 3/2; J_z = \pm 3/2, \pm 1/2\rangle$.

$$\Delta E_v = N_0 x \beta / 3 J_z \langle S_z \rangle + g_h \mu_B J_z B_z \quad (\text{I.26a})$$

$$\beta = V J_{00}^v \quad (\text{I.26b})$$

α et β sont les constantes d'interaction entre l'impureté et les fonctions de Bloch de la bande de conduction et de valence respectivement, pour les vecteurs d'onde $\vec{k} = \vec{0}$. Elles peuvent être déterminées par magnéto-spectroscopie en étudiant le décalage en énergie des 2 raies polarisées σ^- et σ^+ . C'est de cette manière que sont déterminés les paramètres du tableau I.4. Dans $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $N_0\alpha = 0,22$ eV et $N_0\beta = -0,88$ eV (J. A. Gaj et Fishman, 1979). Ces valeurs prouvent, comme il avait été évoqué plus haut, que pour la bande de valence, l'échange dû à l'hybridation est beaucoup plus important que celui dû à l'interaction coulombienne, entraînant ainsi une valeur négative.

	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
CdTe	0,22	-0,88
ZnTe	0,19	-1,1
ZnSe	0,26	-1,31
CdSe	0,26	-1,11

TAB. I.4 – Constantes d'échanges dans différents types de semiconducteurs en présence d'impureté magnétiques (d'après (Larson *et al.*, 1988; Twardowski *et al.*, 1984)).

Ferromagnétisme

Des semiconducteurs ferromagnétiques ont été réalisés à partir des semiconducteurs magnétiques dilués. En ajoutant des porteurs libres dans ces matériaux par dopage (des trous en général car leur interaction est plus intense que pour les électrons de la bande de conduction), les interactions trous-impuretés peuvent amener à un comportement ferromagnétique. Ohno *et al.* (1992) firent la première observation d'un comportement ferromagnétique sur InMnAs puis Haury *et al.* (1997) en ce qui concerne les semiconducteurs II-VI. La maîtrise d'un composé de ce type à température ambiante ouvrirait d'énormes perspectives d'applications comme évoquée en introduction.

I.2.3 Réduction de la dimensionnalité : les boîtes quantiques

Les hétérojonctions de semiconducteurs ont permis d'atteindre un confinement des porteurs, brisant la symétrie habituelle du matériau massif solide. Des semiconducteurs de bande interdite différente permettent de confiner les porteurs préférentiellement dans l'un des semiconducteurs, celui qui a la plus petite bande interdite. Au tout début des puits quantiques ont été réalisés (voir par exemple Chang *et al.* (1974) pour les premières applications en transport). C'est la structure la plus simple car la croissance d'un puits quantique respecte les croissances bidimensionnelles classiques mais les porteurs ne sont alors confinés que dans une seule direction. C'est pour cela que des boîtes quantiques furent réalisées afin de confiner complètement – i.e. dans les 3 dimensions de l'espace – les porteurs dans la structure.

Le confinement des porteurs dans les boîtes quantiques a d'ailleurs amené les physiciens à parler d'atomes artificiels. En effet, la densité discrète des niveaux d'énergie dans la boîte, ce qui n'arrive jamais en physique du solide, confère certains comportements qui ressemblent à ceux de la physique atomique. Il est d'ailleurs remarquable que de nombreux effets de physique atomique, étudiés il y a plusieurs dizaines d'années, soient maintenant réalisés avec ces boîtes quantiques. Parmi les plus marquants et connus, citons l'effet Purcell (Gérard *et al.*, 1998; Bayer *et al.*, 2001), le couplage fort (Yoshie *et al.*, 2004; Reithmaier *et al.*, 2004; Peter *et al.*, 2005), l'émission de photons uniques et indiscernables (Pelton *et al.*, 2002; Santori *et al.*, 2002). Avec un avantage important sur ce qui se fait en physique atomique : les applications potentielles sont beaucoup plus nombreuses. En effet, la possibilité de réduire la taille des composants et de pouvoir en intégrer un nombre impressionnant sur une petite puce est primordiale. Et la physique du solide pourrait permettre cela. C'est pourquoi, nombreux sont ceux qui considèrent que le potentiel qu'ont ces nano-objets quantiques en physique du solide est considérable.

Ces objets sont donc très intéressants en physique de la matière condensée. Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse consiste à étudier les effets magnétiques dans les boîtes quantiques de semiconducteurs. L'insertion d'éléments magnétiques dans ces boîtes quantiques va induire, comme nous le verrons, des effets importants. Pour le moment, continuons à étudier les interactions atomes magnétiques – porteurs quand la dimensionnalité est réduite, comme dans le cas des boîtes quantiques. Nous allons notamment étudier les effets de la réduction de la dimensionnalité sur les constantes d'échanges.

I.3 Modifications des constantes d'échange porteurs–Mn

Il existe plusieurs raisons de modification des constantes d'échanges. La principale raison est qu'avec le confinement **les vecteurs d'onde des porteurs dans la boîte sont non nuls** alors que jusqu'à présent les études expérimentales portaient sur les fonctions d'onde en bord de bandes. Il y a alors 2 manières différentes de prendre en compte cette variation en fonction de \vec{k} :

- Par une dépendance en \vec{k} des constantes d'interaction $J_{sp-d}(k)$
- Par un mélange des bandes de valence et de conduction à $\vec{k} \neq \vec{0}$

I.3.1 Découverte de la modification des constantes d'interaction J_{sp-d} pour $\vec{k} \neq \vec{0}$

La modification des constantes d'interaction avec la valeur du vecteur d'onde \vec{k} a été montrée dans le matériau massif d'abord sur CdMnTe (Dudziak *et al.*, 1982) puis sur d'autres matériaux comme le ZnMnTe et HgMnTe (Coquillat *et al.*, 1989). Des mesures de spectroscopie sous champ magnétique permettent d'étudier l'effet Zeeman géant au point de symétrie L . Toutes les mesures ont donné une forte réduction de l'effet Zeeman. Une réduction de 1/13 a d'abord été mesurée par Ginter *et al.* (1983) puis 1/16 par Coquillat *et al.* (1986). Pourtant, le modèle de Ginter *et al.* (1983) donne une diminution de seulement un quart de sa valeur classique calculée en Γ . Il tenait compte d'une modification de la forme des fonctions d'onde, orbitales s ou p , dans le cadre d'un modèle de liaisons fortes des orbitales atomiques. Coquillat *et al.* (1986) suggérèrent qu'une réduction pourrait venir d'une modification des constantes d'interaction pour des valeurs de \vec{k} non nulles. Bhattacharjee (1990) mit cela en forme cela en insistant principalement sur la variation de la constante en bande de valence. La réduction était augmentée et la valeur théorique approchait la valeur expérimentale. Cependant, la diminution de l'échange est toujours plus importante et reste inexplicée théoriquement.

Dans les hétérostructures, d'abord les puits quantiques, le confinement induit aussi des vecteurs d'onde non nuls qui aboutissent aux mêmes conséquences. Par exemple, dans un puits quantique, selon l'axe de quantification z , le vecteur d'onde est non nul. Pour un puits infini, le vecteur d'onde du niveau de plus basse énergie est $k_z = \pi/L_z$ (équation IV.4). Une réduction, comme dans le matériau massif, a donc été trouvée expérimentalement par Mackh *et al.* (1996). Bhattacharjee (1998) a élargi son formalisme pour fournir une théorie générale de la modification des constantes d'échanges induite par le confinement. C'est ce qui est présenté dans ce qui suit.

I.3.2 Dépendance en k de $I_{e,h-Mn}$

Considérons un porteur – électron ou trou – dans la boîte quantique. Pour simplifier les notations, les calculs seront réalisés pour un électron sans considérer, pour l'instant, les spécificités de la bande de conduction. Il a pour fonction d'onde spatiale, développée sur la base de Fourier : $\Psi_e(\vec{r}) = \sum_k c_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k^c(\vec{r})$. Dans l'approximation de la fonction enveloppe (développée avec plus de détails à la partie B.10), on définit la fonction enveloppe : $F_e(\vec{r}) = \sum_k c_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$. Sa forme exacte sera calculée et mieux décrite au chapitre IV (équation IV.18). L'hamiltonien d'interaction avec l'impureté magnétique située en \vec{R} est de type Heisenberg (I.11a) et est fonction de la constante d'interaction $J_{kk'}$. Avec le développement de la fonction d'onde en série de Fourier, l'interaction vaut :

$$H_{s-d}(\vec{R}) = - \sum_{k,k'} c_k^* c_{k'} \exp\left(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}\right) J_{kk'} \sigma_{kk'} \cdot \vec{S} \quad (\text{I.27})$$

Afin de reprendre les notations souvent utilisées dans la littérature, l'impureté est ici localisée en $\vec{r} = \vec{R}$ au lieu de $\vec{r} = \vec{0}$ comme c'était souvent le cas auparavant. Cela induit les termes en $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$.

Cas trivial : $J_{kk'}$ constant Sans aucune dépendance en k , $J_{kk'} = J_{00}$. La formule, couramment utilisée dans la littérature, est alors fonction du paramètre α valable pour $\vec{k} = \vec{0}$ donc

dans le massif :

$$H_{sd} = -J_{00}\vec{\sigma} \cdot \vec{S} \sum_{k,k'} c_k^* c_{k'} \exp(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}) = -\alpha \vec{\sigma} \cdot \vec{S} |F(\vec{R})|^2 \quad (\text{I.28})$$

On retrouve le résultat souvent utilisé dans la littérature (Fernandez-Rossier, 2006; Qu et Hawrylak, 2005) pour étudier ensuite plus profondément le système Mn-porteurs.

Cas du massif : fonction de Bloch Un autre cas trivial peut être testé pour faire le lien avec les parties précédentes. Si l'électron est tout simplement dans la bande de conduction (sans confinement) en bord de bande, alors $F(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ ou encore $c_{k \neq 0} = 0$. Ainsi, l'interaction est de la forme $H_{sd} = -N_0 \alpha \vec{\sigma} \cdot \vec{S}$, formule déjà donnée pour les semiconducteurs magnétiques dilués massifs.

Cas général Cependant dans le cas général, la somme I.27 est compliquée à calculer. Même si l'on connaît les expressions des coefficients c_k et la dépendance en k de $J_{kk'}$, il sera difficile d'arriver à une expression analytique simple. Un calcul numérique sera mené au chapitre IV quand la forme précise de la fonction d'onde sera connue. On peut néanmoins continuer un calcul explicite de $J_{kk'}$ en faisant un développement limité aux faibles vecteur d'onde. $J_{kk'}$ va être approximé par un polynôme ce qui permettra d'avoir une expression analytique simple de l'interaction totale H_{sp-d} .

La tâche consiste maintenant à comprendre et expliciter la variation de $J_{kk'}$, dans les 2 bandes du semiconducteur.

I.3.3 Bande de valence

Une fois n'est pas coutume, commençons par la bande de valence, cette fois plus simple que celle de conduction. Des 2 types d'interaction avec les impuretés, il a été montré que l'hybridation était la plus importante en ce qui concerne cette bande de valence. L'interaction purement coulombienne sera négligée dans la suite. La constante d'interaction d'hybridation vaut :

$$J_{kd} = -2|V_{kd}|^2 \frac{U}{(E_v(k) - E_d)(E_d + U - E_v(k))} \quad (\text{I.29})$$

Voici donc une première dépendance en k , venant de la variation de l'énergie de la bande de valence en fonction du vecteur d'onde k , les transitions virtuelles se font à partir de l'énergie $E_v(k)$. Une seconde dépendance apparaît avec V_{kd} :

$$V_{kd} = \langle \psi_k | H_{hf} | \Phi_d \rangle \quad (\text{I.30})$$

Elle nécessite de connaître les fonctions de Bloch $|\psi_k\rangle$. Sans rentrer dans les détails voici comment Bhattacharjee (1990) la détermine. Un développement en fonctions de Wannier de la fonction de Bloch permet de ne considérer que les intégrales d'échanges entre les orbitales de l'impureté magnétique (orbitales de type d) et les orbitales atomiques (seules celles de type s et d) des plus proches voisins, notées respectivement V_{sd} et V_{pd} . En considérant que la bande de valence est principalement constituée d'orbitales de type p , le terme dominant de la dépendance en k est le facteur $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{\delta})$, où $\vec{\delta}$ dénote le vecteur reliant l'impureté et

l'anion voisin considéré. Sommée sur les 4 plus proches anions voisins de l'impureté, la formule donne :

$$|V_{kd}|^2 = 8(1 + \cos(ak/2))|V_{pd}|^2 \quad (\text{I.31})$$

La formule est ici isotrope donc k dénote n'importe quelle direction du vecteur d'onde. Une réduction d'un facteur 4 de l'effet Zeeman géant au point de symétrie L par rapport au point Γ est ainsi trouvée. Bhattacharjee (1998) va plus loin et considère les interactions avec les plus proches voisins et les seconds plus proches voisins pour obtenir une interaction légèrement plus importante. La figure I.8 donne l'allure de cette réduction de l'échange dans ces 2 cas. Ceci est valable sur toute la zone de Brillouin. Cependant, pour des vecteurs d'onde grands, la supposition que les fonctions d'onde de la bande de valence restent de type p est fortement discutable.

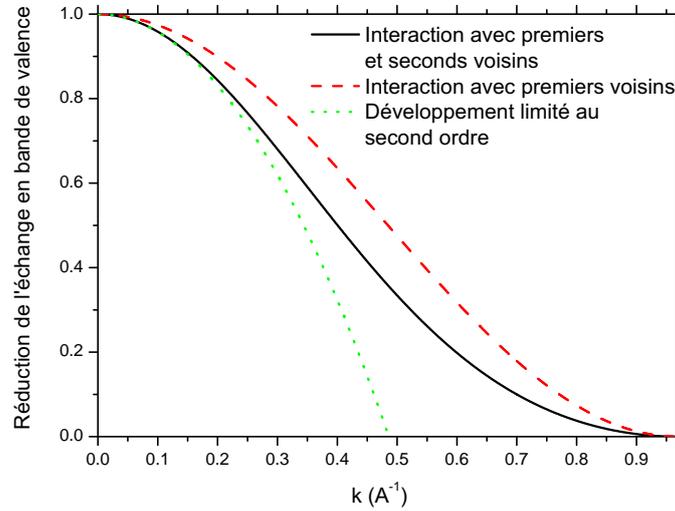


FIG. I.8 – Variation relative de la constante d'échange en fonction du vecteur d'onde \vec{k} suivant le nombre de voisins de l'impureté considérée. Le développement limité est également tracé et permet de montrer qu'il est valable pour des vecteurs d'onde $k < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui sera le cas pour les boîtes quantiques.

Vers une forme analytique simple de H_{pd} Repartons avec l'expression générale I.27 et insérons la valeur I.17 explicite de $J_{kk'}$ pour des vecteurs d'onde des fonctions de Bloch différents k et k' . Cette formule a l'avantage de se développer en 2 parties bien distinctes dépendantes l'une de k et l'autre de k' . Toute la formule I.27 peut alors se séparer en 2 sommes distinctes :

$$H_{pd}(\vec{R}) = -\vec{J} \cdot \vec{S} \left| \sum_k c_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) J_{kd} \right|^2 \quad (\text{I.32})$$

Cette formule est valable sur toute la zone de Brillouin donc pour des vecteurs d'onde grands. Cependant, dans la suite cette formule sera appliquée à de petits vecteurs d'onde. C'est pourquoi un développement limité en k^2 sera utilisé :

$$J_{kd} = 1 - Vk^2 \quad (\text{I.33})$$

avec pour valeur numérique de $V = 4,23 \text{ \AA}^{-2}$ pour les seconds plus proches voisins ou seulement $2,63 \text{ \AA}^{-2}$ quand seuls les plus proches voisins sont considérés. La validité de ce développement est bien montrée sur la figure I.8. Dans la formule I.32, la transformée de Fourier de la fonction enveloppe $F(\vec{R})$ ainsi que, de par le développement limité en k^2 , sa dérivée seconde $F''(\vec{R})$ apparaissent. De plus, si on néglige la variation de $E_v(k)$, d'un ordre supérieur à k^2 , au final :

$$H_{pd}(\vec{R}) = -\beta \vec{J} \cdot \vec{S} \left| F(\vec{R}) - VF''(\vec{R}) \right|^2 \quad (\text{I.34})$$

Pour connaître les effets sur un exciton, continuons à voir ce qui se passe pour un électron, i.e. dans la bande de conduction.

I.3.4 Bandes de conduction

Variation "classique" de la constante d'échange Comme montré dans les paragraphes précédents, pour la bande de conduction, l'échange est a priori purement coulombien. Par définition de l'échange coulombien, l'intégrale $J_{kk'}$ vaut :

$$J_{kk'} = \int \psi_{k'}^*(\vec{r}) \Phi_d^*(\vec{r}') \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_k(\vec{r}') \Phi_d(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{I.35})$$

De la même manière que dans la bande de valence, un développement des fonctions de Bloch en fonctions de Wannier est utilisé. Seul l'échange entre fonctions d'onde du même site, dont la contribution est maximale, est pris en compte. Cette variation est cependant très faible et peut être considérée comme négligeable devant la même variation de la bande de valence.

Jusqu'à récemment, ces 2 variations suffisaient à expliquer les expériences dans le massif et même dans les puits quantiques (Mackh *et al.*, 1996). Mais dans les puits, l'accord n'était que qualitatif : la variation expérimentale atteignait 10% alors que théoriquement, seul 2% était prédit. De plus, les mesures de spin-flip de Merkulov *et al.* (1999), relatives à la constante d'échange en bande de conduction, montrent une variation directe de l'échange en bande de conduction. Celle-ci n'était pas calculée auparavant où seule la variation en bande de valence était vraiment responsable de la réduction de l'interaction. Merkulov *et al.* (1999) ont alors proposé une seconde possibilité de variation résultant d'un processus physique bien différent.

Variation par mélange des fonctions d'onde s et p : Plutôt que de considérer une variation de J_k avec le vecteur d'onde, c'est peut être directement le processus physique de cet échange qui est différent. Merkulov *et al.* (1999) proposent d'utiliser le modèle de Kane (1957) $\vec{k} \cdot \vec{p}$ avec mélange des bandes de valence et de conduction. Pour $\vec{k} \neq \vec{0}$, les fonctions d'onde de la bande de conduction possèdent une certaine partie de fonctions de type p . Pour ces fonctions, l'échange avec l'impureté magnétique dû à l'hybridation est possible. Cette contribution est antiferromagnétique. Elle induit alors une réduction de l'échange avec l'impureté par rapport au cas du massif. Il faut comprendre que le processus est *physiquement différent* de celui d'une variation de $J_{kk'}$. Dans ce modèle, sont utilisées les valeurs en $\vec{k} = \vec{0}$ de la constante d'interaction : $J_{kk}^c = V\alpha$ et $J_{kk}^{hyb} = V\beta$. C'est le mélange des bandes en $\vec{k} \neq \vec{0}$ qui induit une réduction de l'intégrale d'échange.

En toute rigueur, Merkulov *et al.* (1999) tiennent compte d'une variation de la constante d'hybridation due aux transitions virtuelles vers les états de l'impureté de Mn. Or le niveau initial, à partir duquel se font ces transitions, a son énergie $E_c(k)$, qui varie suivant k . D'autre

part, la valeur de β dans le massif est valable pour des transitions à partir des niveaux de la bande valence, pris comme l'origine des énergies. La figure I.6 permet de se remémorer cela. La valeur de ce paramètre, β_{ck} , en fonction de β du massif vaut alors :

$$\beta_{ck} = \beta \frac{-E_d(E_d + U)}{(E_c(k) - E_d)(E_d + U - E_c(k))} \quad (\text{I.36})$$

Formellement, le mélange des fonctions d'onde dans la bande de conduction donne, pour un spin $\sigma_z = +1/2$ quantifié selon z et avec le vecteur d'onde \vec{k} dirigé dans la même direction :

$$u_c(k) | +1/2 \rangle = (1 - a(k)) |S\rangle | +1/2 \rangle + b(k) \left| i \frac{X + iY}{-\sqrt{2}} \right\rangle | -1/2 \rangle + c(k) |iZ\rangle | +1/2 \rangle \quad (\text{I.37})$$

Les composantes de chacune de ces fonctions sont représentées sur la figure I.9. En supposant le développement $\vec{k} \cdot \vec{p}$ valable pour des vecteurs d'onde pas trop petits, on voit qu'un mélange important apparaît rapidement. Ce mélange induit principalement des fonctions d'onde de type $|Z\rangle | +1/2 \rangle$ qui ont la même direction de spin que celle de type $|S\rangle | +1/2 \rangle$. Comme les contributions des fonctions $|Z\rangle$ ($\beta < 0$) sont opposées à celle de type $|S\rangle$ ($\alpha > 0$), l'échange sera diminué.

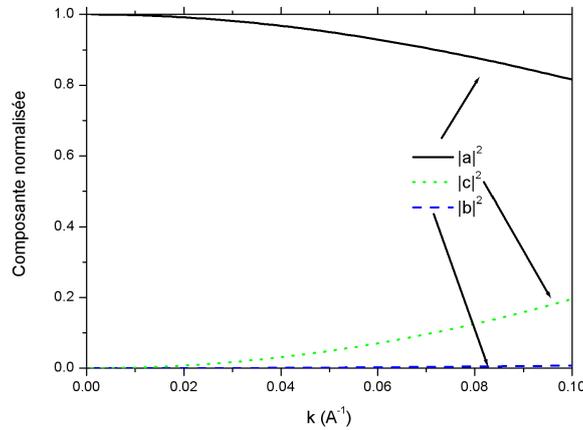


FIG. I.9 – Les 3 composantes de la fonctions d'onde pour un vecteur d'onde \vec{k} non nul

Avec ce développement des fonctions de Bloch, J_{sd} se calcule, en fonction des paramètres du matériau massif :

$$\langle S | J_{00} | S \rangle = \alpha \quad (\text{I.38a})$$

$$\langle X, Y, Z | J_{00} | X, Y, Z \rangle = \beta_c \quad (\text{I.38b})$$

$$\langle S | J_{00} | X, Y, Z \rangle = 0 \quad (\text{I.38c})$$

où β_c dénote l'expression du facteur de l'équation de I.36 pour $k = 0$. Et l'expression I.27

devient :

$$\begin{aligned}
H_{sd}(\vec{R}) = & -\alpha \vec{\sigma} \cdot \vec{S} \left| \sum_k c_k (1 - a(k)) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \right|^2 \\
& - \vec{\sigma} \cdot \vec{S} \left| \sum_k c_k \beta_{ck} c(k) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \right|^2 \\
& + \vec{\sigma} \cdot \vec{S} \left| \sum_k c_k \beta_{ck} b(k) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \right|^2 \quad (\text{I.39})
\end{aligned}$$

L'expression est encore plus simple pour un puits quantique avec quelques pourcents d'impuretés ce qui permet d'utiliser l'approximation du cristal virtuel. Dans ce cas, un coefficient α effectif, α_{QW} , est déterminé et vaut :

$$\alpha_{QW} = \alpha |1 - a(k)|^2 + \beta_c (|c(k)|^2 - |b(k)|^2) \quad (\text{I.40})$$

La variation de ce paramètre en fonction de l'épaisseur du puits reproduit quantitativement les données de Mackh *et al.* (1996) ce qui valide ce modèle. Rappelons qu'un seul paramètre ajustable est utilisé : la répulsion coulombienne, U , entre les orbitales sur l'impureté utilisé dans la formule I.36.

Pour les données quantitatives, voici les expressions des coefficients en ce qui concerne le CdTe. Les coefficients $a(k)$, $b(k)$ et $c(k)$ sont développés jusqu'au second ordre (en k^2). Il est d'ailleurs à noter que, selon ce développement limité à l'ordre 2, les fonctions d'onde des trous lourds ne sont pas modifiées. Ceci permet de s'affranchir de toute contribution de la bande de conduction à une augmentation de l'interaction avec la bande de valence. La partie I.3.3 reste donc totalement valable. De toute façon, même si ce mélange avait existé, la faible valeur de α par rapport à β aurait entraîné une correction forcément plus faible.

Les seules données numériques utilisées, prises dans la littérature, sont : $E_g = 1/2(1606 - 1577) = 1591$ meV, $\Delta_{so} = 930$ meV et $m_e^* = 0,096m_0$. Et les formules tirées de Fishman (1988) pour $\vec{k} // (001)$ (dans la même direction que celle pour définie pour la quantification du spin) :

$$a(k) = 0,412 \frac{\hbar^2}{E_g 2m_e^*} k^2 \quad (\text{I.41a})$$

$$b(k) = 0,177 \sqrt{\frac{\hbar^2}{E_g 2m_e^*}} k \quad (\text{I.41b})$$

$$c(k) = 0,890 \sqrt{\frac{\hbar^2}{E_g 2m_e^*}} k \quad (\text{I.41c})$$

La combinaison des 2 formules I.39 et I.41 permet de donner une valeur de l'interaction H_{sd} . Pour aller plus loin dans le calcul analytique, les variations en k et k^2 des coefficients I.41, permettent d'avoir une expression analytique de H_{sd} . Comme pour l'échange en bande de valence, la somme I.39 est la transformée inverse de Fourier de la fonction enveloppe $F(\vec{R})$. Apparaissent alors les dérivées première et seconde de cette fonction – dont nous supposons qu'elles existent. L'expression finale, analytique moyennant le développement des fonctions

en I.41 fait très bien apparaître la différence avec le cas trivial (équation I.28) pour lequel $J_{kk'}$ ne dépendait pas de k . Dans l'espace réel, la formule est très simple :

$$H_{sd} = -\vec{\sigma} \cdot \vec{S} \left(\alpha |F(z) - AF''(z)|^2 + \beta_c (C - B) |F'(z)|^2 \right) \quad (\text{I.42})$$

avec une définition des constantes :

$$A = a(k)/k^2 = 0,412 \frac{\hbar^2}{E_g 2m_e^*} = 10,3A^{-2} \quad (\text{I.43a})$$

$$B = b(k)^2/k^2 = 0,781A^{-2} \quad (\text{I.43b})$$

$$C = c(k)^2/k^2 = 19,8A^{-2} \quad (\text{I.43c})$$

et en négligeant la variation de β_{ck} en fonction de \vec{k} : $\beta_c = \beta_{c0}$. C'est un effet d'un ordre supérieur à k^2 .

Confinement dans les 3 dimensions Tous les calculs ci-dessus sont faits pour le vecteur d'onde k dirigé selon z . La même chose se produit également dans le plan, car les boîtes quantiques confinent également selon cette direction. En reprenant les expressions de Fishman (1988)(p. 51) pour un vecteur d'onde quelconque, il est facile d'arriver à une expression proche de I.42 mais valable dans les 3 dimensions. Comme les fonctions d'ondes utilisées dans toute cette thèse seront isotropes dans le plan, l'expression suivante ne dépend en réalité que de z et de ρ vecteur d'onde dans la plan de croissance, orthogonal à la direction z .

$$H_{sd}(\vec{R}) = -\alpha \vec{\sigma} \cdot \vec{S} \left| F(\vec{R}) - A \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}(\vec{R}) + \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2}(\vec{R}) \right) \right|^2 - \beta \vec{\sigma} \cdot \vec{S} \left((C - B) \left| \frac{\partial F}{\partial z}(\vec{R}) \right|^2 + C \left| \frac{\partial F}{\partial \rho}(\vec{R}) \right|^2 \right) \quad (\text{I.44})$$

Ceci représente l'expression finale de l'interaction H_{sd} dans le cas d'un confinement dans les 3 dimensions. Elle est bien sûr valable pour des vecteurs d'onde relativement petits pour que le développement limité $\vec{k} \cdot \vec{p}$ soit possible. Elle est très importante car elle permettra au chapitre IV de calculer quantitativement l'interaction entre une impureté de Mn et un porteur confiné dans les 3 dimensions, dans une boîte quantique.

Ce premier chapitre introductif commençait par un rappel de la physique de l'interaction entre les porteurs et les impuretés magnétiques dans la matière condensée. Appliqué directement aux systèmes qui nous intéressent, les semiconducteurs et surtout les hétérostructures de semiconducteurs, des expressions analytiques et quantitatives de cette interaction ont été données. Cette interaction est connue depuis longtemps mais ce n'est que tout récemment qu'elle a pu être étudiée de manière plus directe en réduisant le nombre de particules en interaction. Et cela n'a pu être rendu possible que grâce aux moyens modernes de réalisation des échantillons. En particulier, l'Épitaxie par Jets Moléculaires qui fera l'objet du début du prochain chapitre. Puis, nous verrons comment ce formidable outil technologique nous a permis d'insérer une *unique* impureté magnétique dans une boîte quantique.

Chapitre II

Croissance des boîtes quantiques à un Mn unique

*Fragmentation is the rule
Unity is not taught in school
You are an unnatural growth*
Kim Gordon

Contents

II.1	L'Épitaxie par Jets Moléculaires des boîtes quantiques de CdTe	41
II.2	Modèle probabiliste	50
II.3	Application aux boîtes quantiques CdTe	55
II.4	Réalisation des échantillons	59
II.5	Autre technique : insertion de Mn dans la couche de CdTe . . .	72

Le laboratoire avait été un des pionniers en ce qui concerne les semiconducteurs magnétiques dilués à base de semiconducteurs des colonnes II et VI. C'est le système modèle pour étudier l'interaction impuretés magnétiques–porteurs. Des structures à base de puits quantique avaient permis d'étudier la réduction de la dimensionnalité dans ces systèmes. Parallèlement, les progrès réalisés sur la croissance des boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI, principalement à base de Tellure, ont permis de bien comprendre leur formation particulière. L'ajout d'impuretés magnétiques dans ces boîtes quantiques avait été réalisé auparavant par d'autres groupes, nous allons voir maintenant comment ont été réalisés les échantillons où un **unique** atome de Mn est inséré à l'intérieur d'une boîte quantique.

Après une explication de la manière dont sont réalisées les boîtes quantiques CdTe sur ZnTe, un modèle probabiliste sera détaillé pour comprendre comment l'on peut optimiser le nombre de ces boîtes avec un seul atome de Mn. Ensuite des résultats statistiques seront présentés.

II.1 L'Épitaxie par Jets Moléculaires des boîtes quantiques de CdTe

L'étymologie du mot épitaxie renseigne sur son sens : 'επι' (épi) signifie 'sur' et 'ταξίς' (taxis) arrangement. L'épitaxie consiste donc à faire croître une nouvelle couche (couche épitaxiée) *sur* une autre (le substrat) dont l'*arrangement* sera le même. On distingue alors l'homoépitaxie qui consiste à faire croître un matériau de même nature que le substrat et l'hétéroépitaxie où ces deux matériaux sont différents. Cependant, même dans ce dernier cas, l'*arrangement* reste proche : même structure cristalline, même nature des liaisons chimiques. Les applications de l'épitaxie, le dépôt de couches minces, sont phénoménales : micro électronique, verres, protection de surfaces, tribologie... Il existe d'ailleurs plusieurs procédés d'épitaxie, chacun ayant son application préférentielle.

Parmi ceux-ci, le processus de croissance peut être chimiquement activé : c'est ce qui est appelé la CVD (Chemical Vapor Deposition). La croissance s'effectue dans ce cas grâce à une réaction chimique qui a lieu lors de l'adsorption sur le substrat : les gaz sont répartis dans toute la chambre et le substrat, chauffé, permet à la fois d'activer la réaction chimique et d'initier la nucléation. On obtient des vitesses de dépôt rapides (jusqu'à 1 $\mu\text{m}/\text{minute}$) et une homogénéité très intéressante pour des applications de recouvrement, protection de surfaces. Cette réaction chimique peut aussi être activée par un plasma (PECVD), par bombardement photonique plutôt que thermiquement ce qui permet de réduire la température du substrat. La PECVD est très utilisée en microélectronique (couche dopée de Silicium). Cependant, la présence de gaz à des pressions assez fortes (régime diffusif) nécessite un traitement en mécanique des fluides de la répartition des gaz et l'ajout de réactions chimiques et physiques (plasma) rendent ce procédé trop complexe pour contrôler parfaitement la qualité des couches. Des procédés ne nécessitant pas ces réactions chimiques sont préférables.

Ces procédés sont appelés Physical Vapor Deposition (PVD). C'est notamment le cas de la pulvérisation ("sputtering") dans laquelle des ions (issus d'un gaz inerte, l'Argon très souvent) bombardent un matériau cible dont les atomes sont éjectés. Ceux-ci se redéposent sur le substrat. C'est une méthode simple, connue depuis longtemps (Grove en 1852), de dépôt de couche mince. Cependant, la pulvérisation du matériau source est un processus complexe et peu contrôlable. La nucléation sur le substrat de ce matériau source est aussi très complexe.

C'est pourquoi l'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) est devenue la référence à l'heure actuelle pour toutes les études nécessitant précision et contrôle. C'est l'outil de dépôt de couches minces de prédilection pour toutes les études de physique fondamentale.

II.1.1 Présentation de cet outil de croissance

L'Épitaxie par Jets Moléculaires (plus connue sous sa traduction anglaise de Molecular Beam Epitaxy), plus récente que les précédentes techniques, s'est rapidement imposée. Ce n'est pas un hasard. Les premières structures ont été réalisées dans les années 70 par Cho et Arthur (1975) qui ont bénéficié des grandes avancées en technologie de l'ultra-vide et en qualité des substrats. En effet, un vide poussé est nécessaire pour réaliser justement un "jet moléculaire" : dans l'enceinte du bâti d'épitaxie sous ultra-vide, le gaz est en régime balistique. Il n'y a donc quasiment aucune interaction entre les particules gazeuses. De plus, un substrat monocristallin est préférable pour réaliser une croissance propre.

La pureté des couches réalisées a rapidement amené l'E.J.M. à être l'outil de prédilection pour la réalisation d'échantillons de semi-conducteurs. Ces matériaux sont en effet sensibles à

toute impureté : un dopage résiduel de 10^{16} impuretés par cm^3 est très facilement mesurable par effet Hall. Par comparaison, la densité habituelle d'atomes dans un semiconducteur est $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. La détection d'une impureté parmi un million (10^6) est donc possible dans les semiconducteurs et cela signifie qu'il faut être capable de contrôler la pureté des couches au moins à ce niveau. L'épitaxie par jets moléculaires permet ce contrôle grâce au vide poussé (jusqu'à 10^{-11} Torr) qui règne dans l'enceinte.

Il existe encore d'autres avantages à cette méthode de croissance :

- Une vitesse de croissance lente (1 monocouche/s soit environ $1 \mu\text{m}/\text{heure}$) contrôlée à la monocouche près grâce aux oscillations RHEED (voir partie II.1.2)
- De nombreuses possibilités de caractérisation in-situ par des méthodes utilisant un transport d'électrons dans le vide, rendus possibles par l'ultra-vide du bâti. Le RHEED est un classique mais il est aussi possible de faire de la spectroscopie Auger par exemple.
- Un contrôle précis de la composition des alliages ternaires voire quaternaires.
- Des interfaces abruptes pour les hétérostructures grâce à un système de cache mécanique et au régime balistique des gaz dans l'enceinte.
- Une température de croissance relativement basse (surtout pour les semiconducteurs II-VI) permettant de s'affranchir des problèmes d'interdiffusion.

II.1.2 Description du bâti

Une rapide description du bâti est nécessaire. Le bâti d'épitaxie utilisé pour réaliser tous les échantillons est basé sur un bâti commercial Riber 32-P, datant d'une quinzaine d'années. Depuis sa mise en route (Bodin-Deshayes, 1993), le bâti, dédié aux semiconducteurs II-VI, a d'abord été utilisé pour faire des couches à base de Tellurures, pour réaliser des puits quantiques –magnétiques notamment par Boukari *et al.* (2002) et le dopage de c structures (Arnoult, 1998). Plus récemment, la croissance de boîtes quantiques a été réalisée (Marsal, 2001) et l'ajout d'une cellule de Sélénium (Robin, 2005) a permis d'élargir la gamme de matériaux disponibles. Dorénavant, ce bâti est relié sous ultra-vide à un petit bâti d'épitaxie de semiconducteurs III-V et à un bâti de pulvérisation de métaux par canon à électrons et de nettoyage par plasma (figure II.1). Tout cela permet la réalisation de structures originales.

Le bâti (figure II.3) est constitué de 8 cellules utilisées pour la croissance (Mg, Mn, Cd, Te, CdTe, Zn, ZnTe, Se) et de 2 cellules de dopage n et p (Al et N). Hormis la cellule "cracker" de Sélénium, qui ne fait pas l'objet de cette thèse, et la cellule gazeuse de plasma azote (N_2), qui sera décrite à la partie V.1.1, toutes les cellules sont des cellules à effusion, à partir de charges solides (figure II.2). Elles sont contrôlées en température à $0,1^\circ \text{C}$ près. Précision critique car le flux de gaz (i.e. la quantité de matière) sortant de la cellule est directement lié à la température de la cellule. C'est ainsi que l'on contrôle précisément la vitesse de croissance en épitaxie par jets moléculaires.

Une pompe ionique et une pompe cryogénique, souvent utilisées en même temps, maintiennent un vide poussé, jusqu'à 10^{-11} Torr. Elles sont aidées par le panneau froid, refroidi à l'Azote liquide, et par un sublimateur de titane. Un spectromètre de masse permet de détecter toute fuite ou présence de composés indésirables (O_2 , H_2O). L'outil de caractérisation le plus intéressant, sur lequel il faut insister, est le canon à électron qui permet de faire des mesures de diffraction d'électrons en incidence rasante (Reflective High Energy Electron Diffraction) in-situ et en temps réel.



FIG. II.1 – Les trois bâtis reliés sous ultra-vide

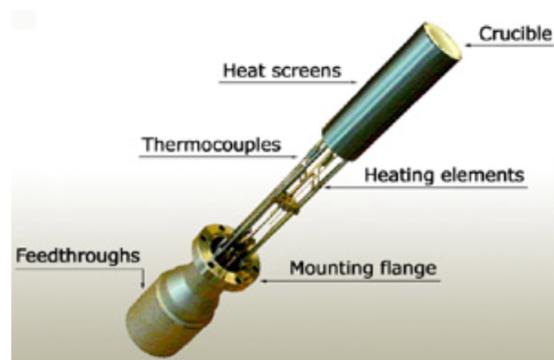


FIG. II.2 – Schéma d'une cellule à effusion Riber

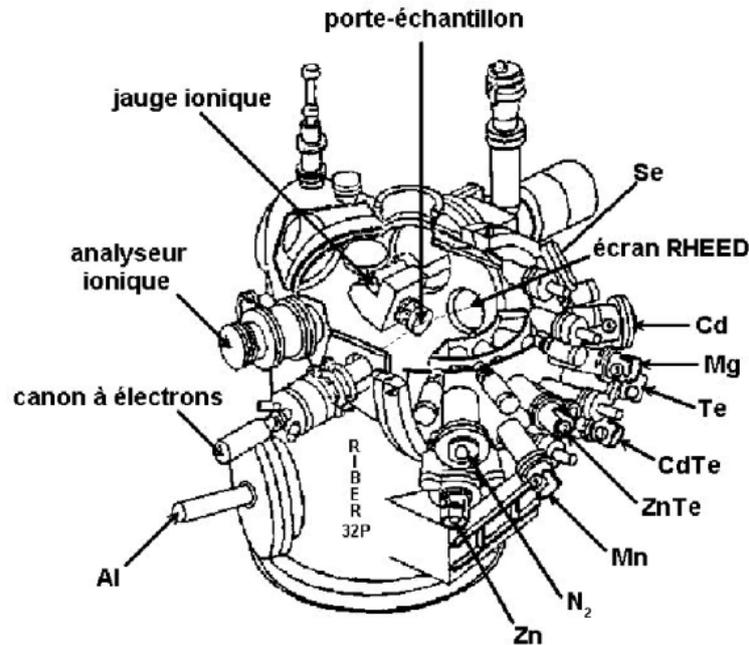


FIG. II.3 – Schéma du bâti d'épitaxie Ribery 32-P

Le RHEED et ses oscillations C'est l'outil qui permet de contrôler toute croissance en épitaxie par jets moléculaires. Il renseigne sur l'état de la surface au cours de la croissance (rugosité, croissance bi ou tridimensionnelle, reconstructions de surface). C'est une caractérisation in-situ et en direct pendant la croissance. De nombreux renseignements de la qualité structurale sont tirés de cet outil et permettent d'améliorer une croissance ou de détecter directement les problèmes durant une croissance.

Son fonctionnement est simple : des électrons de haute énergie (30 à 40 keV) diffractent sur l'échantillon. Comme le faisceau arrive en incidence rasante, cela permet de ne scruter que la surface de l'échantillon. Détaillons ses 2 principales utilisations, nécessaires à la compréhension de la croissance des boîtes.

- **État de surface** : un diagramme RHEED comme la figure II.4 (a), en tiges, indique que la couche de surface est bonne. Ces tiges sont caractéristiques du réseau réciproque d'une surface. La qualité d'une surface est aussi indiquée par la présence de reconstructions, caractéristiques du matériau épitaxié. Si la surface tend à devenir tri-dimensionnelle (défauts, marches, îlots...), le diagramme Rheed devient pointé (figure II.4), caractéristique de la diffraction d'un matériau massif : la présence d'îlots (de taille inférieure à la longueur de cohérence du faisceau d'électrons, d'une dizaine de nanomètres) fait que le faisceau "scrute" le matériau en profondeur. C'est en général une situation que l'on veut éviter. Mais pour la formation de boîtes quantiques auto-assemblées, nous le rechercherons.
- **Les oscillations de Rheed** : lors de la formation d'une nouvelle monocouche en MBE, le faisceau spéculaire, résultant de la réflexion directe de la surface, voit son intensité osciller. La réflexion est à son maximum quand la monocouche est complète et atteint son minimum quand la monocouche est à moitié complétée. Les oscillations permettent

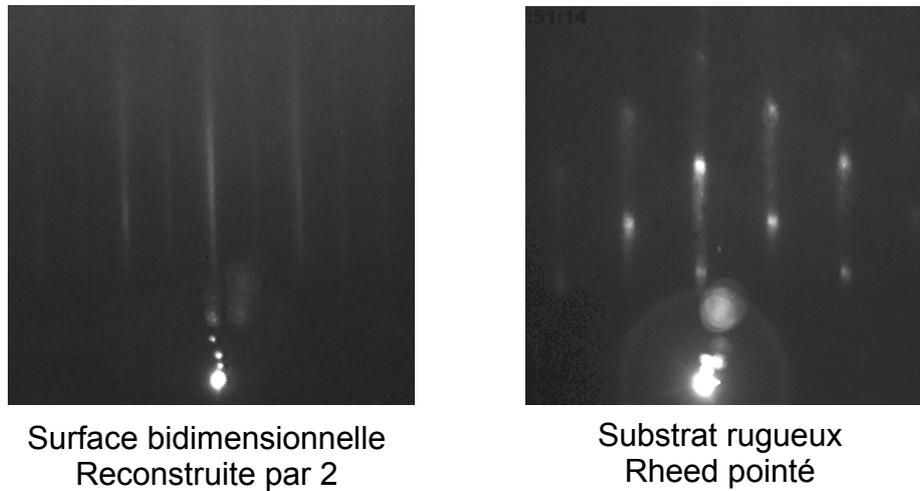


FIG. II.4 – 2 exemples de diagramme Rheed que l'on peut rencontrer. A gauche, la surface est de bonne qualité (tiges et reconstruction visible). À droite, la surface est très rugueuse, tri-dimensionnelle (points)

de directement remonter à la vitesse de croissance de la couche. C'est ainsi que seront mesurées très précisément les vitesses de croissance de nos couches et notamment le flux de Mn.

Méthodes de croissance des couches épitaxiées

Il y a plusieurs manières d'épitaxier les couches de matériau. La première appelée croissance classique ou "MBE" consiste à exposer la surface de l'échantillon aux espèces que l'on veut voir croître. Dans le cas d'un matériau binaire, la croissance cristalline se régule relativement bien toute seule en alternant les couches de chaque espèce. Cependant, les meilleures conditions de croissance sont souvent réalisées avec des flux non stoechiométriques. Par exemple, un excès de Cd améliore fortement la qualité structurale d'une couche CdTe épitaxiée. Hartmann (1997) ont mené ces études afin de déterminer les meilleures conditions pour les divers composés II-VI. Pour la majorité des couches, un rapport 3 :2 en faveur du métal (élément II) est utilisé. En ce qui concerne les alliages ternaires (à base de Te), il va y avoir compétition entre éléments II pour s'incorporer dans la matrice cristalline. Un paramètre phénoménologique, le coefficient de collage permet de tenir compte de cet effet. Les rapports de flux, mesurés précisément avec les oscillations Rheed, pour obtenir des alliages ternaires et quaternaires à base de tellure sont donnés par Arnoult (1998).

Prenons l'exemple des couches $Zn_{1-x}Mg_xTe$ utilisées à la partie V.3. Le coefficient de collage des atomes de Mg est de 0,9 aux températures de croissance utilisées (entre 280 °C et 340 °C). Cela veut dire que pour réaliser une couche avec une concentration x en Mg, il

faudra avoir un flux de Mg, ν_{Mg} , vérifiant :

$$x = 0,9 \frac{\nu_{Mg}}{\nu_{ZnTe}}$$

Cette formule est empirique et n'est bien sûr valable que pour un rapport Zn/Te donné, ici 3 pour 2.

Une autre méthode plus lente mais qui forme des couches quasi-parfaites est l'Épitaxie par Jets Moléculaires Alternés (Atomic Layer Epitaxy, ALE, en anglais). Elle convient parfaitement à la croissance d'alliages binaires. Elle consiste à exposer alternativement la surface au cation puis à l'anion, en attendant, à chaque exposition d'atteindre l'équilibre. Pendant l'exposition, si la pression de vapeur saturante de l'espèce déposée est suffisamment importante, il y aura équilibre entre les atomes adsorbés, liés au substrat, et les atomes libres dans l'enceinte. Cet équilibre n'est bien sûr valable que si la pression de l'enceinte est inférieure à la pression de vapeur saturante. C'est l'une des raisons pour lesquelles l'ALE de MgTe est impossible. A cause des reconstructions de surface (Hartmann *et al.*, 1996) qui empêchent un recouvrement total de la surface à chaque exposition, il est nécessaire de faire 2 cycles complets (c'est à dire des expositions cation–anion–cation–anion) pour faire une monocouche de l'alliage binaire. Cette vitesse de croissance de 0,5 MC/cycle est très dépendante de la température de croissance : elle passe à 1 MC/cycle en-dessous d'une température du substrat de 240 °C. De plus, elle nécessite une forte mobilité en surface, ce qui n'est pas forcément le cas à 280 °C et induit une croissance à une vitesse légèrement moindre (autour de 0,4 MC/cycle dans certains cas). La croissance des boîtes quantiques sera réalisée avec cette méthode car elle permet un contrôle précis de l'épaisseur déposée et une très bonne qualité des couches. Le seul désavantage de cette méthode est sa lenteur. Pour la couche des boîtes, peu épaisse (de 2 à 3 nm), cela ne pose aucun problème.

Maintenant que la description de l'outil – le bâti MBE – et des méthodes d'utilisation est terminée, continuons par décrire comment est réalisée la croissance des objets qui nous intéressent tout particulièrement : les boîtes quantiques auto-assemblées.

II.1.3 Croissance des boîtes

Les boîtes quantiques auto-assemblées ont d'abord été considérées comme un défaut dans la croissance. Leur découverte date de 1985 (Goldstein *et al.*, 1985). L'observation d'un diagramme RHEED passant d'une croissance bidimensionnelle à tridimensionnelle est apparue comme la caractéristique de la formation d'îlots. Pourtant, les premières études optiques à avoir utilisé les propriétés bien particulières de ces boîtes – le confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace – ont été réalisées seulement 10 ans plus tard (Marzin *et al.*, 1994). Même si d'autres méthodes alternatives permettent un confinement des porteurs dans les 3 dimensions (Brunner *et al.*, 1992), cette méthode d'auto-organisation est maintenant reconnue comme celle permettant de réaliser les structures avec le moins de défauts et le meilleur confinement.

Toutes ces études avaient commencé avec les semiconducteurs III-V (boîtes d'InAs sur GaAs) puis sur Silicium (boîtes de Ge sur Si) mais rien n'avait été réalisé avec des semiconducteurs II-VI. Les premières boîtes quantiques II-VI furent à base de Sélénium (Xin *et al.*, 1996; Flack *et al.*, 1996). Elles n'étaient obtenues qu'à des températures de croissance très élevées (400 °C), induisant de fortes interdiffusions Cd–Zn. Les premières boîtes CdSe dont la formation était effectuée à une température raisonnable furent induites par recuit à 310 °C.

Toutefois, cela entraîne des problèmes d'interdiffusion. En ce qui concerne les boîtes quantiques de CdTe, il a fallu attendre jusqu'en 1998 (Terai *et al.*, 1998). Cependant, l'apparition claire d'une transition 2D-3D n'était pas vérifiée sur le diagramme RHEED. Seules des études AFM donnaient la preuve que des boîtes s'étaient formées. Des études optiques, notamment le comportement en température des excitons dans les boîtes, apportaient une preuve supplémentaire du confinement tridimensionnel des excitons.

La première observation RHEED de cette transition dans les semiconducteurs II-VI à base de Tellure est due à Marsal (2001). Le travail de confirmation et de compréhension de cette transition fut réalisé ensuite par (Tinjud, 2002). Un rapide résumé des travaux de sa thèse est nécessaire pour expliquer la méthode originale de réalisation de nos boîtes de CdTe et de leur transition 2D-3D.

Différences entre les matériaux II-VI et III-V La problématique de cette partie est de trouver la raison pour laquelle il a fallu attendre 15 ans pour voir apparaître des boîtes quantiques à base de semiconducteurs II-VI, alors que leur croissance était bien connue pour les boîtes III-V. En effet, de prime abord, beaucoup pensaient qu'il suffisait d'avoir un désaccord de maille, Δa , de l'ordre de quelques pourcents pour atteindre un mode de croissance en îlots. Cependant pour les couples CdTe/ZnTe (II-VI) et InAs/GaAs (III-V), ce désaccord est quasiment le même. D'autres facteurs entrent donc en jeu, et c'est ce qu'il a fallu comprendre et contrôler.

