HAL
open science

Spectroscopie optique de boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe

Gregory Sallen

To cite this version:

Gregory Sallen. Spectroscopie optique de boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00362497

HAL Id: tel-00362497

https://theses.hal.science/tel-00362497v1

Submitted on 18 Feb 2009

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.

École Doctorale de Physique, Grenoble
UFR de Physique

Spectroscopie optique de boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 6 février 2009

pour l'obtention du

Doctorat de l'université Joseph Fourier - Grenoble 1
(spécialité Physique)

par

Gregory SALLEN

Composition du jury

Rapporteurs :	Jean-Pierre Hermier Paul Voisin
Examinateurs :	Pascal Baldi Kuntheak Kheng Valery Zwiller
Directeur de thèse :	Jean-Philippe Poizat

Équipe mixte CNRS/CEA/UJF "Nano-Physique et Semi-Conducteurs"
Institut Néel - Département nanosciences.

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Au cours de ces 3 années de thèse, la partie de l'équipe NPSC encore présente au laboratoire de spectrométrie physique (moi y compris) a du changer de laboratoire et déménager les tables d'expérience. Cela signifie que j'ai commencé ma thèse dans ce laboratoire de spectrométrie physique, sur le campus universitaire de Saint Martin d'Hères et je l'ai terminé dans les locaux du laboratoire de l'Institut Néel. J'ai donc eu l'occasion au cours de cette thèse de vivre dans deux laboratoires différents et côtoyer les différents membres de ces deux laboratoires. Je remercie Benoît Boulanger et Alain Fontaine de m'avoir acceuilli dans leurs établissement.

Je tiens à remercier les membres du jury, les examinateurs, Pascal Baldi, Valery Zwiller et Kuntheak Kheng mais surtout les rapporteurs Jean-pierre Hermier et Paul voisin pour avoir accepté de juger mon travail. J'aimerai souligner et remercier particulièrement Pascal Baldi enseignant dans mon master optique à Nice qui m'a particulière stimulé et éveillé mon gout pour la physique et qui m'a dirigé vers cette thèse à Grenoble.

Je suis très reconnaissant à Jean-Philippe Poizat mon directeur de thèse. Tout d'abord pour m'avoir pris dans son équipe mais surtout pour son encadrement, pour la confiance qu'il offre aux nouveaux arrivants et la liberté sur les tables d'expérience tout en gardant un regard prêt à donner ses conseils. L'encadrement de Jean-Philippe m'a permis de rapidement acquérir de l'expérience tout en apprenant de mes erreurs mais aussi en apprenant de son expérience. Je soulignerais sa disponibilité lorsqu'on sollicite son aide et en particulier je tiens a remercier Jean-Philippe pour le temps qu'il m'a offert au moment de la rédaction de ce mémoire.

Je remercie ensuite les membres de l'équipe NPSC qui ont contribué à l'étude des nanofils, Kuntheak Kheng qui est venu me trouver avec un échantillon de nanofils pour me demander de les caractériser à une période difficile de la thèse où justement je souffrais d'un manque d'échantillons intéressants à étudier. Mais surtout je remercie Thomas Aichele qui s'est battu pour obtenir une croissance de nanofil et a permis que mon travail soit possible, et Adrien Tribu qui a travaillé sur l'isolation d'un nanofil unique, ou encore à Catherine Bougerol qui réalise l'imagerie à résolution atomique des nanofils (TEM) mais aussi tous les autres : Regis André, Serge Tatarenko et Edith Bellet-Amalric.