Pour bien comprendre les phénomènes mis en jeu, une analyse simple de la physique qui régit la croissance est nécessaire. Considérons la croissance épitaxiale d'un adsorbat (CdTe) sur le substrat (ZnTe), et une croissance à l'équilibre. Certes, l'épitaxie par jets moléculaires est un phénomène hors équilibre; mais les modèles développés à l'équilibre permettent de bien appréhender les phénomènes qui se passent lors de la croissance.

Le rapport entre les tensions de surface adsorbat-substrat (σ_{as}), adsorbat-vide (σ_{av}) et substrat-vide (σ_{sv}) contrôle le mode de croissance (Villain et Pimpinelli, 1995). Pour donner une image simple, il faut revenir au liquide et à la formule de Young de la forme d'une goutte liquide sur un surface plane, mouillant cette surface avec un angle θ :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{av} - \sigma_{sv}}{\sigma_{as}} \quad (\text{II.1})$$

Le cas d'un mouillage de solide sur solide est malheureusement plus compliqué à cause de l'anisotropie et de l'élasticité des solides mais cette formule permet de comprendre les 2 premiers modes de croissance cristalline :

- **Mode Volmer-Weber** : la croissance a lieu en îlots, dont la forme est déterminée par les rapport des tensions de surface de la formule II.1.
- **Mode Franck-Van der Merwe** : L'angle θ n'existe plus : $\sigma_{av} - \sigma_{sv} < \sigma_{as}$. La couche épitaxiée 'mouille' totalement le substrat, la croissance est bidimensionnelle. C'est selon ce type de croissance que sont réalisés les puits quantiques.

Il existe un troisième mode de croissance, intermédiaire, combinant les 2 précédents :

- **Mode Stranski-Krastanow** : après une couche de mouillage (début de croissance Franck-Van Der Merwe), l'apparition d'îlots peut ensuite être énergétiquement favorisée. C'est ce mode de croissance qui permet de réaliser des boîtes quantiques auto-organisées.

Pour avoir un modèle réaliste, surtout en ce qui concerne les îlots CdTe sur ZnTe, fortement contraintes, il est nécessaire de faire intervenir l'élasticité du matériau. Lors d'une épitaxie cohérente de la couche déposée, la couche épitaxiée a le même paramètre de maille que le

substrat (a_s). Mais si son propre paramètre de maille, a , est différent (ce qui est toujours le cas pour une hétéroépitaxie), la couche épitaxiée va emmagasiner de l'énergie, proportionnelle à son épaisseur h . Il existe alors 2 manières de relaxer cette énergie :

- **Relaxation plastique** : formation de dislocations, la couche épitaxiée retrouve son paramètre de maille originel. Ce mode de croissance induit des défauts dans les couches. Il faut l'éviter pour avoir des propriétés optiques intéressantes.
- **Relaxation élastique** : la couche relaxe en passant d'un mode de croissance bidimensionnel à un mode de croissance tridimensionnel. Les contraintes sont relâchées au sein d'îlots sans formation de dislocations. Suivant les matériaux considérés, la forme des îlots peut être différente.

L'énergie emmagasinée par unité de surface dans chacun de ces modes de croissance peut être déterminée en fonction de quelques paramètres simples et dépend donc de l'épaisseur, h , de la couche contrainte :

- Pour le mode de croissance 2D contraint :

$$E^{2D}(h) = M \frac{\Delta a^2}{a^2} h + \sigma_{as} + \sigma_{av} \quad (\text{II.2a})$$

avec M , module biaxial de la couche contrainte, et $\Delta a = a - a_s$.

- Pour le mode de croissance avec dislocations :

$$E^{Dis}(h) = \frac{E_{MD}^2(h)}{d_0^2 M (\Delta a/a)^2} + \frac{2E_{MD}(h)}{d_0} + \sigma_{as} + \sigma_{av} \quad (\text{II.2b})$$

avec $E_{MD}(h)$, le coût en énergie pour former une dislocation, d_0 la distance minimale qu'il peut y avoir entre deux dislocations (d_0 est atteint quand la couche épitaxiée a retrouvé son paramètre de maille a donc $d_0 = b|\Delta a/a|$ avec b vecteur de Burgers des dislocations).

- Pour le mode de croissance en îlots :

$$E^{SK}(h) = (1 - \alpha) M \frac{\Delta a^2}{a^2} h + \sigma_{as} + \sigma_{SK} \quad (\text{II.2c})$$

avec α qui représente l'énergie élastique relaxée par les îlots et σ_{SK} , l'énergie surfacique de la couche épitaxiée avec les îlots. $\sigma_{SK} > \sigma_{av}$ car la surface formée par les îlots est supérieure à celle d'une couche bidimensionnelle. A quantité équivalente de matière déposée, il y a donc un surcoût en énergie, $\Delta\gamma = \sigma_{SK} - \sigma_{av}$, à former des îlots. Ce surcoût est contrebalancé par une certaine relaxation des contraintes dans les îlots, décrite par le paramètre α .

Tous ces paramètres ne sont pas évidents à déterminer mais il est toujours possible de donner des ordres de grandeur réalistes. De plus, ils permettent d'expliquer la raison pour laquelle le mode Stranski-Krastanow apparaît plus facilement sur les III-V que sur les II-VI. En effet, on peut définir deux épaisseurs critiques au bout desquelles la croissance bidimensionnelle contrainte relaxe son énergie soit par formation d'îlots, h_C^{SK} , soit par formation de dislocations, h_C^{Dis} :

$$h_c^{SK} = \frac{\Delta\gamma}{\alpha M (\Delta a/a)^2} \quad (\text{II.3a})$$

$$h_c^{Dis} = \frac{E_{MD}(h_c^{Dis})}{bM|\Delta a/a|} \quad (\text{II.3b})$$

Finalement, la paramètre pertinent est le rapport $\eta = h_c^{Dis}/h_c^{SK}$. Il vaut :

$$\eta = \frac{E_{MD}(h_c^{Dis})\alpha M|\Delta a/a|}{b\Delta\gamma} \quad (\text{II.4})$$

Si η est supérieur à 1, alors la formation d'îlots sera préférée à celle de dislocations. Au contraire, si $\eta < 1$, des dislocations se formeront avant que n'arrive la formation d'îlots. Les paramètres de l'équation II.4 permettent de déterminer ce rapport pour chaque matériau et couple de composés binaires. Il faut bien noter que contrairement à ce que l'on pourrait croire, il ne dépend pas que de $\Delta a/a$. Il existe bien d'autres paramètres à prendre en compte pour comprendre la formation des boîtes auto-organisées. Dans le cadre de ce modèle, ce sont E_{MD} et $\Delta\gamma$. Pour les boîtes d'InAs sur GaAs, η est supérieur à 1 au contraire des boîtes CdTe sur ZnTe. Ceci est principalement dû au fait que l'énergie nécessaire pour former les dislocations E_{MD} est 2 fois plus petite dans les semiconducteurs II-VI que dans les III-V. Le diagramme de phase II.5 résume tous ces calculs de manière synthétique.

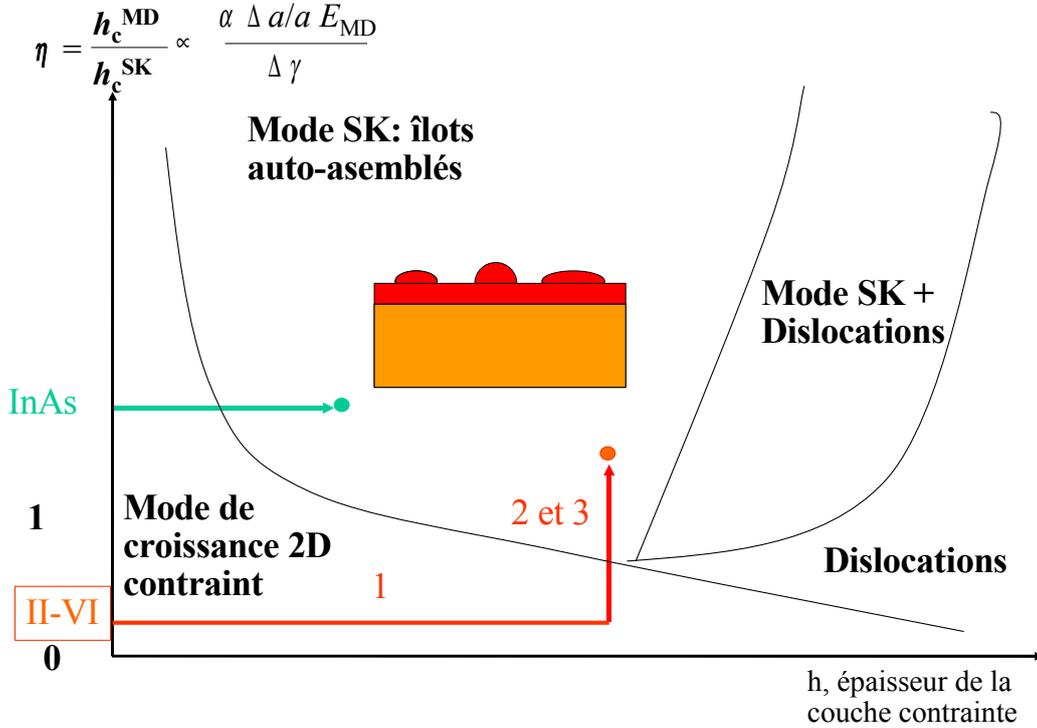


FIG. II.5 – Diagramme qualitatif des modes de croissances possibles des couches contraintes (Tinjod, 2002). Les flèches rouges et vertes indiquent ce qui se passe lors de la croissance d'une couche contrainte dans les matériaux III-V et II-VI : la croissance commence par une couche contrainte puis dès qu'une épaisseur critique est atteinte, le mode de croissance change. Pour InAs/GaAs, le mode de croissance Stranski-Krastanow est préféré alors que pour CdTe/ZnTe ce sont les dislocations qui apparaissent d'abord. Les numéros sur la flèche rouge des composés II-VI (CdTe ici) correspondent à la position sur ce diagramme des différentes étapes décrites sur la figure II.6.

Méthode de croissance des boîtes par ‘Tellure amorphe’ Que faire alors pour obtenir des boîtes quantiques CdTe ? Regardons les paramètres de l’équation II.4 : $E_{MD}(h_C^{Dis})$, α , M , $|\Delta a/a|$ et b sont tous dépendants du matériau considéré si l’on considère que l’on ne peut pas changer la forme des boîtes. Seul $\Delta\gamma$ peut être facilement modifié. En augmentant la tension de surface à l’interface adsorbat (i.e. couche épitaxiée–vide), le surcoût en énergie nécessaire pour former les boîtes diminue car $\Delta\gamma$ baisse. C’est ce qui a été réalisé, d’abord par Marsal (2001) puis bien formalisé et étudié par Tinjod (2002). Après la croissance d’un buffer de ZnTe afin d’obtenir une surface bidimensionnelle lisse, les quatre étapes du processus de formation des boîtes CdTe (figure II.6) sont :

1. Croissance par épitaxie par jets moléculaires alternés (Atomic Layer Epitaxy, ALE) de CdTe en dessous de l’épaisseur critique de relaxation par dislocations. Aucune dislocation n’est donc encore apparue dans le matériau.
2. Dépôt de Tellure amorphe. Pour cela, la température du substrat est diminuée jusqu’environ 10°C . A cette température, la diffusion des atomes de Tellure sur la surface du substrat est extrêmement réduite et donc la croissance n’est plus cristalline. La disparition très rapide du diagramme de diffraction RHEED prouve d’ailleurs cet état.
3. Désorption du Tellure amorphe. Une rampe lente (30 minutes soit $7^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu’à 220°C permet d’enlever tout le Tellure amorphe. Le diagramme de diffraction RHEED réapparaît : quelquefois des anneaux puis des points apparaissent. Ils sont caractéristiques d’une surface rugueuse : des îlots auto-assemblés sont apparus.
4. Encapsulation de ces îlots par une couche ZnTe du matériau barrière. Les points de diffraction s’allongent et redeviennent des tiges, caractéristiques d’une croissance bidimensionnelle.

Des études structurales – TEM et AFM – puis optiques ont apporté toutes les preuves que des boîtes quantiques sont réellement formées durant ce processus. C’est une méthode originale permettant de contrôler la formation de “vraies” boîtes (pas par fluctuations d’interfaces) et en réduisant l’interdiffusion (pas de recuits nécessaires) . Néanmoins, la nécessité de faire le dépôt de Tellure amorphe à basse température nécessite une durée de croissance longue. Il paraît difficile par cette méthode de multiplier les plans de boîtes, réduisant les applications potentielles.

II.2 Modèle probabiliste

Après avoir présenté la méthode de formation de boîtes quantiques CdTe sur ZnTe classiques, détaillons les mécanismes d’insertion des atomes de Mn dans ces mêmes boîtes et la manière qui permet de réussir à insérer un seul atome Mn à l’intérieur. Pour cela, commençons par une étude théorique.

Notre première approche restera très simple avec un modèle surfacique pour comprendre les données pertinentes du problème. Considérons avec la surface du semiconducteur au moment où l’on commence la croissance de la couche de boîte quantique. Sur cette surface, les boîtes quantiques et les atomes Mn se répartissent de manière aléatoire. C’est une hypothèse : elle se trouve vérifiée pour les boîtes quantiques CdTe/ZnTe comme le prouvent les images AFM sous ultra-vide avant encapsulation (Tinjod, 2002) et pour les atomes Mn qui se répartissent de manière homogène dans les alliages de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ou $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Furdyna, 1988). Même

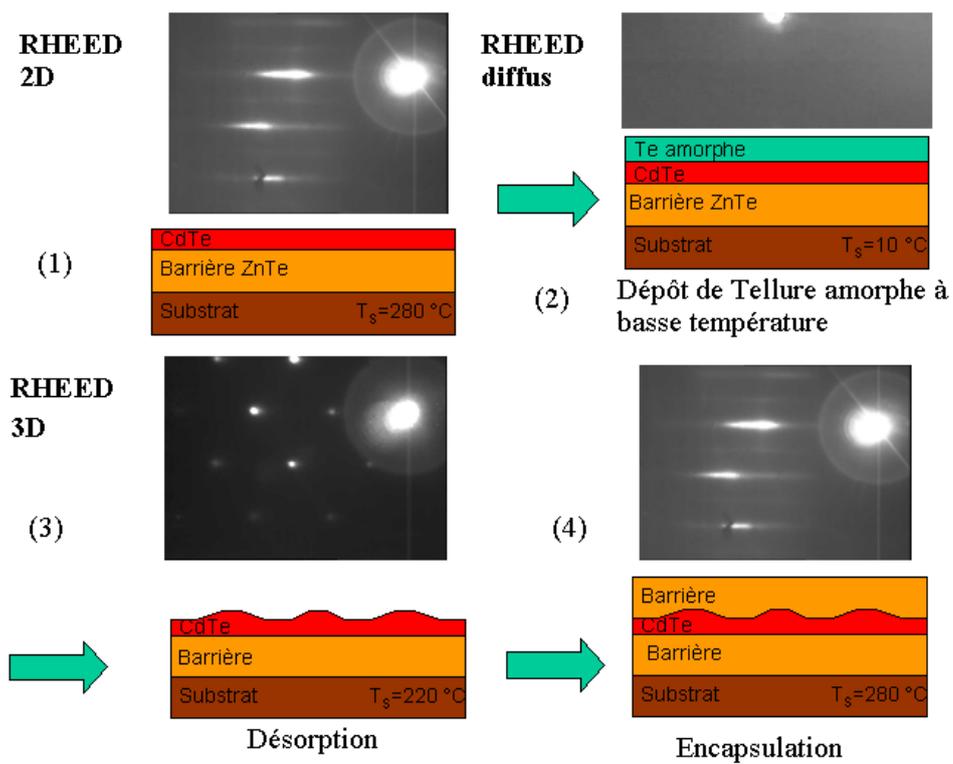


FIG. II.6 – Les étapes de la méthode de formation des boîtes quantiques de CdTe par Tellure amorphe

si dans ce cas, les concentrations sont plus élevées que ce que nous allons utiliser dans notre étude, aucune donnée expérimentale n'a semblé contredire cela à de très faibles concentrations en Mn. Voilà posés les hypothèses et le modèle surfacique que nous allons utiliser.

II.2.1 Avec une seule boîte : modèle discret

Sur toute la surface du semiconducteur, de nombreuses boîtes se répartissent donc aléatoirement. Pour commencer : partageons la surface considérée en carrés où ne se trouve qu'une seule et unique boîte, comme représentée sur la figure II.7). Dans ce carré, il n'y aura qu'une seule boîte à étudier. Par convention, la densité des boîtes quantiques d_{QD} est exprimée en cm^{-2} . Il y a donc d_{QD} boîtes sur 1 cm^2 . En inversant cette formule, sur une surface de $1/d_{QD} \text{ cm}^2$, il n'y a qu'une seule boîte. Cette surface S_1 peut être vue comme un carré de côté $1/\sqrt{d_{QD}}$.

Sur cette surface, la boîte recouvre une certaine aire S_{QD} , correspondant aux dimensions latérales de cette boîte. La suite montrera qu'un traitement plus rigoureux nécessite de passer par les fonctions d'onde des porteurs dans les boîtes mais là encore, le but du propos est de rester simple avant de raffiner le modèle. Pour calculer les probabilités d'avoir des atomes Mn dans

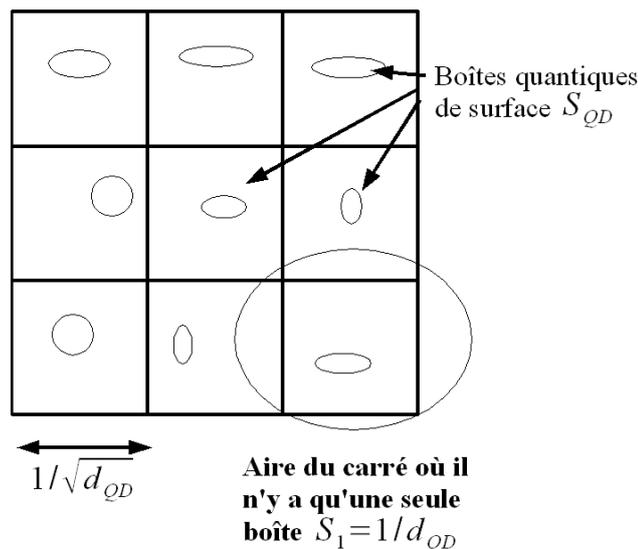


FIG. II.7 – Représentation schématique de la surface du semiconducteur avec les boîtes quantiques réparties régulièrement

cette boîte, commençons par ne mettre qu'un seul atome Mn autour de cette boîte. Pour revenir au cas réel avec beaucoup de boîtes et d'atomes Mn, cela correspond au cas où la densité d'atomes Mn d_{Mn} est la même que la densité des boîtes quantiques d_{QD} : $d_{Mn} = d_{QD}$. L'atome Mn peut alors se trouver sur toute la surface S_1 alors que la boîte ne se trouve que sur la surface S_{QD} . La probabilité d'avoir l'atome Mn dans la boîte, si l'on considère que l'atome Mn se répartit de manière uniforme sur cette surface, est donc de S_{QD}/S_1 , soit ce qui sera appelé, le paramètre $\theta = S_{QD} \times d_{QD}$. Celui-ci est le paramètre pertinent de ce calcul de probabilité. La probabilité que l'atome Mn ne soit pas dans la boîte est alors de $(S_1 - S_{QD})/S_1 = 1 - \theta$. Ces deux possibilités sont représentées graphiquement sur la figure II.8.

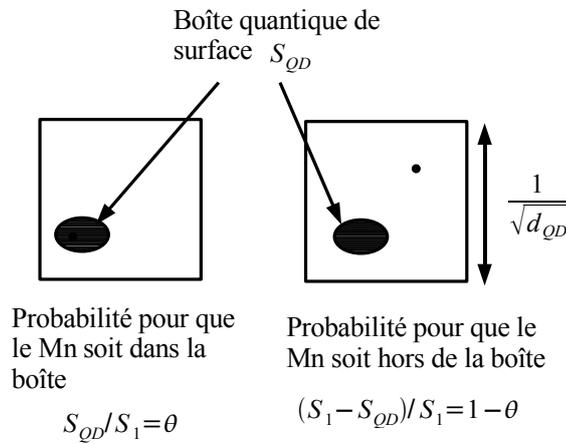


FIG. II.8 – Probabilités pour un atome Mn de se trouver dans la boîte

On peut continuer avec ce modèle discret à une seule boîte en rajoutant des atomes Mn : avec 2 atomes Mn sur cette surface (voir figure II.9), il peut y avoir 0, 1 ou 2 atomes Mn dans la boîte avec des probabilités respectives de $P_0 = \theta^2$, $P_1 = 2\theta(1 - \theta)$ et $P_2 = (1 - \theta)^2$. Le facteur 2 dans P_1 vient du fait qu'il faut compter la probabilité $\theta(1 - \theta)$ pour chacun des 2 atomes Mn.

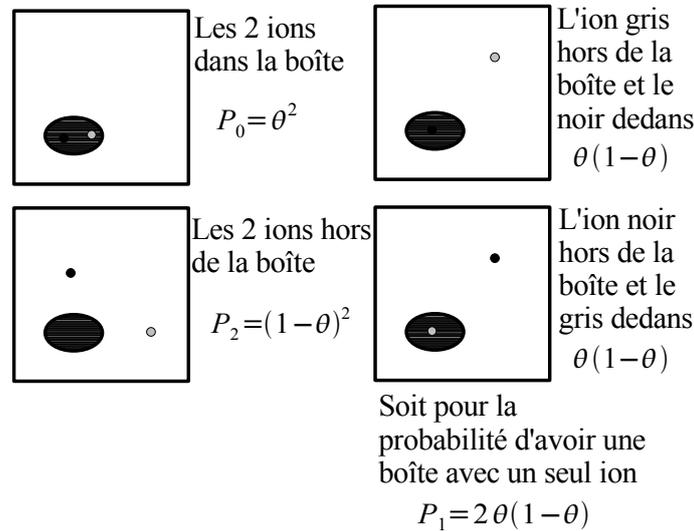


FIG. II.9 – Les 4 cas possibles pour 2 atomes Mn et leurs probabilités respectives

Ce facteur provient en réalité de manière générale de la combinaison de 2 atomes Mn dans une seule boîte, c'est à dire à $C_2^1 = 2$. De cet exemple à 2 atomes Mn, découle la formule

générale : la probabilité d'avoir i atomes Mn dans la boîte, étant donné qu'il y en a p sur la surface considérée est $C_p^i \theta^i (1 - \theta)^{p-i}$ comme le développement binomial classique. Le tableau II.1 résume les formules pour un nombre quelconque d'atomes Mn.

Nombre de Mn sur la surface	0	1	2	p
Probabilité d'avoir 1 Mn dans la boîte	0	θ	$2\theta(1 - \theta)$	$p\theta(1 - \theta)^{p-1}$
Probabilité d'avoir i Mns dans la boîte	0	θ	$i(i - 1)\theta^i(1 - \theta)^{2-i}$	$C_p^i \theta^i (1 - \theta)^{p-i}$

TAB. II.1 – Probabilité du nombre d'atomes Mn qui se trouvent dans une boîte donnée.

II.2.2 Pour plusieurs boîtes : passage au continu

Avec N boîtes On peut utiliser ce modèle très simple mais discret pour aboutir à une description continue de l'incorporation aléatoire des atomes Mn dans les boîtes. Avant de passer au cas continu qui nous concerne, au vu du grand nombre de boîtes que nous allons considérer, commençons avec N boîtes, N étant grand. Pour donner un ordre de grandeur, la taille normale des échantillons est de $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ soit, pour une densité de $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, environ $7,5 \times 10^9$ boîtes. En disposant p atomes Mn sur la surface où il y a N boîtes, la formule du paragraphe précédent où il n'y avait qu'une seule boîte reste valable. Mais la surface à considérer, où l'atome Mn peut se répartir de manière uniforme devient NS_1 . La probabilité d'avoir un atome Mn dans une boîte devient alors $S_{QD}/(NS_1) = \theta/N$, et celle qu'un atome Mn soit en dehors : $1 - \theta/N$. Et la formule binomiale précédente reste applicable. La deuxième ligne du tableau II.2 présente ces probabilités.

Passage au continu Dans le cas qui nous intéresse, le nombre de boîtes N est très grand. De plus, la probabilité θ est faible à cause de la petite taille des boîtes. Tout ceci permet d'approximer la loi binomiale précédente par une loi de Poisson dont le paramètre est $\theta p/N = S_{QD}.d_{Mn}$. La justification théorique, classique, est reproduite dans l'annexe A. La troisième ligne du tableau II.2 résume ces probabilités en fonction du paramètre qui nous semble le plus pertinent : $x = p/N = d_{Mn}/d_{QD}$.

II.2.3 Résultats de cette approche théorique

Toute cette analyse n'est intéressante que si on l'utilise pour déterminer les deux paramètres importants suivants : quelle est la densité d'atomes Mn (normalisée à la densité de boîtes quantiques), x_{max} , qu'il faut viser pour optimiser le nombre de boîtes avec un seul atome Mn, et quel est ce maximum, P_{max} ? La réponse à la première question est fondamentale pour réaliser les échantillons les plus intéressants à étudier en spectroscopie optique tandis que la réponse à la seconde est pertinente au moment d'étudier ces échantillons. En effet, une fois réalisés les échantillons, ceux-ci seront étudiés en micro spectroscopie optique et si la probabilité est faible il faudra regarder de nombreuses boîtes avant de pouvoir en détecter

Probabilité d'avoir i Mn dans une boîte	$i=0$	$i=1$	$i=2$	i
Avec p Mn dans N boîtes	$(1-\theta/N)^p$	$p(\theta/N)(1-\theta/N)^{p-1}$	$C_p^2(\theta/N)^2(1-\theta)^{p-2}$	$C_p^i\theta^i(1-\theta)^{p-i}$
Probabilité approchée, en fonction de $x = p/N$	$\exp(-\theta x)$	$\theta x \exp(-\theta x)$	$\frac{(\theta x)^2}{2} \exp(-\theta x)$	$\frac{(\theta x)^i}{i!} \exp(-\theta x)$

TAB. II.2 – Probabilités dans le cas continu. La première ligne correspond au calcul exact avec N boîtes et p Mn sur toute la surface. Le seconde ligne correspond au cas limite, validé par le grand nombre de boîtes et de Mn, qui est une loi de Poisson.

une avec un unique atome Mn.

En dérivant la formule A.2, et calculant sa valeur au maximum, on trouve :

$$x_{max} = \frac{1}{\theta} \quad (\text{II.5a})$$

$$P_{max} = \frac{1}{e} \approx 0,37 \quad (\text{II.5b})$$

Le point le plus important et assez surprenant est que, quelque soit la valeur du paramètre θ , il est toujours possible d'avoir quasiment 40% de boîtes avec un Mn unique : il suffit simplement de choisir une densité de Mn telle que :

$$d_{Mn}^{max} = d_{QD}/\theta = 1/S_{QD} \quad (\text{II.6})$$

Reste maintenant à savoir ce que valent ces paramètres S_{QD} et θ dans notre système : les boîtes quantiques auto-organisées de CdTe sur ZnTe.

II.3 Application aux boîtes quantiques CdTe

θ dépend de la taille des boîtes et de leur densité. Le seul paramètre dont dépend réellement d_{Mn}^{max} est la taille des boîtes, S_{QD} . Leur densité, d_{QD} ne sert que pour tracer nos graphes en fonction du paramètre x , rapport relatif de la densité de Mn sur la densité de boîtes qui nous paraît plus pertinent qu'une densité en cm^{-2} .

II.3.1 Taille des boîtes : images TEM

En plus de leur manque de précision latérale, les mesures d'AFM sous ultraviolet donnent une idée de la forme des boîtes *avant* encapsulation. En réalité, le recouvrement des boîtes quantiques par le matériau barrière (ZnTe en général) aboutit à une modification de la forme de ces boîtes au cours de la croissance de cette couche de recouvrement. Cet effet est bien connu sur d'autres matériaux (boîtes InAs/GaAs par exemple (Garcia *et al.*, 1997)). Et comme les échantillons qui sont ensuite étudiés en optique sont effectivement encapsulés, c'est la forme

des boîtes *encapsulées* qui est plus particulièrement intéressante. Cependant, la densité ne doit pas beaucoup changer au cours de l'encapsulation, c'est pourquoi la mesure de la densité par AFM sous ultravide est valide. Des images TEM ont été réalisées dans ce but, grâce à Catherine Bougerol. Une boîte quantique typique est représentée sur la figure II.10. Celle-ci est en forme de lentille. La hauteur totale peut être estimée à 3 nm et le diamètre à environ 10 nm. Ce qui donne une surface effective $S_{QD} \approx 80 \text{nm}^2 = 8 \times 10^{-13} \text{cm}^2$.

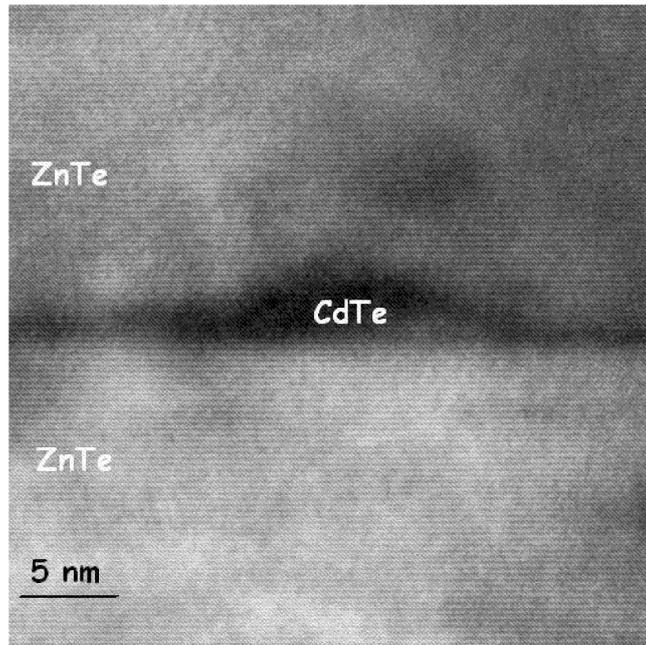


FIG. II.10 – Image TEM d'une boîte quantique typique (grâce à C. Bougerol)

II.3.2 Images AFM : densité

La densité des boîtes quantiques auto-assemblées d'InAs est de mieux en mieux contrôlée grâce à des procédés lithographiques (Ishikawa *et al.*, 2000; Liang *et al.*, 2006) ou à des conditions de croissance bien choisies (Kamiya *et al.*, 2003). Mais, en ce qui concerne les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI, cette densité est peu contrôlée à l'heure actuelle (Brown *et al.*, 2004). Dans les boîtes quantiques II-VI à base de Tellure, seules des études récentes ont été réalisées pour tenter de modifier cette densité, à l'aide de moyens lithographiques (Jung *et al.*, 2006). Notre méthode spécifique pour induire la formation des boîtes a l'avantage de permettre de faire des images AFM en s'affranchissant de toute oxydation de surface même si le bâti de croissance et le bâti de caractérisation AFM sous ultravide ne sont pas les mêmes. Ceci est tout particulièrement nécessaire avec nos matériaux car les surfaces de CdTe s'oxydent rapidement à l'air (Marsal *et al.*, 1998) et cela peut altérer la détermination de la densité et de la forme des boîtes. Même en ne disposant pas d'un bâti d'épitaxie avec AFM intégré, en protégeant les échantillons avec du Tellure amorphe et en désorbant l'échantillon dans le bâti d'AFM sous ultravide, la surface des boîtes n'est jamais exposée à l'air. C'est ce que nous avons

réalisé grâce à l'aide de Bruno Gilles du "Laboratoire de Thermodynamique et PhysicoChimie Métallurgique" (LTPCM) et Matthieu Jamet du laboratoire "Nanostructures et Magnétisme" (NM). Les images ainsi réalisées donnent une idée réelle de la surface avant encapsulation, dans les mêmes conditions que lors d'une croissance réelle dans notre bâti d'épitaxie II-VI. La figure II.11 donne un exemple de ce que l'on peut obtenir comme surfaces.

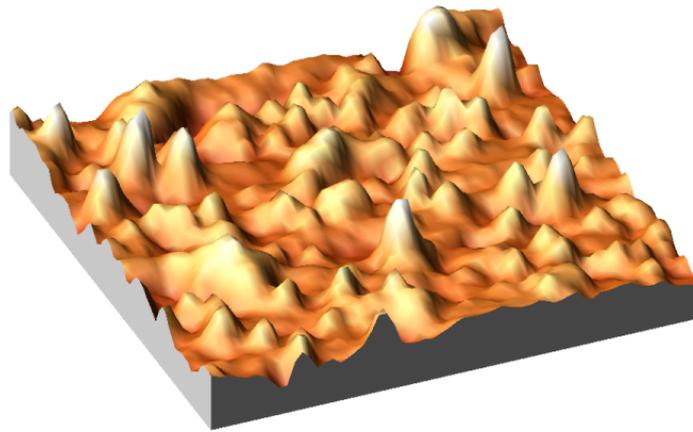


FIG. II.11 – Image AFM d'une surface de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ après désorption du Tellure amorphe

Pour la densité de boîtes, cette technique expérimentale donne une mesure précise. Dans le cas d'échantillons avec des atomes Mn insérés au cours de la croissance des boîtes, la densité est de $d_{QD} = 3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$. De plus, les études de micro-spectroscopie optique permettent aussi de retrouver cet ordre de grandeur. Le nombre de lignes individuelles du spectre optique correspond au nombre de boîtes quantiques : chacune émet en effet à une énergie bien spécifique. La taille des trous du masque d'aluminium permettant de faire la micro spectroscopie est bien définie lors de la lithographie électronique. Cependant, l'ouverture se réalise par gravure chimique et la surface qui est effectivement ouverte et au travers de laquelle se réalise la micro-spectroscopie optique est mal définie. Mais un ordre de grandeur – carrés de côtés 0,7 à $1 \mu\text{m}$ – permet de retrouver la même densité que celle mesurée par AFM.

Bien qu'il soit également possible d'évaluer la forme des boîtes grâce à cette méthode expérimentale, la pointe AFM utilisée, très précise en ce qui concerne la hauteur mesurée, manque de précision latérale. Ainsi la forme des boîtes n'est pas connue de manière précise et les images TEM sont un bien meilleur moyen de connaître la forme finale des boîtes observées en spectroscopie optique.

II.3.3 Le paramètre θ des boîtes quantiques de CdTe

Le paramètre θ vaut donc 0,023. C'est en utilisant ce paramètre et la taille (moyenne) des boîtes $S_{QD} = 80 \text{nm}^2$ que les courbes de la figure II.12 ont été calculées.

Cependant nous verrons plus tard qu'avec une approche plus réaliste, il faudrait plutôt tenir compte de l'extension spatiale de la fonction d'onde de l'exciton plutôt que de la forme

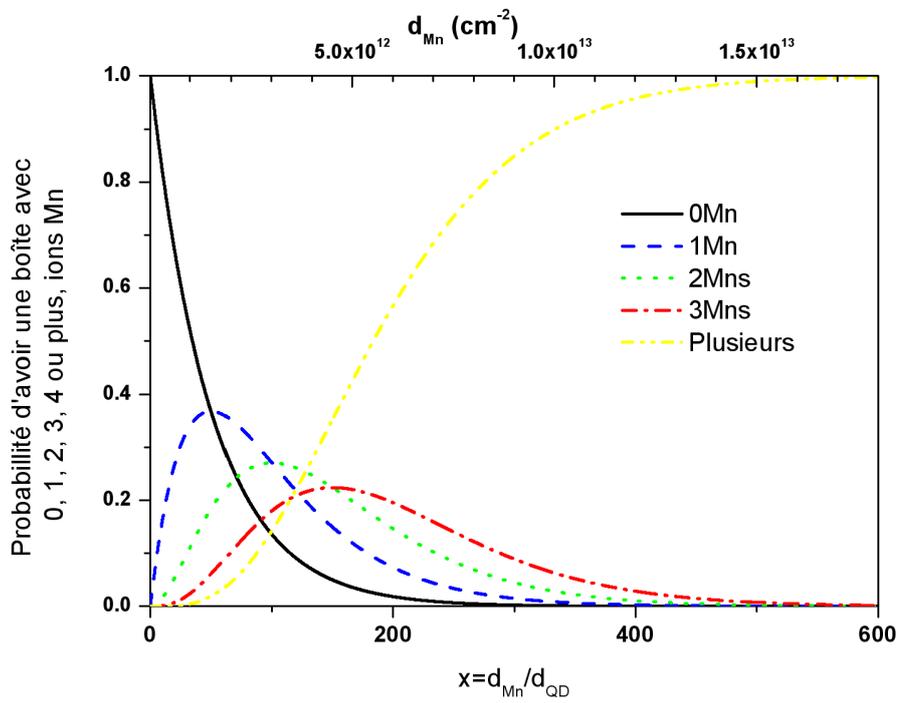


FIG. II.12 – Probabilité, dans le cadre du modèle analytique surfacique, d’avoir une boîte avec 0, 1, 2, 3, 4 et plus d’atomes Mn à l’intérieur en fonction de la densité d’atomes Mn, d_{Mn} et du rapport x entre la densité d’atomes Mn et celle des boîtes quantiques, d_{QD} .

et la taille de la boîte. En restant dans le cadre de ce premier modèle, la densité d'atomes Mn qui optimise la probabilité d'avoir une boîte avec un unique atome Mn est $d_{Mn} = 1,3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. En outre, quasiment un tiers des boîtes quantiques aurait un seul atome Mn. Ceci n'est malheureusement pas observé expérimentalement. Le modèle précédent ne rend donc pas compte de la réalité, il est trop simplifié. Pour rendre compte des expériences, il faut considérer de manière réelle l'interaction entre un atome Mn et l'exciton dans la boîte.

II.4 Réalisation des échantillons

Les expériences montrent que le nombre de boîtes avec un unique atome Mn est très faible. C'est pourquoi une analyse plus complexe de la manière dont peuvent être détectées ces boîtes est nécessaire. Puis nous verrons que le contrôle de la densité d'atomes Mn est critique et nécessite le développement d'une méthode spécifique.

II.4.1 Détection optique d'une boîte avec un unique atome Mn

La méthode que l'on utilise pour détecter la présence d'un unique atome Mn dans la boîte est la spectroscopie optique. Des études structurales de Microscopie à Effet Tunnel (STM) ont également permis de localiser des impuretés *uniques* de Mn, insérés dans une matrice GaAs (Yakunin *et al.*, 2005). Encore plus récemment, Kitchen *et al.* (2006) ont même réussi à déplacer ce atome de Mn. D'une part, ces études en STM face clivée (X-STM) sont facilitées dans les semiconducteurs III-V car l'atome de Mn est un accepteur qui induit des états localisés dans le gap, facilement détecté en STM. Les études X-STM sur les II-VI sont rares (Yamakawa *et al.*, 2005). A court terme, ce ne sera pas possible d'être capable d'à la fois détecter une impureté iso-électronique de Mn et une boîte quantique de CdTe dans la matrice de ZnTe. D'autre part, ces études structurales ne sont pas la finalité de la réalisation de ces structures à base de Mn. C'est l'optique qui est l'un des moyens de caractérisation le plus intéressant en vue des applications potentielles, notamment le fait de pouvoir contrôler optiquement un objet quantique unique. Et c'est aussi l'optique qui nous permettra de savoir si un unique atome de Mn se trouve dans la boîte.

Nous allons dépasser l'idée d'un atome de Mn qui serait détecté dès qu'il se trouve à l'intérieur d'une boîte quantique. Plus rigoureusement, c'est l'interaction entre l'exciton dans la boîte quantique et l'atome Mn qui est détectée. Cette interaction, comme montrée puis calculée à la partie IV.3.2, est extrêmement dépendante de la position de l'atome Mn par rapport à l'exciton. Tout ce qui avait été dit à la partie précédente n'est pas, loin de là, complètement faux : l'exciton se trouve à l'intérieur de la boîte quantique et son extension spatiale est grosso-modo la même que celle de la boîte. Cette interaction et son effet sur le spectre de photoluminescence de l'exciton seront rigoureusement détaillés à la partie III.2.2. Mais on peut d'ores et déjà commencer les explications : le spin de l'exciton et celui de l'atome de Mn vont interagir. Comme l'atome de Mn a un spin $S = 5/2$, il existe 6 projections différentes possibles de ce spin, sur l'axe de quantification : $S_z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$. L'interaction avec l'exciton lève cette dégénérescence, même si le champ magnétique est nul. Si cette interaction est suffisamment intense, le spectre de photoluminescence de l'exciton présente 6 raies bien résolues spectralement (voir la figure III.5 du chapitre III). Quantitativement, cet écartement doit être supérieur à la résolution spectrale du monochromateur optique utilisé, sinon les 6 raies ne seront pas bien résolues. Cette condition est celle dont il a été tenu compte au début de ce chapitre : il y a une certaine extension spatiale de l'exciton qui correspond à peu

près à celle, physique, de la boîte. Des calculs plus réels de fonctions d'onde sont réalisés au chapitre IV. Si l'atome Mn se trouve à l'intérieur de cette zone, il sera possible de détecter optiquement l'atome Mn. Cependant, si l'atome Mn se trouve plus loin du centre de l'exciton, il interagit encore avec l'exciton, même si l'expérience de microscopie optique ne permet pas de le détecter. Ces atomes Mn ne sont pas intéressants pour avoir une boîte à un atome Mn unique détectable mais ils peuvent empêcher la détection d'une boîte unique comme vont le montrer les calculs théoriques qui suivent.

Influence des atomes Mn autour de l'exciton

En effet, la présence d'un atome Mn autour de l'exciton élargit la raie excitonique. La figure II.13 représente la surface S_1 avec une boîte qui occupe environ un dixième de cette surface. Avec les notations précédentes cela veut dire que $a \approx 0,1$. L'optimum est alors atteint pour $x_{max} = 10$. Avec 10 atomes Mn sur la surface S_1 , il y a bien une grande probabilité de n'avoir qu'un seul atome Mn dans la boîte. Cependant, dans ce cas, la densité d'atomes Mn sur la surface est grande et il y a donc des atomes Mn très proches de la boîte même s'ils ne sont pas à l'intérieur. Sur la figure II.13, 2 ions sont très proches de la boîte et la détection optique sera impossible à cause de l'élargissement qu'ils induisent. Il faudrait diminuer la densité d'atomes Mn à la surface pour s'affranchir de cet effet. Il est alors clair que la probabilité de détecter une boîte avec un seul atome Mn diminuera également.

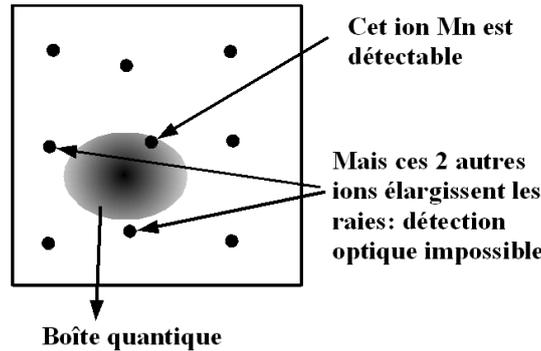


FIG. II.13 – Surface S_1 représentée dans le cas optimum (selon l'équation II.5a)

Des calculs quantitatifs ont été réalisés par Fernandez-Rossier (2006) dont est extraite la figure II.14. Dans une boîte avec 2 atomes Mn, l'intensité de l'interaction entre chaque atome Mn et l'exciton peut être très différente. Dans notre approche théorique (expliquée à la partie IV.3.2), elle vaut $I_{e,h} = N_0\alpha(\text{ou}\beta)|\Psi_{e,h}(r_{Mn})|^2$ où r_{Mn} représente la position de l'atome Mn dans la boîte et $\Psi_{e,h}$ représente la fonction enveloppe du porteur considéré. La différence de position des 2 atomes Mn (\vec{r}_1 et \vec{r}_2), donc l'intensité de l'interaction est rendue compte par le rapport r , rapport entre les intensités d'interaction entre le trou et chacun des 2 ions présents dans la boîte :

$$r = \frac{|\Psi_h(\vec{r}_2)|^2}{|\Psi_h(\vec{r}_1)|^2}$$

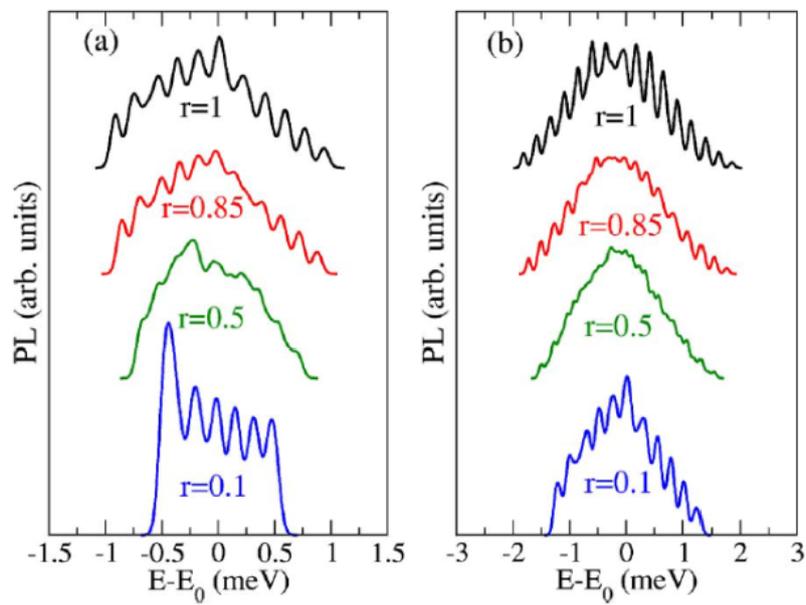


FIG. II.14 – Spectre théorique d'une boîte quantique avec 2 atomes Mn (a) pour différentes valeurs du rapport r , intensité relative des interactions entre chaque atome Mn et l'exciton et avec 3 atomes Mn (b), 2 des 3 atomes Mn étant couplés de manière équivalente, extrait de Fernandez-Rossier (2006).

La figure II.14 (a) montre clairement que ce rapport est extrêmement important pour arriver à bien discriminer les raies individuelles correctement. A priori, il y a 11 niveaux d'énergie possibles à champ nul. Les 2 atomes Mn ont un spin de $S = 5$, et il y a donc $2S + 1 = 11$ projections possibles de ce spin sur l'axe de croissance z . Il devrait donc être possible de détecter 11 raies lorsqu'un tel cas arrive à savoir une boîte avec 2 atomes Mn. Cependant, les 4 spectres théoriques de la figure II.14 (a) montrent que cela est possible seulement si les 2 atomes Mn sont couplés de manière équivalente ($r = 1$). Dès que l'un des atomes Mn s'écarte de l'autre, les raies deviennent de moins en moins évidentes à distinguer ($r = 0,85$), complètement indistinguables ($r = 0,5$) jusqu'au cas où il n'y a en réalité qu'un seul atome Mn qui contribue de manière claire au spectre ($r = 0,1$).

Avec 3 atomes Mn, le comportement est très similaire. Dans ce cas, 16 raies devraient être visibles ($S = 15/2$ donc $2S + 1 = 16$). 2 atomes Mn sont identiquement couplés au trou dans la boîte : $I_{e1} = I_{e2}$. Le troisième peut se déplacer et fait varier le paramètre $r = I_{e1}/I_{e3}$. Et, dans ce cas, le spectre passe de 16 raies ($r = 1$: 3 atomes Mn interagissent avec l'exciton) à 11 raies ($r = 0,1$: seulement 2 atome Mn interagissent vraiment avec l'exciton) en passant par une étape où il n'est pas possible de distinguer de raies individuelles.

Ces résultats théoriques permettent de comprendre la difficulté de pouvoir détecter un seul atome Mn dans une boîte quantique. Appliquons cela au modèle précédent du chapitre II.2.

Ajout d'une condition

Pour être capable de détecter un seul atome Mn, il ne suffit pas seulement que l'atome Mn soit dans la boîte mais il faut également que tous les autres atomes Mn soient aussi suffisamment bien éloignés de cette boîte. Ceci nous amène à définir une surface S_2 , plus grande que S_{QD} . Sur celle-ci, ne se trouve aucun autre atome de Mn (voir figure II.15). Il faut donc qu'un seul et unique atome Mn soit sur la surface de la boîte, S_{QD} , et que tous les autres soient en dehors d'une surface plus grande que celle de la boîte, notée S_2 . Cela change la formule précédente : la probabilité d'avoir 1 Mn dans la boîte est toujours $S_{QD}/S_1 = \theta$ mais celle qu'un autre soit en dehors devient $(S_1 - S_2)/S_1 = 1 - S_2/S_1 = 1 - \zeta$. En reprenant les notations de la section II.2.1, la nouvelle probabilité, P'_1 , d'avoir une boîte avec un seul atome Mn détectable devient :

$$P'_1 = p \frac{\theta}{N} (1 - \frac{\zeta}{N})^{p-1}$$

Avec les mêmes approximations, le passage au continu donne pour la probabilité P'_1 et pour les nouveaux maxima :

$$P'_1 = \theta x \exp(-\zeta x) \quad (\text{II.7a})$$

$$x'_{max} = \frac{1}{\zeta} \quad (\text{II.7b})$$

$$P'_{max} = \frac{\theta}{\zeta} \frac{1}{e} \approx 0,37 \frac{\theta}{\zeta} \quad (\text{II.7c})$$

Par définition des surfaces S_{QD} et S_2 , $\zeta > \theta$ donc x'_{max} diminue, tout comme P'_{max} . Les nouvelles courbes de probabilités (figure II.16) en fonction de la densité d'atomes Mn et de ce nouveau paramètre ζ montrent clairement ce comportement : plus ζ augmente, plus il sera difficile d'obtenir une boîte avec un unique Mn ($P'_{max} < P_{max}$) et surtout cette probabilité maximum ne sera atteinte que pour une densité d'atomes Mn plus faible (diminution de

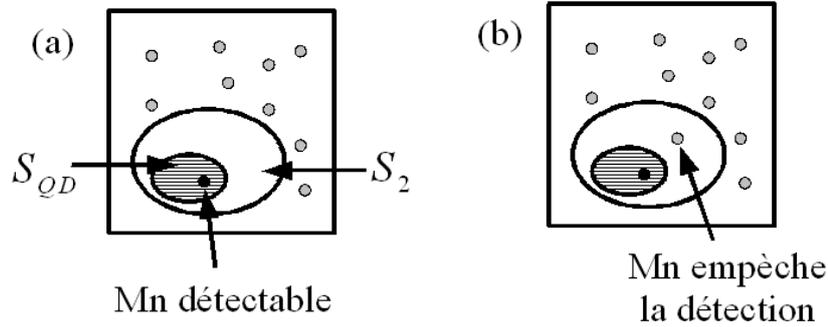


FIG. II.15 – Schéma définissant la surface S_2 dans laquelle aucun atome Mn ne doit être présent pour qu'un atome Mn au centre de la boîte soit détecté. (a) Cas favorable pour lequel seul l'atome au centre est détecté. (b) Cas défavorable pour lequel l'atome Mn (fléché) à l'intérieur de la surface empêche la détection de l'atome au centre.