Toujours dans l'équipe, je voudrais remercier les personnes avec qui j'ai eu l'occasion d'avoir des conversations scientifiques très enrichissantes et parfois déterminantes dans l'avancée de mes travaux. Je tiens à remercier Lucien Besombes pour son savoir sur les semi-conducteurs, ses recommandations bibliographiques et ses conseils expérimentaux. Mais aussi je remercie Maxime Richard pour ses discussions scientifique stimulante, arrivé que très récemment en tant que permanent dans l'équipe et avec qui j'ai eu l'occasion de partager beaucoup de choses en seulement un an. Il y a aussi Thomas Clement et Mathieu Munsch qui sont tous deux des doctorants de l'équipe avec qui j'ai eu l'occasion de partager de nombreux moments, des conversations aussi bien sur le plan du travail que sur des sujet plus généraux. Je tiens particulièrement à remercier ces deux personnes car elles ont contribué à ce que ces trois années soient agréables à vivre au quotidien, je les ai rencontrés en tant que collègues de travail mais ils sont devenus de véritables amis au cours du temps.

Toujours au sein de l'équipe NPSC, je voudrais également remercier, David Ferrand, Signe Seidelin, Alexia Auffeves, Hervé Boukari, Le-Si Dang et Henri Mariette pour l'interaction que j'ai eu avec eux et leur aide ponctuelle. Sans oublier les nouvelles recrues, je tiens à remercier Claire

Le Gall pour son aide et les relectures de mon mémoire et Samir Bounouar à qui je souhaite bon courage pour son départ en tant que successeur sur les nanofils.

En remontant au début de ma thèse, j'aimerais également remercier quelques personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler lorsque que notre équipe était encore au laboratoire de spectrométrie physique. À commencer par Christophe Couteau, le doctorant qui m'a précédé et qui m'a formé sur la table d'expérience, je tiens à le remercier amicalement pour ses précieux conseils pour démarrer la thèse. Je voudrais également remercier Fabrice Donatini, un ingénieur qui m'aura énormément aidé au début de ma thèse pour la conception de différentes pieces de la table d'expérience mais aussi pour la programmation de logiciels d'interfaces entre les différents matériels indispensables à la réalisation des expériences présentées. Et finalement, j'aimerais aussi remercier Pierre Edel, professeur en électronique et travaillant dans l'équipe au début de ma thèse avant de partir en retraite. Je voudrais souligner sa précieuse aide pour tous les dispositifs électroniques des tables d'expériences mais aussi sa patience et sa passion à transmettre son savoir.

Je terminerais ces remerciements avec les personnes qui auront été les plus importantes, je pense évidemment à ma famille, à mon père Jean-Claude Sallen et particulièrement à ma femme Caroline Sallen qui aura été présente tout au long de ces trois années de thèse et sur qui j'aurais pu trouver un grand soutien dans les moments difficiles. Et dans cette dernière ligne j'aimerais dédier ce mémoire, symbole des efforts fournis ces 3 dernières années à ma future fille qui arrive dans quelques mois et renforce l'idée d'une page importante qui se tourne dans ma vie.

Table des matières

Introduction **vii**

Chapitre 1
Boîtes quantiques semiconductrices II-VI

1.1 Description d'une boîte quantique semiconductrice 2
1.1.1 Physique des semiconducteurs 2
1.1.2 Excitation contrôlée et émission d'un semiconducteur 4
1.1.3 Confinement des porteurs 5
1.2 Les différentes boîtes quantiques utilisées et leur croissance 8
1.2.1 Boîte quantique dans un nanofil 8
1.2.2 Les boîtes de type SK 11

Chapitre 2
Description du dispositif expérimental

2.1 Base du montage principal 16
2.1.1 Présentation du montage de référence 16
2.1.2 Système de visualisation 17
2.2 Système de cryogénie 18
2.2.1 Cryostat à doigt froid 18
2.2.2 Cryostat à bain d'hélium 19
2.3 Les différents lasers d'excitation 21
2.3.1 Les lasers continus 21
2.3.2 Laser titane-saphir impulsionnel 22
2.3.3 Doublage de fréquence 22
2.4 Élément de détection 23
2.4.1 Spectromètre et caméra CCD 23
2.4.2 Détecteur de photons 25
2.4.3 Carte de comptage 27

Chapitre 3
Caractérisation optique des échantillons

3.1 Macrophotoluminescence des différents échantillons 30
3.2 Isolation spatiale d'un émetteur unique 31
3.2.1 Préparation des échantillons de boîtes quantiques SK 31
3.2.2 Préparation des échantillons de nanofils 33
3.3 Microphotoluminescence des échantillons 34
3.3.1 Spectroscopie des boîtes quantiques SK 34
3.3.2 Spectroscopie des nanofils 37
3.4 Étude optique préliminaire 41
3.4.1 Comportement en fonction de la puissance d'excitation 41
3.4.2 Mesure des temps de vie 44
3.5 Conclusion 46

Chapitre 4
Propriétés optiques avancées sur la luminescence des nanofils

4.1 Étude de la polarisation 50
4.1.1 Montage expérimental 50
4.1.2 Étude en fonction de la polarisation de l'excitation 51
4.1.3 Étude de la polarisation de l'émission 53
4.2 Étude en température et influence de l'exciton noir 55
4.2.1 Influence de la température sur les propriétés optiques 55
4.2.2 Hypothèse de l'exciton noir 57
4.2.3 Étude Expérimentale de la forte influence de l'exciton noir 61

Chapitre 5
Expériences de corrélations de photons

5.1 Principe 68
5.1.1 Principe et théorie de la corrélation 68
5.1.2 Description expérimentale 70
5.1.3 Traitement des données mesurées 71
5.1.4 Modélisation 73
5.2 Mesure d'autocorrélation et source de photons uniques 75
5.2.1 Source de photons uniques 75
5.2.2 Autocorrélation sous excitation continue 76
5.2.3 Excitation impulsionelle et haute température 81
5.3 Corrélation croisée 84

5.3.1 Dispositif expérimental différent 84
5.3.2 Corrélation exciton/biexciton 85
5.3.3 Modèles et simulations 88
5.4 Étude de l'exciton chargé 91
5.4.1 Autocorrélation de l'exciton chargé 91
5.4.2 Corrélation croisée impliquant l'exciton chargé 97
5.5 Bilan des mesures de corrélation 101

Chapitre 6
Étude de la diffusion spectrale grâce au montage de corrélation

6.1 Développement d'une nouvelle méthode 104
6.1.1 Mise en évidence 104
6.1.2 Description de la méthode 108
6.2 Preuve de la mesure de la diffusion spectrale 110
6.2.1 Mesure sur une même raie 110
6.2.2 Modélisation et traitement des courbes 113
6.2.3 Mesure en corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton 120
6.3 Influence de quelques paramètres 123

Conclusion **129**

Annexes

Annexe A
Équation du modèle complet

Annexe B
Evaluation de la superposition des zones lors d'une mesure de corrélation de demi-raie

Bibliographie **147**

Introduction

Nous vivons actuellement une période de réel engouement pour le développement des technologies reposant sur les propriétés de la mécanique quantique. Une des applications emblématiques est l'information quantique.

Il existe aujourd'hui de nombreux domaines qui contrôlent l'état de la matière ou de la lumière de façon à coder une information, par exemple sur le spin d'un atome ou d'un ion ou sur la polarisation d'un photon. Dans cette course aux applications de la mécanique quantique en nanosciences, la physique des semiconducteurs reste très compétitive. En particulier, les boîtes quantiques semiconductrices ont montrées à de nombreuses reprises leur potentiel en démontrant certaines propriétés telles que la possibilité d'être une source de photons uniques ou de contrôler le spin d'un atome unique dans une boîte quantique.

Dans ce contexte, nous présenterons des résultats obtenus sur une nouvelle géométrie de boîte quantique semiconductrice. Il s'agit de boîtes quantiques insérées dans des nanofils. Étant donné que les échantillons étudiés sont très récents, ce travail s'inscrit dans le cadre d'un travail de caractérisation et d'étude de propriétés fondamentales de ce nouveau type de boîte quantique. Nous évaluerons le potentiel de ces boîtes quantiques insérées dans des nanofils face à des types de boîtes quantiques plus connus comme les boîtes auto-organisées.