$x'_{max} < x_{max}$). Cette dernière diminution est suffisamment importante pour que la densité d'atomes Mn soit trop faible pour les procédés de croissance habituels.

Nous avons donc choisi d'utiliser une méthode quelque peu différente qu'une simple insertion d'un flux de Mn en même temps que le flux Cd et Te pendant la croissance de la couche des boîtes quantiques.

II.4.2 Contrôle de la densité d'atomes Mn : méthode de l'espaceur

Nécessité d'utiliser cette méthode

Nous avons choisi d'utiliser un moyen original de contrôler cette quantité de Mn de manière précise et reproductible. Afin d'atteindre ces deux buts, la quantité de Mn donc son flux doit être mesuré précisément. Pour cela, les oscillations de RHEED sont utilisés et permettent une calibration précise à au moins 0,01 MC/s près. Pour être certain d'avoir une mesure aussi précise, il est nécessaire de mesurer des vitesses supérieures à 0,01 MC/s. A cette vitesse, si l'on considère que l'on épitaxie le CdTe à un taux de croissance de 0,5 MC/s (valeur usuelle utilisée), une croissance avec les cellules Cd, CdTe et Mn, en épitaxie classique, en considérant que tous les atomes Mn sont incorporés, donnerait une couche de CdMnTe à 2% de Mn. Soit une densité en atomes de Mn de :

$$d_{Mn} = x_{Mn} \frac{2}{a_{CdMnTe}^2} \approx 1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$$

Cette concentration en Mn est beaucoup trop importante pour avoir une quelconque chance d'observer une boîte avec un seul atome Mn. Même si les atomes Mn peuvent se trouver seuls dans une boîte, la concentration est trop forte et les atomes de Mn génèrent une détection optique dans la grande majorité des configurations. Voilà pourquoi nous avons décidé d'utiliser la méthode de l'espaceur, décrite dans la suite.

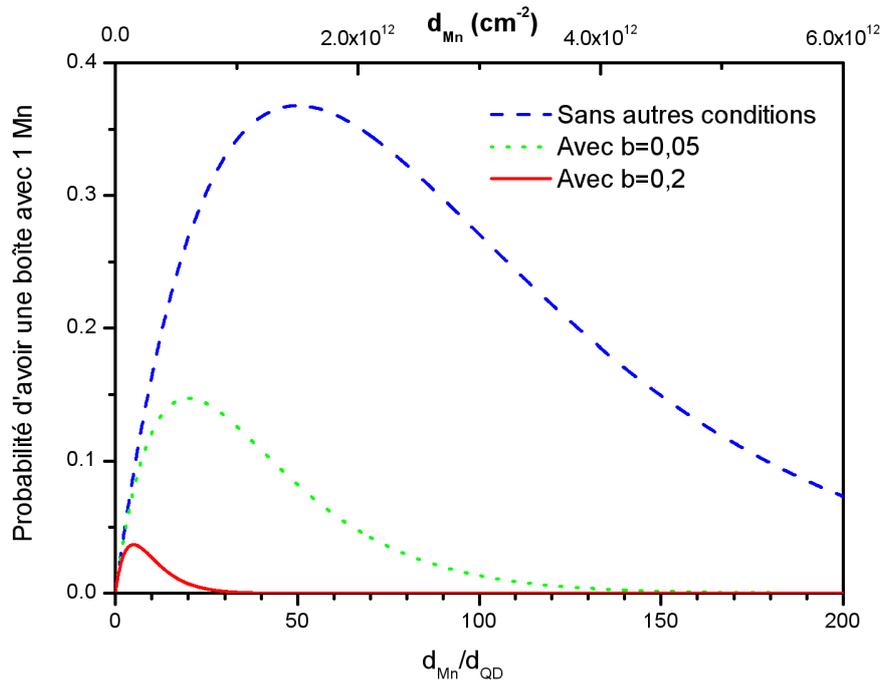


FIG. II.16 – Probabilité d’avoir une boîte avec un unique Mn en fonction du rapport entre la densité d’atomes Mn, d_{Mn} , et celle des boîtes quantiques, d_{QD} . Les 3 courbes représentent une augmentation du paramètre ζ (voir texte). Elle induit une diminution de la probabilité d’avoir une boîte avec un atome Mn ainsi qu’une diminution de la densité de Mn (d_{Mn}) nécessaire pour atteindre ce maximum.

Description de la méthode

Cette technique utilise un phénomène qui intervient lors de la croissance par épitaxie par jets moléculaires et bien formalisé par Moison *et al.* (1989) : *la ségrégation*. Dans le cas d'une hétéroépitaxie, B-X sur A-X, il y a échange d'atomes à l'interface, entre la couche qui est en train de croître et celle déjà incorporée (figure II.17). C'est un phénomène bien différent

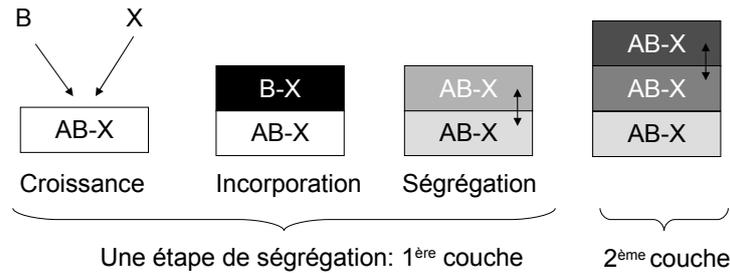


FIG. II.17 – Processus de ségrégation après 2 monocouches de croissance du composé B-X sur le composé AB-X

de l'interdiffusion car il est intrinsèque à la croissance même et dépend de la direction de croissance. Au contraire de la ségrégation, l'interdiffusion se déroule identiquement dans les deux directions, elle est thermiquement activée et notamment contrôlable après la croissance avec des recuits (figure II.18).

La modélisation de l'échange entre deux atomes A et B, dû à la ségrégation, peut être décrit comme une réaction chimique :



où A_1 représente les atomes A sur la couche déjà incorporée et A_2 représente les atomes A sur la couche qui croît, de même pour B. Commençons par considérer cette réaction chimique à l'équilibre. Thermodynamiquement, la loi d'action de masse est vérifiée et en notant x_1^A , la concentration en A, à l'équilibre, de la première couche, déjà formée :

$$K = \frac{x_2^B x_1^A}{x_1^B x_2^A}$$

Suivant la valeur de K , l'espèce A ou B ségrège préférentiellement : si K est supérieur à 1 (figure II.18), alors la réaction II.8 est déplacée vers la droite pour atteindre l'équilibre. Cela signifie alors que l'espèce B va préférentiellement en surface alors que A reste dans la couche épitaxiée.

Dans le cas général, la résolution de ce problème doit se faire monocouche par monocouche en résolvant une équation du second degré. Un profil de concentration est alors calculé, qui dépend de K . Diverses méthodes expérimentales permettent de déterminer ce profil de ségrégation et ainsi de remonter au facteur K . Les nombreuses connaissances dans notre laboratoire sur les semiconducteurs magnétiques dilués II–VI à base de Mn ont permis d'étudier en détails la ségrégation du Mn dans les composés à base de tellure. En utilisant les propriétés magnétique

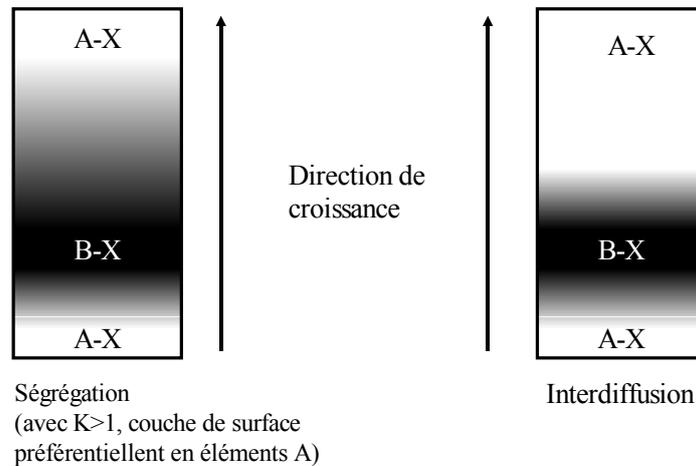


FIG. II.18 – Comparaison dans le cas d’une croissance de couches AX-BX-AX entre le processus de ségrégation, inhérent à la croissance et qui dépend donc de la direction de croissance et le processus de diffusion

induites par les atomes Mn quand ils sont en concentration faible, des mesures de spectroscopie magnéto-optique permettent de remonter à la concentration effective en atomes Mn dans un puits quantique. Avec différents échantillons et en mesurant l’effet Zeemann à saturation dans le puits, il est alors possible de déterminer la valeur de K . Kany (1997) décrit de manière exhaustive les différentes valeurs de K , paramètre de la ségrégation du Mn avec le Mg, le Zn et le Cd. Dans nos conditions normales de croissance, $K = 1$ pour l’échange entre le Mn et ces trois autres cations. Des études de l’échange Mn-Cd en fonction de la température et de la vitesse de croissance ont même permis de faire varier ce facteur K : diminution du facteur d’échange quand la vitesse augmente et quand la température diminue. Il est alors possible de limiter cet échange mais les conditions de croissance pour atteindre, par exemple $K = 0,5$, sont mauvaises : température du substrat trop faible (230°C) ou croissance très rapide ($2,5\text{ MC/s}$).

Cependant dans notre cas, nous ne voulons pas, au contraire, nous affranchir de cette ségrégation. Nous allons plutôt la contrôler et l’utiliser afin d’obtenir une dilution très faible du Mn. La structure d’un échantillon typique utilise directement cet effet. Sur un substrat ZnTe (001), après une couche de buffer permettant d’avoir une surface parfaitement lisse, une couche $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ est déposée. x est choisi de telle façon qu’il soit possible de contrôler cette valeur précisément, donc à des concentrations pas trop faibles. Il faut également prendre garde à ne pas trop augmenter cette concentration pour ne pas modifier les contraintes au sein de l’échantillon. Cela risquerait de changer la nucléation des boîtes ensuite. Un bon compromis amène à choisir $x=0,06$. Ensuite, la croissance se poursuit avec une couche de ZnTe intrinsèque. Grâce aux effets de ségrégation décrits auparavant, cette couche contient des ions de Mn. Pour quantifier cette densité, en fonction de l’épaisseur, on utilise les résultats Kany (1997). Pour l’échange Mn-Zn ainsi que Cd-Zn, dans les conditions de croissance de la couche de ZnTe

($T_S = 280^\circ \text{C}$ et une vitesse de $0,5 \text{ MC/s}$), le paramètre K vaut 1. Cela permet d'obtenir une formule analytique de la concentration en Mn, x_{Mn} , de la i ème couche de la couche de ZnTe intrinsèque, appelée espaceur :

$$x_{Mn}(i) = \frac{x_{Mn}(0)}{2^i}$$

C'est de cette équation qu'est tirée la représentation graphique de la figure II.19. Bien que la décroissance de la densité soit exponentielle donc très rapide, le contrôle à la monocouche près de cet espaceur permet un contrôle précis de la densité d'atomes Mn présent en surface avant d'effectuer la croissance des boîtes. Ce contrôle est réalisé avant la croissance de la couche de buffer $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ par une calibration du flux de ZnTe puis ensuite cette vitesse est directement vérifiée en mesurant les oscillations RHEED durant la croissance même de l'espaceur. La suite de l'échantillon se déroule dans les conditions décrites précédemment pour

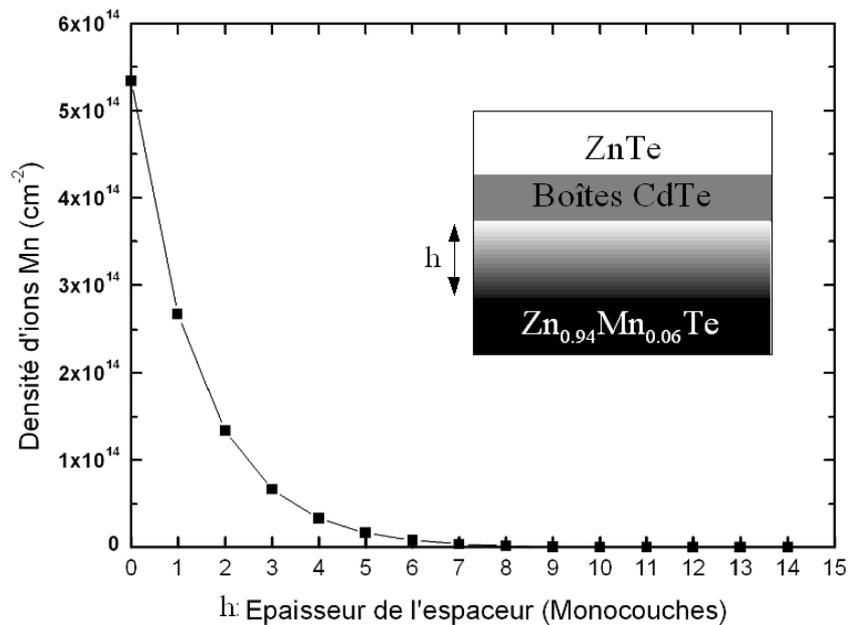


FIG. II.19 – Dépendance de la concentration en Mn en fonction du nombre de monocouches (h) de l'espaceur pour nos échantillons typiques (schéma inséré)

les boîtes CdTe classiques (voir la partie II.1.3).

II.4.3 Nombre de Monocouches de l'espaceur : simulation

Reste à déterminer le nombre de monocouches nécessaire pour optimiser le nombre de boîte à un seul Mn. D'après le modèle surfacique et la condition additionnelle de la partie II.4.1, il faut une concentration faible (moins de 10^{13} atomes Mn par cm^{-2}) qui dépend du paramètre b . Pour déterminer celui-ci, il est nécessaire d'utiliser le calcul de la fonction d'onde des porteurs

réalisé au chapitre IV et la condition de l'article (Fernandez-Rossier, 2006). Cette dernière montre qu'il faut que l'interaction avec le second atome Mn soit d'environ 1/5 de celle du premier pour être certain de bien distinguer les 6 raies sans élargissement. Bien sûr, si l'intensité de l'interaction entre les 2 atomes Mn est égale et est suffisamment forte, alors la détection des 11 raies serait possible. Cependant, les spectres de la figure II.14 tiennent compte d'un élargissement des raies de seulement $50 \mu\text{eV}$, correspondant à l'extrême limite de résolution du monochromateur. De plus, ces spectres sont bien entendu théoriques et il semble difficile dans des échantillons réels d'être capable de détecter les 11 raies caractéristiques de l'interaction de 2 atomes Mn avec un exciton. La limite de résolution spectrale de l'expérience de spectroscopie optique sera donc plutôt prise à $100 \mu\text{eV}$. La condition additionnelle sera de 1/5, valeur en-dessous de laquelle on peut considérer que l'ajout d'un atome Mn ne modifie pas suffisamment les raies pour empêcher la détection d'un atome de Mn au centre de la boîte. Cette valeur est une évaluation grossière de l'impact de ces atomes Mn proches du centre de la boîte. Ainsi les conditions expérimentales de détection d'un atome Mn unique dans la boîte sont :

- Le premier atome Mn doit induire un écart entre 2 raies successives supérieur à $100 \mu\text{eV}$, limite supérieure de résolution du monochromateur.
- Tous les autres atomes Mn ne doivent pas induire un écart supérieur à $20 \mu\text{eV}$ pour ne pas élargir les 6 raies uniques induites par l'interaction avec le premier atome Mn.

Fort de ces deux conditions, une simulation est alors possible afin de déterminer le nombre de boîtes n'ayant qu'un seul atome Mn. L'intensité de l'interaction entre un porteur et le Mn a été décrite dans le chapitre IV. Elle dépend de la position du Mn par rapport au centre de la boîte (\vec{R}) et de la fonction d'onde du porteur ($F_{e,h}$). L'intensité de l'interaction avec l'électron, I_e , vaut :

$$I_e = \alpha |F_e(\vec{R})|^2$$

Et avec le trou :

$$I_h = \beta/3 |F_h(\vec{R})|^2$$

Et donc l'écart entre 2 raies successives vaut, en tenant compte des 2 types de porteurs :

$$\delta E = \alpha |F_e(\vec{R})|^2 + \beta |F_h(\vec{R})|^2$$

Ainsi en connaissant la fonction d'onde des porteurs, calculée à la section IV.3, et la position des atomes Mn et des boîtes quantiques CdTe, il est possible de calculer cet écart en énergie. Les paramètres de la simulation numérique sont les suivants :

- Répartition aléatoire des atomes Mn sur la surface avant la croissance de l'espaceur
- Échange entre les atomes Mn-Zn dans la couche d'espaceur : la densité des atomes Mn est divisée par 2 à chaque monocouche d'espaceur.
- Les boîtes quantiques sont réparties aléatoirement sur la surface avec une densité $d_{QD} = 3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$
- La dispersion en taille des boîtes est une gaussienne

Pour chaque boîte, la fonction d'onde des porteurs confinés est déterminée en fonction de sa taille. Et pour chaque atome Mn, l'interaction puis l'écart entre deux raies sont calculés. Une fois ce processus terminé, il suffit de compter les boîtes quantiques qui vérifient les deux conditions précédentes de détection. Ceci pour différentes épaisseurs d'espaceur. La figure II.20 montre les résultats de cette simulation. Avec seulement une seule condition (i.e. écart entre deux raies successives supérieur à $100 \mu\text{eV}$), la courbe (triangle rouge) montre que le maximum est atteint pour 4 MCs donc une densité encore très forte d'atomes Mn, environ $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$.

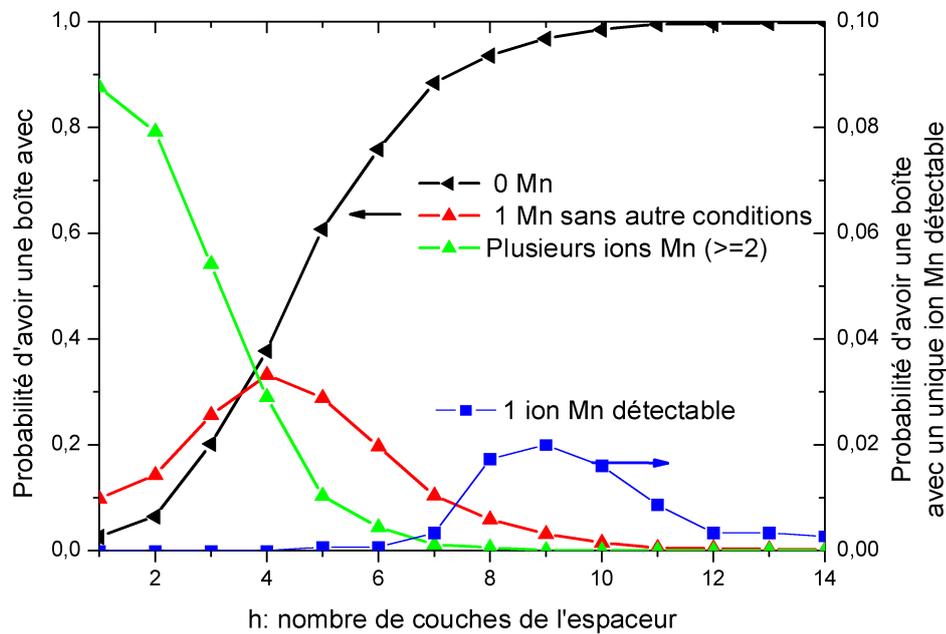


FIG. II.20 – Simulation numérique du nombre d'atomes Mn dans les boîtes en fonction de l'épaisseur de l'espaceur (Maingault *et al.*, 2006)

Cette probabilité, obtenue pour $x = d_{Mn}/d_{QD} = 100$, correspond tout à fait à celle obtenue à la figure II.12, de presque 40 %. Ainsi cela valide bien, par une simulation numérique, l'approche analytique surfacique du début du chapitre. Mais comme énoncé au début de ce chapitre, des atomes de Mn peuvent gêner la détection et cette courbe n'en tient pas compte du tout.

En effet, le plus important pour une utilisation des échantillons est le nombre de boîtes que l'on peut détecter réellement. Et pour cela il faut ajouter la seconde condition de non présence d'atomes de Mn trop proches de la boîte. La courbe en carré bleu représentant ce qu'il se passe quand on ajoute cette seconde condition : le maximum se déplace entre 8 et 10 monocouches d'espaceur. Dans le même temps (et malheureusement...), la probabilité d'avoir une boîte avec un seul atome Mn détectable diminue fortement, jusqu'à seulement quelques pourcents.

II.4.4 Validation expérimentale de cette méthode d'insertion

Pour vérifier le contrôle de la quantité d'atomes Mn insérés dans les boîtes grâce à cette méthode, des échantillons quasi-identiques ont été réalisés avec pour seul changement l'épaisseur de la couche de l'espaceur. On peut vérifier avec la simulation (Fig. II.20) quelles sont les boîtes que l'on a le plus de chances de trouver. La méthode pour déterminer expérimentalement combien d'atomes Mn sont détectables dans les boîtes est d'effectuer de la micro-spectroscopie optique sur ces échantillons. Il est alors possible d'individualiser les raies d'émission de chaque boîte et déterminer la largeur spectrale de chacune afin d'en donner une statistique. Enfin, il

n'est pas facile d'arriver à déterminer des données quantitatives simples (le nombre d'atomes Mn dans la boîte) comme cela est montré sur les différents modèles et simulations. C'est pourquoi la statistique réalisée détermine la largeur des raies uniques : une boîte quantique CdTe a une raie d'émission très fine, plus fine que la résolution spectrale du monochromateur, tandis que des boîtes avec des atomes Mn ont des raies élargies, à cause de l'interaction entre différents atomes Mn et l'exciton. Comme la simulation l'a montré, il est relativement rare de trouver une boîte avec un unique atome Mn et que celui-ci soit détectable. Par contre, pour les épaisseurs d'espaceur suffisamment faible, il y a beaucoup de boîtes avec un seul atome Mn, mal couplé, ce qui élargit notablement la raie d'émission de l'exciton sans qu'il soit possible de distinguer les 6 raies ou même beaucoup d'atomes Mn, bien couplés, dont les fluctuations magnétiques entraîne un élargissement de la raie d'émission excitonique.

Divers échantillons ont été réalisés de 6 MCs d'espaceur à 14 MCs. Les 2 cas extrêmes sont représentés sur la figure II.21. Ces deux spectres sont réalisés sur une ouverture de la même taille (carré d'environ $0.8 \mu\text{m}$ de côté). Le nombre de boîtes est donc quasiment le même dans ces deux cas. Cependant, il apparaît une différence nette entre les deux spectres : avec 6 MCs, les raies sont quasiment toutes très larges alors qu'à 14 MCs, elles sont très fines. C'est bien une preuve qu'il y a beaucoup plus d'atomes Mn ($2^8 \approx 1000$) dans les boîtes pour l'échantillon à 6 MCs d'espaceur que sur celui à 14 MCs. Une manière de quantifier cela pour les différents

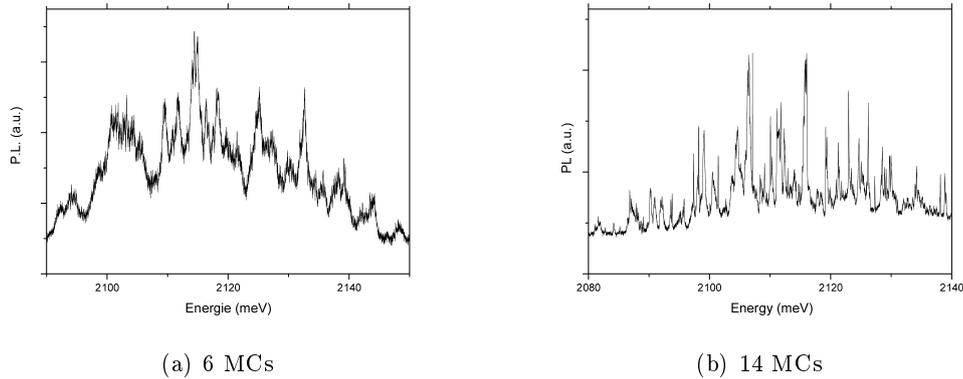


FIG. II.21 – Spectre de μ -PL des deux échantillons avec (a) un espaceur de 6 MCS (i.e. beaucoup d'atomes Mns) et (b) un espaceur de 14 MCs (i.e. quasiment aucun atome Mn).

échantillons étudiés est de réaliser une statistique des largeurs des raies sur différents spectres et ce, pour plusieurs raies individuelles. Sur les cinq échantillons réalisés à cette fin, la largeur à mi-hauteur de 50 raies individuelles a été déterminée et représentée sur la figure II.22.

Malgré une barre d'erreur conséquente, il apparaît clairement une augmentation de la largeur moyenne des raies individuelles quand l'épaisseur de l'espaceur diminue (échelle du haut), c'est à dire que la densité d'atomes Mn à la surface avant la formation des boîtes augmente (échelle du bas). La relation entre ces deux échelles est tirée de la concentration prévue comme indiqué sur la figure II.19. En première analyse, la largeur des raies est liée au nombre d'atomes Mn proches des boîtes.

La barre d'erreur est due en partie à la forte disparité qu'il peut y avoir entre la largeur des raies de luminescence des boîtes suivant le nombre d'atomes Mns à l'intérieur. Sans atomes Mn,

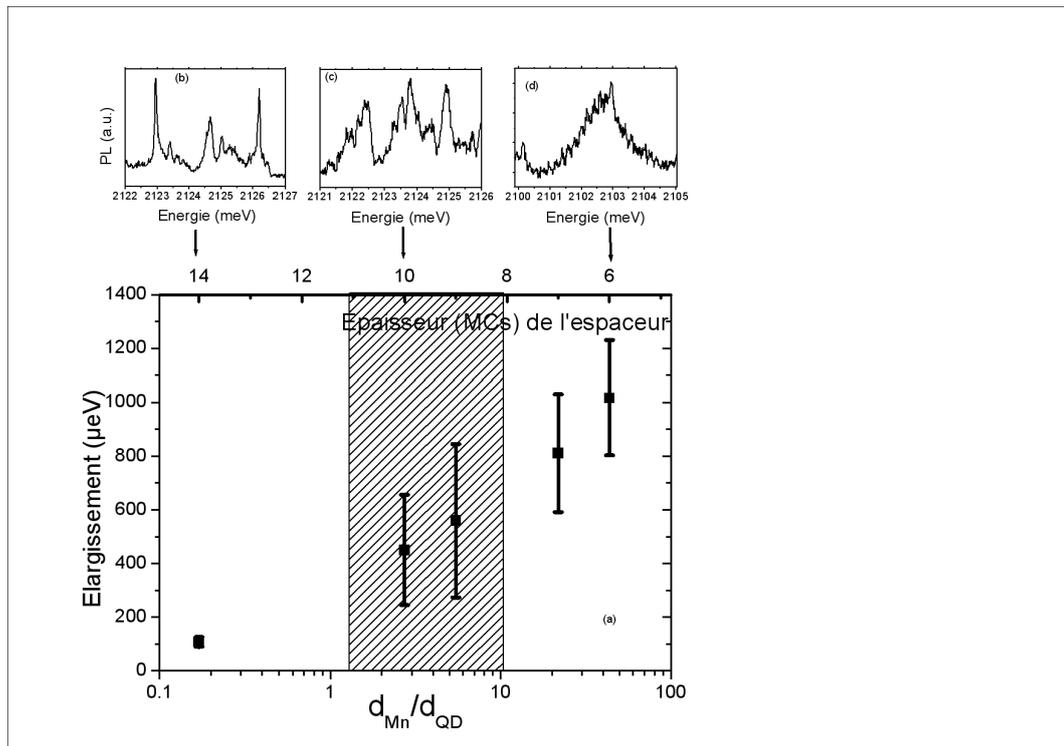


FIG. II.22 – (a) Largeur à mi-hauteur moyenne en fonction de l'épaisseur de l'espaceur. La relation entre le nombre de MCs de l'espaceur et la densité d'atomes Mn est la même que celle représentée sur la figure II.19. (b), (c) et (d) Spectres de micro-photoluminescence d'échantillons avec respectivement 14, 10 et 6 MCs d'espaceur (d'après Maingault *et al.* (2006)).

la raie est très fine. Avec un atome Mn bien couplé mais pas suffisamment pour distinguer les 6 raies, la raie unique est très large. Avec 2 atomes Mn peu couplés, la raie est intermédiaire. Il apparaît donc que lorsque des boîtes de plusieurs types coexistent, cette barre d'erreur qui correspond à une grande dispersion des largeurs individuelles devient très grande. Les 3 spectres II.22 (b), (c) et (d) montrent clairement cet effet sur les raies individuelles : à 6 MCs, toutes les raies sont très larges, à 14 MCS, elles sont très fines. Or, l'échantillon le plus intéressant, celui à 10 MCs, présente une structure intermédiaire et donc une grande disparité des largeurs des raies.

II.5 Autre technique : insertion de Mn dans la couche de CdTe

Les premières boîtes avec un atome Mn unique détectable ont été observées grâce à cette méthode de l'espaceur. Les sections précédentes ont prouvé, par simulations et validations expérimentales, que cette technique permettait un bon contrôle de la densité d'atomes Mn dans la boîte. C'est ainsi que l'observation d'atome Mn unique dans les boîtes quantiques CdTe est rendue possible pour tous ces échantillons à 9 MCs ou 10 MCs d'espaceur, moyennant une recherche parfois longue et rébarbative sur la surface de l'échantillon masqué et de toutes ses ouvertures. Cependant, en vue d'applications et d'échantillons plus complexes, elles présentent certains inconvénients : croissance d'une couche magnétique riche en Mn (le buffer $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$), beaucoup de paramètres aléatoires. . . C'est pourquoi il serait nécessaire d'augmenter la probabilité de détecter ces boîtes tout particulièrement intéressantes et de simplifier la méthode de croissance.

II.5.1 Comment et où insérer les atomes Mn ?

Pour cela, une nouvelle méthode a été tentée. L'insertion d'atomes Mn peut aussi se faire durant la croissance des boîtes mais il faut alors un flux de Mn très faible. Comme il a été démontré (partie II.4.2), cela présente l'inconvénient de ne pas pouvoir mesurer directement le flux de Mn. Ni la mesure à la jauge (le flux de Mn est équivalent au résiduel de la chambre), ni les oscillations RHEED (vitesse beaucoup trop faible) ne sont possibles. Ainsi, il faut extrapoler la loi *exacte* du flux d'une cellule de Knudsen (Hermann et Sitter, 1989) aux faibles flux après une mesure précise à un fort flux. Seul un ordre de grandeur du flux est alors connu. La perte de reproductibilité et de précision sur la quantité d'atomes Mn effectivement insérés est importante. Mais il existe néanmoins des avantages, surtout en faisant attention à la manière dont on insère les atomes Mn et en trouvant un compromis entre le temps d'exposition et le flux de Mn : la quantité de matière (en Mn) est égale au produit du flux de Mn par la durée d'exposition si l'on considère que tous les atomes Mn adhèrent à la surface. En effet, un flux fort mais pendant une seconde est peu précis. Il en est de même d'un très faible flux, quasiment au niveau des impuretés de la chambre, pendant un temps plus long.

L'insertion de Mn durant les 13 cycles d'ALE de la couche de CdTe formant les boîtes peut être réalisée de différentes manières :

- Insertion d'atomes Mn au milieu de la couche des boîtes (au 7^{me} cycle ALE)
- Insertion d'atomes Mn au début de la croissance de la couche des boîtes, avant le 1^{er} cycle ALE
- Insertion d'atomes Mn tout au long de la croissance des boîtes, à chaque cycle ALE

Ces trois possibilités ont été simulées et les résultats sont assez différents (figure II.23). La probabilité la plus grande est trouvée lorsque les atomes Mn ont été insérés au milieu de la

croissance des boîtes. On obtiendrait jusqu'à 10% de boîtes avec un unique atome Mn. Cela est réalisé pour une densité d'atomes Mn de $2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Avec une dilution tout au long de la croissance, le maximum obtenu avec la technique de l'espaceur est retrouvé. Cela est donc équivalent. Enfin, si les atomes Mn sont insérés avant la croissance des boîtes la probabilité est encore plus basse. Il faut noter que tous ces maxima sont obtenus à quantité de matière en Mn quasiment équivalente : $x \approx 60$ soit $d_{Mn} = 1,8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$.

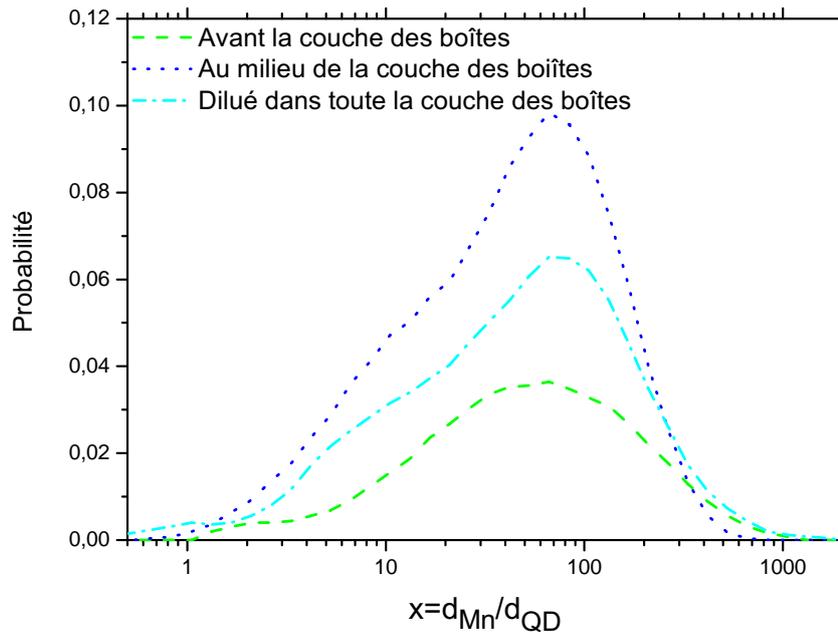


FIG. II.23 – Probabilité simulée d'avoir des boîtes avec un Mn unique en fonction de la méthode employée pour l'insertion

Des premiers échantillons montrent qu'il est aussi possible de trouver des boîtes avec un unique atome Mn avec cette méthode d'incorporation. Les échantillons sont pour l'instant trop peu nombreux pour pouvoir donner une statistique pertinente. Contrairement à ce que nous pensions au début, et même si le contrôle de la quantité de Mn risque d'être plus aléatoire, cette méthode présente l'avantage de la simplicité : des structures d'échantillons plus complexes (étude en transport) pourraient être plus facilement réalisées. De plus, les études magnétiques des échantillons ne seraient pas influencées par une couche magnétique (le buffer ZnMnTe), proche la couche des boîtes.

II.5.2 Le futur

En dépit du net avantage que les simulations laissent apparaître avec ces méthodes, cela ne sera qu'un tout petit mieux. En vue d'une utilisation plus systématique de ces boîtes et de la réalisation de dispositifs complexes pour les études optiques, la nucléation aléatoire de ces boîtes ainsi que la répartition aléatoire des atomes Mn ont présenté leur limite. S'il est bien une chose que les études théoriques et simulations ont montré, ce sont les limites de l'aléatoire. La probabilité maximum restera, au mieux, de l'ordre du pourcent. C'est beaucoup trop faible pour tous les dispositifs envisagés à base de ces boîtes. C'est pourquoi l'avenir sera ouvert à

plusieurs possibilités de réduire l'incertitude du hasard. L'implantation d'atomes Mn (Persaud *et al.*, 2004) permettrait de contrôler l'emplacement précis des atomes Mn. Il pourrait même être possible d'induire la nucléation de boîtes ou du moins étudier l'influence des atomes Mn sur la nucléation. Parallèlement, contrôler la nucléation des boîtes, leur densité et leur position sur la surface, comme cela est fait pour les boîtes de semiconducteurs III-V (Hartmann *et al.*, 1998) ou Si/Ge, améliorerait la détection de boîtes uniques et donc sûrement le nombre de boîtes à un atome Mn unique détectable.

Les boîtes quantiques à un unique atome Mn ont donc été réalisées, il ne reste plus qu'à les étudier afin de comprendre et étudier l'interaction entre les porteurs confinés dans la boîte quantique et l'atome de Mn. Après la description générale du chapitre I, cette interaction sera sondée expérimentalement avec des particules individuelles. Cette étude sera faite en micro-spectroscopie optique dans les chapitres qui suivent.

Chapitre III

Spectroscopie optique des boîtes quantiques avec un *unique* atome Mn

*Count to ten and read until the lights begin to
Bleed lights until you actually see the rays*
Stephen Malkmus.

Contents

III.1 Spectroscopie de boîtes quantiques uniques	76
III.2 Ajout d'impuretés	80

III.1 Spectroscopie de boîtes quantiques uniques

L'un des moyens d'études privilégié des boîtes quantiques de semiconducteurs est la microscopie optique, réalisée sur des boîtes uniques pour la première fois par Marzin *et al.* (1994). Au cours de cette thèse, la majorité des caractérisations furent optiques et surtout la finalité des échantillons était de réaliser des structures destinées à la spectroscopie optique.

III.1.1 L'exciton dans les boîtes quantiques

Dans le matériau massif, les spectres d'absorption optique dans les semiconducteurs présentent des pics intenses à une énergie inférieure à celle du gap. Lors de l'absorption d'un photon, un électron de la bande de conduction passe dans la bande de valence. Or cette absorption est réalisée avant que l'énergie du photon incident atteigne celle du gap. Ceci est interprété comme la création d'une pseudo-particule d'énergie : l'exciton. Des traitements complexes à N-corps sont nécessaires afin de le décrire. Cependant, une approche intuitive permet de mieux appréhender et de bien comprendre cette pseudo-particule. Il est possible de facilement se ramener à un problème à deux particules.

En considérant l'hamiltonien à N électrons dans le solide en interaction coulombienne, un état excité est composé de $N - 1$ électrons dans la bande de valence et de 1 électron dans la bande de conduction. L'énergie de cet état est composé des termes d'énergie relatives aux particules seules, auxquels sont ajoutés un terme d'interaction et un terme d'échange. Le terme d'interaction correspond à l'interaction coulombienne entre un état de la bande de conduction et un état de la bande de valence. Il sera étudié plus en détails au chapitre IV où le niveau d'énergie absolu de l'exciton nous intéressera. Il n'est pas dépendant du spin des particules donc ne nous intéresse pas dans l'étude de la structure fine de l'exciton.

Pour le moment, seul le terme d'échange va nous concerner. Au contraire du terme d'interaction, il est dépendant du spin de chacune des particules. Pour simplifier les notations, ramenons-nous à un système à 2 particules : 1 trou dans la bande de valence et 1 électron dans la bande de conduction. Dans les boîtes quantiques étudiées, le confinement selon l'axe de croissance, z , est beaucoup plus important que dans le plan de croissance. C'est aussi le cas des contraintes beaucoup plus importantes selon z . Ceci sera discuté plus en détails à la partie III.1.4 mais on peut d'ores et déjà dire que cela permet de ne considérer que les trous lourds. En suivant les considérations de la section I.2, ceux-ci ont un moment cinétique $J = 3/2$, dont l'axe de quantification est z . Les électrons sont composés de fonctions d'onde de moment cinétique $\sigma = 1/2$. L'exciton, composé de ces 2 particules va donc avoir un moment cinétique, projeté sur z , $J_{Xz} = \pm 2, \pm 1$. Sans champ magnétique, l'interaction d'échange va séparer les excitons de moment $J_X = 1$ qui sont radiatifs et $J_X = 2$ non radiatifs. Dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe, Besombes (2002) donne une valeur de la séparation des 2 états aux alentours d'1 meV.

III.1.2 Sous champ magnétique

En champ magnétique, la dégénérescence des états excitoniques radiatifs, $J_X = \pm 1$, est levée. Un terme de Zeeman doit être rajouté. Dans la configuration de Faraday, pour laquelle le champ magnétique est dirigé dans la direction (001) (i.e. celle de la croissance z), parallèle à la projection du spin du trou lourd, il est de la forme :

$$H_Z = \mu_B g_X J_X B \quad (\text{III.1})$$

avec g_X , J_X , respectivement le facteur de Landé et le moment cinétique ($J_X = \pm 1$) de l'exciton brillant et B l'intensité du champ magnétique dirigé selon z . La figure III.1 résume ces niveaux d'énergie avec les spectres associés.

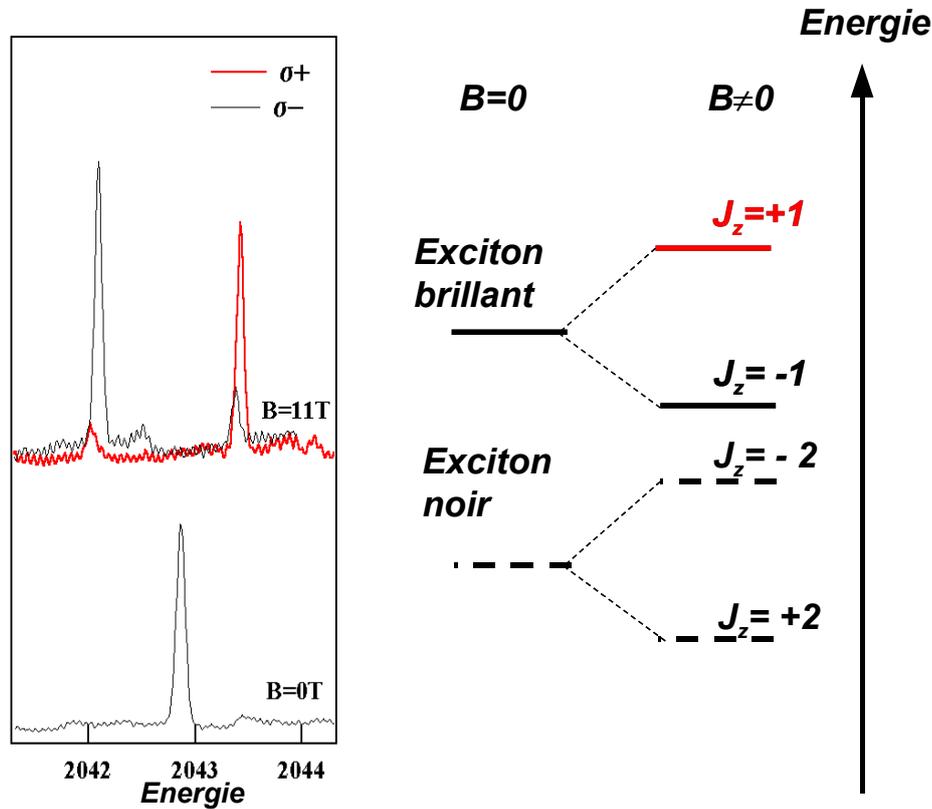


FIG. III.1 – Spectre d'un exciton dans une boîte quantique à champ nul et avec un champ de 11 T en configuration Faraday. Sous champ, les raies sont résolues en polarisation pour discriminer les contributions dues aux excitons de moment cinétique $J_z = +1$ et $J_z = -1$ (L. Besombes et Y.Léger)

III.1.3 États excités

De manière à bien valider la structure de nos boîtes, des spectres de PhotoLuminescence en Excitation (PLE) ont été réalisés. Ce mode de spectroscopie consiste à détecter la luminescence d'une boîte donnée, toujours à la même énergie, en fonction de l'énergie d'excitation d'un laser accordable. Les pics de photoluminescence détectés correspondent à une absorption de la boîte à cette énergie puis à l'émission radiative de l'état de plus basse énergie dans la boîte. Les spectres détectés montrent alors des pics d'absorption pour des polarons, exciton-phonon, ou pour les états excités de la boîte. Le spectre III.2 montre ces différents pics. Il est

noter que la présence d'une couche de mouillage est bien visible sur l'absorption continue à haute énergie. Ces spectres sont bien caractéristiques de boîtes quantiques avec une couche bi-dimensionnelle proche des boîtes (Heitz *et al.*, 1997). Cette couche résulte du mode de croissance auto-assemblée des boîtes qui commencent par une croissance bi-dimensionnelle avant de former des îlots tridimensionnels (détails déjà donnés à la partie II.1.3). Cette couche, bien connue dans les semiconducteurs III-V, n'est pas observée sur les spectres de PL dans les semiconducteurs II-VI. Cependant, les images TEM ont bien montré qu'elle existait. Et le spectre III.2 prouve bien sa présence.

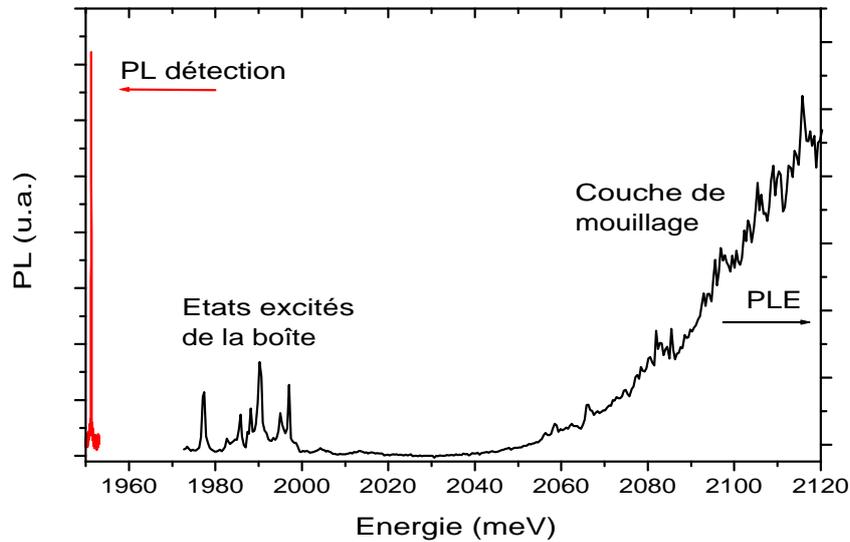


FIG. III.2 – PhotoLuminescence (PL) et PhotoLuminescence en Excitation (PLE) avec une détection sur la raie de PL à environ 1955 meV. Le spectre de PLE permet de bien voir séparés les états excités – discrets – puis les états de la couche de mouillage. (L. Besombes et Y.Léger)

III.1.4 Mélange dans la bande de valence

Malheureusement, tout n'est pas aussi idéal et le mélange dans la bande de valence, les trous lourds avec les trous légers, amène les excitons non radiatifs à devenir radiatifs. Le mélange des bandes entre les trous lourds (spin $\pm 3/2$) et légers (spin $\pm 1/2$) existe nécessairement même si les contraintes et le confinement induit dans les boîtes quantiques lèvent la dégénérescence de ces 2 types de trous. Comme déjà énoncé à la partie I.2, le couplage spin-orbite nous permet de bien décrire la bande de valence en ne considérant que les états de la représentation Γ_8 . Le moment cinétique total de cette bande est $J_h = 3/2$ donc il y a 4 états. Les projection du spin selon z de ces états permet de décrire ces états sous la forme $|J_h = 3/2; J_{hz} = \pm 3/2, \pm 1/2\rangle$. L'hamiltonien qui vérifie ces états est composé d'une partie cinétique, H_c , d'une partie dépendante des contraintes, H_s , et du potentiel de confinement,

V (Chuang, 1991).

$$H = H_c + H_s + V_h$$

Le premier est décrit par l'hamiltonien de Luttinger. Le second par des termes dépendant des contraintes. Étudions chacun de ces 2 termes.

Mélange cinétique

Pour éviter d'écrire une matrice peu amenant, on peut simplifier le problème en regardant la compétition entre le terme, Q_c , qui sépare les trous lourds des trous légers et le terme, S_c , qui les couple. La diagonalisation de l'hamiltonien va mélanger les 2 types de trou suivant la valeur respective de ces termes.

Kyrychenko et Kossut (2004) proposent une manière très agréable de modéliser le couplage cinétique dans la bande de valence, du moins celui induit par un confinement anisotrope dans le plan. Au lieu de considérer comme auparavant un moment cinétique des trous de $J_h = \pm 3/2$, il est possible de prendre une valeur moyenne de $\langle J_h \rangle$ du niveau de plus basse énergie dans la bande de valence. Cette valeur moyenne rend compte du mélange avec les trous légers. Elle est dépendante de la forme du potentiel de confinement. Or celui des boîtes quantiques CdTe/ZnTe est beaucoup plus important selon z que dans le plan de croissance. Dans ce cas, le mélange à la bande de valence est très dépendant de l'anisotropie de la boîte dans le plan. Si la boîte est cylindrique, ce couplage sera nul. C'est le cas étudié pour la suite. Cependant, il est possible d'évaluer ce mélange dans le cas d'une faible anisotropie. Une boîte typique a une hauteur de 25 Å et un diamètre de 100 Å. Pour une boîte rectangulaire, la figure III.3 montre la valeur de $\langle J_h \rangle$ en fonction de l'anisotropie de la boîte. Il apparaît clairement que pour les boîtes CdTe dont le confinement selon z est important et l'anisotropie relativement faible dans le plan, $\langle J_h \rangle = 3/2$ avec une très bonne approximation.