L'équipe (NPSC), dans laquelle sont effectués les travaux présentés, a pour objectif l'étude fondamentale et appliquée des hétérostructures semiconductrices. Cette équipe travaille aussi bien sur la croissance d'échantillons de structure variée (boîte quantique, puits quantiques ou nanofils) de différents matériaux II-VI et III-V, que sur la caractérisation optique de ces échantillons dans le but de les utiliser pour faire une source de photons uniques indiscernables.

J'ai intégré cette équipe avec le projet d'étudier des boîtes quantiques semiconductrices fabriquées à partir de matériaux II-VI. Au départ de ce projet les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils n'existaient pas encore, ces échantillons ont été développés par T.Aichele pendant son postdoc dans l'équipe (de mai 2005 à mai 2007). Cela signifie qu'initialement les échantillons étudiés étaient des boîtes quantiques auto-organisées de CdSe/ZnSe ou CdTe/ZnTe.

Pour qu'un système prétende à être utilisé pour des applications comme le calcul quantique ou une mémoire quantique, il doit respecter certains critères dont un primordial qui est le temps de cohérence de ce système. Dans le cadre des boîtes quantiques semiconductrices, il est bien connu que les nombreuses intéractions au cœur de la matière font que ces systèmes perdent leur cohérence rapidement et que les photons générés par ces boîtes quantiques ont une longueur de cohérence faible devant les autres grandeurs caractéristiques du système.

Initialement, le projet de la partie de l'équipe que j'ai intégré était d'étudier la longueur de cohérence des photons émis par des boîtes quantiques auto-organisées II-VI et de mettre au point des stratégies d'excitation résonnante afin d'améliorer cette longueur de cohérence. L'idée principale était d'utiliser une excitation à deux photons pour sélectionner de façon résonnante

un état de la boîte quantique et ainsi récolter la luminescence de ce niveau à une énergie différente du laser d'excitation. Ces études nous ont permis uniquement de conclure que la puissance d'excitation nécessaire à une excitation à deux photons générait plus de source de décohérence dans les barrières que ce qu'elle pouvait améliorer par l'aspect résonnant de l'excitation.

C'est suite à ces premières difficultés que sont apparues les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. Dès les premiers spectres enregistrés, ce nouveau type de boîte quantique est apparu comme véritablement intéressant de part leur forte luminescence et les spectres ne comportant que quelques raies. C'est pour cette raison qu'à partir de là nous nous sommes focalisés sur la caractérisation de ces échantillons. Ensuite, ce type de boîtes quantiques n'a fait que confirmer l'intérêt qu'on pouvait leur porter en montrant qu'il s'agissait d'une source de photons uniques de qualité à travers les mesures de corrélation.

C'est pour cette raison, pour les nombreuses propriétés intéressantes que nous avons mises en évidence sur les boîtes quantiques de CdSe insérées dans les nanofils de ZnSe, que nous avons choisi de consacrer ce mémoire aux propriétés optiques de ce nouveau type de boîtes quantiques.

Même s'ils n'ont pas apporté les conclusions attendues, les travaux antérieurs sur les boîtes quantiques auto-organisées sont tout autant intéressants de part leur difficulté expérimentale et les propriétés mis en jeu et feront très sûrement l'objet d'un rapport interne à l'équipe. Toutefois, l'expérience acquise et les informations obtenues sur les propriétés des boîtes quantiques auto-organisées nous ont été utiles pour présenter ce mémoire sur les boîtes dans des nanofils. En effet, nous avons choisi de présenter les propriétés optiques élémentaires des boîtes quantiques auto-organisées afin de pouvoir les comparer à celles des boîtes insérées dans des nanofils.

Le mémoire est présenté de la façon suivante :

Dans le chapitre 1, Nous rappellerons quelques bases sur les semiconducteurs afin d'introduire le principe des boîtes quantiques semiconductrices. Nous introduirons également le contexte de ces travaux en présentant les différents types de boîtes quantiques utilisés, les boîtes auto-organisées mais surtout les boîtes quantiques insérées dans des nanofils. Nous présenterons très brièvement l'historique des différentes boîtes en donnant des informations sur leur croissance.