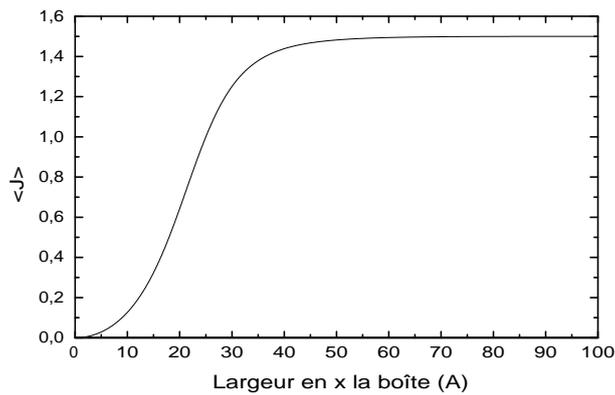


FIG. III.3 – Moment cinétique moyen du trou en fonction de l'anisotropie dans le plan de la boîte. La hauteur de la boîte est ici de 25 Å et sa largeur de 100 Å selon un côté (y par exemple). La largeur selon l'autre côté (x) varie.

Mélange induit par les contraintes

De manière symétrique, il y a 2 termes en compétition qui dépendent à peu près des mêmes paramètres sauf que ce sont par les contraintes et non pas par le confinement qu'ils sont induits. La contrainte dans l'axe z lève la dégénérescence trous lourds-légers car elle est considérée plus importante que dans le plan. Le couplage est induit par l'anisotropie des contraintes dans le plan. Il n'est pas évident de connaître expérimentalement ces contraintes ou de les calculer précisément. Comme les calculs au-dessus ont montré que le couplage dû au confinement est très faible, il semble que ce soit ces contraintes qui induisent la majorité du mélange.

Même si ces effets existent, les valeurs expérimentales du couplage reste faibles (Léger *et al.*, 2006) et on considérera toute la suite que ce ne sont que les trous lourds qui sont présents dans les boîtes.

III.2 Ajout d'impuretés dans les boîtes quantiques : vers l'étude d'un atome de Mn unique

Après avoir vu ce que donne la spectroscopie optique des boîtes quantiques uniques, nous allons voir ce que devient la spectroscopie optique de boîtes quantiques lorsque des impuretés magnétiques sont insérées dans celles-ci.

III.2.1 Avec beaucoup de Mn

Les premières études de boîtes quantiques magnétiques uniques furent réalisées sur des boîtes par Oka (1997) mais ce sont surtout Maksimov *et al.* (2000) qui réalisèrent les premières études sur des boîtes uniques de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dans une barrière $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$. Dans ce système, un exciton localisé interagit avec de nombreux ions magnétiques présents dans ou autour des boîtes. Il est important de noter que les études de spectroscopie sur les boîtes quantiques uniques magnétiques n'ont été réalisées dans de bonnes conditions que si l'exciton dans la boîte émet à une énergie plus basse que la transition interne du Mn (voir la figure I.3 et la discussion associée à la partie I.1.4). Kim *et al.* (2000) montrent cela de manière claire pour des boîtes CdSe sur $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Dans ce système, l'interaction entre les impuretés magnétiques et l'exciton dans la boîte est due à l'extension spatiale de la fonction d'onde hors de la couche des boîtes et à une interdiffusion du matériau barrière (contenant des atomes Mn) dans la couche des boîtes. Une partie de la fonction d'onde de l'exciton interagit avec des impuretés magnétiques. Les boîtes classiques de CdSe/ZnSe présente l'inconvénient d'émettre à une énergie autour ou supérieure à 2,2 eV (Xin *et al.*, 1996). En ajoutant des atomes magnétiques de Mn dans ces boîtes, la luminescence est fortement modifiée par la transition interne de l'atome de Mn.

Au contraire, les boîtes CdTe/ZnTe classiques émettent à une énergie inférieure, entre 2,0 et 2,1 eV (figure III.1). Cela en fait de très bons systèmes pour l'étude de l'exciton en présence d'atomes *magnétiques* de Mn. Et nous allons commencer par l'étude des boîtes en présence de nombreux atomes de Mn.

La formation d'un polaron, pseudo-particule résultant de l'interaction entre un porteur et tous les ions magnétiques à proximité, a été prouvée il y a déjà quelques temps dans le massif (Harris et Nurmikko, 1983). Les impuretés magnétiques sont influencées par le champ local créé par l'exciton : un couplage a alors lieu de manière à minimiser l'énergie du système

total. A champ nul, l'énergie de liaison de ce polaron est assez importante mais diminue rapidement avec le champ (Bhattacharjee et Benoit à la Guillaume, 1997). Des phénomènes résolus en temps comme la preuve d'une formation assez lente du polaron (Bacher *et al.*, 2005) ont donné lieu à de riches études fondamentales. Cependant, les fluctuations magnétiques de tous les ions Mn donnent lieu à un élargissement très important des raies de photoluminescence (Mackowski *et al.*, 2004) : d'une raie excitonique dont la largeur est inférieure à $100 \mu\text{eV}$, l'ajout d'atomes Mn à proximité entraîne des raies de largeur supérieure à 1 eV . Un champ magnétique permet de réduire ces fluctuations en "forçant" les spins des ions Mn à s'aligner dans une direction propre comme le montre l'évolution de la figure III.4 et justifie au passage l'application d'un modèle de fluctuations magnétiques. Il est tout de même à noter que Fernandez-Rossier (2006) montre que ces résultats sont aussi explicables avec seulement quelques atomes de Mn interagissant avec l'exciton, tous avec des intensités d'interaction très différentes : on peut obtenir le même spectre avec seulement 3 atomes (spectre de la figure reffig : Fernandez (b)).

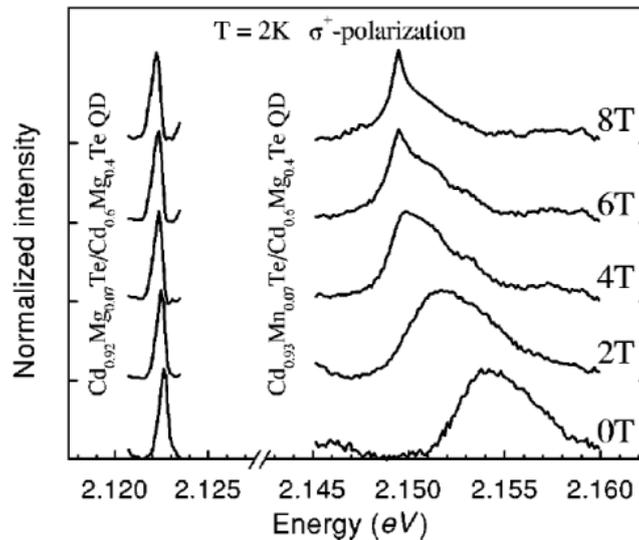


FIG. III.4 – Évolution de la largeur de la raie du complexe (exciton-nombreux ions Mn) avec un champ magnétique extérieur d'après Maksimov *et al.* (2000). Les raies sont très larges à champ nul. Même si elles s'affinent en augmentant le champ magnétique extérieur, elles restent encore plus larges que des boîtes non magnétiques (spectres de gauche)

Malgré tous ces effets intéressants, le polaron magnétique résulte encore d'une interaction avec beaucoup d'impuretés magnétiques. Les phénomènes statistiques inhérents au grand nombre d'atomes Mn empêchent de pouvoir réaliser un contrôle du spin de chaque impureté individuelle. C'est pour cela que nous avons réalisé des structures avec un *unique* atome Mn dans une boîte quantique.

La section suivante présente le spectre de PL de ces boîtes quantiques bien particulières dont la réalisation vient d'être décrite au chapitre II.

III.2.2 1 ion Mn - 1 exciton

Après avoir décrit comment étaient réalisées ces boîtes quantiques au chapitre II, nous nous consacrons ici au spectre de photoluminescence. L'existence de 6 raies bien résolues avait été évoqué et expliqué rapidement. Nous allons maintenant faire un modèle plus complet permettant d'expliquer ce spectre.

Le système exciton-Mn est extrêmement simple quand il n'y a qu'une seule particule de chaque espèce en interaction. En fait, il l'est beaucoup plus que les systèmes précédents (semiconducteurs magnétiques dilués ou polaron magnétique). Les 2 seules particules en interaction seront un exciton (car c'est le spectre de photoluminescence qui est observé) et l'impureté magnétique. En toute rigueur, ce sont plutôt 3 particules qui interagissent car l'exciton est composé d'un électron et d'un trou. Plus besoin de faire les approximations des semiconducteurs magnétiques dilués (cristal virtuel, champ moyen...), l'interaction est directement sondée et permet une manipulation optique d'objets individuels, le spin des atomes Mn, qui ont des propriétés quantiques. La simplicité de ce système va permettre une étude approfondie et bien comprise de toute la physique de l'interaction. Elle est d'ailleurs loin d'être terminée, tant est riche la physique de cette interaction.

Spectre à champ nul

Approche intuitive Une analyse intuitive permet de comprendre les différents niveaux d'énergie et les raies observées du spectre. Elle est tirée de Besombes *et al.* (2004). Procédons en 2 étapes, d'abord seule l'interaction électron-trou est considérée puis celle avec l'ion Mn sera introduite.

1. L'interaction électron-trou, I_{e-h} , sépare les niveaux en 2 excitons suivant les moments orbitaux des 2 particules. Il existe 2 excitons : un radiatif $J_X = 1$ et un non-radiatif $J_X = 2$. Intéressons-nous plus spécifiquement à l'exciton radiatif, plus précisément à celui $|J_X; J_{Xz}\rangle \equiv |J_{Xz}\rangle = |1\rangle$, qui est couplé à un champ électromagnétique de polarisation σ^+ . Il est composé d'un trou lourd $|J_h; J_{hz}\rangle = |3/2; 3/2\rangle$ et d'un électron $|\sigma; \sigma_z\rangle = |1/2; -1/2\rangle$.
2. En ajoutant un ion Mn assez proche de la boîte, l'électron et le trou vont interagir avec l'ion Mn avec des constantes valant respectivement I_{e-Mn} et I_{h-Mn} . L'ion Mn a pour fonction de spin $|S; S_z\rangle = |5/2; \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2\rangle$, donc 6 états différents dégénérés à champ nul. L'interaction avec l'exciton va lever la dégénérescence de ces 6 états qui vont alors être séparés énergétiquement. Cela même à champ nul.

Il résulte alors **6 niveaux** d'énergie différente, séparés chacun de $1/2I_e - 3/2I_h$ (figure III.5). Le même raisonnement s'applique à l'autre exciton radiatif $|1; -1\rangle$. Les niveaux d'énergie de ces 2 excitons sont dégénérés à champ nul.

Dans la suite, les états seront définis uniquement par leur projection de la fonction de spin de chaque particule sur l'axe z : $|\sigma_z\rangle |J_{hz}\rangle |S_z\rangle$ ou en associant électron et trou pour former un exciton : $|J_{Xz}\rangle |S_z\rangle$.

1 raie = 1 état du spin de l'atome de Mn Pour reconnaître à quelle projection du spin de l'ion Mn correspond l'une des 6 raies, il suffit de regarder son énergie. Le couplage est ferromagnétique pour l'électron et antiferromagnétique pour le trou. Ainsi, les spins des

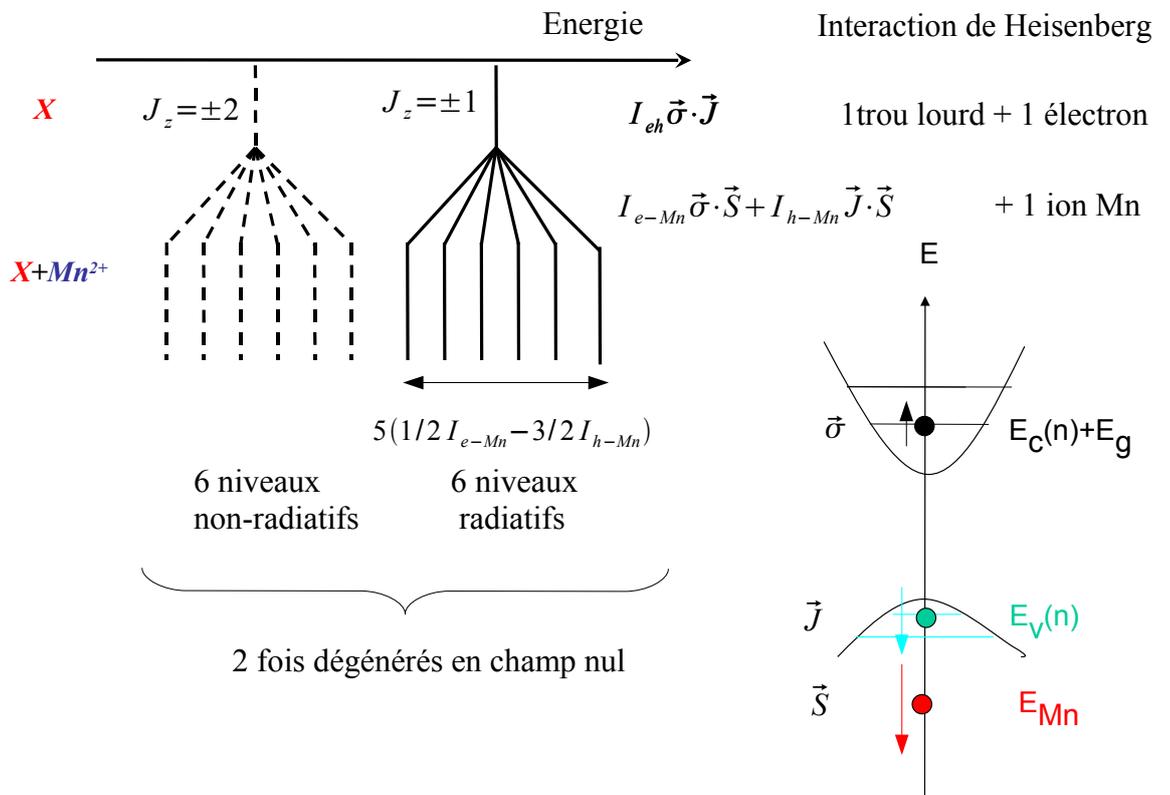


FIG. III.5 – Schéma intuitif des niveaux d'énergie du système exciton-Mn

particules pour le niveau de plus basse énergie sont parallèles pour l'électron et l'ion Mn et antiparallèles pour le trou et l'ion Mn. Ces 2 états correspondent à $|-1/2\rangle|+3/2\rangle|-5/2\rangle$ pour l'exciton radiatif de moment $J_X = +1$ et $|+1/2\rangle|-3/2\rangle|+5/2\rangle$ pour l'exciton radiatif de moment $J_X = -1$. Les niveaux intermédiaires s'en déduisent facilement (figure III.6). Alors, à

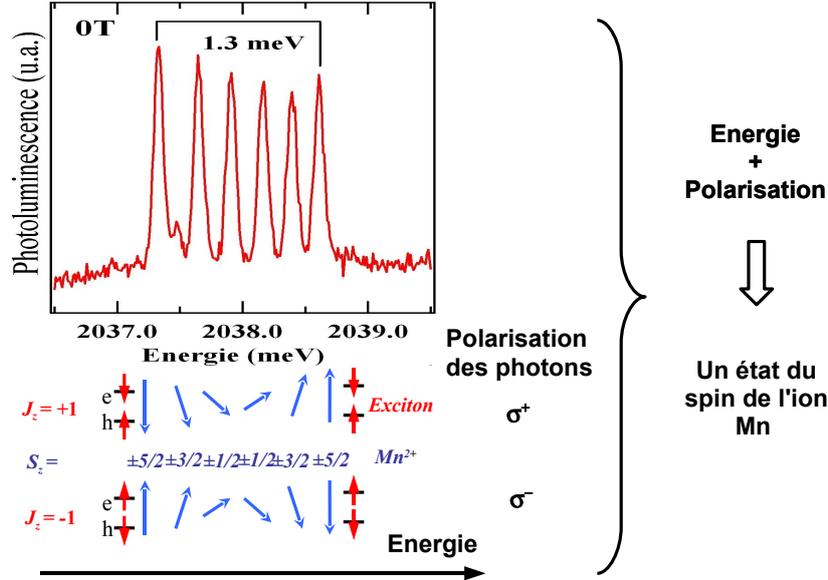


FIG. III.6 – Polarisation et correspondance avec une projection du spin de Mn (Besombes *et al.*, 2004)

chaque raie caractérisée par sa polarisation et son énergie correspond directement une et une seule projection du spin de l'ion Mn. Ce système permet donc une détection optique directe du spin de l'ion Mn.

Approche rigoureuse Pour comprendre le spectre de photoluminescence, il faut connaître le **niveau initial** et le **niveau final** qui entraîne une recombinaison radiative et donc l'émission d'un photon. L'énergie de ce photon permet ensuite de remonter aux niveaux d'énergie du système étudié.

État initial Pour ne pas revenir aux premiers hamiltoniens à N -particules, nous allons utiliser une interaction de type Heisenberg entre particules. Dans l'état initial, il n'y a que 3 particules : l'exciton étant composé d'un trou et d'un électron. En ce qui concerne le semiconducteur, seuls les trous lourds seront considérés. En première analyse, la séparation en énergie avec les trous légers, due aux contraintes, est suffisante. Considérons, par exemple, l'interaction électron (dans la bande de conduction) avec un ion Mn. Ils ont chacun une partie de la fonction d'onde spin, notée respectivement $|\sigma\rangle$ et $|S\rangle$. L'interaction entre ces 2 particules est simplement décrite par :

$$H_{e-Mn} = I_{e-Mn} \vec{\sigma} \cdot \vec{S}$$

Le terme d'interaction I_{e-Mn} sera défini de manière plus précise par la suite : il nécessite de connaître explicitement la fonction d'onde de l'électron. Les vecteurs de spin de chaque particule correspondent aux matrices de Pauli définis pour un spin 1/2 par les 3 matrices I.2a. Le système total est alors décrit par l'hamiltonien qui suit :

$$H = H_X + I_{e-Mn} \vec{\sigma} \cdot \vec{S} + I_{h-Mn} \vec{J} \cdot \vec{S} + I_{e-h} \vec{\sigma} \cdot \vec{J} \quad (\text{III.2})$$

H_X étant l'hamiltonien de l'exciton, incluant l'interaction coulombienne directe entre le trou et l'électron. Le nombre d'états est de 24 résultant des 2 états de spins possibles pour l'électron et le trou et des 6 états possibles pour l'ion Mn ($2 \times 2 \times 6 = 24$). La diagonalisation de l'hamiltonien III.2 permet de trouver les états propres du système.

Une version projetée sur l'axe z de l'hamiltonien d'interaction entre l'électron et l'ion Mn permet de simplifier la diagonalisation de l'hamiltonien général comme cela avait été fait pour l'équation I.3.

$$H_{e-Mn} = I_{e-Mn} (\sigma_z S_z + 1/2(\sigma_+ S_- + \sigma_- S_+)) \quad (\text{III.3})$$

Cette interaction couple donc des états pour lesquels le spin de l'électron augmente pendant que celui de l'ion Mn diminue ou l'inverse. La même interaction existe pour le trou mais dans la base des états constitués uniquement des trous lourds, les états de tous lourds $|3/2; -3/2\rangle$ et $|3/2; +3/2\rangle$ ne peuvent être couplés par l'échange avec l'ion Mn car la différence de la projection de spin est trop importante ($\Delta J_{hz} = \pm 2$). Ainsi l'hamiltonien est facilement diagonalisable car il est constitué de blocs diagonaux composés d'états du type :

$$|+1/2\rangle |J_{hz}\rangle |S_z\rangle \quad (\text{III.4a})$$

$$|-1/2\rangle |J_{hz}\rangle |S_z + 1\rangle \quad (\text{III.4b})$$

Ces 2 fonctions d'ondes existe seulement si $S_z \leq 3/2$. Dans la base constituée de ces 2 fonctions III.4, l'hamiltonien sera :

$$\begin{pmatrix} 0 & I_{e-Mn}/2 \\ I_{e-Mn}/2 & -I_{e-Mn}(S_z - 1/2)J_{hz} + I_{h-Mn}J_{hz} - I_{eh}J_{hz} \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

en prenant pour origine des énergies : $E_0 = +1/2 I_{e-Mn} S_z + I_{h-Mn} J_{hz} S_z + 1/2 I_{eh} J_{hz}$ De la diagonalisation de cette matrice résulte 2 niveaux d'énergie. Les fonctions propres sont constituées par une combinaison linéaire des 2 fonctions III.4.

Il reste alors encore 4 états de la base, non décrits par la matrice III.5. Ce sont ceux définis par $|-1/2\rangle |J_{hz}\rangle |-5/2\rangle$ et $|+1/2\rangle |J_{hz}\rangle |+5/2\rangle$. Ils ne sont pas couplés par l'hamiltonien d'interaction III.3. Dans le premier état, ni le spin de l'électron ni celui de l'ion Mn ne peuvent être abaissés : la conservation du spin empêche tout couplage avec d'autres états. Ainsi ces 4 états sont d'ores et déjà des états propres de l'hamiltonien III.2. Parmi ces 4 états, 2 sont non-radiatifs, un sera polarisé σ^+ et un autre σ^- . Ces 2 derniers états sont dégénérés à champ nul.

État final Après l'émission du photon résultant de la recombinaison radiative de l'exciton, il ne reste plus qu'un ion Mn. L'ion Mn n'est pas couplé au champ électromagnétique, du moins dans l'approximation dipolaire. Son état de spin n'est donc pas modifié par l'émission du photon lors de la recombinaison radiative de l'exciton. Sans champ extérieur, il n'existe donc qu'un seul niveau, dégénéré 6 fois.

Spectre final Les fonctions propres de l'hamiltonien III.2 sont composées de 2 fonctions qui sont très différentes. En effet, l'une d'elles est couplée au champ électromagnétique et correspond à un exciton "brillant" alors que l'autre correspond à un exciton "noir". D'un point de vue de spectroscopiste, seule la première est intéressante et contribuera au spectre de photoluminescence.

En réalité, il y a donc **12** états radiatifs, 2 fois dégénéré à champ nul. Cependant, 6 d'entre eux ont seulement une très faible partie radiative et donc ne sont quasiment pas visibles, c'est pourquoi seules 6 raies sont visibles expérimentalement.

Spectre sous champ magnétique

Mais la contribution des raies majoritairement non-radiatives se fait ressentir lorsque l'on étudie ce qu'il se passe sous champ magnétique dirigé suivant l'axe z . L'ajout des termes de Zeeman de chacune des particules dans l'hamiltonien III.2 va impliquer que les niveaux des 2 états propres de l'hamiltonien vont finir par se croiser. Les 2 fonctions d'onde III.4 ont une projection du spin de Mn différente. Le terme de Zeeman du Mn, $H_Z = g_{Mn} \vec{S} \cdot \vec{B}$, va donc être différent pour chacun de ces 2 fonctions et finalement les 2 énergies vont devenir égales. Des anticroisements apparaissent pour un champ aux alentours de 7 T. C'est de cette manière que seront trouvées les valeurs expérimentales de I_e , I_h et I_{eh} . Les détails de ce module se trouve dans l'article de Besombes *et al.* (2004).

Ce chapitre a permis de montrer les premiers spectres optiques résultant de l'interaction entre un exciton dans une boîte quantique et un *unique* atome de Mn. Qualitativement, le spectre est bien compris mais la valeur quantitative des interactions entre porteurs dans la boîte et l'atome de Mn restent des paramètres ajustables. Le chapitre IV, qui suit, permet de calculer ces interactions.

Chapitre IV

Modélisation des fonctions d'onde : vers une analyse fine de l'interaction porteurs-Mn

There's a great black wave in the middle of the sea
Win Buttler

Contents

IV.1 Fonctions d'onde dans les semiconducteurs	88
IV.2 Fonction d'onde dans les boîtes quantiques	92
IV.3 Étude spectroscopique	105

Ce chapitre va finaliser l'étude de l'interaction Mn-porteurs. Cela consiste à expliciter les constantes d'interaction, I_{e-Mn} par exemple, de l'hamiltonien de Heisenberg de l'équation I.1. Pour cela, il faut connaître la fonction d'onde des porteurs dans la boîte. Une fois connues les fonctions d'onde dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe, il sera facile d'explicitier rigoureusement les interactions avec l'atome de Mn.

Bien que le modèle et le cadre théorique restent simples, l'application directe de ces résultats prouve que cette approche est valable puisqu'elle explique bien la majorité des phénomènes.

IV.1 Fonctions d'onde dans les semiconducteurs

Au chapitre I, la forme précise des fonctions d'onde n'était jamais définie. Les fonctions d'onde étaient notées $|\psi_k\rangle$ dans le massif ou F_e pour la fonction d'onde de l'électron dans la boîte quantique sans autres précisions. Tout au plus, et c'est important, on avait précisé la "dimensionnalité" de ces fonctions et leur spectre d'énergie. Les énergies propres des fonctions d'onde du massif sont quasiment continues, dans une bande donnée. Au contraire, l'énergie des porteurs-trous ou électrons- dans la boîte sont discrètes. Dans la suite, ces fonctions d'onde seront explicitées afin de voir les effets de la réduction de la dimensionnalité et en vue de l'étude de l'exciton dans une boîte quantique de CdTe, en présence d'un atome de Mn.

IV.1.1 Le matériau massif

De nombreuses approximations sont faites pour comprendre et être capable de décrire les fonctions d'onde des porteurs dans les semiconducteurs. Elles sont classiques et décrites en détails à l'annexe B.0.4. Il faut retenir qu'elle permette d'arriver à un hamiltonien simple, H_0 , et une énergie $E(k)$, vérifiés pour un porteur dans le solide massif :

$$H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m^*} \quad (\text{IV.1a})$$

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{IV.1b})$$

La masse effective, m^* , dépend de la bande considérée, donc de la nature des porteurs (trous ou électrons). Les fonctions d'onde, $|\psi_k\rangle$, vérifiant cet hamiltonien sont composées d'une partie périodique, u_k , appelées fonctions de Bloch et d'une partie propagative :

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Les fonctions de Bloch et leur énergie sont bien connues depuis longtemps. Mais que se passe-t-il quand les matériaux sont mélangés ? Quand on passe de l'un à l'autre dans la même structure ? C'est ce qui se passe dans les hétérostructures et il va falloir trouver les fonctions d'onde de ces systèmes.

IV.1.2 Confinement dans les hétérostructures : approximation de la fonction enveloppe

La principale nouveauté apparue avec les premières hétérostructures – les puits quantiques – est l'introduction d'un confinement des porteurs suivant une direction particulière : l'axe de croissance z . Cela amène à leur localisation suivant cette direction : la symétrie est brisée. C'est un cas bien particulier en physique du solide.

Généralement, les porteurs peuvent être confinés de manières très différentes : impuretés, donneurs, accepteurs, puits, fils, boîtes quantiques. Il faut alors trouver une fonction d'onde valable pour les porteurs dans ces structures. Comme dans le massif, il est possible d'utiliser la méthode des liaisons fortes (Schulman et Chang, 1981) et la méthode des pseudopotentiels (Jaros *et al.*, 1985) voire d'autres méthodes. Ces méthodes, très proches de l'aspect microscopique des hétérostructures, sont en accord avec les expériences. De plus, elles permettent de décrire les bandes d'énergie pour des vecteurs d'onde $|k|$ grands. Cependant, pour une approche plus

intuitive, l'approximation de la fonction enveloppe (Bastard, 1988) donne également des résultats remarquables et présente l'avantage de bien faire comprendre les phénomènes physiques sous-jacents. Cependant, cette méthode admet des limites : elle n'est valable que pour des petites valeurs de $|\vec{k}|$ et pour des potentiels pas trop "exotiques" (Burt, 1992).

Dans cette approximation, la fonction d'onde totale s'écrit $\psi(\vec{r}) = F(\vec{r})u_0(\vec{r})$. La fonction enveloppe, F , vérifie l'équation

$$\left(\frac{\vec{P}^2}{2m^*} + V(\vec{r}) \right) F(\vec{r}) = EF(\vec{r}) \quad (\text{IV.2})$$

où V représente le potentiel, lentement variable dû au confinement. La justification et surtout les approximations faites pour arriver à cette équation sont décrites dans l'annexe B.

Les boîtes quantiques sont très proches des puits quantiques : leur confinement suivant un axe (celui de croissance) est beaucoup plus important que dans les autres directions. Elles seront traitées avec le même formalisme de la fonction enveloppe. Les puits quantiques sont, en outre, beaucoup plus faciles à traiter analytiquement, c'est pour cela que la suite sera consacrée à donner les résultats, classiques, des fonctions d'onde dans les puits quantiques. Résultats qui seront utilisés pour les boîtes quantiques.

IV.1.3 Exemple pour un puits quantique

Un puits quantique est composé de deux couches de matériaux différents A et B. Le matériau barrière B a un gap plus grand que le matériau A du puits. Un puits quantique confine donc les porteurs dans le matériau A, mais dans une seule dimension de l'espace. Cependant, il n'en reste pas moins que ce potentiel de confinement n'est pas si loin de celui des boîtes quantiques auto-assemblées. Issues de la croissance d'une couche bi-dimensionnelle, celles-ci ne sont que des "améliorations" des puits. Le potentiel qui confine le plus est celui dans l'axe de croissance, z , plutôt que celui dans le plan, ρ . De plus, une compréhension de ce qui se passe à une dimension permettra de facilement étendre le raisonnement à 3 dimensions.

Dans chaque matériau du puits A et B, l'équation B.9 est, bien entendu, toujours valable mais il faut réussir à trouver la fonction d'onde d'un électron dans toute la structure. La structure d'un puits quantique est : une couche bidimensionnelle matériau A sur une largeur L_z , entourée du matériau B.

Des suppositions sont alors encore nécessaires pour arriver à une expression simple et analytique des fonctions d'onde :

- La partie périodique des fonctions de Bloch est la même dans les 2 matériaux. Étant donné que les deux matériaux considérés ont des structures cristallines très identiques, cette approximation semble bien justifiée.
- La fonction enveloppe est décomposable en un facteur de deux fonctions : une, $\chi(z)$, selon z , axe de croissance des structures et axe de confinement, et l'autre partie selon ρ , plan orthogonal à z . Il n'y a aucun confinement dans le plan : comme dans le matériau massif, on peut chercher une solution de la forme : $\exp(i\vec{k}_\rho \cdot \vec{\rho})$.
- Dans chaque partie de la structure, l'équation B.9 est valable avec les valeurs spécifiques du gap, $E_g^{A,B}$, et des masses effectives, $m_{A,B}^*$, de chaque matériau.

De façon à avoir une équation valable sur toute la structure, définissons $V(z) = E_g^{A,B}(z)$.

L'équation B.9 est alors séparable en deux parties suivant ρ et z .

$$\frac{\partial^2/\partial z^2}{2m_z^*}\chi(z) + V(z)\chi(z) = E_z\chi(z) \quad (\text{IV.3a})$$

$$\frac{\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2}{2m_\rho^*}\exp(i\vec{k}_\rho \cdot \vec{\rho}) = E_\rho \exp(i\vec{k}_\rho \cdot \vec{\rho}) \quad (\text{IV.3b})$$

Puits infini Dans le cas idéal d'un puits infini (i.e. $V(|z| < L_z/2) = 0$ et $V(|z| > L_z/2) = \infty$), la résolution est analytique :

$$E_n = E_\rho + E_z = \frac{\hbar^2 k_\rho^2}{2m_\rho^*} + n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z^* L_z^2} \quad (\text{IV.4a})$$

$$k_z^n = n \frac{\pi}{L_z} \quad (\text{IV.4b})$$

– Pour n impair :

$$\Psi_n(\rho, z) = \cos(k_z^n z) \exp(i\vec{k}_\rho \cdot \vec{\rho}) \quad (\text{IV.4c})$$

– Pour n pair :

$$\Psi_n(\rho, z) = \sin(k_z^n z) \exp(i\vec{k}_\rho \cdot \vec{\rho}) \quad (\text{IV.4d})$$

Les fonctions d'onde sont donc localisées selon la direction z . Les niveaux d'énergie sont discrets amenant à une modification de la densité d'état en fonction de l'énergie : elle est en marches d'escalier au lieu de varier en \sqrt{E} comme dans le massif.

Puits de potentiel fini Les résultats qualitatifs sont les mêmes pour un puits quantique fini, mis à part que la fonction d'onde n'est pas nulle dans le matériau barrière. Celui-ci a donc une influence qui devient importante si le confinement se réduit (c'est à dire ΔE_g ou L_z diminuent). La solution du niveau fondamental est analytique et se décompose en 2 fonctions différentes, une fonction sinusoïdale dans le puits et exponentielle décroissante hors du puits. Les conditions aux limites, fonction d'onde et dérivée de la fonction d'onde continue, imposent un niveau d'énergie, E_0 . Ce dernier vérifie l'équation IV.3a, résolue numériquement.

$$\cos(k \frac{L_z}{2}) = \sqrt{\frac{\Delta E_g + E_0}{\Delta E_g}} \quad (\text{IV.5a})$$

$$\text{avec : } k = \sqrt{\frac{-2m_z^* E_0}{\hbar^2}} \quad (\text{IV.5b})$$

Et la fonction d'onde, $F_{QW}^{L_z, \Delta E_g}$ vaut :

– Pour $z < L_z/2$:

$$A \exp(kz) \quad (\text{IV.6a})$$

– Pour $|z| < L_z/2$:

$$A \frac{\exp(-kL_z/2)}{\cos(yL_z/2)} \cos(yz) \quad (\text{IV.6b})$$

$$\text{avec : } y = \sqrt{\frac{2m_z^*(\Delta E_g + E_0)}{\hbar^2}} \quad (\text{IV.6c})$$

– Pour $z > L_z/2$:

$$A \exp(-kz) \quad (\text{IV.6d})$$

– Et la constante d'intégration permettant de normaliser la fonction, $\int |F(z)|^2 dz = 1$:

$$A = \left(\frac{\exp(kL_z)}{k} + \frac{\exp(-kL_z/2)}{\cos(yL_z/2)} \left(L_z/2 + \frac{\sin(yL_z)}{2y} \right) \right)^{-1/2} \quad (\text{IV.6e})$$

IV.1.4 L'exciton

Après avoir considéré la structure fine de l'exciton à la partie III.1.1, nous allons nous intéresser à son énergie d'émission. C'est à dire que nous nous intéresserons plus particulièrement au terme direct d'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Ce terme influe sur l'énergie totale d'émission de l'exciton. Cette interaction étant attractive, l'énergie de tous les niveaux de la structure fine de l'exciton sera inférieure à celle des 2 particules seules. L'intensité de cette interaction est beaucoup plus importante que l'interaction d'échange. Dans le matériau massif, elle est évalué à une dizaines de meV dans le CdTe. Le confinement augmente encore cette interaction, qui est de quelques dizaines de meV dans nos boîtes quantiques. Mais, comme nous le verrons par la suite, encore plus que l'abaissement de l'énergie, c'est l'effet du potentiel attractif coulombien de l'électron sur le trou qui sera très important dans les boîtes CdTe/ZnTe.

Le potentiel coulombien entre les 2 particules, U_c , varie lentement. Les excitons considérés dans notre cas (excitons de Wannier) auront donc une extension spatiale bien supérieure à celle d'une cellule élémentaire du cristal. Ainsi, l'approximation de la fonction enveloppe est aussi valable dans ce cas. Une autre approximation qui simplifie énormément les calculs sera faite pour le trou : une seule bande de trou sera utilisée avec une masse effective, m_h^* , différente dans la direction de croissance z et dans le plan orthogonal ρ . Cette interaction correspond tout simplement à une interaction coulombienne classique entre 2 particules de charges opposées. L'hamiltonien vérifié par la fonction d'onde de l'exciton, $F(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$, sera alors :

$$\left(\frac{\vec{P}_e^2}{2m_e^*} + \frac{\vec{P}_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right) F(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = EF(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (\text{IV.7})$$

Séparons le mouvement du centre de masse, \vec{R} , et le mouvement relatif, \vec{r} , des deux particules. Et définissons la masse, M , du système total et μ de la particule réduite :

$$\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{m_e^* + m_h^*} \quad (\text{IV.8a})$$

$$M = m_e^* + m_h^* \quad (\text{IV.8b})$$

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \quad (\text{IV.8c})$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (\text{IV.8d})$$

Le découplage selon ces deux variables spatiales permet de séparer la fonction d'onde :

$$F(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \Phi(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R})$$

Avec ces nouvelles définitions, un calcul souvent reproduit (Knox, 1963) montre que la fonction Φ vérifie l'équation de l'atome d'hydrogène dont les solutions sont bien connues (Tannoudji *et al.*, 1973a). Par analogie, deux grandeurs sont définies : le rayon de Bohr, a_X , et le Rydberg, R_X , de l'exciton. La fonction d'onde de plus basse énergie est alors :

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_X^3}} \exp(-r/a_X) \quad (\text{IV.9a})$$

$$a_X = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} = \frac{\epsilon_r \mu}{m_0} a \quad (\text{IV.9b})$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \underbrace{\frac{\mu e^4}{\epsilon^2 \hbar^2}}_{R_X} \quad (\text{IV.9c})$$

IV.2 Fonction d'onde dans les boîtes quantiques

Les boîtes quantiques ont été présentées de manière générale à la partie I.2.3. Appliquons les résultats des puits quantiques au potentiel *tridimensionnel* des boîtes quantiques.

A cause de ce confinement tridimensionnel, les fonctions d'onde seront complètement localisées : $F(\vec{r})$ n'est composée d'aucune partie propagative en $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$. C'est en réalité un système très simple comme ceux utilisés pour les premiers exercices des cours de mécanique quantique. Par exemple, prenons une boîte parallélépipédique, de côté L_x, L_y, L_z , dans laquelle un électron est confiné. Les conditions aux limites – fonction d'onde nulle en dehors de la boîte – entraîne une quantification du vecteur d'onde. La fonction d'onde de plus basse énergie sera de la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \cos(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z) \quad (\text{IV.10a})$$

$$k_{x,y,z} = \frac{\pi}{L_{x,y,z}} \quad (\text{IV.10b})$$

Et les niveaux d'énergie seront :

$$E_{i,j,k} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{i^2}{L_x^2} + \frac{j^2}{L_y^2} + \frac{k^2}{L_z^2} \right) \quad (\text{IV.10c})$$

Il existe de nombreuses méthodes dans la littérature pouvant réussir à expliquer et à calculer les niveaux d'énergie dans les boîtes quantiques, et ce de manière beaucoup plus exacte par l'équation IV.10. Mais cette exactitude n'est pas toujours forcément couronnée de succès. Le problème est qu'une boîte quantique contient au moins 10^4 atomes, suffisamment pour qu'il existe des effets périodiques comme dans le solide massif mais trop peu pour qu'il soit possible de mener des calculs *ab-initio* avec ces trop nombreux atomes (Shumway *et al.*, 2001). C'est pourquoi les approximations précédentes – masse effective, fonction enveloppe – sont encore

appliquées. Et c'est dans ce cadre que seront calculées les fonctions d'onde dans nos boîtes quantiques.

Récemment, des études en STM face clivée sur des boîtes quantiques d'InAs sur GaAs ou AlAs (Offermans *et al.*, 2005) ont permis de parfaitement connaître la forme des boîtes, leur composition chimique donc leur potentiel de confinement. Et ainsi les calculs théoriques ont permis de relier le spectre de photoluminescence aux niveaux d'énergie calculés. Plus modestement, les approximations faites dans notre modèle seront très limitatives mais ont prouvé qu'elles suffisaient à bien décrire les fonctions d'onde dans les boîtes quantiques.

IV.2.1 Notre modèle d'exciton

Régimes de confinement

Peut-on encore parler d'exciton dans les boîtes quantiques ? A proprement parlé plus vraiment. Étant donné que les deux types de porteurs sont, chacun de leur côté, confinés dans les 3 dimensions, leur localisation simultanée au même endroit ne résulte donc pas de l'attraction coulombienne comme dans les systèmes à dimensionnalité supérieure mais du potentiel de confinement-même. Cependant, l'interaction coulombienne existe toujours entre les deux particules. Elle peut même être la principale raison de la description de l'exciton si le potentiel de confinement est peu important. Il faudra donc en tenir compte dans le cadre de notre modèle. La description de l'exciton est donc régie par ces deux interactions :

- Le potentiel de confinement de la boîte quantique : V .
- Le potentiel d'attraction coulombienne entre les deux porteurs : U .

De manière générale, il existe deux régimes distincts dans les boîtes quantiques qui dépendent du rapport entre ces 2 interactions *ref* : *Bayer* :

- **Le régime de confinement faible** : Le potentiel de confinement, en général dans le plan de croissance ρ , est insuffisant pour bien confiner les porteurs dans la boîte. Ainsi, l'attraction coulombienne est primordiale pour expliquer l'interaction entre les deux particules. Ce cas est très proche de celui d'un puits quantique. C'est dans ce cadre que se trouvent les boîtes quantiques à fluctuations d'interface.
- **Le régime de confinement fort** : L'électron et le trou sont bien confinés. L'interaction coulombienne n'est qu'une perturbation des niveaux d'énergie de chacune des particules. Le système modèle de ce régime de confinement est le nanocristal. Ceux-ci sont extrêmement petits (quelques nanomètres) et confinent énormément les porteurs.

Pour savoir dans quel cas il faut se placer, il suffit de comparer les énergies caractéristiques de ces deux interactions.

- Pour l'attraction coulombienne, l'énergie caractéristique se calcule d'après le modèle de l'exciton dans le matériau massif. Pour le CdTe, l'énergie de liaison de l'exciton (équation IV.9c), R_X , vaut 10 meV. Une autre grandeur intéressante de l'exciton est a_X . Ce rayon de Bohr effectif (équation IV.9b) vaut $a_X = 7$ nm. Cela correspond à la taille caractéristique d'un exciton. Ceci justifie a posteriori le traitement par la fonction enveloppe et l'utilisation de l'écrantage électrostatique avec la constante diélectrique macroscopique du matériau, ϵ .
- Pour l'énergie de confinement, il est nécessaire de connaître la taille de la boîte. Les images par microscopie par transmission électronique (TEM) permettent de bien quantifier cela. Les boîtes de CdTe dans ZnTe sont en forme de lentille, de symétrie cylindrique. Le diamètre de ce cylindre est d'environ 10 nm et sa hauteur 3 nm. Dans le cadre

du modèle simpliste de la boîte, l'énergie de confinement correspond au premier niveau des équations IV.10c, calculé avec $L_x = L_y = 10$ nm et $L_z = 3$ nm :

$$V = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu} \left(\frac{2}{L_x^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) \approx 800 \text{ meV}$$

Même si la fonction d'onde IV.10 simpliste surestime fortement l'énergie de confinement, cela prouve que les boîtes que l'on considère sont en régime de couplage fort. La fonction d'onde, plus réaliste, qui sera utilisée par la suite confirmera cela.

En réalité, le cas qui nous concerne est plus complexe. En effet, le trou et l'électron sont confinés très différemment. La différence d'énergie du gap, ΔE_g , est importante entre CdTe (1606 meV) et ZnTe (2391 meV) (Landolt et Börnstein, 1982) mais la répartition de cette différence entre l'électron et le trou est à l'avantage de la bande de conduction. La détermination de la répartition du décalage entre la bande de valence, ΔE_v , et celle de conduction, ΔE_c , est difficile à déterminer expérimentalement. En effet, les mesures classiques de spectroscopie optique ne permettent de connaître que le décalage total et pas sa répartition entre les deux bandes. Cependant, dans les puits quantiques $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}/\text{CdTe}$ et moyennant quelques calculs (Peyla *et al.*, 1992; Tuffigo *et al.*, 1991), ce décalage a été déterminé : il n'est que de quelques pourcents. Ces premiers résultats expérimentaux ont été plus récemment confirmés par des calculs ab-initio (Wei et Zunger, 1998), donnant 10 % pour ordre de grandeur. Quelque soit l'ordre de grandeur exacte, reste que ce décalage de bandes est très faible pour le trou. Ainsi, pour le trou, l'énergie de confinement est assez faible et pas forcément la raison principale de son confinement.

Régime de confinement intermédiaire

Fort de ces remarques, le régime de confinement des boîtes CdTe sur ZnTe est intermédiaire entre le régime de confinement fort et faible. Plus précisément, voilà comment sera calculée la fonction d'onde dans les boîtes quantiques de CdTe sur ZnTe.

1. L'électron est très bien confiné : sa fonction d'onde et l'énergie du premier niveau sont calculés dans le potentiel de confinement choisi, sans tenir compte de l'interaction coulombienne avec le trou. Pour cette première étape – calcul au premier ordre –, il sera préférable de choisir un confinement réaliste *et* permettant également de calculer facilement la fonction d'onde.
2. La fonction d'onde du trou est une fonction d'essai dont l'énergie sera minimisée. En plus du potentiel de confinement sera ajouté le potentiel coulombien dû à la présence de l'électron. Cette interaction est calculée en utilisant la fonction d'onde de l'électron calculée au premier ordre.
3. Il est ensuite possible de réajuster la fonction d'onde de l'électron en tenant compte du potentiel coulombien induit par le trou dont la fonction d'onde a été calculée à l'étape précédente.

Il est même possible de continuer indéfiniment ce processus self-consistant jusqu'à ce que les énergies et fonctions d'onde ne varient plus. En pratique, il suffit simplement de réaliser les deux premières étapes. La troisième étape ne fait quasiment plus varier les fonctions d'onde.

IV.2.2 Niveaux d'énergie calculés dans les boîtes CdTe/ZnTe

Potentiel de confinement

Le choix de ce potentiel est forcément primordial en ce qui concerne le calcul des fonctions d'onde. Les images TEM haute résolution montrent la forme des boîtes. Il est cependant impossible d'arriver à déterminer si la variation de paramètre de maille est due aux contraintes ou à la nature des matériaux. Des techniques permettraient de bien distinguer ces deux contributions : le TEM en perte d'énergie ou le STM face clivée. Cette dernière technique a seulement été utilisée jusqu'à présent sur des boîtes quantiques de semiconducteurs III – V . Elle a néanmoins permis d'extrêmement bien connaître le potentiel de confinement des boîtes (Bruls *et al.*, 2002) et de comprendre certains effets spectroscopiques (Finley *et al.*, 2004). Malheureusement, ce n'est pas encore le cas pour les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI. Ainsi, le choix s'est porté sur un potentiel de confinement empirique. Il tient compte de la différence entre le confinement selon l'axe de croissance, z , et dans le plan de croissance. Selon z , le potentiel sera choisi comme dans un puits quantique parfait (interfaces abruptes) de largeur L_z et de hauteur égale à la différence du gap des bandes de conduction ou de valence.

$$V_{e,h}^z(z) = \Pi_{L_z}^{\Delta E_{c,v}}(z) \quad (\text{IV.11a})$$

$$(\text{IV.11b})$$

avec pour définition de la fonction porte, Π :

$$\Pi_{L_z}^{\Delta E_{c,v}}(|z| < L_z/2) = 0 \quad (\text{IV.11c})$$

$$\Pi_{L_z}^{\Delta E_{c,v}}(|z| > L_z/2) = \Delta E_{c,v} \quad (\text{IV.11d})$$

Dans le plan de croissance, il sera parabolique et isotrope : il ne dépend que de la distance au centre de la boîte, ρ . La boîte a pour dimension latérale L_ρ . Mais ce confinement parabolique n'est valable que dans la couche de CdTe de la boîte. Il dépend donc aussi de z .

– Pour $|z| < L_z/2$ (dans la couche de CdTe) :

$$V_{e,h}^\rho(\rho, z) = \frac{4\Delta E_{c,v}}{L_\rho^2} \rho^2 \quad (\text{IV.12a})$$

– Pour $|z| > L_z/2$ (hors de la couche de CdTe) :

$$V_{e,h}^\rho(\rho, z) = 0 \quad (\text{IV.12b})$$

Et le potentiel de confinement total, V , est la somme de ces deux confinements.

$$V_{e,h}(\rho, z) = V_{e,h}^\rho(\rho, z) + V_{e,h}^z(z)$$

La figure IV.1 présente graphiquement ce potentiel de confinement pour le trou, pour une boîte de dimension typique. Un potentiel parabolique permet de tenir compte empiriquement de l'interdiffusion Cd-Zn et facilite grandement les calculs. Il a été montré théoriquement par comparaison avec des calculs plus exacts (Wojs *et al.*, 1996) et par comparaison expérimentale (Narvaez *et al.*, 2005) qu'il constituait une très bonne approximation pour les niveaux excitoniques des boîtes quantiques auto-assemblées. Par contre, les boîtes quantiques de CdTe sont loin d'être toutes isotropes. Il existe différents degrés d'anisotropie dans nos boîtes (Léger *et al.*, 2005) qui influencent énormément les niveaux d'énergie. Nous commencerons par étudier au plus simple le cas des boîtes isotropes. Pour donner des ordres de grandeur, les tailles typiques utilisées seront bien plus faibles selon z (de 2 à 4 nm de hauteur) que selon ρ (de 7 à 20 nm de diamètre).

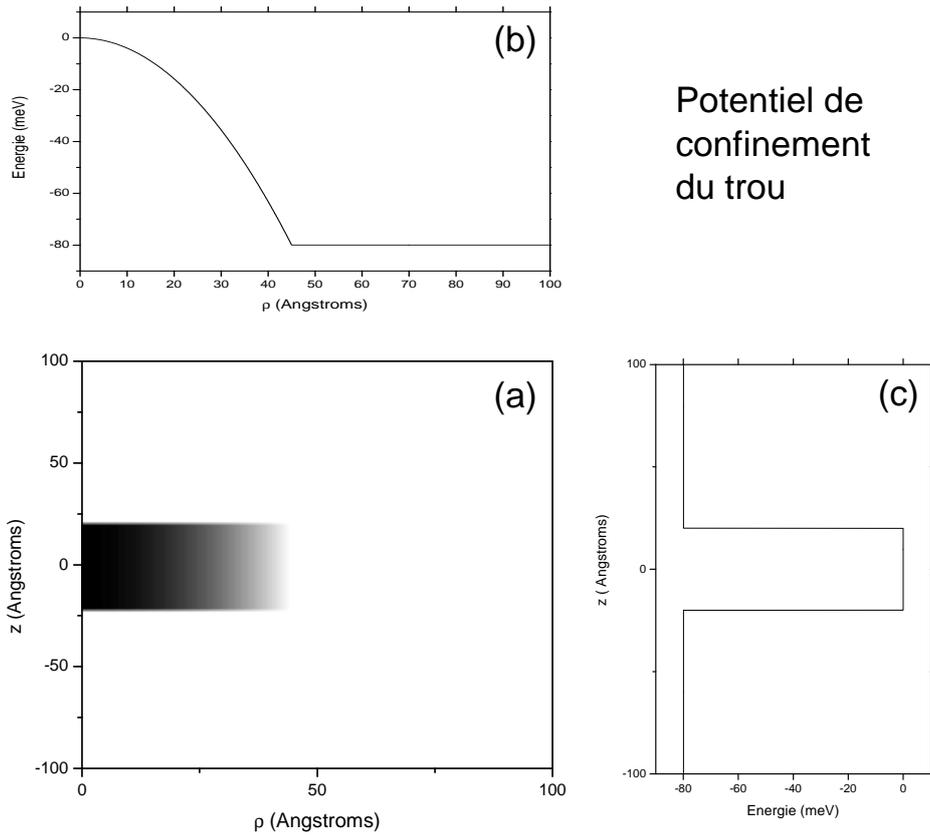


FIG. IV.1 – (a) Potentiel de confinement du trou pour une boîte de dimension $L_\rho = 90$ Å et $L_z = 26$ Å et un offset de bande de valence de 10%. L'origine des énergies est pris en haut de la bande de valence du CdTe. (b) Projection sur $z = 0$ montrant la variation parabolique du potentiel selon l'axe ρ . (c) Projection sur $\rho = 0$ montrant la variation du potentiel, en fonction porte (équation IV.11c), selon l'axe z .

Fonctions d'onde de l'électron

L'hamiltonien total que doit vérifier la fonction enveloppe, F_X , de l'exciton est :

$$H = \frac{\vec{P}_e^2}{2m_e^*} + \frac{\vec{P}_h^2}{2m_h^*} + V_e(\vec{r}_e) + V_h(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + \Delta E_{CdTe} \quad (\text{IV.13})$$

De nombreuses simplifications vont permettre de déterminer la fonction enveloppe plus facilement. La méthode décrite à la partie IV.2.1 permet de séparer les hamiltoniens relatifs à chacune des particules et de rechercher une à une les fonctions enveloppes de celles-ci : $F_X(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = F_e(\vec{r}_e)F_h(\vec{r}_h)$. Commençons donc par l'électron, sans tenir compte de l'interaction coulombienne :

$$H_e = \frac{\vec{P}_e^2}{2m_e^*} + V_e(\vec{r}_e) \quad (\text{IV.14})$$

Calcul analytique Si le potentiel choisi était séparable (i.e. $V(\vec{r}) = V(z) + V(\rho)$), des calculs analytiques serait possibles. En effet, la partie cinétique de l'hamiltonien IV.14 peut aussi se décomposer en 2 parties en distinguant les masses effectives selon z et ρ . Cela permet de séparer les dépendances spatiales de cet hamiltonien et donc de chercher des solutions F_e de la forme : $F_e(\vec{r}_e) = \chi_e(z)\Phi_e(\rho)$. Il y a alors 2 équations à résoudre :

$$\frac{\partial^2 \chi_e(z)/\partial z^2}{2m_e^z} + (\Pi_{L_z}^{\Delta E_c} - E_e^z)\chi(z) = 0 \quad (\text{IV.15a})$$

$$\frac{P_\rho}{2m_e^\rho}\Phi_e(\rho) + \left(\frac{4\Delta E_{c,v}}{L_\rho^2} - E_e^\rho\right)\Phi_e(\rho) = 0 \quad (\text{IV.15b})$$

La première équation est exactement la même que dans un puits quantique. La solution a été donnée à l'équation IV.5a). La seconde est l'équation de la fonction d'onde d'une particule dans un potentiel harmonique (Tannoudji *et al.*, 1973b). Par analogie avec un oscillateur harmonique, il est possible de définir une pulsation ω_e telle que :

$$V_e(\rho) = \frac{1}{2}m_e^\rho\omega_e^2\rho^2 \quad (\text{IV.16a})$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{8\Delta E_{c,v}}{m_e^\rho L_\rho^2}} \quad (\text{IV.16b})$$

Dans ce cas, la fonction d'onde, normalisée, du niveau fondamental est une gaussienne, caractérisée par :

$$\Phi_e(\rho) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma_\rho} \exp\left(-\frac{\rho^2}{2\sigma_\rho^2}\right) \quad (\text{IV.17a})$$

$$\sigma_\rho = \sqrt{\frac{\hbar}{m_e^\rho\omega_e}} \quad (\text{IV.17b})$$

$$E_e^\rho = \frac{1}{2}\hbar\omega_e \quad (\text{IV.17c})$$

La fonction d'onde de l'électron est ainsi facilement déterminée en fonction du potentiel de confinement. La fonction d'onde et l'énergie du niveau fondamental dépendent de la taille de la boîte dans les 2 dimensions L_ρ et L_z .

Solutions du potentiel réel En réalité, le potentiel réel n'est pas séparable de par la dépendance en z du potentiel dans le plan V^ρ . La fonction d'onde trouvée précédemment n'est pas une solution exacte de l'hamiltonien réel. Cependant, le potentiel résolu analytiquement est proche du potentiel réel. Utiliser la fonction d'onde trouvée précédemment pour faire un calcul variationnel paraît une bonne solution. Il faut cependant rajouter des paramètres ajustables. Un des paramètres ajustables peut être la largeur L_z^e du puits effectif. Un autre paramètre sera la variance dans le plan, σ_ρ , de la gaussienne IV.17a. Et nous nous arrêterons là. L'énergie totale, E_e , de cette fonction dans le potentiel *réel* est calculée par intégration $E_e(L_z^e, \sigma_\rho) = \langle F_e | H | F_e \rangle$, en fonction des 2 paramètres. Un minimum est ensuite trouvé pour un couple donné. Cela correspond à la fonction d'onde la plus proche de la réalité.

Une manière de comprendre les résultats de ce calcul est de voir le potentiel réel comme un potentiel séparable avec des dimensions déterminées par les paramètres variationnelles. Il est d'ailleurs aussi possible de prendre comme paramètre variationnel en z , la hauteur (ΔE_c) du puits. Il existe une relation directe entre ΔE_c et L_z^e : ces 2 paramètres ne sont pas indépendants. Il faut donc choisir l'un ou l'autre pour paramètre ajustable. L'avantage de choisir la largeur du puits est que le résultat donnera une idée de la taille effective de la fonction d'onde.

Ainsi, la fonction d'onde dont il faut calculer l'énergie est la suivante :

$$F_e(z, \rho) = F_{QW}^{L_z^e, \Delta E_c}(z) \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_\rho}} \exp\left(-\frac{\rho^2}{2\sigma_\rho^2}\right) \quad (\text{IV.18})$$

Il faut noter que l'énergie potentielle de confinement sera calculée en prenant en compte les dimensions *réelles* de la boîte, c'est à dire L_z et non pas L_z^e . Les résultats du calcul variationnel devraient donner des paramètres proches de ceux du calcul analytique. La figure IV.2 présente la différence entre les deux paramètres variationnels pour le cas analytique et le cas réel. Les différences ne sont pas très importantes et il est raisonnable de croire que cette fonction d'onde variationnelle est très proche de la vraie fonction d'onde dans ce potentiel choisi. La différence entre le potentiel réel et séparable se fait plus sentir quand les dimensions des boîtes diminuent. C'est logique car la différence entre les 2 potentiels se situe dans le matériau barrière et les fonctions d'onde des petites boîtes ont plus de probabilité de présence dans les barrières et donc sont plus sensibles à un changement de potentiel des barrières. De plus, le potentiel réel est *moins confinant* que le potentiel séparable et logiquement les calculs numériques donnent $L_z^e > L_z$. Il en est de même pour le paramètre variationnel dans le plan.

Ainsi la fonction d'onde de l'électron est complètement déterminée. Une fonction d'onde typique est représentée sur la figure IV.3. L'énergie de l'électron en fonction de la taille de la boîte est représentée sur la figure IV.4.

Fonction d'onde du trou : approche perturbative

En ce qui concerne le trou, il faudra tenir compte de l'interaction coulombienne, U_h . L'hamiltonien du trou vaut donc :

$$H_h = \frac{\vec{P}_h^2}{2m_h^*} + V_h(\vec{r}_h) + U_h(\vec{r}_h)$$

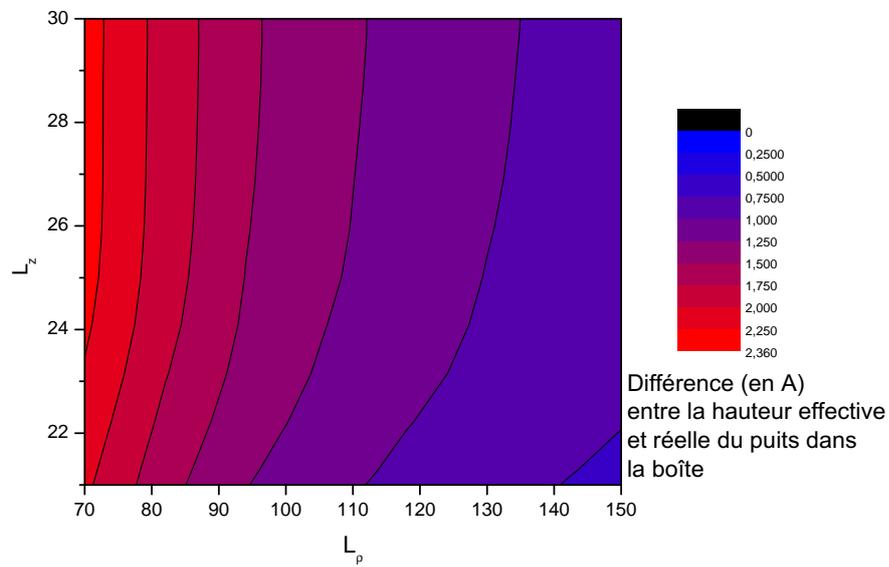


FIG. IV.2 – Différence (en Å) entre la largeur du puits réel (L_z) et la largeur effective (L_z^e) calculée en minimisant l'énergie pour différentes dimensions réelles de boîtes (L_z et L_p)

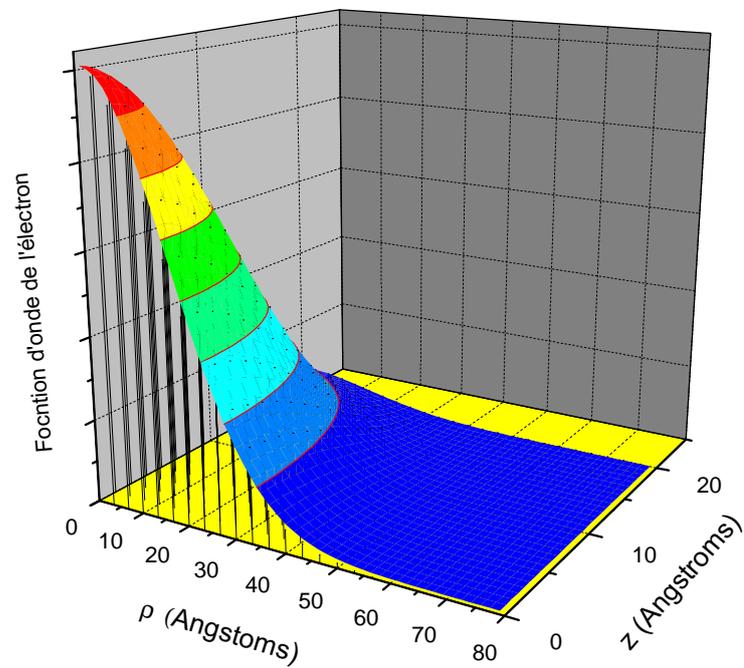


FIG. IV.3 – Fonction d'onde de l'électron dans un potentiel de confinement donné : $L_z = 2 \text{ \AA}$ et $L_p = 150 \text{ \AA}$

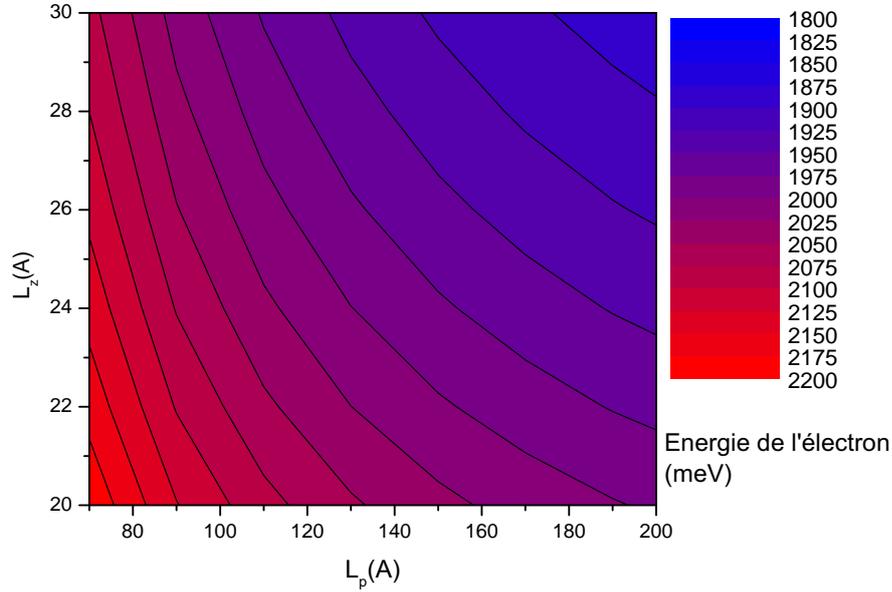


FIG. IV.4 – Énergie de l'électron confiné dans le potentiel IV.2.2, en fonction de l'épaisseur (L_z) et du diamètre (L_p) de la boîte. La référence d'énergie est prise en haut de la bande de valence du CdTe

U_h est créé par l'électron, et maintenant que la fonction d'onde de l'électron est connue, il va être possible de le calculer.

$$U_h(\vec{r}_h) = -\frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{|F_e(\vec{r}_e)|^2}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} d\vec{r}_e \quad (\text{IV.19})$$

Cette formule permet de déterminer un potentiel *effectif* de confinement du trou. La figure IV.5 représente ce potentiel. L'ajout de l'interaction coulombienne apparaît comme primordiale. Pour un décalage de bande de valence de 10%, l'intensité de l'interaction coulombienne est même supérieure à celle due au potentiel de confinement dans le CdTe. La fonction d'onde du trou va donc être fortement modifiée. Des calculs analytiques, à 2 dimensions, sont possibles. Ils ont été réalisés par Jacak *et al.* (1998). En 3 dimensions, la méthode utilisée est un calcul variationnel de minimalisation de l'énergie. Une fonction d'onde d'essai est choisie pour le trou. Les paramètres de la fonction d'onde sont ensuite déterminés de manière à minimiser l'énergie de la particule. Avec les moyens informatiques de plus en plus rapides et des codes bien choisis, il est possible d'avoir une base de fonctions d'onde d'essai très large. En général, des fonctions d'essai gaussiennes sont choisies (Adamowski *et al.*, 2000; Szafran *et al.*, 2002) en accord avec le potentiel de confinement. Il est ensuite nécessaire d'utiliser au moins une dizaine de ces fonctions d'essai.

En ce qui nous concerne, une seule fonction sera choisie mais la plus proche possible de la fonction d'onde réelle. Le choix est donc important. Une fonction d'essai gaussienne avec une variance différente selon z et selon ρ paraît envisageable.

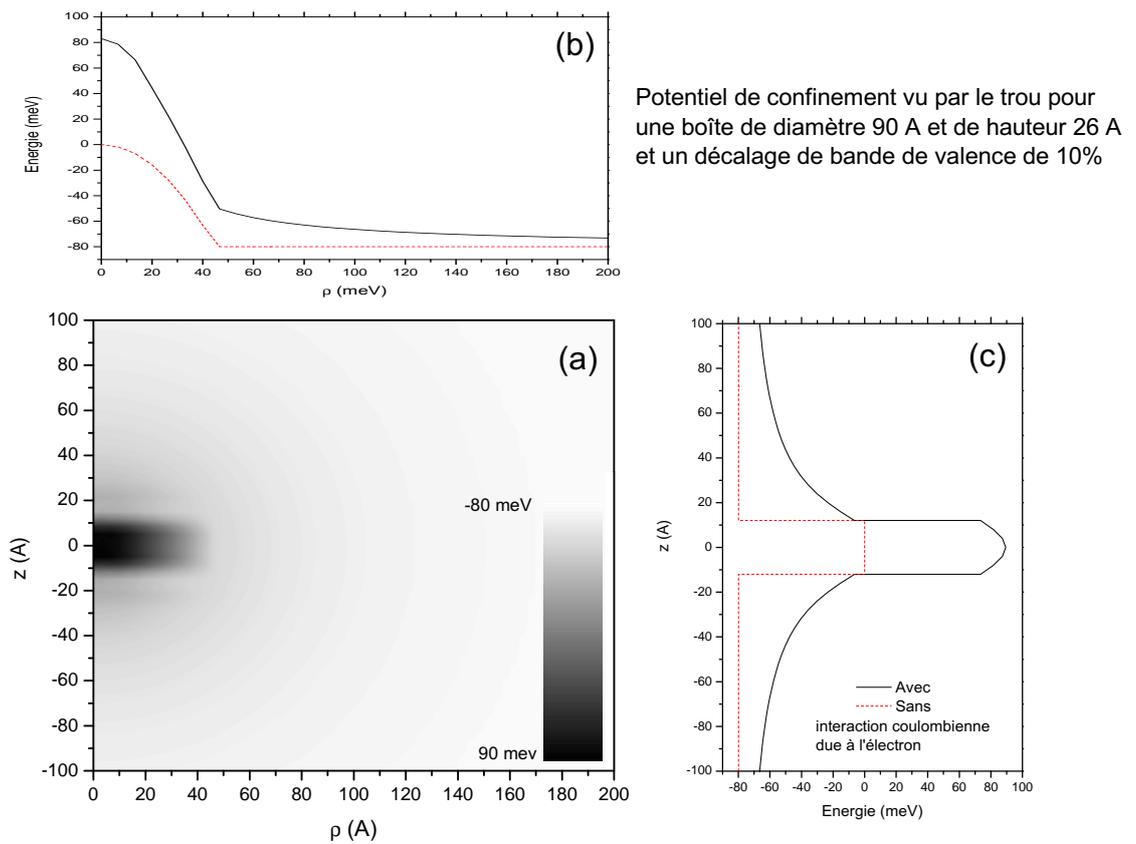


FIG. IV.5 – (a) Potentiel vu par le trou avec prise en compte de l'interaction coulombienne avec l'électron. (b) Projection en $\rho = 0$ du potentiel de confinement avec ou sans prise en compte de l'interaction coulombienne due à l'électron. (c) Projection en $z = 0$.

$$F_h(z, \rho) = \frac{1}{\pi^{3/4} \sqrt{\sigma_z \sigma_\rho}} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \exp\left(-\frac{\rho^2}{2\sigma_\rho^2}\right) \quad (\text{IV.20})$$

L'énergie du trou est calculée en fonction des deux paramètres variationnels σ_ρ et σ_z . Elle est composée de trois contributions :

1. L'énergie cinétique
2. L'énergie de confinement due à la différence de bande interdite entre la boîte de CdTe et la barrière en ZnTe.
3. L'énergie d'interaction coulombienne avec l'électron.

En faisant varier les paramètres, un minimum d'énergie est atteint. La fonction d'onde associée à cette énergie sera retenue. L'énergie de la fonction d'onde obtenue constitue seulement un maxima de l'énergie de la fonction d'onde réelle du niveau fondamental. Une fonction d'onde plus appropriée pourrait aboutir à une énergie plus basse, et l'on serait alors plus proche de la réalité.

Autre fonction d'essai Une fonction d'onde semblable à celle de l'électron a aussi été testée. Comme pour l'électron, elle est décomposée en deux fonctions : une gaussienne selon ρ (IV.20) et une fonction comme celle dans un puits quantique selon z . Les 2 paramètres variationnels sont alors L_z^h et σ_ρ et la fonction d'onde :

$$F_h(z, \rho) = F_{QW}^{L_z^h, \Delta E_v} \frac{1}{\sqrt{\pi} \sigma_\rho} \exp\left(-\frac{\rho^2}{2\sigma_\rho^2}\right) \quad (\text{IV.21})$$

Les méthodes avec ces deux types de fonction d'onde peuvent être comparées. La fonction d'onde la plus proche de la réalité sera celle dont l'énergie est la plus basse. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la fonction d'onde d'essai gaussienne donne une énergie du trou plus petite. La figure IV.6 compare l'énergie du trou pour ces 2 fonctions d'essai. Il est à noter que l'écart est peu important pour les hauteurs de boîtes petites et augmente à mesure que la hauteur des boîtes augmente. L'explication possible serait que le modèle du puits soit valable quand le puits est fin. Dès que le potentiel total est bien différent de celui d'un puits, c'est à dire quand L_z augmente, une fonction d'onde gaussienne est alors plus appropriée. Cette autre fonction d'onde se révélant à plus haute énergie, c'est bien cette fonction d'essai gaussienne qui sera toujours choisie par la suite.

IV.2.3 Validation de l'approche perturbative

Est-il nécessaire de considérer l'attraction de l'électron sur le trou ? Pour s'en donner une idée, la figure IV.7 représente les 2 fonctions d'onde du trou suivant que l'on tienne en compte ou non de l'attraction de l'électron. Cette figure prouve que la présence de l'électron augmente nettement le confinement du trou. Il est clair qu'il faut tenir en compte de l'influence de l'électron pour avoir une fonction d'onde du trou réaliste. L'intensité des potentiels de confinement et coulombien est quasiment la même.

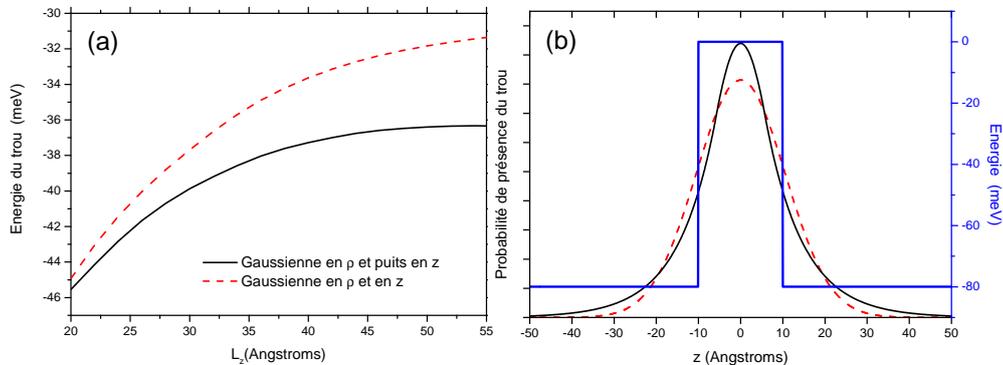


FIG. IV.6 – (a) Comparaison entre les énergies minimum calculées pour le trou suivant la fonction d'onde d'essai choisie. Toujours gaussienne dans le plan (ρ) et soit une gaussienne selon z , comme l'équation IV.20; soit un puits selon z , comme l'équation IV.21. La hauteur, L_z , de la boîte varie et le diamètre reste de $L_\rho = 70$ A. (b) Comparaison de la projection en $\rho = 0$ des 2 types de fonction d'onde du trou, dans le puits de potentiel défini sur l'échelle de droite.

Nouvelles itérations ?

Les données quantitatives sur l'interaction électron-trou, une dizaine de meV, amènent à penser que cette interaction est petite comparée au potentiel de confinement de la bande de conduction de plusieurs centaines de meV. Ainsi, il est envisageable de penser que l'interaction coulombienne est négligeable pour l'électron. Il est néanmoins possible de réaliser une nouvelle itération pour en voir les effets. En prenant pour fonction d'onde du trou celle trouvée précédemment, une nouvelle minimalisation de la fonction d'onde de l'électron IV.18 est réalisée. La fonction d'onde finale de l'électron a alors pour paramètres de nouveaux L_z^e et σ_ρ . Afin de bien voir les effets de chaque itération, le tableau IV.1 représente les paramètres de chaque fonction d'onde à chaque itération. Il est clair que l'influence de l'électron sur le trou est beaucoup plus importante que l'inverse, comme prévu.

Pour la suite des calculs, la fonction d'onde de l'exciton utilisée sera déterminée par celle résultant de 3 itérations : fonction d'onde sans trou puis fonction d'onde du trou avec l'électron et enfin fonction d'onde de l'électron avec le trou. Le tableau IV.2 permet de récapituler toutes ces étapes et les énergies mises en jeu à chaque fois. La première colonne correspond aux fonctions d'onde minimisée chacune sans tenir compte de l'autre (niveaux des particules libres). Ensuite le processus itératif est mis en oeuvre pour trouver la fonction d'onde de l'exciton. L'énergie de l'exciton change beaucoup plus après la seconde itération (0,3%) qu'après la troisième (0,09%). Ces variations relatives restent pourtant faibles en ce qui concerne l'énergie d'émission. Elles sont beaucoup plus importantes (40%) pour la fonction d'onde du trou (2 dernières lignes du tableau IV.1), et cela aura des conséquences importantes dans la suite et ne peut donc être négligé.

Ces deux tableaux prouvent bien qu'après la troisième itération, la fonction d'onde est déter-

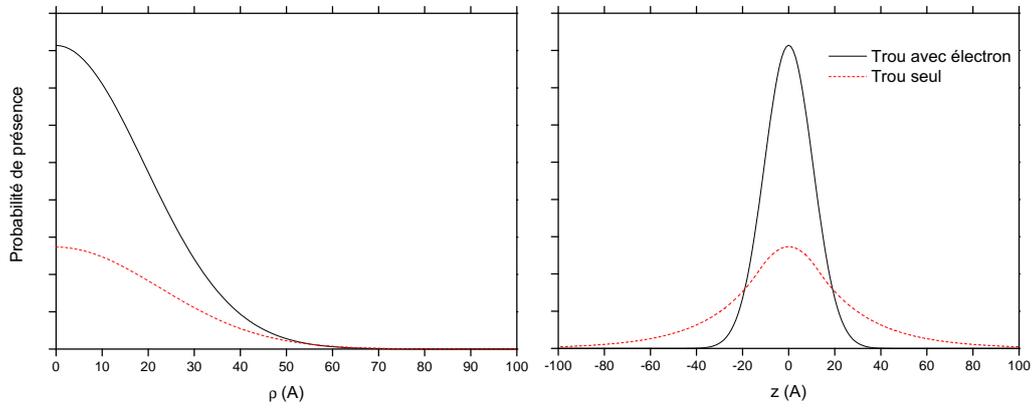
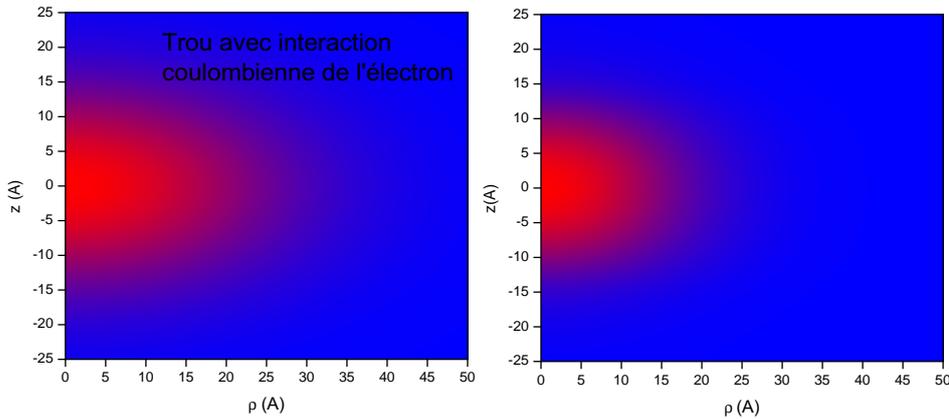
(a) Projeté sur ρ et z (b) Sur ρ et z

FIG. IV.7 – Fonction d'onde du trou avec ou sans présence d'un électron dans la boîte

Paramètres (Angströms)	Potentiel séparable	Potentiel réel	Avec interaction coulombienne
L_z^e	26,0	27,6	27,5
σ_ρ^e	18,2	19,0	18,7
σ_z^h	(-)	20.6	14.9
σ_ρ^h	(-)	41.0	27.5

TAB. IV.1 – Évolution des paramètres des fonctions d'onde pour une boîte de dimensions $L_z = 26 \text{ \AA}$ et $L_\rho = 90 \text{ \AA}$. La première colonne 'Potentiel séparable' correspond à la solution analytique exacte si le potentiel était séparable en 2 parties dépendant séparément de z et ρ . La seconde colonne correspond aux paramètres des fonctions d'onde minimisés dans le potentiel réel. L'interaction entre les 2 particules n'est pas prise en compte. La dernière colonne décrit les paramètres finaux de chacune des particules à la fin de processus itératif.

minée de façon suffisamment précise.

Énergies (meV)	Première itération	Seconde	Troisième
E_c^e	235,7	235,7	240,1
V^e	1800,0	1800,0	1795,2
E_c^h	22,1	46,7	46,7
V_h	59,0	39,1	39,1
U_c	-40,1	-52,7	-54,1
E_X	2075,1	2068,8	2067,0

TAB. IV.2 – Énergies des particules à chaque itération

IV.3 Étude spectroscopique des fonctions d'onde des boîtes quantiques de CdTe/ZnTe

Ce cadre théorique va permettre d'interpréter une certaine partie des résultats de spectroscopie optique. L'atome de Mn va agir comme une sonde des fonctions d'onde dans la boîte quantique. Sa position détermine, dans une large mesure, la possibilité de détecter les 6 raies, résultat utilisé à la partie II.4.1. Cette étude théorique permet aussi de mieux analyser l'interaction entre l'ion Mn et les porteurs, plus complexe que dans le modèle III.2.2, et les niveaux d'énergie des complexes excitoniques.

Et son influence peut être plus importante que celle d'une simple sonde : il peut modifier ces mêmes fonctions d'onde par son potentiel perturbateur.

IV.3.1 Influence de la taille des boîtes sur l'énergie d'émission

La fonction d'onde de l'exciton a été complètement déterminée par le processus itératif IV.2.2. Son énergie d'émission est ainsi connue. La figure IV.8 présente l'énergie du niveau fondamental en fonction de la taille de la boîte. En comparant avec un spectre IV.9 de photoluminescence, nous pouvons déterminer la taille moyenne des boîtes. Les boîtes émettent à une longueur d'onde entre 2,00 et 2,15 eV. Pour connaître la taille des boîtes, les images TEM nous renseignent : les boîtes ont une taille L_z compris entre 20 et 30 Å et L_ρ entre 75 et 150 Å. Si l'on compare l'énergie d'émission calculée et représentée sur la figure IV.8, l'accord entre la taille et l'énergie d'émission expérimental correspond tout à fait aux valeurs calculées. Ainsi, le potentiel de confinement empirique semble tout à fait correspondre à la réalité.

IV.3.2 Influence de la position de l'atome Mn sur l'élargissement total

Fonctions d'onde dans une boîte typique La détermination de la fonction d'onde est intéressante si l'on étudie de plus près une boîte quantique bien particulière. La taille de la boîte est tirée de son énergie de luminescence. La fonction d'onde est ainsi déterminée. Pour illustrer toute cette partie, la boîte choisie aura une hauteur de $L_z = 26$ Å et un diamètre de $L_\rho = 90$ Å. Son énergie d'émission calculée est de 2067 eV (voir tableau IV.2) et correspond à la majorité des boîtes étudiées, avec un ion Mn unique. Les fonctions d'onde calculées de chaque porteur sont représentées sur la figure IV.10. Ici apparaît clairement que le confinement

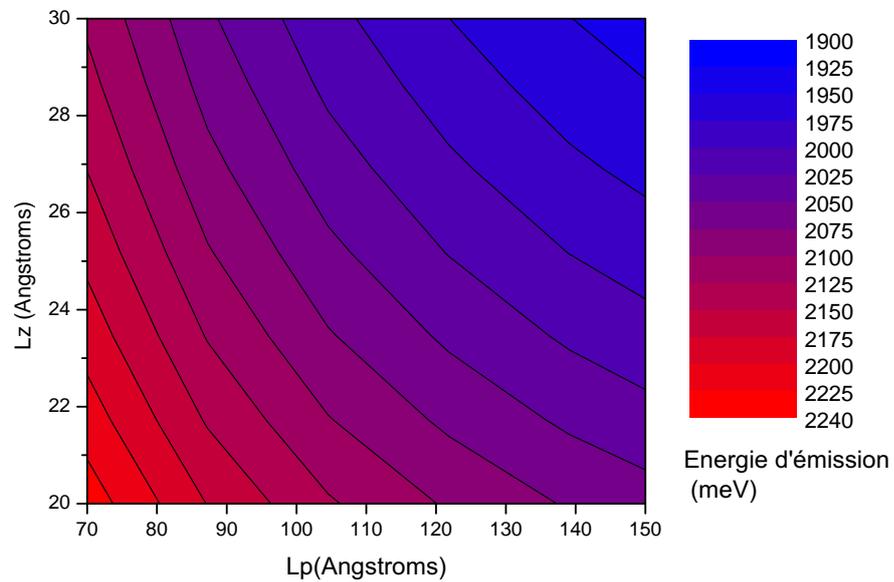


FIG. IV.8 – Énergie d'émission calculée de l'exciton en fonction des dimensions de la boîte (L_ρ et L_z).

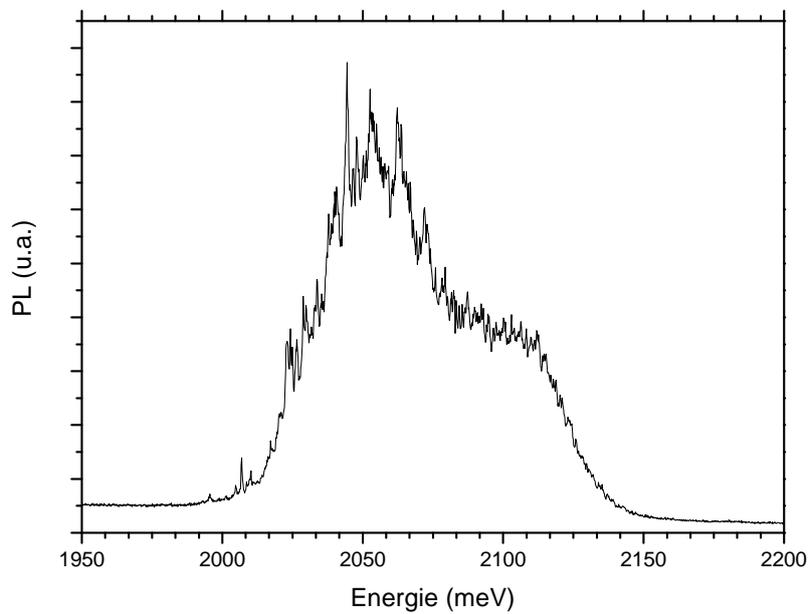


FIG. IV.9 – Spectre de PhotoLuminescence d'un échantillon (M1802) de boîtes de CdTe (6,5 MCs) avec insertion d'ions Mn avec la technique de l'espaceur, dans des barrières ZnTe.

du trou est plus faible que celui de l'électron. Les extensions spatiales, différentes pour chaque fonction sont bien visibles.

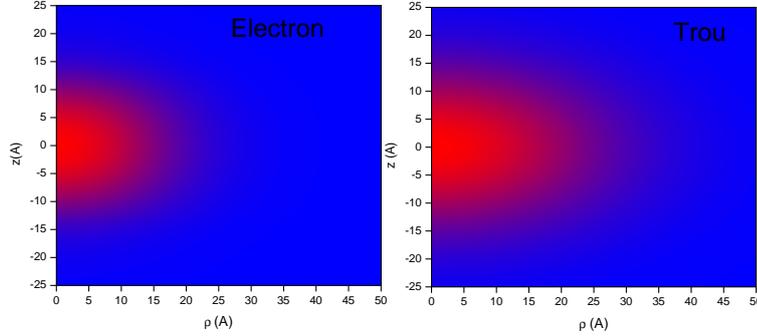


FIG. IV.10 – Fonction d'onde du trou et de l'électron dans une boîte de dimensions $L_z = 26$ Å, $L_\rho = 90$ Å.

Cas simple Si un ion Mn se trouve proche de la boîte, il va interagir avec les fonctions d'onde des porteurs suivant sa position, \vec{R} . Comme montré dans la partie III.2.2, l'écartement total entre les 6 raies, ΔE , vaut :

$$\Delta E = \frac{5}{2}(H_{e-Mn} + 3H_{h-Mn})$$

Si l'on néglige tout effet du confinement pour l'échange Mn-porteurs, la formule I.28 permet de déterminer $H_{e,h-Mn}$ et aboutit à la formule :

$$\Delta E = \frac{5}{2}(\alpha|F_e(\vec{R})|^2 + \beta|F_h(\vec{R})|^2) \quad (\text{IV.22})$$

C'est ce qui est couramment utilisé dans la littérature et permet de comparer nos résultats expérimentaux avec les calculs des théoriciens (Qu et Hawrylak (2005), Fernandez-Rossier (2006)...). Cependant, rigoureusement, les constantes α et β du massif sont modifiées par le confinement. Il y a donc des constantes *effectives* pour les boîtes quantiques, qu'il convient de déterminer.

Constantes d'échanges modifiées

Cette partie poursuit la partie I.3 en l'appliquant aux fonctions d'onde trouvées dans ce chapitre. Les dérivées et transformées de Fourier sont calculées facilement pour les 2 types de fonctions d'onde de l'électron (IV.18) et du trou(IV.20).

Interaction électron-Mn Commençons par voir les effets du confinement quand l'atome de Mn est situé au centre de la boîte. L'expression I.44 prise en $\vec{R} = \vec{0}$ donne une variation relative de cette interaction :

$$r = \frac{I_e}{\alpha|F(\vec{0})|^2} = (1 - A(k_z^2 + 1/\sigma_\rho^2))^2 \quad (\text{IV.23})$$

Cette variation relative permet de remplacer le coefficient α pour l'interaction entre l'électron et l'atome de Mn dans la boîte par un coefficient effectif $r\alpha$. La figure IV.11 montre que cette variation est tout de même importante. Elle atteint environ 80% celle du massif pour les tailles de boîtes habituelles. A ρ constant, ces résultats reproduisent quantitativement ceux de Mackh *et al.* (1996) pour un puits quantique.

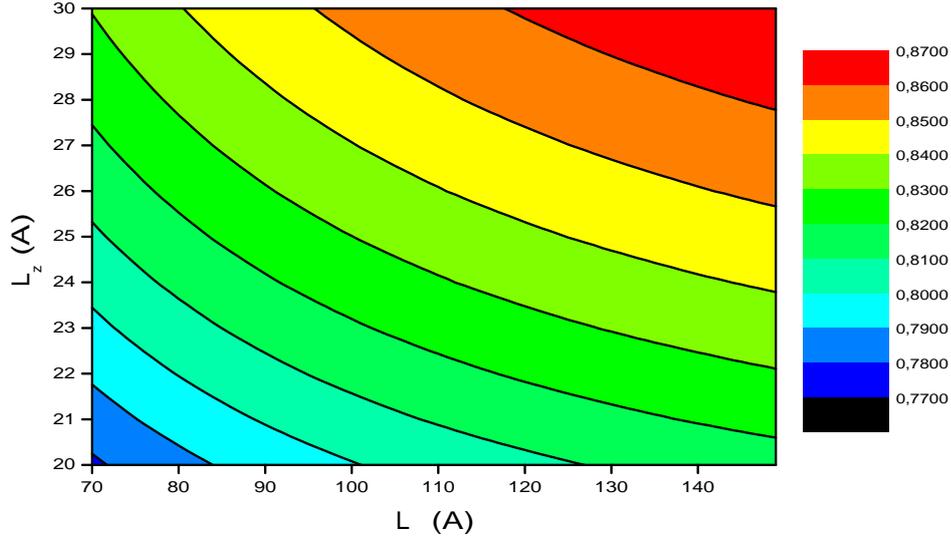


FIG. IV.11 – Variation relative de l'échange entre un électron dans la boîte et l'atome de Mn située au centre de la boîte. Ceci pour une fonction d'onde de l'électron de la forme IV.18.

Pour une boîte donnée, la variation suivant la position de l'atome de Mn s'avère encore plus différente du cas IV.22, pour lequel l'interaction électron-Mn était considérée indépendante de k . L'expression I.44, plus complexe pour $\vec{R} \neq \vec{0}$, diminue encore plus rapidement quand l'atome de Mn s'éloigne du centre comme le montre la figure IV.12. La comparaison est plus claire en projetant sur les 2 axes z et ρ (IV.12 (c) et (d) respectivement).

Il apparaît donc que la réduction est assez importante pour la bande de conduction, sans toutefois complètement modifier les valeurs trouvées précédemment. Elle est du même ordre de grandeur que dans les puits quantiques.

Interaction trou-Mn Il est possible de calculer *exactement* l'interaction par intégration numérique car dans le cas de la bande de valence la détermination de $J_{kk'}$ (par exemple avec l'équation I.31) est valable dans toute la zone de Brillouin. Il avait été remarqué à la partie I.3 que la réduction de l'interaction avec les dimensions était plus faible dans la bande de valence. La figure IV.13 permet de le vérifier. Elle montre la réduction relative de cette interaction due au confinement quand l'atome de Mn se trouve au centre de la boîte. Elle n'est que d'environ 95%. Pour la boîte qui nous intéresse, il est alors facile de déterminer I_h en fonction de la position de l'atome de Mn. Ces résultats sont comparés sur la figure IV.14 avec l'interaction classique qui ne prend pas en compte des effets du confinement, comme cela a été fait dans

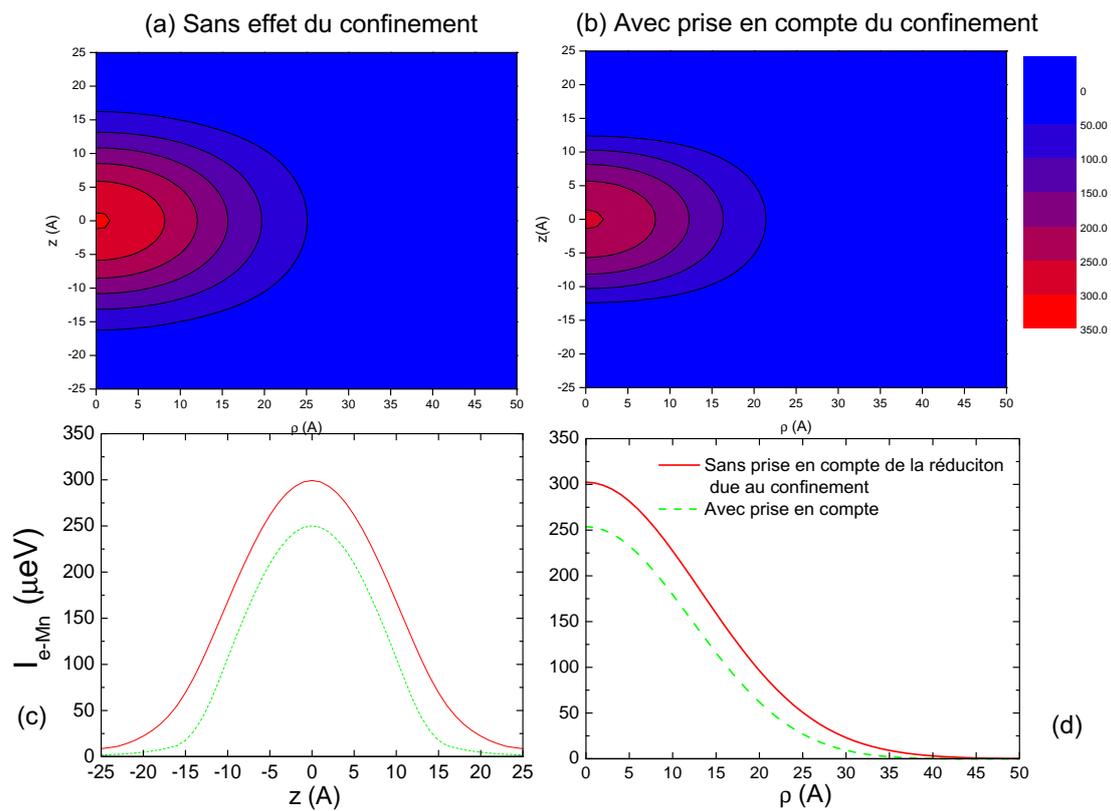


FIG. IV.12 – Interaction électron-Mn (en μeV) en fonction de la position de l'atome de Mn dans la boîte quantique avec (b) ou sans (a) prise en compte de la réduction de l'interaction créée par le confinement. Les 2 figures du bas combinent les graphes (a) et (b) en le projetant sur l'axe z pour (c) et l'axe ρ pour (d).

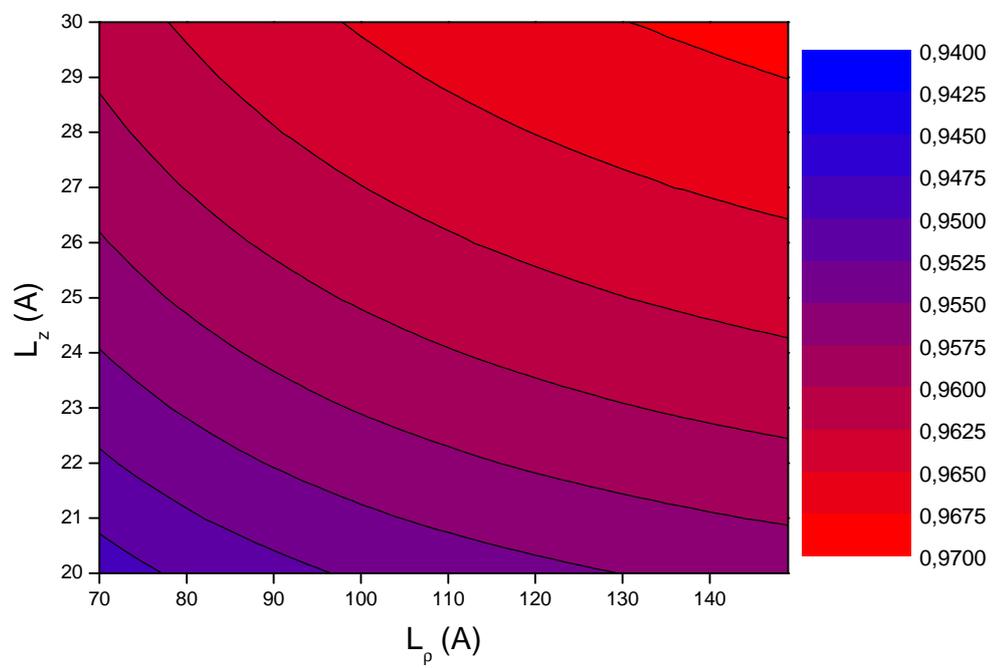


FIG. IV.13 – Réduction relative de la constante d'échange dans la bande de valence

la bande de conduction. L'interaction I_e avec l'électron est aussi montrée afin de comparer les effets relatifs de chaque bande. Cette figure met en évidence la réduction beaucoup plus importante pour l'électron que pour le trou.

Cependant, la diminution de l'interaction ne reproduit pas encore les résultats expérimentaux

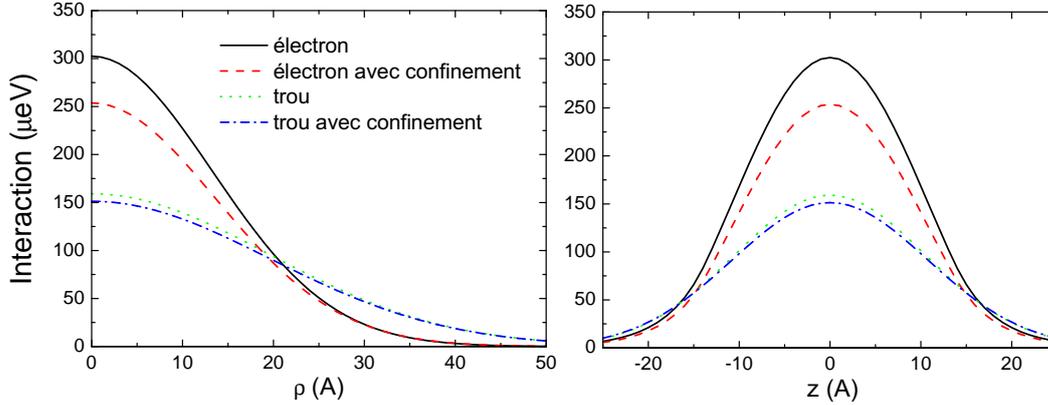


FIG. IV.14 – Interaction de l'électron et du trou suivant la position de l'atome de Mn dans une boîte de diamètre $L_p = 90$ Å et de hauteur $L_z = 26$ Å. Cette interaction, projetée sur les axes ρ et z , change si l'on tient en compte rigoureusement des effets du confinement.

pour lesquels $|I_e| < |I_h|$ dans toutes les boîtes trouvées jusqu'à présent. La réduction de I_e due au confinement n'est pas suffisante pour expliquer les valeurs expérimentales du tableau IV.3. Ces valeurs expérimentales résultent d'un "fit" du spectre de photoluminescence sous champ qui permet de déterminer séparément l'interaction de l'atome de Mn avec l'électron (I_e) et le trou (I_h). Les résultats des calculs théoriques de Merkulov *et al.* (1999) prévoyaient une diminution encore plus importante pour les boîtes quantiques, jusqu'à obtenir une constante d'échange négative pour les électrons. Mais cela était calculé pour des boîtes sphériques et très petites, des nanocristaux. En réalité, les boîtes quantiques CdTe/ZnTe sont plus proches d'un puits quantique que de ces boîtes "parfaites" ce qui explique une réduction moindre. Et cette différence est encore bien inexpiquée.