Les travaux que nous allons présenter sont des travaux de spectroscopie sur la luminescence de boîtes quantiques. Nous utiliserons donc le chapitre 2 pour présenter le dispositif expérimental. Dans ce chapitre nous présenterons l'expérience dans son ensemble, mais nous verrons également chacun des éléments utilisés afin de décrire son rôle et surtout de déterminer sa résolution pour en évaluer la conséquence sur les mesures.

Avec le chapitre 3, nous entrerons véritablement dans l'étude optique des boîtes quantiques. C'est dans ce chapitre que nous aurons l'occasion de comparer les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe, qui sont le centre de notre étude, avec des boîtes quantiques auto-organisées CdSe/ZnSe ou CdTe/ZnTe. Les études qui y sont présentées sont principalement de la caractérisation. Nous verrons d'abord la photoluminescence d'un ensemble de boîtes des deux types d'échantillons ce qui permettra de comparer la longueur d'onde d'émission et largeur de la raie inhomogène. Ensuite, après avoir vu comment isoler une boîte unique, nous nous intéresserons aux propriétés élémentaires de la luminescence d'une boîte quantique unique : forme du spectre de luminescence, montée en puissance et mesure de temps de vie radiatif. Ces études préliminaires nous permettrons de donner les points communs et les différences entre les boîtes quantiques auto-organisées et nos nouveaux échantillons de boîtes quantiques insérées dans des nanofils.

Dans le chapitre 4, nous nous focaliserons sur les boîtes insérées dans des nanofils et les propriétés qui leur sont propres. Nous verrons que les comportements en polarisation sont fortement influencés par la géométrie $1D$ du nanofil. Ensuite, nous nous intéresserons à une particularité du spectre de luminescence qui est le faible taux d'émission de l'exciton devant les autres raies et démontrerons que cet effet est dû à la forte influence de l'exciton noir. Nous aurons également l'occasion de montrer des spectres en fonction de la température. Cette expérience nous permettra d'évaluer que ce système est robuste face à la température et qu'il est capable d'émettre des photons à température ambiante.

C'est dans le chapitre 5 que nous développerons l'étude la plus aboutie sur les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. Ce chapitre concerne les mesures de corrélation effectuées sur les trois principales raies de luminescence d'une boîte, c'est-à-dire l'exciton, le biexciton et l'exciton chargé. Nous présenterons dans un premier temps le principe d'une mesure de corrélation et comment traiter et analyser ce type de courbe. Ensuite, nous verrons que les mesures d'autocorrélation nous montrent que notre émetteur est une source de photons uniques de qualité et cela jusqu'à des hautes températures. Puis, l'ensemble des courbes d'autocorrélations et de corrélations croisées entre les différentes raies nous permettront d'établir un modèle qui décrit la dynamique d'évolution et de relaxation des différents niveaux d'une boîte quantique. Nous verrons que ce modèle robuste est en accord avec toutes les observations préalablement établies.

Et pour finir, nous nous attaquerons dans le chapitre 6 à la diffusion spectrale dont souffre notre émetteur. Basé sur le constat que les raies de luminescence des boîtes quantiques de CdSe insérées dans les nanofils de ZnSe étaient particulièrement larges, nous avons cherché à étudier cet effet, du moins à le caractériser . Une fois établi qu'il s'agit de la diffusion spectrale qui génère cet élargissement, nous avons cherché à mesurer le temps caractéristique de cette diffusion. Ce temps caractéristique étant particulièrement court sur nos émetteurs (dizaines de nanosecondes) nous avons développé au cours de cette étude une méthode originale reposant sur les mesures de corrélation afin de mesurer le temps caractéristique de diffusion spectrale avec une résolution de la nanoseconde. Nous présenterons donc dans ce dernier chapitre cette méthode originale qui nous permettra d'étudier la diffusion spectrale en fonction de différents paramètres comme la puissance d'excitation ou la température.