Échantillons	I_e (μeV)	I_h (μeV)
M 1566	65	150
M 1604	50	138
M 1662	50	138
M 1662	40	153
M 1662	40	143
M 1735	80	266

TAB. IV.3 – Interaction électron et trou avec l'atome de Mn pour quelques boîtes (grâce à l'aide et aux travaux de Y. Léger)

Variation de l'élargissement des 6 raies Il est maintenant possible de quantifier l'influence du confinement sur l'écartement total car l'échange avec la bande de conduction et

de valence est maintenant déterminé. La variation relative (figure IV.15) par rapport à la partie IV.3.2 atteint 10% au centre de la boîte. Qualitativement, ce n'est pas un grand changement. La principale raison d'une diminution de l'interaction est toujours due principalement à l'éloignement de l'atome de Mn du centre de la boîte.

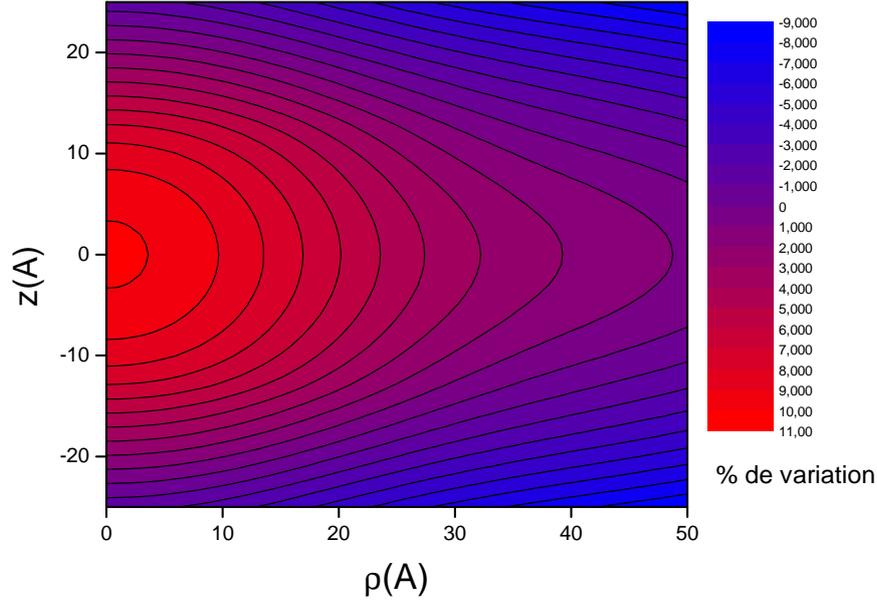


FIG. IV.15 – Réduction de l'écartement total quand les effets du confinement sont pris en compte par rapport à la position de l'atome de Mn dans la boîte.

En conclusion de cette partie, finissons par une façon extrêmement simple de rendre compte de la réduction de l'échange due au confinement. L'échange en bande de valence est quasiment identique donc nous ne considérerons aucune réduction due au confinement. Par contre, dans la bande de conduction, la réduction est plus importante. Pour la taille usuelle des boîtes, elle est d'environ 80%. Ainsi, il suffira de considérer dans toute la suite :

$$\alpha_{QD} = 0,8\alpha \quad (\text{IV.24a})$$

$$\beta_{QD} = \beta \quad (\text{IV.24b})$$

Élargissement dépendant de la position du Mn

L'ion Mn peut donc sonder la fonction d'onde des porteurs : suivant la position de l'ion dans la boîte, l'écartement sera plus ou moins important. La figure IV.16 représente l'intensité de l'interaction suivant la position de l'ion Mn dans la boîte quantique. Deux spectres typiques obtenus pour des boîtes différentes mais émettant quasiment à la même énergie représentent 2 positions possibles de l'ion Mn dans la boîte. Cette figure est très importante en ce qui concerne la réalisation pratique des échantillons : la zone où il est possible de détecter un ion

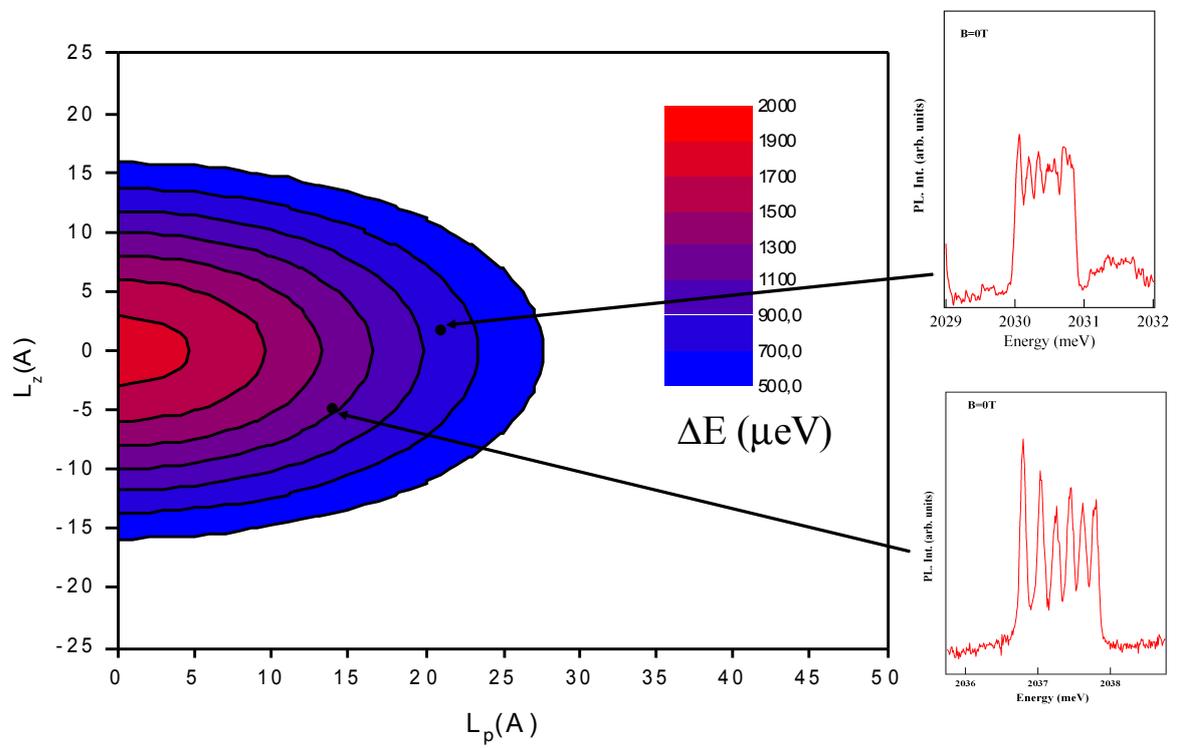


FIG. IV.16 – Élargissement entre les 6 raies suivant la position de l'ion Mn par rapport au centre de la boîte

Mn est assez restreinte. Au mieux, il est possible de séparer les 6 raies dès que l'écartement entre chaque raie est supérieur à $100 \mu\text{eV}$, limite de résolution du monochromateur. Dans ces conditions, l'ion Mn est détectable uniquement s'il se trouve dans un rayon de 15 \AA autour du centre de la boîte, légèrement plus (30 \AA) dans le plan de croissance. Le volume effectif de détection est donc extrêmement réduit. C'est avec ce modèle qu'ont été réalisées les simulations numériques de la partie II.4.1. L'élargissement maximum calculé est de 2 meV , pour cette boîte particulière. C'est une valeur relativement faible. Il faudrait être capable de l'augmenter encore en vue d'applications potentielles. Une réduction de la taille de la boîte permettrait de l'augmenter : la figure IV.17 montre cet élargissement maximum calculé en fonction de la taille de la boîte. Cependant, une réduction de la taille des boîtes se fait au détriment de la taille de la zone de détection et n'a pas d'effet quantitatif. D'autres possibilités pour augmenter cet élargissement seront présentées à la partie V.3.

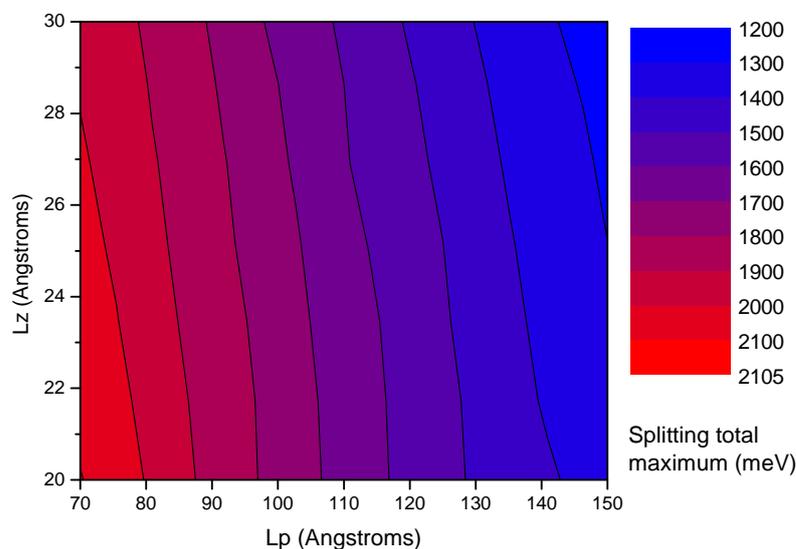


FIG. IV.17 – Élargissement (μeV) maximum possible (i.e. avec l'ion Mn au centre de la boîte) des 6 raies en fonction des dimensions de la boîte.

Statistique expérimentale

Pour finir avec l'élargissement des raies, on peut faire une statistique des élargissements des diverses boîtes détectées avec un unique atome Mn. Les ordres de grandeur sont bien ceux trouvés théoriquement. Le diagramme IV.18 montre que l'élargissement se situe bien entre $500 \mu\text{eV}$ limite de détection du monochromateur et $2500 \mu\text{eV}$ limite maximale théorique. La forme de la courbe répond à peu près à nos prévisions : il est difficile de trouver un atome de Mn au centre de la boîte et la probabilité augmente lorsque l'on s'éloigne du centre. Il devrait d'ailleurs y avoir plus de boîtes trouvées entre $500 \mu\text{eV}$ et $1000 \mu\text{eV}$ qu'entre $1000 \mu\text{eV}$ et $1500 \mu\text{eV}$. Ceci est probablement dû au fait qu'il n'est pas toujours facile de détecter une

boîte avec seulement $500 \mu\text{eV}$ d'élargissement total : les 6 raies sont alors mal séparées et il est possible qu'un certain nombre de boîtes avec des élargissements tout juste supérieurs à $500 \mu\text{eV}$ n'aient pas été comptées. Cette statistique expérimentale peut être comparée aux valeurs théoriques de la simulation du chapitre II.4.3. C'est en relativement bon accord sauf pour la tranche $500\text{--}1000 \mu\text{eV}$. L'explication est la même : expérimentalement, lors de la recherche de boîtes à un unique Mn, les boîtes dont l'élargissement, autour de $500 \mu\text{eV}$ ne sont pas toujours comptabilisées et sont "oubliées" de cette statistique.

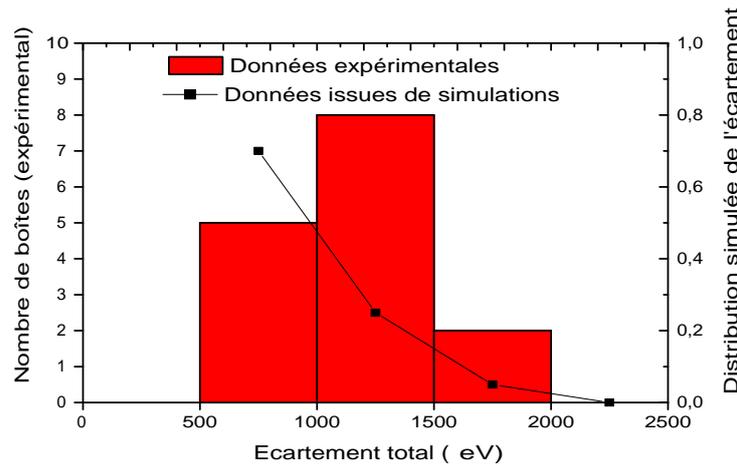


FIG. IV.18 – Statistiques des élargissements trouvés expérimentalement (L. Besombes et Y. Léger). La courbe associée correspond aux valeurs théoriques dans le cadre du modèle du chapitre II.4.3 et montre la probabilité, normalisée par le nombre de boîtes détectables, d'avoir un élargissement compris entre les 2 valeurs du graphe.

Conclusion de l'étude de l'interaction Mn–porteurs

Ce chapitre clôt l'étude de cette interaction. Elle a été assez complète en montrant les effets dus au confinement des porteurs, ceux dus à leur localisation. Le calcul quantitatif de cette interaction a été mené jusqu'au bout dans le cadre d'un modèle simple de fonctions d'onde dans les boîtes quantiques. Il reste néanmoins des améliorations possibles à ce modèle pour reproduire plus exactement les données, notamment le fort couplage électron–Mn. Comme énoncé auparavant, il faudrait prendre en compte les trous légers voire faire un calcul $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 8 bandes pour bien connaître les fonctions d'onde dans les boîtes quantiques. Nous laisserons cela aux théoriciens qui possèdent les outils de calculs adéquats.

Et, maintenant, si on essayait de **contrôler** cette interaction ?

Chapitre V

Contrôle de l'interaction porteurs–Mn

Contents

V.1	Contrôle électrique des échantillons	118
V.2	Interactions excitons chargés-Mn	125
V.3	Perspectives : augmentation de l'interaction trou–Mn	137

Maintenant que le système classique 1 atome Mn – 1 exciton, fil directeur de cette thèse, a bien été étudié, que peut-on faire de nouveaux avec ce système novateur ? La physique est très riche, par exemple avec tous les effets sous champ magnétique qui n'ont pas été détaillés du tout (Besombes *et al.*, 2004), ou encore les effets de polarisation des raies de photoluminescence qui sont, eux, caractéristiques du mélange trous lourds–trous légers dans la bande de valence (Léger *et al.*, 2006), qui a presque toujours été négligé jusqu'à présent. Sans aller dans ces détails pointus, maintenant que la compréhension et l'étude de l'interaction entre un porteur et un atome de Mn unique est faite, nous pouvons maintenant essayer de la *contrôler*.

Tout d'abord, l'ajout d'un champ électrique autour des boîtes quantiques permet de modifier la structure des bandes de l'échantillon et de modifier le confinement des porteurs. Cette modification du confinement donc des fonctions d'onde des porteurs impliquerait alors une augmentation ou une diminution de l'interaction avec l'atome de Mn, tout ceci contrôlé électriquement. Cette modification induite par un champ électrique peut aller jusqu'à l'ajout de porteurs à l'intérieur de la boîte. Cet ajout modifie notablement la structure de la luminescence des échantillons. Déjà cités dans l'introduction, Fernandez-Rossier et Brey (2004) montre joliment que la parité du nombre de trous dans une boîte quantique magnétique influence notablement son comportement sous champ magnétique : la boîte joue alors le rôle d'un nano-aimant, contrôlable avec le champ électrique.

De manière plus appliquée, des améliorations sont possibles, comme laissé entendre au chapitre II sur la réalisation des échantillons, afin d'obtenir plus de boîtes avec un unique atome de Mn ou encore pour augmenter l'écartement total des 6 raies. C'est ce qui sera détaillé dans la suite de ce chapitre en utilisant une méthode d'abord développée dans notre laboratoire par Tinjod *et al.* (2004). Cela consiste à ajouter du Mg dans les barrières de ZnTe, de manière à augmenter le décalage de la bande de valence et de mieux confiner les trous. Comme ces derniers sont les principaux vecteurs du couplage avec l'atome de Mn, l'élargissement espéré sera beaucoup plus grand. De plus, cet ajout pourrait permettre d'utiliser les boîtes à des températures plus élevées que celle de l'hélium liquide (4 K).

V.1 Contrôle électrique des échantillons

L'étude des propriétés de transport et des effets capacitifs dans les boîtes quantiques auto-assemblées de semiconducteurs constitue également un domaine d'étude très intéressant. L'étude du chargement (Drexler *et al.*, 1994; Finley *et al.*, 1998) et les effets capacitifs discrets (Shields *et al.*, 2000) ont prouvé la possibilité du contrôle de l'état de charge de ces boîtes quantiques. Hartmann *et al.* (2000) arrivèrent également à contrôler ces états de charge, mais de manière purement optique, en augmentant la puissance du faisceau optique excitateur. Et ce sont Warburton *et al.* (2000) qui, les premiers, combinèrent le contrôle électrique de la charge dans les boîtes (dans des anneaux d'InAs plus précisément) avec une détection optique. Nous avons tenté de réaliser le même système dans nos échantillons de boîtes quantiques II–VI, ce qui n'avait jamais été fait. En dehors de l'intérêt d'étudier ces effets dans les semiconducteurs II–VI, c'est surtout la possibilité d'avoir un contrôle électrique de l'interactatome Mn–porteurs dans la boîte qui est, elle, fondamentalement nouvelle.

Afin de réaliser des échantillons assez complexes, il y a différentes étapes technologiques à maîtriser. Le but principal était de réaliser des structures p–i–Schottky (schéma V.1), à la manière de ce qui a été réalisé sur les semiconducteurs III–V. Le champ électrique sera toujours appliqué suivant la direction de croissance (z), longitudinalement. Pour réaliser cette structure complète, il faudra être capable de faire croître une couche dopée p permettant une prise de contact ohmique. Le dopage Azote (N) d'une couche de Tellurure de Zinc a ainsi été étudié. C'est ce qui sera décrit dans la première partie. Ensuite, une rapide description technologique des étapes nécessaires à la réalisation de ces structures sera donnée.

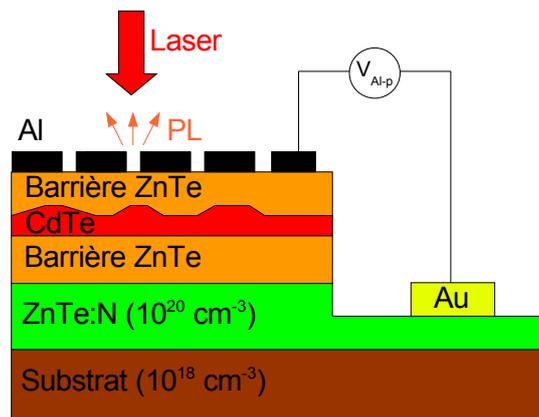


FIG. V.1 – Coupe schématique d'un échantillon pour la mise en place d'un champ électrique longitudinal et l'étude de la charge dans les boîtes quantiques.

V.1.1 Dopage Azote avec cellule plasma

Cellule Plasma Azote

L'insertion d'Azote a été réalisé grâce à une cellule plasma Radio Fréquence à 13,6 Mhz (figure V.2). Son fonctionnement était validé par l'utilisation en tant que cellule de croissance pour les bâtis d'épitaxie nitrures dans le laboratoire. Avec un fort flux de N_2 gazeux, l'énergie électromagnétique donnée par les électrodes permet de dissocier les molécules de N_2 afin de créer, entre autres, des atomes d'azote (N) neutres qui s'incorporent directement dans la matrice cristalline. L'azote est un élément de la colonne V, donc un accepteur quand il se trouve dans la matrice cristalline du ZnTe. Baron *et al.* (1998) ont mesuré l'énergie de cet état accepteur à environ 50 meV au dessus de la bande de valence. La diminution de la quantité d'Azote par rapport à une utilisation en tant que cellule de croissance est réalisée grâce à une ouverture "douche" à la sortie de la cellule. Cette ouverture n'est malheureusement ni mobile ni modifiable et donc il n'est pas possible de contrôler son ouverture. Le flux d'azote arrivant sur l'échantillon n'est quasiment pas modifiable. Avec les "moyens du bord", le contrôle du niveau de dopage n'a pas pu être possible car il est rapidement apparu que toute tentative de changer les paramètres de régulation du plasma soit ne changeait pas le niveau de dopage, soit supprimait toute incorporation d'azote. De plus, la stabilité du plasma est restreinte à une petite zone autour des valeurs usuelles, limitant les essais de modification du dopage. Au final, les conditions retenues furent :

Puissance	Flux N_2	Vitesse Croissance	Pression
300 W	0,4 sccm	0,5 MC/s	$\approx 1 \times 10^{-6}$ Torr

TAB. V.1 – Paramètres du plasma dans les conditions normales de croissance.



FIG. V.2 – Cellule de plasma Azote (N_2) prêtée par Addon.

Dopage p du ZnTe

Le Tellurure de Zinc (ZnTe) se dope très facilement p . Des concentrations de porteurs libres très importantes (10^{20} cm^{-3}) ont été atteintes par Baron *et al.* (1994). Par contre, il est plus difficile de le doper n même si plus récemment Chang *et al.* (2001) réussirent à atteindre un dopage de quelques 10^{18} cm^{-3} avec de l'aluminium (Al). Cette différence de difficultés de dopage est maintenant bien comprise théoriquement (Zunger, 2003).

Les substrats ZnTe que nous utilisons sont dopés p , nominalement à environ 10^{18} cm^{-3} . Mesurés par effet Hall, les concentrations de porteurs libres donnent le même ordre de grandeur à température ambiante. Malheureusement, les contacts deviennent très peu conducteur dès que la température baisse. Dès 170K, les porteurs sont gelés et on trouve une barrière Schottky (1,1 eV comme prévu pour le ZnTe intrinsèque). A 4K, le courant ne passe plus du tout, les porteurs sont gelés.

L'utilisation de la cellule azote avait pour objectif premier d'obtenir des couches conductrices, et ce jusqu'à la température où sont réalisés les spectres de photoluminescence : 4 K, température de l'Hélium liquide. Cela permet d'avoir une structure p-i-Schottky et de pouvoir polariser efficacement les boîtes quantiques. La couche dopée doit permettre de pouvoir appliquer une tension le plus proche possible de la couche contenant les boîtes de manière à avoir une courbure de bandes la plus importante possible. Cette courbure (rigoureusement la pente) est en effet proportionnelle à la tension V_{Al-p} divisée par la longueur L sur laquelle cette tension est appliquée. Cette couche dopée permet de réduire la distance L en plaçant cette couche conductrice au plus près des boîtes quantiques.

Les mesures d'effet Hall, présentées sur la figure V.3, prouvent la réalisation de couches dopées. Des porteurs sont encore présents, même à très basse température, la conduction devant se faire par bandes d'impuretés. La qualité structurale de ces couches n'a pas été étudiée. Mais les spectres de photoluminescence montrent que ces couches sont de bonne qualité.

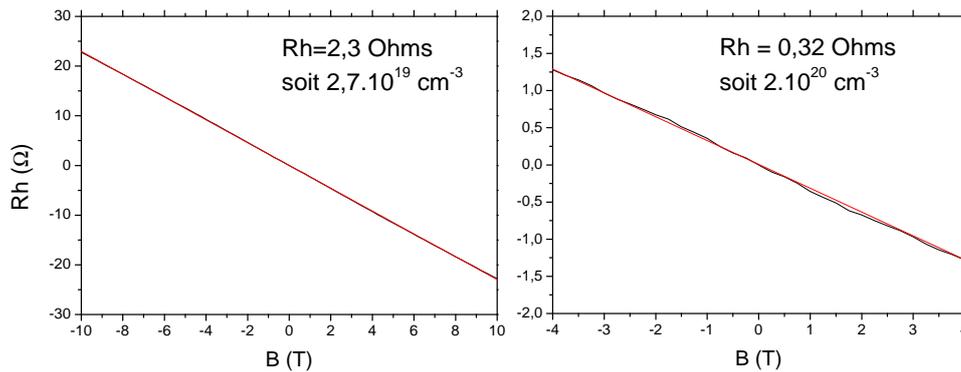


FIG. V.3 – Résistance de Hall en fonction du champ appliqué pour des températures de 8K (gauche) et 170K (droite) .

Prise de contact arrière

Afin de réaliser la structure p-i-Shottky, il faut être capable de prendre le contact arrière, c'est à dire de graver l'échantillon de manière à atteindre la couche dopée puis de prendre des contacts, ohmiques, sur cette couche.

Gravure Divers essais de gravure des composés II–VI ont été testés au laboratoire, principalement par Hervé Boukari. Les gravures chimiques (à base de solutions de brome-méthanol ou d'acides) ont l'inconvénient d'être trop rapides, peu précises et de générer des effets de surgravure aux interfaces. C'est pourquoi une gravure ionique, purement physique, a été préférée pour atteindre le contact arrière de manière précise avec l'aide d'Helge Haas.

La reprise de contact sur la couche dopée s'est malheureusement avérée beaucoup moins bonne que les contacts sur une couche identique mais non gravée. Ceci doit principalement être dû aux états de surface de la couche ZnTe dopée Azote, "abîmée" par la gravure ionique. Il faudrait ensuite réaliser un traitement chimique et/ou des recuits (Ohtsuka *et al.*, 1995). Ces divers procédés sont en cours de tests pour voir si cela améliore notablement les propriétés de nos échantillons. Il reste néanmoins des incertitudes concernant les recuits et les températures qui peuvent être atteintes risqueraient de trop modifier la structure de nos échantillons (voir la figure V.20 pour la variation de la photoluminescence des boîtes après recuits).

Contact ohmique Des contacts de bonne qualité sont réalisés avec de l'Or (Au) (Trexler *et al.*, 1996), par pulvérisation ou plus simplement par effet Joule. Sur une couche très dopée, ces contacts se sont révélés ohmiques. La forme des contacts est déterminée par celle d'un masque métallique placé devant l'échantillon. Un plasma d'argon (Ar) est maintenu dans la chambre de pulvérisation pendant quelques minutes avant le dépôt de manière à nettoyer la couche de surface et à augmenter l'adhésion de l'or. Même si l'apport de ce nettoyage plasma n'a pas été validé, il est néanmoins presque toujours réalisé.

Contact Schottky Afin de réaliser la *microspectroscopie* optique, un masque d'aluminium est toujours placé au-dessus de l'échantillon. Cela permet de réaliser un contact électrique sur la partie supérieure de l'échantillon. La structure exacte de ce contact n'est pas parfaitement connue mais ce contact est très certainement un contact Schottky. La valeur quantitative de cette barrière Schottky devrait dépendre du travail de sortie du métal avec lequel le contact est réalisé. Cependant, cette barrière est quasiment toujours la même pour de nombreux et différents métaux (dont l'Aluminium) d'environ 1 eV (Bhunia et Bose, 2000). Cela laisse penser qu'il y a un épingleage du niveau de Fermi dû aux états de surface. Par comparaison avec ce qu'il se passe sur CdTe (Maslana *et al.*, 2003), il est probable de croire que ces états de surface induisent des niveaux accepteurs près de la surface, donc un niveau de Fermi à la surface proche de la bande de valence.

Voilà donc décrits tous les moyens utilisés pour réaliser ces échantillons. Maintenant, il ne reste plus qu'à les regarder en optique.

V.1.2 Échantillons avec excitons chargés

Que vont donc donner ces échantillons dopés en spectroscopie optique ? Les porteurs ajoutés par le dopage se confinent à l'intérieur des boîtes et amènent la formation d'excitons chargés : un exciton avec un ou plusieurs porteurs autour. Tous ces porteurs interagissent

forcément entre eux (par interaction coulombienne) ce qui permet de les considérer comme des quasi-particules, au même titre qu'un exciton. Ce chargement des boîtes est induit directement par la structure de bandes, elle-même dépendante du champ électrique appliqué. C'est ce qui va nous intéresser tout d'abord afin d'essayer de comprendre la formation des excitons chargés en fonction du champ électrique appliqué.

Structure de bandes des échantillons

Non polarisée Sur la partie inférieure d'un échantillon schématisée sur la figure V.1, il y a une couche dopée p , intentionnellement (couche dopée Azote à 10^{20} cm^{-3}) ou non (substrat à 10^{18} cm^{-3}). L'optimum est de disposer d'un contact ohmique et d'une couche très dopée afin d'être capable de répartir le champ sur la couche des boîtes de la manière la plus efficace possible. Ceci est particulièrement important si l'on veut obtenir un effet Stark dans les boîtes quantiques qui est dépendant du champ électrique appliqué (Raymond *et al.* (1998) trouvent une variation de cet effet Stark d'environ $10 \mu\text{eV}/\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le substrat dopé p à 10^{18} cm^{-3} à température ambiante n'est plus du tout conducteur à 4K. Néanmoins, un champ peut être appliqué et un contrôle de la charge est possible dans les structures en utilisant ce contact arrière. De manière plus propre, une couche fortement dopée p permet d'avoir un contact ohmique à basse température mais la structure est alors beaucoup plus complexe pour toutes les étapes technologiques, pas encore totalement maîtrisées.

Au final, la structure de bandes des boîtes à l'équilibre, non polarisée, est de type p-i-p comme l'indique le schéma V.4. Suivant le dopage réel du substrat et surtout la densité des états de surface, les boîtes peuvent se charger, préférentiellement avec un trou. Il est aussi possible d'imaginer que ces charges viennent directement de la couche ZnTe intrinsèque qui doit présenter quelques charges localisées.

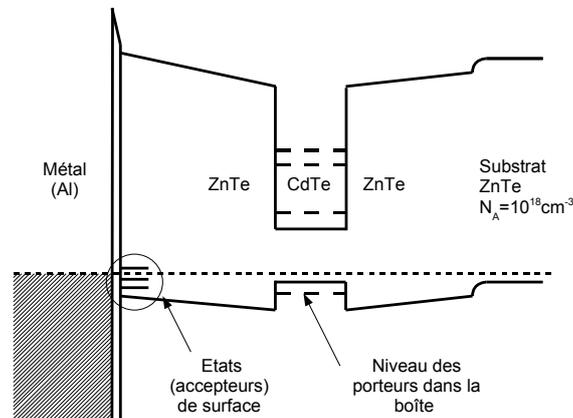


FIG. V.4 – Structure de bandes d'un échantillon classique, à l'équilibre, en tenant compte du substrat dopé p (ou d'une couche dopée p intentionnellement) et des états de surface, p également

Structure polarisée La figure V.5 schématise la structure de bandes selon l'axe de croissance quand un champ électrique est appliqué. L'application d'une tension permet de charger les boîtes suivant la position relative des niveaux confinés dans la boîte et des quasi-niveaux

de Fermi. Suivant la tension appliquée, des trous ou des électrons seront ajoutés. Ainsi, en ajoutant des électrons dans la boîte quantique étudiée, il y aura une probabilité non nulle de présence d'un exciton chargé négativement (noté X^-). D'autre part, la courbure des bandes devient bien différente du cas sans champ électrique et cela va influencer l'énergie d'émission des différents types d'excitons. C'est ce que nous allons voir dans la suite avec les mesures de spectroscopie optique.

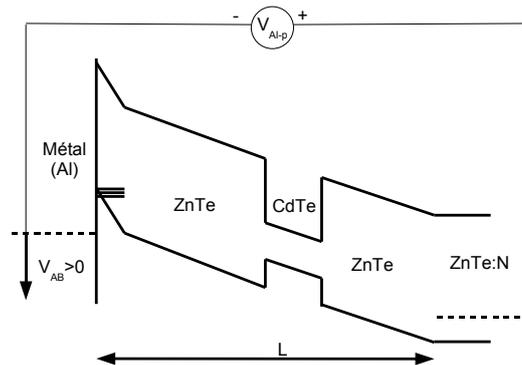


FIG. V.5 – Schéma de bandes quand une tension est appliquée sur l'échantillon (schéma V.1). Les niveaux confinés de la boîte quantique se remplissent avec des électrons ou des trous suivant le signe de V_{Al-p} .

Boîtes uniques sous champ électrique

Pour synthétiser ce qui avait été dit, l'évolution du spectre avec un champ électrique appliqué suivant la direction de croissance, z , amène 2 effets principaux : un ajout de porteurs dans les boîtes, et une modification des fonctions d'onde des porteurs déjà localisés dans la boîte. Le premier effet permet la localisation de nouveaux porteurs tandis que le second est couramment appelé effet Stark. Le spectre V.6 présente l'effet d'ajout de charges dans les boîtes. Suivant la tension appliquée les boîtes se chargent avec 1 électron ou 1 trou. Sous une excitation optique suffisamment énergétique, il y a création d'excitons qui se recombinent radiativement (photoluminescence classique). Suivant la charge contenue dans la boîte, les excitons qui se recombinent dans la boîte sont des excitons chargés dont l'énergie est différente de celle d'un exciton neutre. Il est ainsi possible de bien discriminer spectralement chaque exciton chargé. Comme ces mesures sont faites avec un faisceau laser continu, il est possible que plusieurs types d'excitons coexistent dans le spectre obtenu, même si, à chaque recombinaison, un exciton chargé est d'un et d'un seul type. L'intensité relative de chaque raie indique alors la probabilité relative que la boîte soit chargée ou neutre.

Il faut également noter que ces spectres ne sont obtenus que lorsque l'excitation est résonnante. Si l'excitation se fait dans les barrières, aucune évolution du spectre n'est observée quand le champ électrique varie. Une raison possible serait un écrantage des charges dû à une forte présence de paires électrons–trous dans les barrières. Aucun porteur n'atteint alors les boîtes.

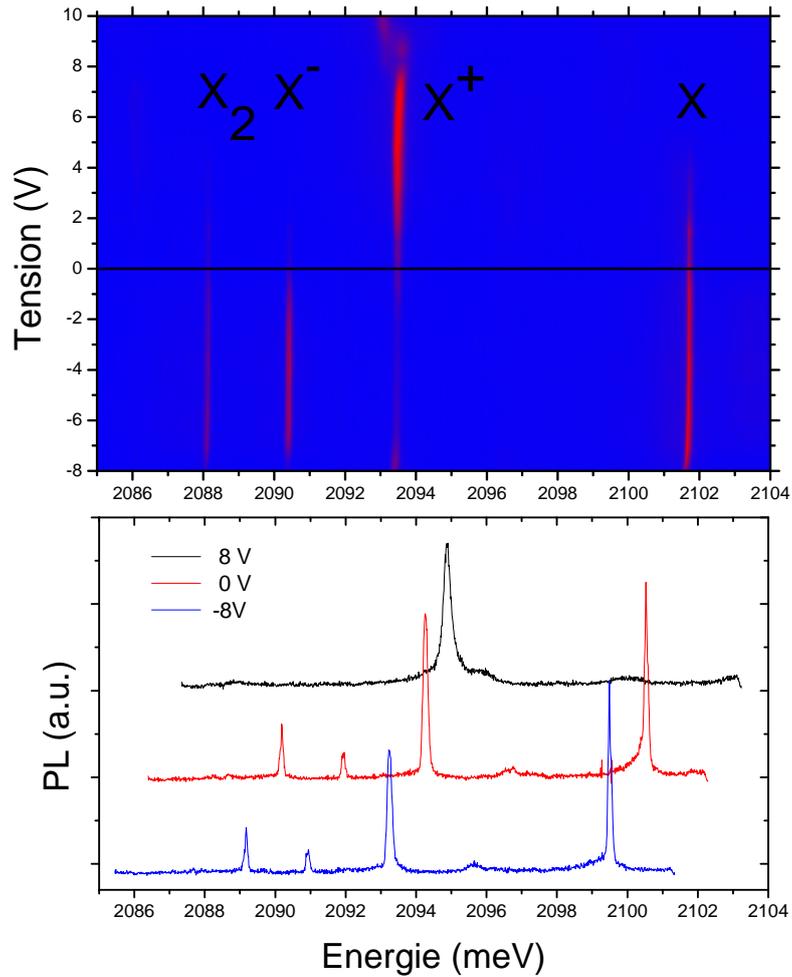


FIG. V.6 – Évolution sous champ électrique du spectre de photoluminescence d'une boîte quantique. Les différents types d'excitons sont repérés : X , X^+ , X^- et X_2 pour respectivement l'exciton, l'exciton chargé positivement, l'exciton chargé négativement et le biexciton.

V.2 Interactions excitons chargés–Mn

Pour une analyse fine de l'interaction excitons chargés–Mn, il faudra, comme au chapitre IV, faire des calculs de fonctions d'onde. Afin de mener cela, il est nécessaire de commencer par une rapide introduction aux excitons chargés.

Les excitons chargés sont des pseudo-particules, composées d'un exciton et d'un porteur. La possibilité de leur existence dans le matériau massif a été décrite très tôt par Lampert (1958). Il a montré que, sous certaines conditions, cet état pouvait être stable, c'est à dire que l'énergie de liaison des 3 particules était positive. Pourtant, l'observation expérimentale s'est faite très longtemps attendre (Kheng *et al.*, 1993). Ceci est dû aux très faibles valeurs de cette énergie de liaison, quelques meV. Celle-ci est augmentée lorsque le confinement des porteurs augmente et c'est pourquoi Kheng *et al.* (1993) l'ont observé la première fois dans un puits quantique. Le dopage –par modulation– de ce puits permettait d'insérer des porteurs libres dans le puits, augmentant ainsi la probabilité de former des excitons chargés.

Il existe 2 types d'excitons chargés suivant que la particule ajoutée à l'exciton est un trou ou un électron. Ces excitons chargés seront respectivement notés X^+ et X^- . Bien entendu, cette particule naît d'un hamiltonien à N -corps. La présence d'une raie fine de photoluminescence porte d'ailleurs à controverse quant à sa véritable origine (Combescot *et al.*, 2005). Cependant, l'interprétation habituelle donne de très bons résultats et bénéficie de l'avantage d'avoir une représentation intuitive. L'hamiltonien de ce complexe à 3 particules est donc composé de l'hamiltonien de chaque particule individuelle – partie cinétique et potentiel de confinement – et de l'interaction coulombienne entre chacune de ces particules. Le terme d'échange entre les 3 particules implique que dans le niveau fondamental, les 2 particules identiques auront des spins opposés. L'interprétation est identique en considérant le principe de Pauli : 2 particules identiques doivent avoir un spin différent. Par exemple, l'hamiltonien que vérifie X^- est :

$$H = \frac{\vec{P}_{e1}^2}{2m_e^*} + \frac{\vec{P}_{e2}^2}{2m_e^*} + \frac{\vec{P}_h^2}{2m_h^*} + V_e(\vec{r}_{e1}) + V_e(\vec{r}_{e2}) + V_h(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_{e1} - \vec{r}_h|} + \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_{e2} - \vec{r}_h|} + \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_{e1} - \vec{r}_{e2}|} + \Delta E_{CdTe} \quad (\text{V.1})$$

Pour X^- , cela ressemble fortement à la molécule d'hydrogène avec un électron en plus, soit H^- , dans le cas où la masse du trou est très supérieure à celle de l'électron. Avec cette même condition, X^+ ressemble à H_2^+ . Malheureusement, même si la masse effective du trou lourd est plus grande que celle de l'électron, l'approximation faite, dans le cas atomique, d'un noyau immobile n'est pas possible ici. Le problème est donc difficilement soluble analytiquement : c'est le fameux problème à 3 corps – qui est soluble analytiquement contrairement à ce qui est communément admis (Henkel, 2001). Néanmoins, diverses approches théoriques rendent possible une meilleure compréhension de cette quasi-particule.

V.2.1 Fonction d'onde choisie

Comme la première découverte expérimentale d'un exciton chargé a été réalisée dans un puits quantique, c'est d'abord dans les puits qu'ont été réalisés les calculs théoriques pour trouver l'énergie de liaison d'un exciton chargé. Stébé et Ainane (1989) ont effectué un calcul variationnel avec 22 paramètres. Ensuite, les modèles ont été affinés (Riva *et al.*, 2000) en

augmentant le nombre de paramètres de la fonctions d'essai et en choisissant des fonctions plus appropriées. C'est Sergeev et Suris (2001) qui réussirent le mieux à rendre compte de la physique du problème en utilisant seulement 4 paramètres variationnels. Leur fonction d'onde d'essai explique très bien la physique des excitons chargés dans les puits quantiques et reproduit quasiment aussi bien les résultats obtenus avec une centaine de paramètres variationnels. En les répétant, la première partie de leur fonction d'essai décrit, comme dans l'exciton, l'interaction entre 2 particules de charges opposées et la seconde partie permet de tenir en compte d'une certaine répulsion entre particules de même signe.

En ce qui concerne les boîtes, moins de résultats existent. Le problème est pourtant plus simple, au moins dans le cas du régime de confinement fort. Étant donné que les porteurs sont tout d'abord confinés par le potentiel et ce, dans les 3 directions de l'espace, l'interaction ou la répulsion coulombienne entre les particules apparaissent seulement comme une légère modification des fonctions d'onde et de l'énergie des particules libres. De (gros) calculs variationnels (Szafran *et al.*, 2002) permettent de trouver l'énergie de liaison des excitons chargés. Cependant, aucune information n'est donnée sur les fonctions d'onde. Or c'est précisément ce qui est intéressant dans le cas des boîtes quantiques avec un unique atome Mn : celui-ci va pouvoir sonder les fonctions d'onde des 3 particules présentes. Dans la continuation des calculs sur l'exciton, le même modèle sera appliqué aux excitons chargés. Les fonctions d'onde sont identiques à celle de l'exciton, pour l'électron (fonction d'onde IV.18) ainsi que pour le trou (fonction d'onde IV.20). Il y a donc 4 paramètres variationnels pour lesquels l'énergie est minimisée.

En s'inspirant des résultats de Riva *et al.* (2000) dans les puits quantiques, une forme de fonction d'onde plus compliquée a été testée. Les 2 particules de charges identiques –les 2 électrons dans X^- par exemple– se repoussant, un paramètre variationnel peut être ajouté. Il correspond à une distance séparant spatialement les 2 particules. Quand le calcul variationnel est lancé, ce paramètre tend vers 0. L'explication physique vient du potentiel de confinement qui est bien plus important que la répulsion coulombienne entre les 2 particules. C'est pourquoi la fonction d'onde d'un exciton chargé, très simple, correspondant seulement aux produits des 3 fonctions d'onde des particules libres donne de très bons résultats.

Pour formaliser tout cela, voici la fonction d'onde choisie :

$$F_{X^-}(r_{e1}, r_{e2}, r_h) = F_h(r_h)F_e(r_{e1})F_e(r_{e2}) \quad (\text{V.2})$$

V.2.2 Résultats du calcul des fonctions d'onde

Énergie des complexes excitoniques

L'énergie d'émission de ces complexes est définie par la différence entre l'énergie de l'état initial et celle de l'état final. Les états initiaux possibles ont été définis au-dessus. Leur énergie est déterminée en appliquant l'hamiltonien V.1. Avec les fonctions d'onde du type V.2, l'énergie de l'état initial est plus clairement écrite :

$$E_{X^-}^i = E_{e1} + E_{e2} + E_h - V_{e1,h} - V_{e2,h} + V_{e1,e2} = 2E_e + E_h - 2V_{e,h} + V_{e,e} \quad (\text{V.3})$$

avec E_i dénotant l'énergie cinétique et potentielle de la particule i et $V_{i,j}$ l'interaction coulombienne entre les particules i et j .

En ce qui concerne l'état final, il n'est pas vide, au contraire de ce qui se passait avec l'exciton. Il contient une particule seule : un trou dans X^+ ou un électron dans X^- . L'énergie

de cette particule seule est différente de E_i l'énergie de la particule dans un exciton chargé. La fonction d'onde de l'électron et celle quand l'électron est dans un exciton chargé est forcément différente donc son énergie aussi. C'est pourquoi il faudra connaître l'énergie de chacune des particules seules pour déterminer l'énergie d'émission d'un exciton chargé.

$$E_{X^-}^f = E_e^f \quad (\text{V.4})$$

La figure V.7 représente l'énergie d'émission d'un exciton chargé X^+ en fonction des dimensions de la boîte.

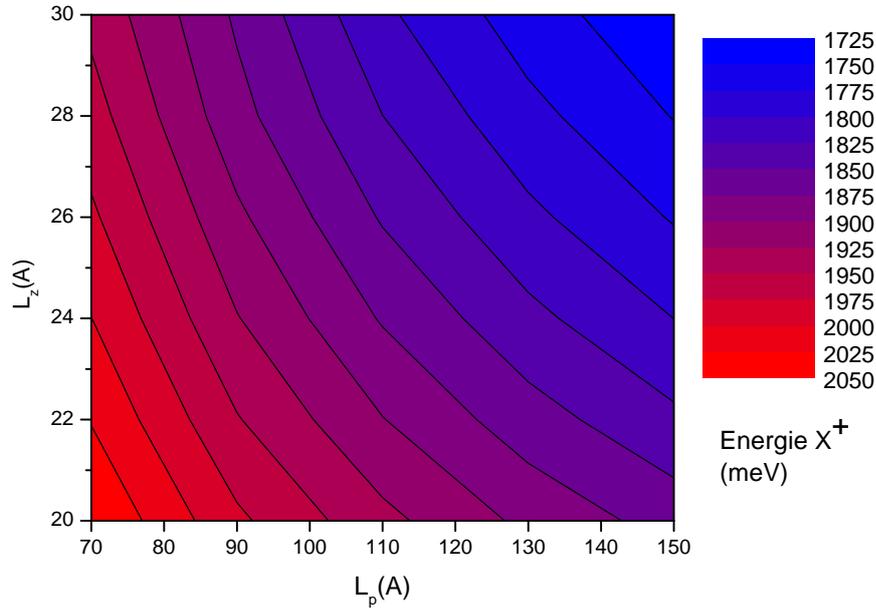


FIG. V.7 – Énergie d'émission d'un exciton chargé X^+ en fonction de la taille de la boîte

Il est particulièrement intéressant ensuite de comparer à l'énergie d'émission d'un exciton. Cela permet de savoir si l'exciton chargé doit être attendu à une énergie plus basse ou plus grande que celle de l'exciton. En d'autres termes, c'est aussi utile pour savoir si l'ajout d'un porteur à l'exciton va diminuer ou augmenter son énergie. Cependant, contrairement à ce qui se passe dans un puits quantique, il n'est pas besoin d'avoir une énergie de liaison négative – c'est à dire que la quasi-particule soit stable énergétiquement – pour observer un exciton chargé. En effet dans les boîtes quantiques, les 3 particules sont, de toute façon, obligées de se retrouver dans la boîte (si elle est chargée auparavant) et donc d'interagir. En première approximation, si les fonctions d'onde des particules étaient inchangées par rapport à celle de l'exciton, l'énergie de liaison de l'exciton chargé est facilement calculée en considérant les nouvelles interaction coulombiennes amenées par la particule ajoutée (Szafran *et al.*, 2002; Bester et Zunger, 2003).

Formellement :

$$E_{X^-}^b = E_X - E_{X^-} = I_{eh} - I_{ee} \quad (\text{V.5a})$$

$$E_{X^+}^b = E_X - E_{X^+} = I_{eh} - I_{hh} \quad (\text{V.5b})$$

Et les interactions coulombiennes entre chaque particule, I_{ij} – prises en valeur absolue – dépendent directement de leur confinement respectif. Dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe, le trou est moins bien confiné que l'électron donc $I_{ee} > I_{eh} > I_{hh}$. Selon ce modèle simple, les énergies d'émission des 2 excitons chargés doivent encadrer celle de l'exciton : $E_{X^+}^b > 0 > E_{X^-}^b$. Ceci est quelque peu modifié car les fonctions d'onde de chacun des porteurs dans la boîte sont modifiées par l'ajout d'un autre porteur. Par exemple, dans l'exciton chargé X^- , les électrons vont être moins confinés que dans X, l'exciton neutre et encore moins que dans l'exciton chargé positivement, X^+ .

Ainsi, il est pertinent de penser que les calculs vont donner : $I_{ee}^{X^-} < I_{ee}^X < I_{ee}^{X^+}$. De plus, les énergies de chacune des particules vont changer car elles seront confinées de manière différente. Et les équations simples et intuitives, souvent valables (Bester et Zunger, 2003), ne seront que des approximations des énergies exactes définies rigoureusement par l'équation V.3.

La figure V.8 compare les énergies de liaison – calculées rigoureusement – de chaque exciton chargé quand la taille des boîtes varie. Ainsi il apparaît que le petit modèle et les ordres de grandeurs ne correspondent pas du tout au résultat donné par un calcul un peu plus complexe : l'exciton chargé avec un électron, X^- , est à plus haute énergie que l'exciton, X, tandis que X^+ est à plus basse énergie. C'est comme dans les semiconducteurs III-V alors que dans notre cas, les trous sont moins bien confinés que les électrons. Ceci peut-être expliqué par la différence d'énergie des fonctions d'onde de chaque particule dans l'exciton chargé. Cette variation n'est pas négligeable et implique de fortes variations des énergies d'émission surtout en ce qui concerne le trou. Si l'électron n'est quasiment pas perturbé, la fonction d'onde du trou varie énormément, à cause du faible potentiel de confinement : l'ajout d'un électron et de son potentiel coulombien n'est pas du tout négligeable. Les ordres de grandeur des confinements respectifs du trou et de l'électron ont été donnés à la partie IV.2.3 pour l'exciton. Cela ne change quasiment pas pour les excitons chargés. La première colonne du tableau V.2 donne l'intensité des interactions dans le cadre du modèle simple si les fonctions d'onde ne sont pas modifiées. Dans ce cas, les énergies de liaison sont facilement calculées : elles sont de la forme V.5. Les 2 colonnes suivantes corrigent ces valeurs en tenant compte de la modification des fonctions d'onde dans chacun des excitons chargés. Elles correspondent à une minimalisation de l'énergie de chacune des fonctions d'ondes des excitons chargés.

Énergie (meV)	X	X^+	X^-
I_{ee}	63,7	63,6	62,9
I_{hh}	46,8	40,8	53,8
I_{eh}	53,1	49,0	57,8

TAB. V.2 – Intensité des interactions entre porteurs dans une boîte de dimensions $L_z = 26 \text{ \AA}$ et $L_\rho = 90 \text{ \AA}$. Pour le calcul de l'interaction I_{ee} dans X et X^+ , même si il n'y a qu'un seul électron dans ces complexes excitoniques, il est tout de même possible de calculer l'interaction coulombienne entre 2 électrons qui ont la même fonction d'onde. De même pour I_{hh} dans X et X^- .

Pourtant, les expériences ont toujours montré que les excitons chargés sont à plus basse énergie que l'exciton. Il semble donc que le modèle ne corresponde pas vraiment à la réalité. Cependant, même des modèles plus complexes ne donnent pas forcément de bons résultats. Il faudrait faire des calculs beaucoup plus complets (Bester et Zunger, 2003) pour arriver à quelque chose de complètement cohérent. Nous nous contenterons de ces calculs de minima-

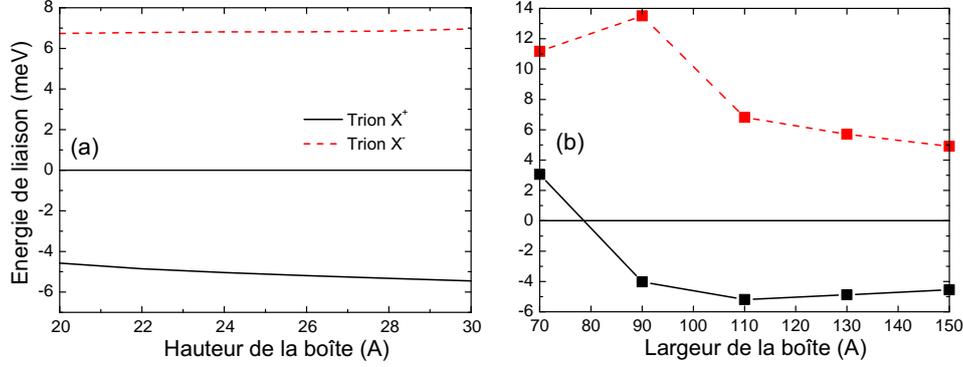


FIG. V.8 – Énergie de liaison des excitons chargés en fonction de la taille de la boîte. (a) Boîte de largeur $L_\rho = 110 \text{ \AA}$ (b) Boîte de hauteur $L_z = 90 \text{ \AA}$

lisation qui font comprendre la physique à défaut d'être totalement exacts. Ces erreurs par rapport aux expériences sont = pires pour le bi-exciton, noté X_2 . Cette quasi-particule est composée de 2 excitons. Sa fonction d'onde est complexe : est bien différente de celle résultant du produit des fonctions d'onde des 4 porteurs. C'est pourquoi aucun calcul sur le biexciton ne sera présenté ensuite car ils sont bien loin de la réalité expérimentale.

En ce qui concerne les excitons chargés, les résultats que l'on obtient avec l'incorporation d'un atome de Mn donnent des résultats corrects qui font penser que la fonction d'onde n'est pas si éloignée que cela de la réalité, surtout concernant X^+ . Continuons donc en étudiant une boîte typique, dans laquelle un atome de Mn sera ensuite présent.

Fonctions d'onde d'une boîte donnée

Pour la même boîte que précédemment (celle de la partie IV.3.2), les paramètres des fonctions d'onde changent de celle de l'exciton. Ces fonctions d'onde sont représentées sur la figure V.9. Ces résultats montrent clairement que l'intuition aurait pu nous guider : le trou est extrêmement bien confiné dans X^- grâce aux 2 électrons présents dans la boîte. Au contraire, les 2 électrons se localisent moins dans la boîte car leur répulsion coulombienne augmenterait énormément s'ils étaient plus rapprochés. Le résultat du calcul variationnel reproduit cela : le trou est mieux confiné dans X^- que dans l'exciton. C'est le contraire pour l'électron. Les données numériques des fonctions d'onde sont synthétisées dans le tableau V.3 pour cette même boîte.

Le tableau V.4 montre les énergies de chacune des particules dans chacun des complexes. D'après ces calculs, l'exciton chargé X^+ a une énergie plus basse que l'exciton X . C'est ce qui est observé sur les spectres. Par contre, l'énergie d'un exciton chargé X^- est plus grande que celle de l'exciton, la particule serait donc plus énergétique. Ce n'est malheureusement pas la réalité expérimentale, comme déjà indiqué plus haut. Nous nous contenterons tout de même de ce résultat.

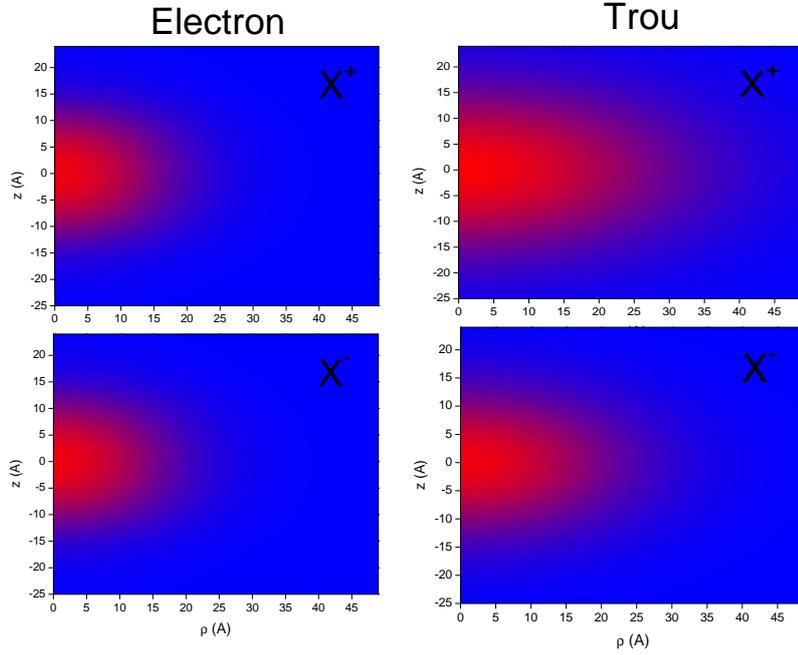


FIG. V.9 – Les fonctions d’onde de l’électron et du trou dans les 2 différents excitons chargés. L’échelle de chacune des figures est propre à chaque fonction d’onde pour mieux montrer l’extension spatiale de chacune. Ainsi, la comparaison de ces 4 figures montre que l’électron n’est que peu perturbé par l’ajout de nouveaux porteurs, au contraire du trou.

Paramètres (Å)	X	X ⁺	X ⁻
L_z^e	27,5	27,5	27,7
σ_ρ^e	18,7	18,6	19,2
σ_z^h	14,9	16,5	13,1
σ_ρ^h	27,5	31,7	23,6

TAB. V.3 – Paramètres des fonctions d’onde des divers complexes excitoniques pour une boîte de dimensions $L_z = 26 \text{ \AA}$ et $L_\rho = 90 \text{ \AA}$.

Énergie (meV)	X	X ⁺	X ⁻
E_e	2035,3	2035,4	2035,2
E_h	86,1	82,6	93,3
$ I_{eh} (I_{eh} < 0)$	54,0	49,0	57,8
$ I_{ii} (I_{ii} > 0)$	(-)	40,8	62,9
Émission	2067,3	2063,5	2075,8

TAB. V.4 – Énergies des particules et intensité de leur interaction directe coulombienne. I_{eh} pour l’interaction trou-électron et I_{ii} pour l’interaction des particules de même charge dans les excitons chargés. La boîte a toujours pour dimensions $L_z = 26 \text{ \AA}$ et $L_\rho = 90 \text{ \AA}$.

V.2.3 Interaction avec l'atome Mn

La différence de confinement des porteurs dans les 2 types d'excitons chargés sera extrêmement évidente en ce qui concerne l'interaction avec l'atome Mn. Jusqu'à présent, les calculs théoriques issus de la littérature concernaient plus souvent l'énergie de liaison de l'exciton chargé, afin de comprendre théoriquement quelles étaient les raies de luminescence observées dans le spectre. Mais il n'existe quasiment aucun calcul qui permettrait de discriminer entre X^+ et X^- . Cependant pour l'atome Mn dans la boîte, la différence d'interaction entre les 2 types de porteurs est très différente : dans le matériau massif, l'interaction avec le trou est 4 fois plus importante qu'avec l'électron. C'est un peu moins important dans le potentiel de confinement d'une boîte mais cette différence reste importante. Ainsi, pour une même position de l'atome Mn dans la boîte, il est raisonnable de penser que **plus le trou sera confiné, plus l'écartement entre les raies de luminescence sera grand**. Ainsi, l'écartement entre les raies de luminescence devrait être plus important pour X^- que pour X , lui-même plus grand que pour X^+ .

Le spectre expérimental V.10 présente tous ces complexes excitoniques. C'est exactement le même type de données que le spectre V.6 mais avec un atome Mn qui interagit avec l'exciton. Le signe de la polarisation du champ électrique permet de discriminer chaque exciton chargé. Il apparaît clairement que l'écartement entre les raies pour X^+ est beaucoup moins important que pour X^- .

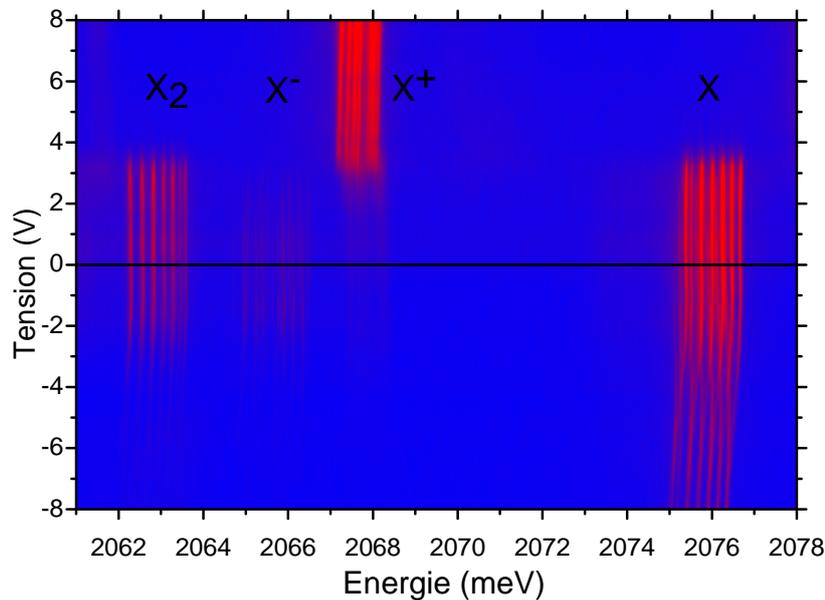


FIG. V.10 – Spectre de micro-PL d'une boîte quantique en fonction de la tension appliquée (Léger *et al.*, 2006)

Nous reviendrons sur l'image V.10 plus en détails mais avant d'aller plus loin, il est nécessaire d'analyser précisément le spectre attendu d'un exciton chargé en présence d'un atome Mn.

Spectre Trion-Mn

Comme pour l'exciton, l'analyse intuitive donnera les raies attendues du spectre de photoluminescence. Pour comprendre ce dernier, il est nécessaire de comparer les niveaux d'énergie de l'état initial et de l'état final. Il faut donc étudier les niveaux d'énergie du trion qui correspondent à l'état initial et aussi à l'état final résultant de la recombinaison de l'exciton présent dans l'exciton chargé, donc un état avec un porteur (trou dans X^+ ou électron dans X^-) encore présent dans la boîte. L'analyse qui suit est dédiée à l'exciton chargé X^- . Les raisonnements sont les mêmes et les résultats quasi-semblables pour X^+ .

Niveaux initiaux de $X^- + \text{Mn}$ L'exciton chargé X^- est composé de 2 électrons et d'un trou lourd. Comme énoncé précédemment, le principe de Pauli (qui résulte de l'antisymétrisation des fonctions d'onde et du caractère fermionique des porteurs considérés ici) implique les électrons ont leur spin antiparallèle. Dans le niveau fondamental de X^- , le spin des 2 électrons est 'bloqué' - $\sigma_{e1} + \sigma_{e2} = 0$ - et l'interaction avec l'atome Mn est nulle. Par contre, le trou lourd, dont le spin est projeté sur l'axe z de par les contraintes exercées par la couche des boîtes, interagit avec l'atome Mn. L'interaction est de type Heisenberg, plus précisément de type Ising car l'interaction de Heisenberg est projeté uniquement sur l'axe z .

$$H_{X^-} = I_h J_{hz} S_z$$

Pour chaque projection du spin du trou lourd $|\pm 3/2\rangle$, il y a 6 projections possibles du spin de l'atome Mn. Sur la figure V.11, le cas de l'état initial avec un exciton $J_{Xz} = +1$ (c'est à dire l'état excitonique couplé avec un photon σ^+) est schématisé avec les projections du spin de chacune de ces particules. Quantitativement, l'écartement entre les 6 raies de l'état initial correspond à la différence d'énergie entre l'état de plus haute énergie et celui de plus basse énergie. Les états de plus haute énergie, pour chacun des excitons radiatifs, sont $|J_{hz} = \pm 3/2, S_z = \pm 5/2\rangle$ et ceux de plus basse énergie sont $|J_{hz} = \pm 3/2, S_z = \mp 5/2\rangle$ et sont donc écartés énergétiquement de $15/2 I_h$.

Niveaux finaux de $e^- + \text{Mn}$ La recombinaison de l'exciton aboutit dans un état final constitué d'un électron et d'atome Mn. Dans ce cas, le problème est plus simple car le spin de l'électron est isotrope de même que celui de l'atome Mn. Le problème à considérer est donc tout simplement celui d'une composition de spin, problème classique de mécanique quantique pour étudier les niveaux atomiques. La composition de 2 moments de respectivement $\sigma = 1/2$ et $S = 5/2$ donne 2 niveaux d'énergie, décrit par le moment total, $F = \sigma + S$, égal à 2 (dégénéré 5 fois) ou 3 (dégénéré 7 fois). L'énergie d'un niveau définie par F est $I_e/2(F(F+1) - S(S+1) - \sigma(\sigma+1))$. L'écartement énergétique entre les 2 niveaux $F = 3$ et $F = 2$ est donc $3I_e$.

Spectres de photoluminescence de $X^- + \text{Mn}$ Le spectre résulte de la différence d'énergie entre les niveaux initiaux et les niveaux finaux. Il faut aussi impérativement tenir compte du couplage avec l'onde électromagnétique de l'exciton qui se recombine. La polarisation du spectre est par exemple primordiale. Considérons par exemple, le spectre de photoluminescence en polarisation σ^+ , l'axe z étant la direction de propagation de la lumière. L'exciton qui se recombine en émettant un photon σ^+ est projeté également sur l'axe z : $|-1/2\rangle | +3/2\rangle$. Il y a

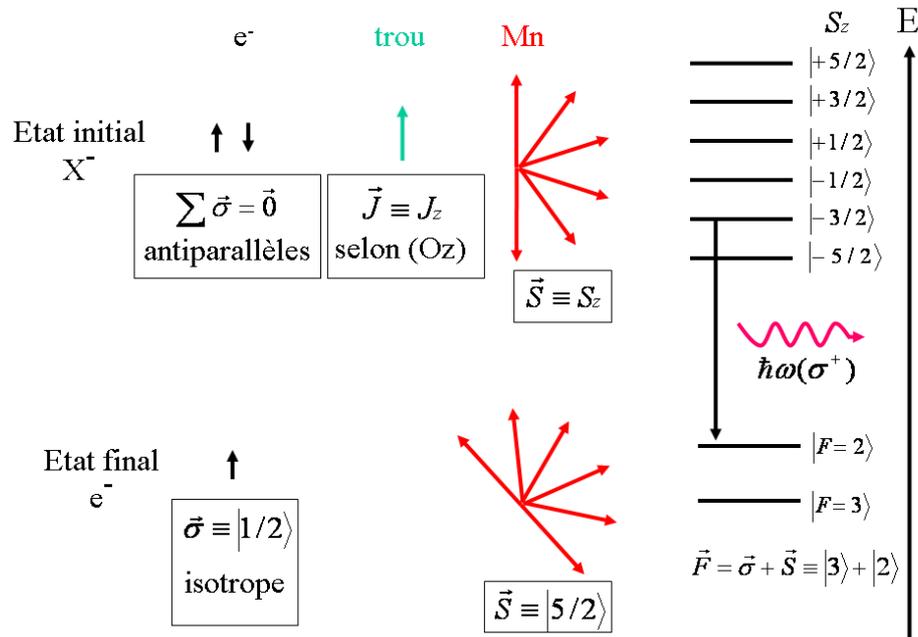


FIG. V.11 – Schéma des niveaux initiaux et finaux lors de la recombinaison de l'exciton chargé X^- . L'émission ici considérée est polarisée σ^+ , résultant de la recombinaison d'un exciton de moment $J_{Xz} = +1$.

donc 6 états quand on considère le spin de l'atome Mn : $| -1/2 \rangle | +3/2 \rangle | \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2 \rangle$. La recombinaison se fait alors sur les 2 niveaux d'énergie de l'état final. Il y aurait donc $6 \times 2 = 12$ raies de photoluminescence d'énergie différente. Cependant, le spin de l'électron dans l'état final était projeté sur l'axe z . Après émission du photon σ^+ , l'électron restant est dans l'état $| +1/2 \rangle$. Mais cet état n'est pas un état propre de l'état final. Il faut projeter cet état sur les états propres définis au-dessus, ceux de l'état final. L'intensité de chacune des raies de luminescence dépend de cette projection. Les coefficients de Clebsch-Jordan permettent de calculer cela. Il se trouve alors que l'une de ses projections est nulle et donc la raie associée n'existe pas dans le spectre de photoluminescence. Il reste **11 raies** pour la polarisation σ^+ . C'est bien sûr identique en polarisation σ^- . Un exemple de spectre est montré sur la figure V.12 où les 11 raies sont bien séparées. Comme pour l'exciton, en résolvant spectralement et en polarisation le spectre d'émission, il est possible de connaître l'état de spin l'atome de Mn.

Et pour X^+ ? Mais une différence fondamentale existe dans le cas de X^+ : la présence d'un trou dans l'état final lève la dégénérescence des états de l'atome Mn. Ce, sans champ magnétique extérieur ou sans aucune excitation lumineuse. De plus, on peut espérer que le temps de relaxation du spin de l'atome Mn est assez grand. Cet état constituerait un formidable candidat pour le q-bit de l'information quantique. Bien sûr, et ce n'est pas encore d'actualité, faudrait-il encore être capable de contrôler ce spin de l'atome Mn... Le raisonnement sur le spectre est complètement identique à X^- , il suffit d'inverser les états finaux et initiaux de X^- . Dans X^+ , les 2 trous ont des spins antiparallèles. L'interaction due à l'atome Mn est réduite à l'électron, isotrope comme dans l'état final de X^- . Et pour l'état final de X^+ , un trou seul,

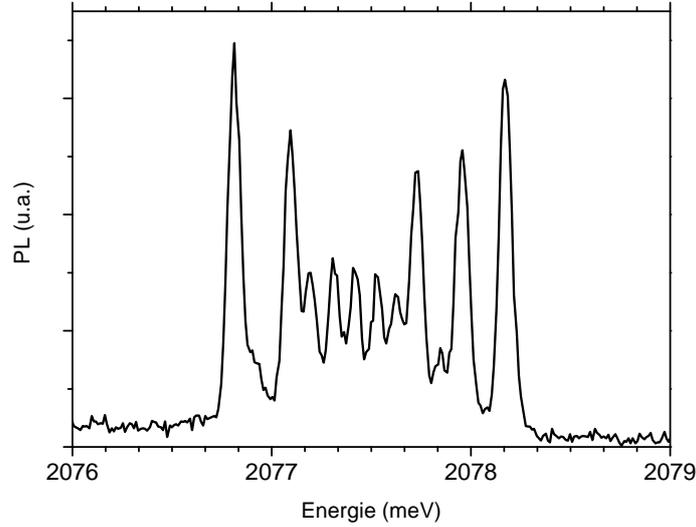


FIG. V.12 – Spectre de micro-PL de l'exciton chargé négativement (X^-) en interaction avec un *unique* atome Mn (Léger *et al.*, 2006)

anisotrope, reste en interaction avec l'atome Mn, à l'identique de l'état initial de X^- .

Voilà ce qu'il en est pour le spectre qualitatif et le nombre de raies que l'on voit. Maintenant, nous pouvons connaître l'écart quantitatif total entre les 11 raies des excitons chargés. Cela avait été évoqué "avec les mains" au début de cette partie, nous sommes maintenant capable de calculer quantitativement et de voir plus rigoureusement la différence entre X^+ et X^- .

Largeur de l'écartement

L'écartement à l'intérieur de chaque niveau (le niveau initial et le niveau final des excitons chargés) a été défini juste au-dessus. L'énergie d'émission est la différence entre l'énergie de l'état initial et celle de l'état final. L'écartement total de toute la raie d'un exciton chargé est simplement la différence entre l'énergie d'émission la plus haute (en polarisation σ^+ , cela correspond à l'état initial $|J_{hz} = +3/2, S_z = +5/2\rangle$ et l'état final $|F = 3\rangle$) et la plus basse (état initial $|J_{hz} = +3/2, S_z = -5/2\rangle$, état final $|F = 3\rangle$). Cette différence est beaucoup plus clairement montrée sur le schéma V.13. Quantitativement, elle vaut :

$$15/2I_h + 3I_e \quad (\text{V.6})$$

I_h et I_e sont calculées à partir des fonctions d'onde de chaque exciton chargé. Celles-ci sont de la forme générale V.2 avec les paramètres propres de chaque exciton chargé définis dans le tableau V.3. Ensuite, comme pour l'exciton à la partie IV.3.2, les constantes d'interaction sont déterminées. Pour la boîte considérée, la figure V.13 représente cet écartement en fonction de la position de l'atome Mn dans la boîte. Ce calcul montre clairement un écartement beaucoup plus important pour X^- .

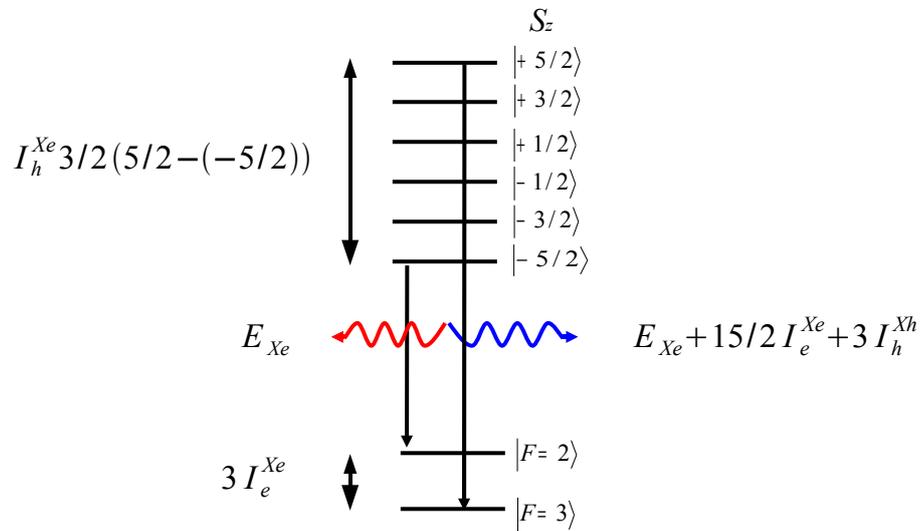


FIG. V.13 – Écartement en énergie des diverses raies du trion X^-

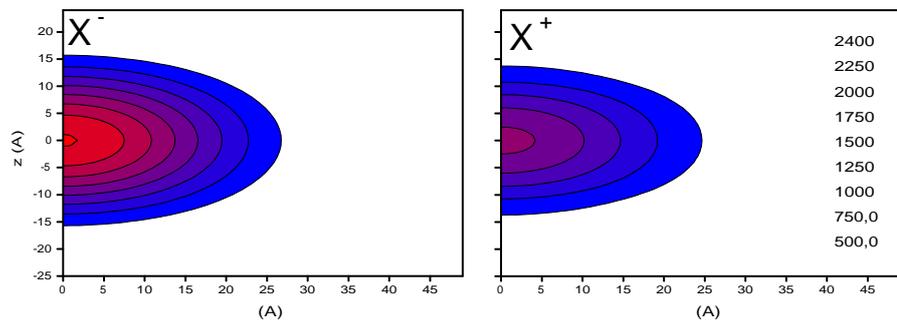


FIG. V.14 – Élargissement total (en meV) des 11 raies des 2 excitons chargés X^+ et X^- .

Expérimentalement, la figure V.15 corrobore tout à fait cela. Le maximum d'élargissement est beaucoup plus important pour X^- que pour X^+ .

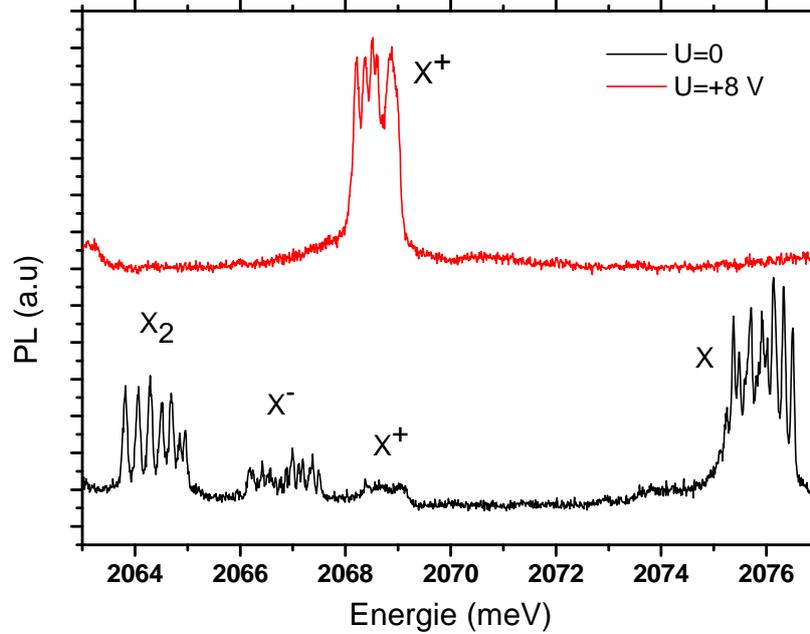


FIG. V.15 – Spectre de micro-photoluminescence d'une boîte avec 1 atome Mn avec tous les complexes excitoniques : X pour l'exciton seul (1 trou et 1 électron), X^+ pour l'exciton chargé positivement (2 trous et 1 électron), X^- pour l'exciton chargé négativement (2 électrons et 1 trou) et X_2 pour le biexciton (2 trous et 2 électrons). La largeur théorique de l'écartement total entre les raies est indiquée en fonction de I_e (I_h), l'intensité de l'interaction entre un électron (trou) et l'atome de Mn

Le modèle de Léger *et al.* (2006) permet de connaître I_e et I_h dans un exciton simple. En négligeant les variations de I_e si un électron est ajouté, I_h peut être déterminé pour les 2 excitons chargés à partir de l'écartement total des spectres de chacun des excitons. Parallèlement, le modèle qui vient d'être décrit donne directement les valeurs I_e et I_h dès que l'on connaît la fonction d'onde de l'exciton et la position de l'atome de Mn dans la boîte quantique. si on considère que l'atome de Mn est au centre, on trouve les données du tableau V.5 qui reproduisent qualitativement les données expérimentales. De plus, les valeurs quantitatives ne sont pas tellement éloignées en dépit de la simplicité du modèle utilisé. Cela prouve que le modèle de fonctions d'onde décrit bien les phénomènes physiques.

La spectroscopie optique d'exciton chargé en présence d'un unique atome Mn a été rendue possible et nous avons vu que le nombre de porteurs dans la boîte influençait énormément le spectre de PL. Le contrôle électrique pourrait aller plus loin en faisant du transport tunnel dans ces boîtes quantiques. Mais il faudra parvenir à bien contrôler les contacts électriques et

Type d'exciton	X	X ⁺	X ⁻
I_h expérimental (μeV)	95	150	170
I_h calculé (μeV)	86	151	197

TAB. V.5 – Constante d'interaction trou-Mn dans les 2 excitons chargés et l'exciton. Ici sont comparés le calcul total de I_h à partir des fonctions d'ondes avec les données expérimentales issues de la détermination de I_e et I_h sur l'exciton simple.

le transport dans toutes les couches.

V.3 Perspectives : augmentation de l'interaction trou–Mn

L'idée d'utiliser du Mg dans les barrières ZnTe des boîtes quantiques CdTe avait pour objectif premier d'augmenter la température de photoluminescence radiative de boîtes. En effet, lors d'une montée en température, les boîtes quantiques "classiques" de CdTe sur ZnTe ne luminescent plus au-dessus de 100 K. Ceci est interprété par le faible confinement des trous qui s'échappent très rapidement dans la couche de mouillage dès que la température augmente. Tinjod *et al.* (2004) améliora nettement ce confinement. La température de recombinaison radiative des excitons était augmentée jusqu'à 150 K en utilisant une barrière $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Te}$. Mais l'émission à température ambiante n'était pas encore atteinte. C'est pourquoi une amélioration du confinement a été tentée en utilisant ce qui avait été fait avec les puits quantiques à margelles : des margelles de MgTe sont insérés entre la barrière $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ et la couche de boîtes CdTe. MgTe a un paramètre de maille très proche du CdTe (6,42 Å pour MgTe et 6,48 Å pour CdTe, voir le tableau I.1) mais un gap beaucoup plus important – évalué à 3,4 eV contre 1,6 eV pour CdTe. Ainsi, du point de vue des contraintes, la différence de paramètre de maille reste quasiment identique entre CdTe ou MgTe et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$: le processus de formation des boîtes devrait rester inchangé. En réalité, nous verrons qu'il existe des différences, sûrement dues à une énergie de surface différente entre le Mg et le Cd. D'autre part, la différence de gap importante entre CdTe et MgTe devrait augmenter énormément le confinement dans la boîte, notamment en réduisant la couche de mouillage. L'objectif à atteindre est de remplacer la couche de mouillage (d'une épaisseur estimée d'environ 2 monocouches) dans laquelle les trous s'échappent dès que leur énergie thermique le leur permet, par 2 monocouches de MgTe. Dans ce cas, le gap plus important du MgTe devrait permettre d'éviter ce phénomène ou au minimum d'augmenter l'énergie thermique nécessaire à l'échappement des trous.

Voilà les idées qui régissent la réalisation de tous ces échantillons. Que cela donne-t-il expérimentalement ?

V.3.1 Barrières ZnMgTe : vers une augmentation de l'écartement entre les 6 raies

Écartement prévu des 6 raies

Un confinement accru du trou permettrait d'augmenter facilement l'écartement des 6 raies du complexe exciton–Mn. Quantitativement, les calculs des fonctions d'onde du chapitre IV.2 peuvent être réalisés avec le même modèle en changeant les bandes interdites et surtout le décalage dans la bande de valence qui devient de 30% pour CdTe sur $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. L'élargissement maximum prévu est donné sur la figure V.16 qui montre que l'on peut s'attendre à au

moins doubler l'écartement maximum possible, ce qui n'est vraiment pas négligeable.

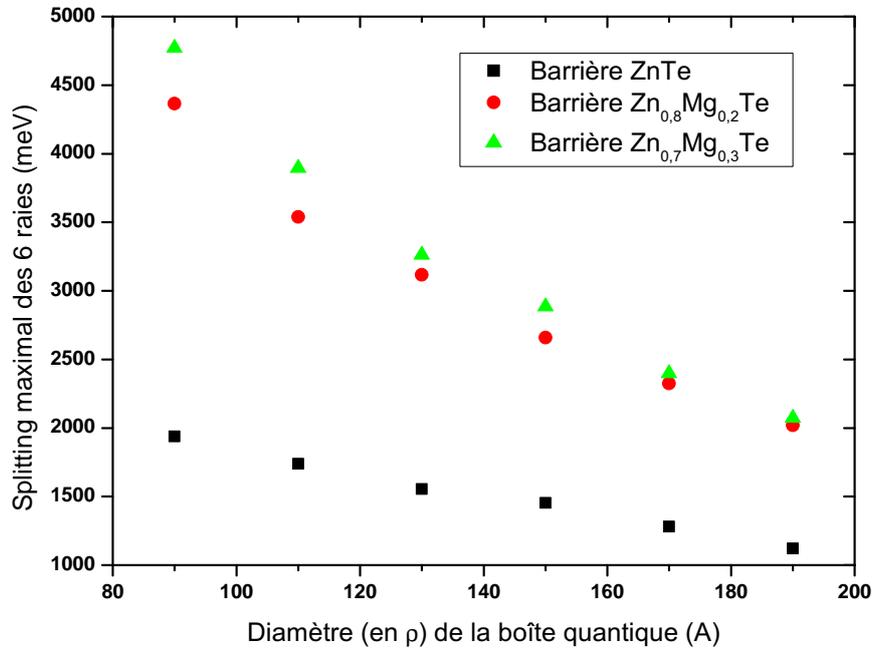


FIG. V.16 – Élargissement maximum théorique quand l'atome de Mn est au centre de la boîte suivant la concentration en Mg de la barrière. Les boîtes ont toutes la même taille même.

PL résolue en temps

Un moyen de caractériser de connaître le type de confinement des excitons (boîtes, puits, massif) est de déterminer leur temps de vie, et principalement leur tenue en température. Résumons les caractéristiques des variations du temps de vie en fonction de température (décrites plus en détails par Moehl (2005)) :

- **Régime radiatif** : les porteurs sont confinés dans les hétérostructures et se recombinent radiativement. La densité discrète de niveaux d'énergie dans les boîtes fait que *le temps de vie est constant tant que les porteurs restent confinés*. Au contraire (Andreani *et al.*, 1991), *dans un puits quantiques, le temps de vie augmente linéairement avec la température*. Ceci permet de facilement savoir si le confinement des porteurs est bien dû à des boîtes ou à un puits.
- **Régime non radiatif** : A partir d'une certaine température, les porteurs ne sont plus confinés. Il en résulte une relaxation non-radiative des porteurs : le temps de vie décroît exponentiellement avec une énergie caractéristique d'activation, notée E_a .

V.3.2 Vers une augmentation encore plus importante : recuits et coquille MgTe

Spectre et amélioration de la tenue en température Tinjod et Mariette (2004) ont montré une augmentation notable de la tenue en température, le régime radiatif tient jusqu'à 150 K avec des barrières $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Te}$. L'ajout de MgTe Moehl *et al.* (2005) entre les boîtes et cette barrière permis ensuite d'augmenter cette température critique jusqu'à 190 K. La figure V.17 montre cette évolution suivant que les margelles MgTe sont insérées avant les boîtes, entre les boîtes ou sans margelles. Un résultat important est que la luminescence des boîtes est encore visible même à température ambiante dans le meilleur des cas, avec des margelles MgTe de chaque côté des boîtes. Cela ouvre un horizon possible pour l'utilisation de nos boîtes à des températures plus élevées que l'Hélium liquide. Cependant, l'amélioration induite par ces margelles n'est pas encore suffisante.

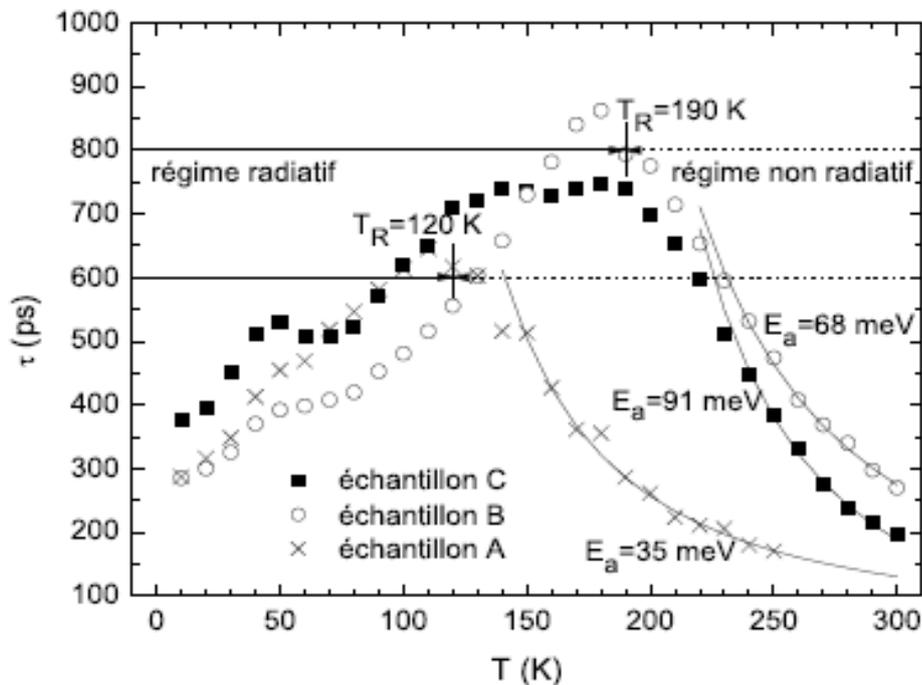


FIG. V.17 – Temps de vie des excitons. Tous les échantillons sont composés de barrières $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Te}$. L'échantillon A est composé de boîtes CdTe, B est composé de 2,5 MCs de MgTe puis de 5 MCs de CdTe et le C est composé de 5 MCs de MgTe encapsulées dans deux margelles MgTe de 2,5 Mcs (d'après Moehl (2005)).

Plus probablement, c'est le confinement zéro-dimensionnel qui pose sûrement des problèmes dans ces structures. Bien que le diagramme Rheed devienne pointé après désorption du tellure amorphe, il semble que la couche finale de MgTe avant de déposer le tellure amorphe change la formation des boîtes. C'est pourquoi des images TEM ont été réalisées (figure V.18). Ces images montrent que malheureusement, des boîtes ne sont pas créées. Ce, malgré la présence, d'un diagramme Rheed légèrement pointé après désorption. D'ailleurs, les spectres de

μ -PL montrent que, suivant les échantillons, il y a des échantillons qui présentent des comportements de boîtes et d'autres ressemblent à des puits quantiques pour lesquels la diminution de la taille de l'ouverture ne change rien à la nature du spectre : les raies individuelles n'apparaissent pas ou sont beaucoup trop nombreuses pour être étudiées.

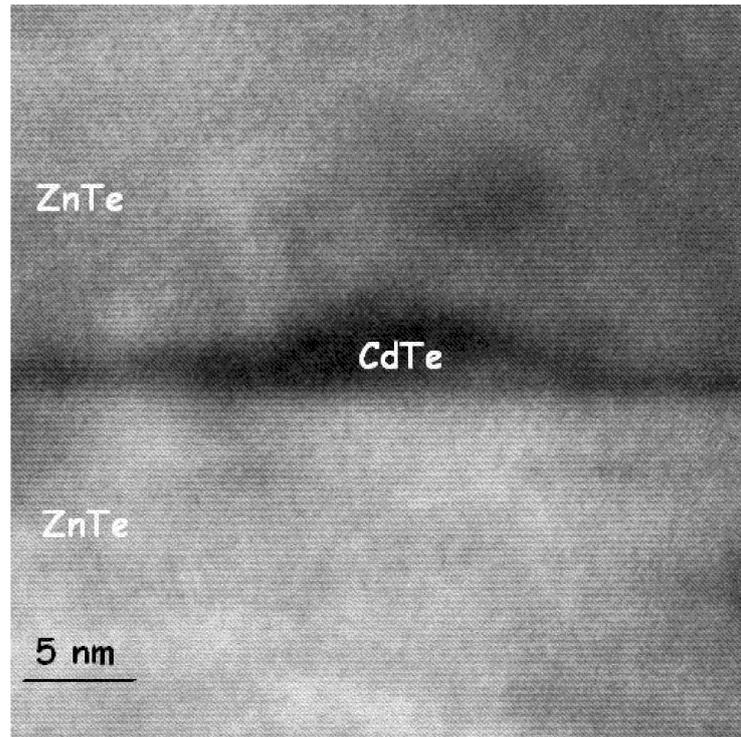


FIG. V.18 – Image TEM d'un échantillon de boîtes CdTe avec coquille MgTe et barrières $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Te}$. La structure ressemble plus à un puits quantique qu'à une couche de boîtes quantiques (image de C. Bougerol).

Recuits

D'autre part, des essais de recuits pour essayer de “complètement” encapsuler les boîtes de MgTe, c'est à dire réaliser une coquille de MgTe. En effet, l'interdiffusion Cd-Mg permettrait de supprimer la couche de mouillage entre les boîtes jusqu'à ce qu'il ne plus que les vraies boîtes (schéma

Des recuits avait déjà été faits sur des boîtes CdTe/ZnTe classiques (Mackowski *et al.*, 2003). Lee *et al.* (2005) améliora notablement l'énergie de confinement des boîtes jusqu'à 70 meV. Les spectres de photoluminescence suivent les caractéristiques habituelles du recuit dans les boîtes quantiques de semiconducteurs : un décalage vers le rouge, probablement dû à une interdiffusion Zn-Mg et Mg-Te. Ce, même si dans notre structure à margelles, nous espérons que le confinement soit augmenté grâce à une interdiffusion préférentielle du Mg pour former une “coquille” autour des boîtes quantiques CdTe. On voit apparaître un plateau pendant

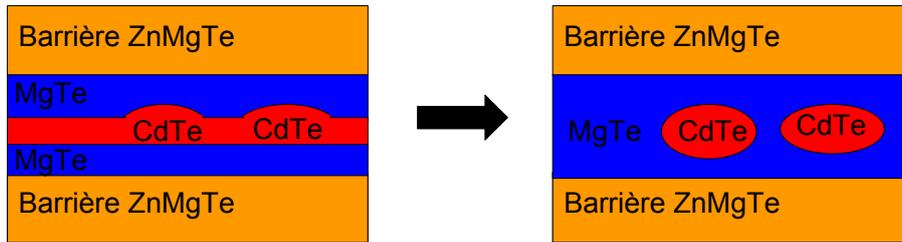


FIG. V.19 – Schéma de ce qui est espéré se passer lors des recuits. Tous les matériaux interdiffusent mais puisque la couche de mouillage est plus fine que les boîtes, des 'coquilles' CdMgTe, plus riches en Cd que la barrière, se formeraient.

lequel le spectre ne change pratiquement pas en même temps qu'une réduction de la largeur de la raie inhomogène. Cela prouve que les boîtes tendent à devenir de plus en plus semblable. Les mesures du temps de vie indique le confinement des porteurs ressemblent de plus en plus à celui d'un puits, dont la largeur de raie est notablement plus petite que celle d'un puits.

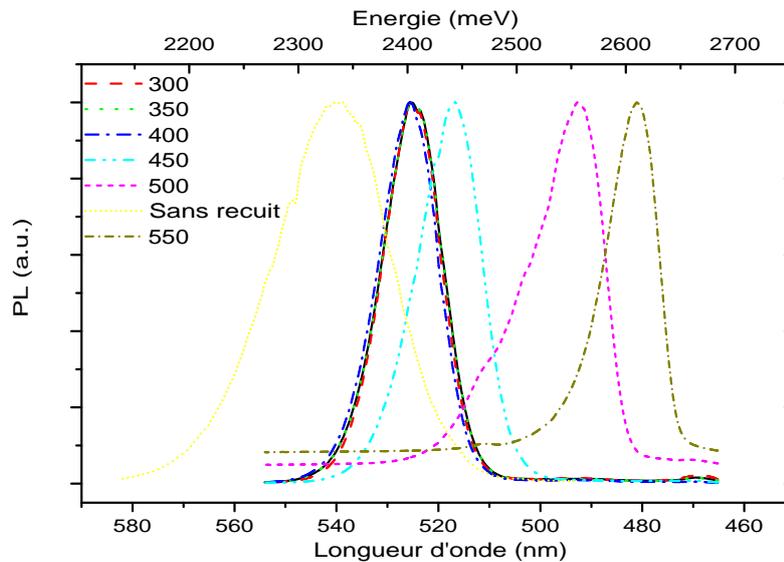


FIG. V.20 – Photoluminescence des échantillons recuits à diverses températures. Les spectres sont normalisés à leur maximum pour bien indiquer l'évolution en énergie. A noter que l'intensité de PL diminue fortement pour les recuits à haute température.

En ce qui concerne les temps de vie, il faut tout d'abord noter que sans recuit le confinement ne semble pas correspondant à celui de boîtes. On passe directement à un comportement puits qui indiquerait que les boîtes sont peu ou mal formées.

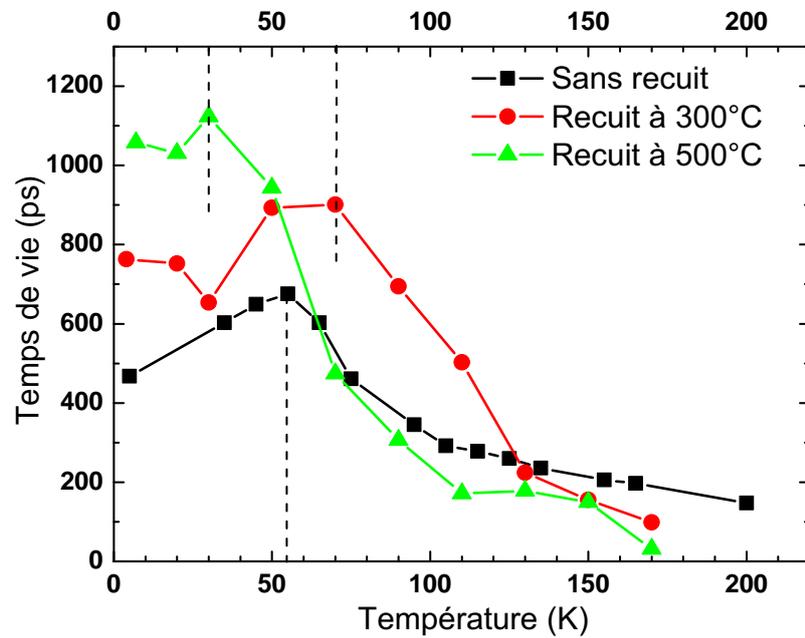


FIG. V.21 – Temps de vie de l'exciton pour un échantillon sans recuit, et deux autres recuits à 300 °C et 500 °C pendant 10 secondes.

V.3.3 Insertion de Mn dans ces boîtes

Maintenant, il n'y a plus qu'à insérer les atomes Mn dans ces boîtes. Après de nombreux essais, une boîte quantique avec un unique atome Mn a pu être observée. Même si la dernière partie de ce dernier chapitre ne concerne que les perspectives, la seule boîte observée présente un écartement total des 6 raies extrêmement prometteur, de 3 meV, le plus grand jamais observé pour le moment. Maintenant, il ne reste plus qu'à appliquer du champ magnétique pour connaître les valeurs respectives de I_e et I_h et vérifier que le modèle des fonctions d'onde développé dans cette thèse fonctionne encore. Et c'est à vérifier dans une prochaine thèse, à suivre.

Conclusion

*Tout se dégage, oui, sans doute las de t'attendre
C'est lui qui vient à toi ; il est là : l'horizon.*
Dominique Ané

Bilan :

Cette thèse s'intéressait à l'interaction entre les porteurs et les impuretés magnétiques dans les semiconducteurs. Cette interaction était étudiée depuis longtemps et cela a permis, au chapitre I, de faire une description, je l'espère complète, de la physique de cette interaction et des processus qui font interagir les spins de ces 2 particules.

Les moyens modernes de croissance d'échantillons ont permis de scruter et d'étudier cette interaction avec des particules individuelles. En effet, les boîtes quantiques de semiconducteurs permettent de contrôler le nombre de porteurs qui s'y trouvent. Pour étudier l'interaction avec une unique impureté magnétique, il suffisait de mettre une seule impureté dans la boîte puis d'être capable de détecter ces boîtes. C'est ce qui a été réalisé dans cette thèse et constitue la principale réussite. Le chapitre II expliquait comment sont réalisés ces échantillons. Même si la répartition des boîtes et des atomes Mn est aléatoire, il est possible d'arriver à avoir une bonne probabilité de trouver des boîtes quantiques avec un unique atome Mn. L'utilisation d'un espaceur pour obtenir une dilution très faible mais également bien contrôlée des atomes Mn dans la couche des boîtes est validé par des études statistiques. L'avenir de la croissance et de la réalisation de ces boîtes quantiques est forcément d'arriver à un meilleur contrôle de l'incorporation des impuretés magnétiques mais cela nécessitera sûrement de longs développements technologiques.

Ces échantillons ont permis d'étudier en détails l'interaction Mn-porteurs. Les effets de sa réduction, dus aux confinements des porteurs dans les boîtes, ont d'abord été décrits théoriquement au chapitre I en résumant toute la physique et l'histoire de cette interaction. Sa nature est assez différente suivant les porteurs considérés : trous ou électrons. Son intensité est donc différente pour chacun des porteurs. De plus, le confinement des porteurs dans nos boîtes quantiques change l'intensité de cette interaction.

L'étude expérimentale de cette interaction était montrée au chapitre III. En réalisant la microspectroscopie optique sur des boîtes uniques contenant une seule impureté magnétique (Mn),

6 raies bien séparées apparaissent : elles sont caractéristiques des 6 projections possibles du spin du Mn. Chacune de ces raies correspond à une projection bien particulière du spin du Mn, ce qui montre que la détection optique de l'état du spin du Mn est possible. Ce spin peut constituer un q-bit pour le codage de l'information avec des objets quantiques.

Le chapitre IV faisait le lien avec les 2 précédents chapitres pour donner une valeur quantitative de cette interaction. Le principal défaut de tout le modèle est de négliger le mélange en bande de valence. C'est pourquoi des études de cette interaction avec des boîtes dont la contrainte est en tension, pour lesquelles ce sont les trous légers qui auraient la plus basse énergie, permettrait d'avoir une image totale de cette interaction dans les semiconducteurs II-VI.

Enfin, le chapitre V se focalisait sur le contrôle de cette interaction. Le nombre de porteurs dans la boîte, contrôlé électriquement, change l'intensité de cette interaction. Celle-ci est bien différente suivant que l'on rajoute un trou ou un électron dans la boîte ont été expliqués. Cela a été prouvé expérimentalement par des mesures de micro-spectroscopie optique puis le modèle du chapitre IV a été appliquée pour comparer quantitativement l'intensité de ces interactions. Une dernière façon d'augmenter spectaculairement cette interaction serait d'utiliser des barrières $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ et une coquille MgTe autour des boîtes quantiques classiques de MgTe. L'augmentation de la température de PL des boîtes pourrait avoir des applications intéressantes. Malheureusement, l'incorporation de Mn dans ces structures n'a pour l'instant pas encore donné de résultats.

Futur proche

Les travaux vont continuer sur ce système grâce à toutes les personnes qui ont beaucoup contribué, notamment en spectroscopie optique, et vont continuer à travailler sur les échantillons. Parmi ces expériences possibles, certaines sont en cours d'essais, d'autres nécessitent encore une mise en place expérimentale. Voici une liste non exhaustive de ces possibilités.

- Mesures de spectroscopie optique résolues en temps. Le but est de reproduire l'écriture et la manipulation optique du spin de l'atome de Mn décrite par Govorov (2004).
- Mesures de rotation Faraday
- Résonance magnétique détectée optiquement (ODMR). Cela consiste à contrôler les états de spin du Mn par des impulsions micro-ondes. Les changements d'états de spin pourront être détectés optiquement ensuite.
- contrôle de la charge et expériences de transport tunnel résonant. Qu et Vasilopoulos (2006) montrent qu'il doit y avoir une polarisation en spin du courant, même à champ nul.

En parallèle, il faut aussi améliorer la réalisation de ces boîtes, notamment augmenter la probabilité de trouver ces boîtes particulières avec un unique atome Mn. Diverses possibilités ont été évoquées à la fin du chapitre II.

Futur lointain

Au-delà de l'étude de cette interaction, il a été montré que l'on pouvait détecter et contrôler le spin de l'impureté magnétique. Cela ouvrirait de grandes possibilités d'utilisation de ce système. Govorov (2004) décrit un moyen de lire et écrire dans le Q-bit que pourrait constituer le spin de l'atome de Mn. Les boîtes quantiques seront bientôt fabriquées de manière plus contrôlée, en taille et en position. L'ajout d'impureté de Mn à la demande dans les boîtes

quantiques constituerai alors un superbe ordinateur quantique, qui serait contrôlable optiquement. Ce n'est pas que de la science-fiction car Kitchen *et al.* (2006) ont réussi à contrôler, avec une pointe STM, la position d'un atome de Mn dans GaAs.

Annexe A

De la loi binomiale à la loi de Poisson

Pour y voir plus clair, le paramètre pertinent dans notre cas est en réalité le rapport entre le nombre d'atomes Mn et le nombre de boîtes, soit ici $x = p/N$. Les 2 quantités p et N sont très grandes alors que ce rapport x reste toujours fini. Au vu du grand nombre d'atomes Mn et de boîtes, c'est ce dernier qui sera intéressant en vue de la réalisation des échantillons. Il suffit d'effectuer un développement limité des formules du cas discret quand N est grand. Le cas le plus simple est celui de la probabilité P_0 de n'avoir aucun atome Mn dans la boîte :

$$P_0 = \left(1 - \frac{\theta}{N}\right)^p = \exp\left(p \ln\left(1 - \frac{\theta}{N}\right)\right)$$

Pour N grand, le développement limité du logarithme donne :

$$P_0 \approx \exp\left(p\left(-\frac{\theta}{N} - \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{N}\right)^2 - \frac{1}{3}\left(\frac{\theta}{N}\right)^3\right) + \dots\right)$$

p et N sont très grands tandis que leur rapport, x , est fini. En réécrivant la formule précédente en fonction de x et de N , on peut la simplifier en faisant tendre N vers l'infini. Ainsi, par exemple :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} p \left(\frac{\theta}{N}\right)^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\theta^2 x}{N} = 0$$

D'où la formule simplifiée analytique, valable pour N grand :

$$P_0 = \exp(-\theta x) \tag{A.1}$$

Dans le cas le plus intéressant, la probabilité d'avoir un seul Mn dans une boîte, cela donne de manière équivalente :

$$P_1 = \theta x \exp(-\theta x) \tag{A.2}$$

Annexe B

Approximation de la fonction enveloppe

Cette annexe vise à donner une justification complète des approximations de la fonction enveloppe. Il n'y a rien de nouveau, juste une description des nombreuses approximations faites avant d'arriver à la forme simple utilisée très souvent dans la littérature et dans cette thèse.

B.0.4 Le matériau massif

Sans prétendre refaire toute la physique du solide, quelques rappels sont nécessaires, ne serait-ce que pour bien définir les fonctions de Bloch. Même si les équations que vérifient toutes les particules d'un solide sont connues, le nombre de ces particules en physique du solide limite les calculs envisageables et empêche une résolution rigoureuse. Même les moyens modernes de calculs informatiques restent insuffisants pour tenir compte de toutes les interactions entre les particules. En effet, une mole de matière solide - soit 27 grammes pour le Silicium - contient 6×10^{23} atomes. Ceux-ci sont, eux-mêmes, constitués d'un noyau et de plusieurs électrons. L'interaction coulombienne fait dépendre chaque particule de toutes les autres : l'hamiltonien décrivant une mole de matière solide est vraiment trop complexe à résoudre de manière exacte. C'est pourquoi ont été développées des méthodes spécifiques pour simplifier les équations. Voici, rapidement expliqué, les approximations utilisées pour passer d'un problème à N-corps à une seule équation à une seule particule.

Approximation de Born-Oppenheimer : elle consiste à considérer les noyaux des atomes comme fixes dans le réseau cristallin, seuls les électrons pouvant se déplacer. Cette approximation permet de découpler le mouvement des noyaux et des électrons. Ceux-ci sont donc soumis à l'interaction coulombienne avec des particules fixes et à l'interaction mutuelle entre eux, encore bien compliqué à calculer car tous les électrons sont en mouvement.

Approximation d'Hartree : elle permet de rapporter l'hamiltonien des nombreux électrons à celui d'un seul électron. En considérant un électron dans le solide, l'interaction avec tous les autres électrons est rendue compte par un potentiel moyen effectif qui possède la même symétrie que le réseau. C'est un potentiel cristallin effectif, $U(\vec{r})$ avec \vec{r} la position de l'électron dans le cristal, auquel est soumis l'électron. U est la somme du potentiel ionique du cristal et

du potentiel effectif dû à tous les autres électrons. La forme de ce potentiel est déterminée de manière à minimiser, au premier ordre, l'énergie de tous les électrons en interaction.

D'une part, l'électron est donc soumis à ce potentiel effectif U . D'autre part, l'électron a toujours une énergie cinétique propre. On obtient alors un hamiltonien, H_0 , à une particule que doit vérifier chaque électron du cristal de fonction d'onde, ψ :

$$H_0 |\psi\rangle = \frac{\vec{P}^2}{2m_0} |\psi\rangle + U |\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta |\Psi\rangle + U |\Psi\rangle \quad (\text{B.1})$$

avec m_0 , la masse de l'électron, \vec{P} l'opérateur de moment cinétique. Le potentiel effectif $U(\vec{r})$ est périodique de la même période que le réseau cristallin. Le fameux théorème de Bloch établit dans ce cas que les fonctions d'onde sont de la forme :

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{B.2})$$

avec $u_k(\vec{r})$ ayant la même périodicité que $U(\vec{r})$ soit celle du réseau cristallin. Mathématiquement, en appelant \vec{R} un vecteur du réseau cristallin, $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$. Cette fonction d'onde, $\psi_k(\vec{r})$, représente une onde plane, modulée par la partie périodique des fonctions de Bloch. Les électrons sont alors *délocalisés* dans tout le matériau.

Espace de Fock : Il est même possible de tenir compte du principe de Pauli. En se plaçant dans un espace de Fock, pour les fermions que sont les électrons, le potentiel U est déterminé en minimisant l'énergie des N électrons de l'espace de Fock. Et l'hamiltonien final est le même que B.1, mais cette fois le potentiel U tient aussi compte de l'interaction d'échange entre électrons en plus de l'interaction directe qu'il y avait déjà dans l'approximation d'Hartree.

Avec toutes ces approximations, on trouve les niveaux d'énergie que les électrons peuvent occuper. L'originalité de ce qui se passe en physique du solide est que ces niveaux se répartissent en bandes : il y a des énergies où la densité d'états est quasi-continue et d'autres où aucun niveau électronique n'existe.

Approximation de la masse effective C'est une approximation qui sera toujours utilisée dans la suite. Elle a le mérite de tout de suite bien faire comprendre la physique des problèmes. Cependant, il faut bien garder à l'esprit qu'elle n'est valable que pour des vecteurs d'onde $\vec{k} \approx \vec{0}$.

De la relation de dispersion trouvée $E(\vec{k})$ pour une bande d'énergie donnée, il est possible d'approximer le minimum de la bande par une parabole quand les vecteurs d'onde $\vec{k} \approx \vec{0}$. Mathématiquement, il s'agit simplement de réaliser un développement limité au deuxième ordre de la bande considérée. Ainsi, on définit une masse effective m^* par :

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} \quad (\text{B.3})$$

où E représente l'énergie de la fonction d'onde de l'électron et la dérivée étant calculée en $\vec{k} = \vec{0}$. Grâce à cette approximation, l'hamiltonien du massif B.1 devient :

$$H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m_0} + U \approx_{\vec{k} \rightarrow 0} \frac{\vec{P}^2}{2m^*}$$

Et donc la relation de dispersion est approximée par :

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{B.4})$$

Dans chaque matériau massif, la masse effective est définie. De la dérivée B.3, il est clair que la masse effective n'est définie que selon une direction bien particulière de \vec{k} . Si la bande est anisotrope, il faudra alors définir un tenseur de masse effective et cela devient plus compliqué. En général, se ramener au cas simple est souvent possible, grâce à l'anisotropie du confinement.

B.0.5 Les hétérostructures : approximation de la fonction enveloppe

Considérons le cas général d'un potentiel **perturbateur** et **lentement variable**, $V(\vec{r})$, qui sera ajouté à l'hamiltonien du massif B.1.

- Ce potentiel est lentement variable en cela que ses variations spatiales seront lentes à l'échelle d'une maille élémentaire, de volume Ω_0 , du cristal. Ceci est bien vérifié dans le cas d'impuretés, un peu moins en ce qui concerne les hétérostructures. Les interfaces entre deux matériaux sont souvent considérées comme abruptes.
- Il est perturbateur en cela que les fonctions d'ondes recherchées, $|\Psi\rangle$, ressemblent à celles du massif. Nous allons utiliser les fonctions de Bloch du matériau massif.

Pour cela, développons $\Psi(\vec{r})$ en série entière, composée des fonctions de Bloch :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_k c_k \psi_k(\vec{r})$$

Le but est alors de déterminer les facteurs c_k . Cette fonction doit vérifier l'hamiltonien perturbé $H = H_0 + V$. Soit :

$$H_0 |\Psi\rangle + V |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (\text{B.5})$$

En projetant sur $\langle \psi_k |$ et en utilisant l'approximation de la masse effective (B.4) :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} c_k + \sum_{k'} \langle \psi_k | V | \psi_{k'} \rangle c_{k'} = E c_k \quad (\text{B.6})$$

Le deuxième terme de cette équation peut être simplifié. Calculons-le en explicitant l'intégration sur tout le cristal (noté C) :

$$\langle \psi_k | V | \psi_{k'} \rangle = \int_C \psi_k^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \vec{d}r \psi_{k'}(\vec{r}) = \int_C u_k^*(\vec{r}) u_{k'}(\vec{r}) \exp(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}) V(\vec{r}) \vec{d}r$$

Comme le potentiel V est lentement variable à l'échelle d'une cellule, l'intégrale peut se séparer entre les fonctions rapidement variables (la partie périodique des fonctions de Bloch, u_k) et les fonctions lentement variables, V entre autres. C'est également le cas de la fonction $\exp(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r})$ qui est lentement variable car l'on ne va considérer que les vecteurs d'onde \vec{k} proches de $\vec{0}$, i.e. $ka \ll 2\pi$. D'autre part, les fonctions u_k et $u_{k'}$ sont quasiment identiques pour des faibles vecteurs d'onde et elles ont été choisies normées d'où :

$$\int_C u_k^* u_{k'} \vec{d}r = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} u_k^* u_{k'} \vec{d}r \approx 1$$

Tout cela permet de simplifier énormément l'équation B.6 :

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - E + \sum_{k'} c_{k'} \int_C \exp(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}) V(\vec{r}) \right) c_k = 0 \quad (\text{B.7})$$

A l'intérieur du second terme, on reconnaît la transformée de Fourier, \tilde{V} , de V :

$$\int_C \exp(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}) V(\vec{r}) = \tilde{V}(\vec{k}' - \vec{k})$$

Et en reprenant l'équation B.7, multipliant par $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ et sommant sur \vec{k} :

$$\sum_k \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - E \right) c_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \sum_{k'} c_{k'} \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}) \sum_k \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}) \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') = 0 \quad (\text{B.8})$$

On voit ainsi apparaître la fameuse fonction enveloppe définie par $F(\vec{r}) = \sum_k c_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$. En repassant dans l'espace réel, nous retrouvons l'équation fondamentale pour toute la suite des calculs :

$$\left(\frac{\vec{P}^2}{2m^*} + V(\vec{r}) \right) F(\vec{r}) = EF(\vec{r}) \quad (\text{B.9})$$

La fonction enveloppe

Cette approximation est utilisée pour décrire les fonctions d'ondes pour de valeurs de $\vec{k} \approx \vec{0}$. C'est dans cette zone de bord de bande que seront calculées les fonctions d'onde des porteurs. Ainsi la forme de la fonction enveloppe peut encore se simplifier, si on considère que la partie périodique de la fonction de Bloch reste quasiment identique en bord de bande :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_k c_k \psi_k(\vec{r}) = \sum_k c_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r}) \approx F(\vec{r}) u_{k=0}(\vec{r}) \quad (\text{B.10})$$

Ainsi, on retrouve que la fonction d'onde totale est le produit de deux fonctions :

- La première qui varie rapidement à l'échelle atomique : u_k . C'est la partie périodique de la fonction de Bloch du matériau massif. On la prend à sa valeur en $\vec{k} = \vec{0}$ dans le massif.
- La seconde qui varie lentement : $F(\vec{r})$, la fonction enveloppe. C'est elle qu'il faut rechercher et c'est la partie intéressante de la fonction d'onde totale.

Il ne reste plus qu'à résoudre l'équation différentielle B.9 pour des valeurs particulières du potentiel $V(\vec{r})$. Par exemple, dans le cas d'un donneur, ce potentiel est une interaction coulombienne entre l'électron qui vient du donneur de charge $-e$ et le donneur ionisé dont la charge vaut e :

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|}$$

L'hamiltonien à résoudre est alors le même que celui des électrons dans l'atome d'Hydrogène d'où le nom d'état hydrogénoïde.

Annexe C

Échantillons

Numéro	Température	Flux N2	Puissance (W)	Plasma	Croissance	Épaisseur (nm)	Résistance	Effet Hall	Remarques
MI744	230			Sans					
MI745	230	0,4	300	Hi	ZnTe + Zn	669	4-7 k Ω		Cassé
MI753	280	0,4	300	Hi	ZnTe + Zn	\approx 500			Cassé
MI754	230	0,4	300	Hi	ZnTe + Zn	550			
MI760	230	0,41	300	Lo	ZnTe + Zn	531	500 k Ω		
MI761	230	0,4	50	Lo	ZnTe + Zn	434	Passant à 5V		
MI763	230	4	350	Lo	ZnTe + Zn	250	500 k Ω		
MI764	300	0,4	300	Hi	ZnTe seul	100	1-3 k Ω	2,2 \times 10 ²⁰ à 168K 2,7 \times 10 ¹⁹ à 8K	
MI780	230	0,2	200	Hi	ZnTe + Zn	100	25-100 k Ω à 180K		
MI790	230	0,3	250	Hi	ZnTe + Zn	100			
MI804	230	0,2	300	Hi	ZnTe	100	court-circuit		
MI805	230	0,52	300	Hi	ZnTe	84	court-circuit		
MI807	230	0,2	250	Hi	ZnTe	100			
MI824	280	0,4	300	Hi	ZnTe + Zn	200	1 k Ω	2e19 jus- qu'à 50K (LLN)	Fuite bâti
MI836						200		Fuite bâti	
MI837	280	0,4	300	Hi	ZnTe + Zn	200		Fuite bâti	

TAB. C.1 – Essais de dopage Azote

Échantillon	Épaisseur buffer	Barrière ZnMgTe	Margelles MgTe avant	Boîtes CdTe	Margelles après	MgTe	Cap layer	Optique	Commentaires
Substrat							500	60–150k Ω à 180K	Trop faible
MI574		30%	2,5MC	11 cycles CdTe	rien			Sebastian	
MI589	4 cycles 30' + lissage 10'	30%	2,5MC	11 cycles CdTe	2,5MC après Te		50 nm	Sebastian APL	
MI590		30%	1,25MC	11 cycles CdTe	1,25MC avant Te		50 nm	Sebastian/APL	
MI591		30%	2,5MC	11 cycles CdTe	rien		50 nm	Sebastian/APL	Resté tout le WE à 100 °C dans la chambre
MI593	4 cycles 30' + lissage 10'	30%	rien	18 cycles CdTe	rien		50nm	Sebastian	
MI600	puits CdTe de 3,25 MC	30%	rien	31' de MBE à 0,25MC/s	rien				Long échantillon gradient de boîtes
MI602	couche épaisse ZnTe								

TAB. C.2 – Échantillons avec du Magnésium – Série 1

Échantillon	Épaisseur buffer	Barrière ZnMgTe	Margelles MgTe avant	Boîtes CdTe	Margelles après	MgTe	Cap layer	Optique	Commentaires
MI677		30%	2,5 MC	11 cycles CdTe	2,5 MC après Te			Macro et micro PL. Résultats bizarres	Resté toute la nuit avec N ₂ on
MI712		20%	1,5 MC	10 cycles CdTe	rien				
MI714		20%	1,5MC	10 cycles CdTe	1,5MC après Te				Capping ZnTe?
MI720		30%	2MC	11 cycles CdTe	1MC avant Te 1,5MC après Te			PL en temps et T	
MI795		30%	2MC	11 cycles CdTe	1MC avant Te 1,5MC après Te		200nm	PL en temps et T	Recuits
MI850		30%	2MC	11 cycles CdTe	1MC avant Te 1,5MC après Te		50nm		TEM : plutôt QW

TAB. C.3 – Échantillons avec du Magnésium – Série 2

Échantillon	Insertion Mn	Boîtes	Barrières	AFM	TEM	Optique	Boîtes à 1 Mn	Commentaires
M1566	4" de Mn à 586 °C pendant le 6ème cycle	12 cycles ALE	ZnTe			μPL	1	
M1567	10MC	12 cycles ALE	ZnMnTe des côtés 2			μPL		Premiers unique Mn
M1582	4" de Mn à 586 °C pendant le 6ème cycle	12 cycles ALE						
M1604	4" de Mn à 587 °C pendant le 7ème cycle	13 cycles ALE	ZnTe	UHV : très belles images		μPL	1	1 plan pour l'op-tique et un plan pour AFM
M1605	4" de Mn à 588 °C avant le 1er cycle	13 cycles ALE	ZnTe	UHV		PL?		1 plan pour l'op-tique et un plan pour AFM
M1617								Substrats pourris
M1618								Substrats pourris
M1632	7MC	13 cycles ALE	ZnTe					Pollution O2
M1633	10MC	13 cycles ALE	ZnTe					Pollution O2
M1634	14MC	13 cycles ALE	ZnTe					Pollution O2
M1651	10" de Mn à 560 °C avant le 1er cycle	13 cycles ALE	ZnTe	à l'air				

TAB. C.4 – Échantillons avec insertion de Manganèse – Série 1

Échantillon	Insertion Mn	Boîtes	Barrières	AFM	TEM	Optique	Boîtes à 1 Mn
M1652	2'' de Mn à 560 °C avant le 1er cycle	13 cycles ALE	ZnTe	à l'air			
M1658	10MC	13 cycles ALE	ZnTe		TEM mais cassé lors de l'amincissement		
M1651	10'' de Mn à 560 °C avant le 1er cycle	13 cycles ALE	ZnTe	à l'air			
M1652	2'' de Mn à 560 °C avant le 1er cycle	13 cycles ALE	ZnTe	à l'air			
M1658	10MC	13 cycles ALE	ZnTe		TEM mais cassé lors de l'amincissement		
M1661	14MC	13 cycles ALE	ZnTe			μPL	
M1662	10MC	13 cycles ALE	ZnTe			μPL	4
M1663	7 MC	13 cycles ALE	ZnTe			μPL	
M1670	10MC	13 cycles ALE	ZnTe			Faraday à Montpellier	
M1671	2'' avant boîtes	13 cycles ALE	ZnTe				
M1672	10'' Avant boîtes	13 cycles ALE	ZnTe	UHV			

TAB. C.5 – Échantillons avec insertion de Manganèse – Série 2

Échantillon	Insertion Mn	Boites	Barrières	AFM	TEM	Optique	Boîtes à 1 Mn	Commentaires
M1679	10MC	13 cycles ALE	ZnTe		Belles images			Reste un petit bout
M1700	8MC	9 cycles ALE	ZnTe			Macro par K2 ?		Litho spéciale pour LCMI
M1703	7MC	13 cycles ALE	ZnTe			μ PL par Laurent		
M1704	9MC	13 cycles ALE	ZnTe			μ PL par Laurent	1	1 boîte X+-Mn
M1713	Au milieu ALE	13 cycles CdTe dont 1 Cd/Mn	ZnTe			Dichroïsme à Montpellier		
M1717	10MC	13 cycles ALE	ZnTe	?				
M1718	10MC	9 cycles ALE	ZnTe	?				
M1727			couche ZnMnTe/ZnTe répétées		XSTM			Envoi P. Koenraad
M1732	10 MC	13 cycles ALE	ZnMgTe à 20%					
M1733	11 MC	13 cycles ALE	ZnTe					Essai de transtion 3D : raté
M1734	8" Te puis 2" Mn avant ALE	13 cycles ALE	ZnTe			μ PL (Yoan)	1	

TAB. C.6 – Échantillons avec insertion de Manganèse – Série 3

Échantillon	Insertion Mn	Boites	Barrières	AFM	TEM	Optique	Boîtes à 1 Mn	Commentaires
M1735	4 cycles de 3" de Mn à 530 °C avec Cd	13 cycles ALE	ZnTe			μ PL (Yoan)	6	
M1736	4 cycles de 3" de Mn à 663 °C avec Cd	13 cycles ALE	ZnTe			μ PL (Thomas)		Etude du polaron
M1775		13 cycles ALE	ZnTe		UHV			Implantation mais rheed impossible à revoir lors de la desorption
M1793	9 MC	13 cycles ALE	ZnMgTe à 20 %			?		Pollution bâti
M1794	4 cycles de 3" de Mn à 538 °C avec Cd	13 cycles ALE	ZnTe					Pollution bâti
1809	9MC	13 cycles ALE	ZnTe :N			Litho, μ PL tout bon		
M1816	9MC	13 cycles ALE	Plusieurs répétitions ZnMnTe-ZnTe		XSTM			petit bout pour PL
M1820			Couches ZnMnTe-ZnTe répétées		XSTM			

TAB. C.7 – Échantillons avec insertion de Manganèse – Série 4

Échantillon	Insertion Mn	Boîtes	Barrières	AFM	TEM	Optique	Boîtes à 1 Mn	Commentaires
M1825	9MC	13 cycles ALE	ZnMgTe à 20%			μ Pl très mauvaise		Fuite bâti sur le cache de la vanne chambre-transfert
M1831	6Mc avec ALE en-chainée	13 cycles ALE	ZnTe			μ Pl très mauvaise, a priori que des raies larges		Fuite bâti sur le cache de la vanne chambre-transfert
M1853	10MC	13 cycles ALE	ZnMgTe à 20 %			problèmes d'après mon souvenir		
M1854	4 cycles de 3" de Mn à 538 ° C? avec Cd	13 cycles ALE	ZnTe			pas mal de boîtes à 1 Mn d'après mon souvenir		

TAB. C.8 – Échantillons avec insertion de Manganèse – Série 5

Échantillon	Barrières	Boîtes	Dopage	AFM	TEM	Optique	Commentaires
M1643	ZnTe	12 cycles CdTe				PL	Langbein/Patton pour 4WM
M1650	ZnTe	11 cycles CdTe				PL	Langbein/Patton pour 4WM
M1698	ZnMgTe à 20%	15 cycles CdTe	CdMg35%Te :Al à 300A des boîtes			?	
M1766	ZnTe	13 cycles CdTe	CdMg35%Te :Al à 300A des boîtes			?	
M1768	ZnTe	13 cycles CdTe	4 MC CdMg30%Te :Al à 300A des boîtes			?	
M1769	ZnTe	13 cycles CdTe		air			
M1770	ZnTe	9 cycles CdTe		air			
M1792	ZnTe	13 cycles CdTe	4 MC CdMg30%Te :Al à 300A des boîtes			?	
M1802	ZnTe	13 cycles CdTe				μ PL/résolue en temps et champ	Test bâti : OK
M1830	ZnTe	13 cycles CdTe	4 MC CdMg30%Te :Al à 300A des boîtes			μ PL très mauvaise	Fuite bâti sur le cache de la vanne chambre <-> transfert

TAB. C.9 – Échantillons de boîtes de CdTe classiques.

Bibliographie

- J. Adamowski, *et al.* Electron pair in a gaussian confining potential. *Phys. Rev. B*, **62** (7) :4234, 2000. doi :10.1103/PhysRevB.62.4234.
- P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, **124** (1) :41, 1961. doi : 10.1103/PhysRev.124.41.
- L. C. Andreani, *et al.* Radiative lifetime of free excitons in quantum wells. *Solid State Communications*, **77** (9) :641, 1991.
- A. Arnoult. *Dopage par modulation d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI semimagnétiques en épitaxie par jets moléculaires*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1998.
- G. Bacher, *et al.* Spin-spin interaction in magnetic semiconductor quantum dots. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **26** :37, 2005.
- T. Baron, *et al.* Plasma nitrogen doping of zn_{1-x}te, cd_{1-x}zn_xte, and cdte by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **65** (10) :1284, 1994. URL <http://link.aip.org/link/?APL/65/1284/1>.
- T. Baron, *et al.* Nitrogen doping of te-based ii-vi compounds during growth by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, **83** (3) :1354, 1998. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/83/1354/1>.
- G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les éditions de physique, 1988.
- M. Bayer, *et al.* Inhibition and enhancement of the spontaneous emission of quantum dots in structured microresonators. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (14) :3168, 2001. doi :10.1103/PhysRevLett.86.3168.
- C. H. Bennett, *et al.* Experimental quantum cryptography. *Journal of Cryptology*, **5** (1) :3, 1992. doi :10.1007/BF00191318.
- L. Besombes. *Spectroscopie de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2002.
- L. Besombes, *et al.* Probing the spin state of a single magnetic ion in an individual quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, **93** :207403, 2004.

- G. Bester et A. Zunger. Compositional and size-dependent spectroscopic shifts in charged self-assembled $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum dots. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **68** (7) :073309 (pages 4), 2003. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v68/e073309>.
- A. K. Bhattacharjee. Magneto-optics near the Γ point of the Brillouin zone in semimagnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **41** (9) :5696, 1990. doi :10.1103/PhysRevB.41.5696.
- A. K. Bhattacharjee. Confinement-induced reduction of the effective exchange parameters in semimagnetic semiconductor nanostructures. *Phys. Rev. B*, **58** (23) :15660, 1998. doi : 10.1103/PhysRevB.58.15660.
- A. K. Bhattacharjee et C. Benoit à la Guillaume. Exciton magnetic polaron in semimagnetic semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, **55** (16) :10613, 1997. doi :10.1103/PhysRevB.55.10613.
- S. Bhunia et D. N. Bose. Schottky barrier studies on single crystal ZnTe and determination of interface index. *Journal of Applied Physics*, **87** (6) :2931, 2000. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/87/2931/1>.
- C. Bodin-Deshayes. *Épitaxie par jets moléculaires d'hétérostructures CdTe-CdMnTe : application aux structures Laser et structures piézoélectriques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1993.
- H. Boukari, *et al.* Light and electric field control of ferromagnetism in magnetic quantum structures. *Physical Review Letters*, **88** (20) :207204 (pages 4), 2002. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v88/e207204>.
- J. Brown *et al.* GaN quantum dot density control by rf-plasma molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, **84** :690, 2004.
- D. M. Bruls, *et al.* Determination of the shape and indium distribution of low-growth-rate InAs quantum dots by cross-sectional scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters*, **81** (9) :1708, 2002. URL <http://link.aip.org/link/?APL/81/1708/1>.
- K. Brunner, *et al.* Photoluminescence from a single GaAs/AlGaAs quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, **69** (22) :3216, 1992. doi :10.1103/PhysRevLett.69.3216.
- M. G. Burt. The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **4** (32) :6651, 1992. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/4/6651>.
- J. H. Chang, *et al.* Aluminum-doped n-type ZnTe layers grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **79** (6) :785, 2001. URL <http://link.aip.org/link/?APL/79/785/1>.
- L. L. Chang, *et al.* Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Applied Physics Letters*, **24** (12) :593, 1974. URL <http://link.aip.org/link/?APL/24/593/1>.
- A. Y. Cho et J. R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry*, **10** :157, 1975.

- S. L. Chuang. Efficient band-structure calculations of strained quantum wells. *Phys. Rev. B*, **43** (12) :9649, 1991. doi :10.1103/PhysRevB.43.9649.
- J. I. Cirac et P. Zoller. Quantum computations with cold trapped ions. *Phys. Rev. Lett.*, **74** (20) :4091, 1995. doi :10.1103/PhysRevLett.74.4091.
- M. Combescot, *et al.* Many-body origin of the “trion line” in doped quantum wells. *Europhys. Lett.*, **71** (3) :431, 2005.
- D. Coquillat, *et al.* Magnetoreflexivity of $\text{cd}_{1-x}\text{mn}_x\text{te}$ at l -point of the brillouin-zone. *Solid State Communications*, **59** (1) :25, 1986.
- D. Coquillat, *et al.* Zeeman splittings of optical transitions at the l point of the brillouin zone in semimagnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **39** (14) :10088, 1989. doi :10.1103/PhysRevB.39.10088.
- S. Datta et B. Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, **56** (7) :665, 1990. URL <http://link.aip.org/link/?APL/56/665/1>.
- H. Drexler, *et al.* Spectroscopy of quantum levels in charge-tunable ingaas quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **73** (16) :2252, 1994. doi :10.1103/PhysRevLett.73.2252.
- E. Dudziak, *et al.* *Proceedings of the XI International Conference on the Physics of Semiconductors Compounds*, 1982.
- J. Fernandez-Rossier. Single-exciton spectroscopy of semimagnetic quantum dots. *Phys. Rev. B*, **73** :045301, 2006.
- J. Fernandez-Rossier et L. Brey. Ferromagnetism mediated by few electrons in a semimagnetic quantum dot. *Physical Review Letters*, **93** (11) :117201 (pages 4), 2004. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v93/e117201>.
- D. Ferrand, *et al.* Carrier-induced ferromagnetic interactions in p-doped $\text{zn}_{(1-x)}\text{mn}_x\text{te}$ epilayers. *Journal of Crystal Growth*, **214-215** :387, 2000.
- J. J. Finley, *et al.* Electrical detection of optically induced charge storage in self-assembled inas quantum dots. *Applied Physics Letters*, **73** (18) :2618, 1998. URL <http://link.aip.org/link/?APL/73/2618/1>.
- J. J. Finley, *et al.* Quantum-confined stark shifts of charged exciton complexes in quantum dots. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **70** (20) :201308 (pages 4), 2004. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v70/e201308>.
- G. Fishman. *Energie et fonctions d'onde des semi-conducteurs*, p. 50. Les éditions de physique, 1988.
- F. Flack, *et al.* Near-field optical spectroscopy of localized excitons in strained cdse quantum dots. *Phys. Rev. B*, **54** (24) :R17312, 1996. doi :10.1103/PhysRevB.54.R17312.
- J. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, **64** :R29, 1988.

- J. M. Garcia, *et al.* Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, **71** (14) :2014, 1997. URL <http://link.aip.org/link/?APL/71/2014/1>.
- J. M. Gérard, *et al.* Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, **81** (5) :1110, 1998. doi :10.1103/PhysRevLett.81.1110.
- J. Ginter, *et al.* Exchange splittings of reflectivity maxima e_1 and $e_1 + \delta_1$ in $Cd_{1-x}Mn_xTe$. *Solid State Communications*, **48** (10) :849, 1983.
- L. Goldstein, *et al.* Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices. *Applied Physics Letters*, **47** (10) :1099, 1985. URL <http://link.aip.org/link/?APL/47/1099/1>.
- A. O. Govorov. Optical probing of the spin state of a single magnetic impurity in a self-assembled quantum dot. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **70** (3) :035321 (pages 5), 2004. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v70/e035321>.
- A. O. Govorov. Voltage-tunable ferromagnetism in semimagnetic quantum dots with few particles : Magnetic polarons and electrical capacitance. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **72** (7) :075359 (pages 10), 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v72/e075359>.
- J. H. Harris et A. V. Nurmikko. Picosecond kinetics of the donor bound exciton in $Cd_{1-x}Mn_xSe$. *Phys. Rev. B*, **28** (2) :1181, 1983. doi :10.1103/PhysRevB.28.1181.
- A. Hartmann, *et al.* Structure and photoluminescence of single InGaAs/GaAs quantum dots grown in inverted tetrahedral pyramids. *Applied Physics Letters*, **73** (16) :2322, 1998. URL <http://link.aip.org/link/?APL/73/2322/1>.
- A. Hartmann, *et al.* Few-particle effects in semiconductor quantum dots : Observation of multicharged excitons. *Phys. Rev. Lett.*, **84** (24) :5648, 2000. doi :10.1103/PhysRevLett.84.5648.
- J.-M. Hartmann. *Épitaxie par jets moléculaires alternés d'hétérostructures CdTe/Mn(Mg)Te : application à la réalisation de super-réseaux verticaux*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1997.
- J. M. Hartmann, *et al.* CdTe/MgTe heterostructures : Growth by atomic layer epitaxy and determination of MgTe parameters. *Journal of Applied Physics*, **80** (11) :6257, 1996. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/80/6257/1>.
- A. Haury, *et al.* Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped $CdMnTe$ quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (3) :511, 1997. doi : 10.1103/PhysRevLett.79.511.
- R. Heitz, *et al.* Energy relaxation by multiphonon processes in InAs/GaAs quantum dots. *Phys. Rev. B*, **56** (16) :10435, 1997. doi :10.1103/PhysRevB.56.10435.
- M. Henkel. Sur la solution de Sundman du problème des trois corps. *PHILOSOPHIA SCIENTIAE*, **5** :161, 2001. URL <http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:physics/0203001>.

- M. Hermann et H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer Verlag, 1989.
- T. Ishikawa, *et al.* Site-controlled inas single quantum-dot structures on gaas surfaces patterned by in situ electron-beam lithography. *Applied Physics Letters*, **76** (2) :167, 2000. URL <http://link.aip.org/link/?APL/76/167/1>.
- R. P. J. A. Gaj et G. Fishman. Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of mn^{2+} ions in $\text{cd}_{1-x}\text{mn}_x\text{te}$. *Solid State Communications*, **29** :435, 1979.
- L. Jacak, *et al.* *Quantum dots*, p. 142–163. Springer-Verlag, 1998.
- M. Jaros, *et al.* Electronic structure of gaas- $\text{ga}_{1-x}\text{al}_x$ as quantum well and sawtooth superlattices. *Phys. Rev. B*, **31** (2) :1205, 1985. doi :10.1103/PhysRevB.31.1205.
- M. Jung, *et al.* Long-range-ordered cdte/gaas nanodot arrays grown as replicas of nanoporous alumina masks. *Appl. Phys. Lett.*, **88** :133121, 2006.
- P. Kacman. Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures. *Semiconductor Science and Technology*, **16** (4) :R25, 2001. URL <http://stacks.iop.org/0268-1242/16/R25>.
- I. Kamiya, *et al.* Density and size control of self-assembled inas quantum dots : preparation of very low-density dots by post-annealing. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **13** :1172, 2003. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v68/e235308>.
- E. Kane. Band structure of indium-antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1** :249, 1957.
- F. Kany. *Étude des propriétés magnéto-optiques d'hétérostructures quantiques à base de semiconducteurs semimagnétiques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1997.
- K. Kheng, *et al.* Observation of negatively charged excitons x^- in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, **71** (11) :1752, 1993. doi :10.1103/PhysRevLett.71.1752.
- C. S. Kim, *et al.* Cdse quantum dots in a $\text{zn}_{1-x}\text{mn}_x\text{se}$ matrix : new effects due to the presence of mn. *Journal of Crystal Growth*, **214–215** :395, 2000.
- D. Kitchen, *et al.* Atom-by-atom substitution of mn in gaas and visualization of their hole-mediated interactions. *Nature*, **442** :7101, 2006.
- R. Knox. *Excitons*. Academic Press, 1963.
- J. Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, **32** :37, 1964.
- J. Kondo. *Solid State Physics*, tome 23, p. 184–280. Academic Press, 1969.
- F. V. Kyrychenko et J. Kossut. Diluted magnetic semiconductor quantum dots : An extreme sensitivity of the hole zeeman splitting on the aspect ratio of the confining potential. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **70** (20) :205317 (pages 6), 2004. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v70/e205317>.

- M. A. Lampert. Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids. *Phys. Rev. Lett.*, **1** (12) :450, 1958. doi :10.1103/PhysRevLett.1.450.
- Landolt et Börnstein. *Numerical data and functional relationships in science and technology*. Springer-Verlag, 1982.
- B. E. Larson, *et al.* Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **37** (8) :4137, 1988. doi :10.1103/PhysRevB.37.4137.
- H. S. Lee, *et al.* Effect of thermal annealing on the interband transitions and activation energies of cdte/znte quantum dots. *Journal of Applied Physics*, **98** (2) :023702 (pages 4), 2005. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/98/023702/1>.
- Y. Léger, *et al.* Geometrical effects on the optical properties of quantum dots doped with a single magnetic atom. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :047403, 2005.
- Y. Léger, *et al.* Electrical control of a single mn atom in a quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (10) :107401, 2006. doi :10.1103/PhysRevLett.97.107401.
- B. L. Liang, *et al.* Low density inas quantum dots grown on gaas nanoholes. *Applied Physics Letters*, **89** (4) :043113 (pages 3), 2006. URL <http://link.aip.org/link/?APL/89/043113/1>.
- S. Logothetidis, *et al.* Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical points of cdse. *Phys. Rev. B*, **34** (4) :2458, 1986. doi :10.1103/PhysRevB.34.2458.
- D. Loss et D. P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A*, **57** (1) :120, 1998. doi :10.1103/PhysRevA.57.120.
- P.-O. Lowdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, **18** (3) :365, 1950. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/18/365/1>.
- G. Mackh, *et al.* Effect of the reduction of dimensionality on the exchange parameters in semimagnetic semiconductors. *Physical Review B (Condensed Matter)*, **54** (8) :R5227, 1996. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v54/pR5227>.
- S. Mackowski, *et al.* Tuning the properties of magnetic cdmnte quantum dots. *Applied Physics Letters*, **83** (17) :3575, 2003. URL <http://link.aip.org/link/?APL/83/3575/1>.
- S. Mackowski, *et al.* Optically-induced magnetization of cdmnte self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, **84** (17) :3337, 2004. URL <http://link.aip.org/link/?APL/84/3337/1>.
- G. D. Mahan. *Many-particles physics*, p. 801-. Plenum Press, 54-60.
- L. Maingault, *et al.* Inserting one single mn ion into a quantum dot. *Applied Physics Letter*, **89** (19) :à paraître, 2006.
- A. A. Maksimov, *et al.* Magnetic polarons in a single diluted magnetic semiconductor quantum dot. *Phys. Rev. B*, **62** (12) :R7767, 2000. doi :10.1103/PhysRevB.62.R7767.

- L. Marsal. *Élaboration et caractérisation de nanostructures auto-organisées de semiconducteurs II-VI*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2001.
- L. Marsal, *et al.* Nanoscale surface clustering on cdte epilayers. *Appl. Phys. Lett.*, **73** :2974, 1998.
- J.-Y. Marzin, *et al.* Photoluminescence of single inas quantum dots obtained by self-organized growth on gaas. *Physical Review Letters*, **73** (5) :716, 1994. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v73/p716>.
- W. Maslana, *et al.* p-type doping of ii-vi heterostructures from surface states : Application to ferromagnetic cd_{1-x}mn_xte quantum wells. *Applied Physics Letters*, **82** (12) :1875, 2003. URL <http://link.aip.org/link/?APL/82/1875/1>.
- I. A. Merkulov, *et al.* Kinetic exchange between the conduction band electrons and magnetic ions in quantum-confined structures. *Phys. Rev. Lett.*, **83** (7) :1431, 1999. doi :10.1103/PhysRevLett.83.1431.
- S. Moehl. *Étude des propriétés optiques de boîtes quantiques semiconductrices II-VI pour leur application à l'émission à un photon à haute température*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2005.
- S. Moehl, *et al.* Enhanced carrier confinement in quantum dots by raising wetting layer state energy. *Applied Physics Letters*, **87** (3) :033111 (pages 3), 2005. URL <http://link.aip.org/link/?APL/87/033111/1>.
- J. M. Moison, *et al.* Surface segregation of third-column atoms in group iii-v arsenide compounds : Ternary alloys and heterostructures. *Phys. Rev. B*, **40** (9) :6149, 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.40.6149.
- G. A. Narvaez, *et al.* Excitons, biexcitons, and trions in self-assembled (in,ga)as/gaas quantum dots : Recombination energies, polarization, and radiative lifetimes versus dot height. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **72** (24) :245318 (pages 10), 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v72/e245318>.
- P. Offermans, *et al.* Atomic-scale structure and photoluminescence of inas quantum dots in gaas and alas. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **72** (16) :165332 (pages 6), 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v72/e165332>.
- H. Ohno, *et al.* Magnetotransport properties of p-type (in,mn)as diluted magnetic iii-v semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **68** (17) :2664, 1992. doi :10.1103/PhysRevLett.68.2664.
- H. Ohno, *et al.* Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*, **408** :6815, 2000.
- T. Ohtsuka, *et al.* Low resistance ohmic contact for p-type znTe using Au electrode. *Applied Physics Letters*, **67** (9) :1277, 1995. URL <http://link.aip.org/link/?APL/67/1277/1>.
- Y. Oka. Excitonic effects in cdmnse quantum dots and cdmnte/znte quantum wells. *Physica Status Solidi (b)*, **202** (2) :795, 1997.

- Y. D. Park, *et al.* A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor : $MnxGe_{1-x}$. *Science*, **295** (5555) :651, 2002. doi :10.1126/science.1066348. <http://www.sciencemag.org/cgi/reprint/295/5555/651.pdf>, URL <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/295/5555/651>.
- R. Passler, *et al.* Temperature dependence of exciton peak energies in zns, znse, and znte epitaxial films. *Journal of Applied Physics*, **86** (8) :4403, 1999. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/86/4403/1>.
- M. Pelton, *et al.* Efficient source of single photons : A single quantum dot in a micropost microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, **89** (23) :233602, 2002. doi :10.1103/PhysRevLett.89.233602.
- A. Persaud, *et al.* Single ion implantation with scanning probe alignment. Dans *The 48th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication*, tome 22, p. 2992–2994. AVS, 2004. URL <http://link.aip.org/link/?JVB/22/2992/1>.
- E. Peter, *et al.* Exciton-photon strong-coupling regime for a single quantum dot embedded in a microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, **95** (6) :067401 (pages 4), 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e067401>.
- P. Peyla, *et al.* Exciton binding energies and the valence-band offset in mixed type-i–type-ii strained-layer superlattices. *Phys. Rev. B*, **46** (3) :1557, 1992. doi :10.1103/PhysRevB.46.1557.
- F. Qu et P. Hawrylak. Magnetic exchange interactions in quantum dots containing electrons and magnetic ions. *Physical Review Letters*, **95** (21) :217206 (pages 4), 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e217206>.
- F. Qu et P. Vasilopoulos. Spin transport across a quantum dot doped with a magnetic ion. *Applied Physics Letters*, **89** (12) :122512 (pages 3), 2006. URL <http://link.aip.org/link/?APL/89/122512/1>.
- S. Raymond, *et al.* Asymmetric stark shift in $al_xin_{1-x}as/al_yga_{1-y}as$ self-assembled dots. *Phys. Rev. B*, **58** (20) :R13415, 1998. doi :10.1103/PhysRevB.58.R13415.
- J. P. Reithmaier, *et al.* Strong coupling in a single quantum dot-semiconductor microcavity system. *Nature*, **432** :197, 2004.
- C. Riva, *et al.* Excitons and charged excitons in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. B*, **61** (20) :13873, 2000. doi :10.1103/PhysRevB.61.13873.
- I. Robin. *Croissance et contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques semiconductrices CdSe/ZnSe placées en microcavités optiques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2005.
- C. Santori, *et al.* Indistinguishable photons from a single-photon device. *Nature*, **419** :594, 2002.
- J. R. Schrieffer et P. A. Wolff. Relation between the anderson and kondo hamiltonians. *Phys. Rev.*, **149** (2) :491, 1966. doi :10.1103/PhysRev.149.491.

- J. N. Schulman et Y.-C. Chang. New method for calculating electronic properties of superlattices using complex band structures. *Phys. Rev. B*, **24** (8) :4445, 1981. doi : 10.1103/PhysRevB.24.4445.
- R. A. Sergeev et R. A. Suris. Singlet and triplet states of x^+ and x^- trions in two-dimensional quantum wells. *Nanotechnology*, **12** (4) :597, 2001.
- A. J. Shields, *et al.* Detection of single photons using a field-effect transistor gated by a layer of quantum dots. *Applied Physics Letters*, **76** (25) :3673, 2000. URL <http://link.aip.org/link/?APL/76/3673/1>.
- J. Shumway, *et al.* Electronic structure consequences of in/ga composition variations in self-assembled $in_xga_{1-x}as/gaas$ alloy quantum dots. *Phys. Rev. B*, **64** (12) :125302, 2001. doi :10.1103/PhysRevB.64.125302.
- B. Stébé et A. Ainane. Ground state energy and optical absorption of excitonic trions in two dimensional semiconductors. *Superlattices and Microstructures*, **5** :545, 1989.
- R. Stevenson, *et al.* A semiconductor source of triggered entangled photon pairs. *Nature*, **439** :179, 2006.
- B. Szafran, *et al.* Excitonic trions in single and double quantum dots. *Phys. Rev. B*, **66** (16) :165331, 2002. doi :10.1103/PhysRevB.66.165331.
- C. C. Tannoudji, *et al.* *Mécanique quantique*, p. 801–813. Hermann, 1973a.
- C. C. Tannoudji, *et al.* *Mécanique quantique*, p. 479–507. Hermann, 1973b.
- Y. Terai, *et al.* Zero-dimensional excitonic properties of self-organized quantum dots of cdte grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **73** (25) :3757, 1998. URL <http://link.aip.org/link/?APL/73/3757/1>.
- F. Tinjod. *Croissance de boîtes quantiques II-VI*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2002.
- F. Tinjod et H. Mariette. Self-assembled quantum dot formation induced by surface energy change of a strained two-dimensional layer. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **241** :550, 2004.
- F. Tinjod, *et al.* Cdte/zn_{1-x}mg_xte self-assembled quantum dots : Towards room temperature emission. *Journal of Applied Physics*, **95** (1) :102, 2004. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/95/102/1>.
- J. T. Trexler, *et al.* Formation of ohmic contacts to p-znte. *J. Electron. Mater.*, **25** (9) :1474, 1996. ISSN 0361-5235.
- H. Tuffigo, *et al.* Optical investigation of a strain-induced mixed type-i–type-ii superlattice system : Cdte/ $cd_{1-x}zn_xte$. *Phys. Rev. B*, **43** (18) :14629, 1991. doi :10.1103/PhysRevB.43.14629.
- . Twardowski, *et al.* Magnetoabsorption and magnetization of $zn_{1-x}mn_xte$ mixed crystals. *Journal of Applied Physics*, **50** :509, 1984.

- J. Villain et A. Pimpinelli. *Physique de la croissance cristalline*. Eyrolles, 1995.
- R. J. Warburton, *et al.* Optical emission from a charge-tunable quantum ring. *Nature*, **405** :926, 2000.
- S.-H. Wei et A. Zunger. Calculated natural band offsets of all ii–vi and iii–v semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*, **72** (16) :2011, 1998. URL <http://link.aip.org/link/?APL/72/2011/1>.
- A. Wojs, *et al.* Electronic structure and magneto-optics of self-assembled quantum dots. *Phys. Rev. B*, **54** (8) :5604, 1996. doi :10.1103/PhysRevB.54.5604.
- S. H. Xin, *et al.* Formation of self-assembling cdse quantum dots on znse by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **69** (25) :3884, 1996. URL <http://link.aip.org/link/?APL/69/3884/1>.
- A. M. Yakunin, *et al.* Spatial structure of mn-mn acceptor pairs in gaas. *Physical Review Letters*, **95** (25) :256402 (pages 4), 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e256402>.
- I. Yamakawa, *et al.* Scanning-tunneling-microscopy observation of heterojunctions with a type-ii band alignment in znse/bete multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, **86** (15) :153112 (pages 3), 2005. URL <http://link.aip.org/link/?APL/86/153112/1>.
- T. Yoshie, *et al.* Vacuum rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity. *Nature*, **432** :200, 2004.
- C. Zener. Interaction between the *d* shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, **81** (3) :440, 1951. doi :10.1103/PhysRev.81.440.
- A. Zunger. Practical doping principles. *Applied Physics Letters*, **83** (1) :57, 2003. URL <http://link.aip.org/link/?APL/83/57/1>.