Chapitre 1

Boîtes quantiques semiconductrices II-VI

Sommaire

1.1 Description d'une boîte quantique semiconductrice 2

1.1.1 Physique des semiconducteurs 2

1.1.2 Excitation contrôlée et émission d'un semiconducteur 4

1.1.3 Confinement des porteurs 5

1.2 Les différentes boîtes quantiques utilisées et leur croissance 8

1.2.1 Boîte quantique dans un nanofil 8

1.2.2 Les boîtes de type SK 11

Ce chapitre est un chapitre d'introduction sur les boîtes quantiques. Dans un premier temps nous reviendrons sur des principes fondamentaux des semiconducteurs, pour nous permettre de comprendre le fonctionnement d'une boîte quantique. Ensuite nous nous intéresserons aux boîtes quantiques étudiés dans cette thèse et particulièrement aux boîtes de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. Nous discuterons de la croissance des nanofils et nous pourrons la comparer à celle des boîtes quantiques auto-organisées obtenues avec les mêmes matériaux.

1.1 Description d'une boîte quantique semiconductrice

1.1.1 Physique des semiconducteurs

Le but ici n'est pas de redémontrer toute la théorie des semiconducteurs mais simplement de rappeler quelques principes élémentaires indispensables à la compréhension du fonctionnement des boîtes quantiques.

On rappelle que lors de la formation d'un cristal, l'interaction et la périodicité du grand nombre d'atomes donnent naissance à des bandes d'énergie pour les électrons. Ceci implique que certaines énergies sont interdites pour les électrons : c'est le gap de valeur E_g. On montre sur la figure 1.1 un diagramme complet de ces bandes pour le cristal CdTe. Les hétérostructures que nous allons étudier sont principalement de la famille des séléniures avec le séléniure de cadmium (CdSe) et le séléniure de Zinc (ZnSe) mais nous aurons également l'occasion de travailler avec la famille des tellurures (CdTe et ZnTe). Ces matériaux ont des propriétés cristallines très similaires, avec un diagramme d'énergie équivalent et nous verrons que c'est la différence d'énergie des bandes interdites qui permettra de former les boîtes quantiques.

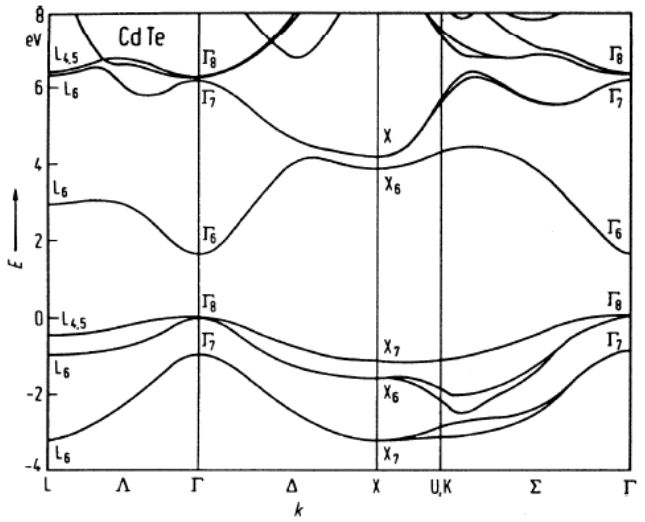

FIG. 1.1 – Diagramme complet des bandes d'énergies du CdTe.

Les propriétés optiques du matériau sont contrôlées par les bandes en $k = 0$, appelé le point Γ, que l'on peut voir sur la figure 1.1 avec la bande de valence Γ_8 et la bande de conduction Γ_6.

On rappelle que la propriété d'un conducteur est que la bande de conduction a une énergie inférieure ou comparable à l'énergie de la bande de valence, ce qui implique que les électrons sont dans la bande de conduction et peuvent circuler dans le cristal. Les isolants ont une énergie interdite entre les deux bandes, grande devant l'énergie thermique, ce qui impose aux électrons d'être bloqués sur la bande de valence. Les semiconducteurs sont l'intermédiaire entre ces deux états des solides, avec un gap de l'ordre de quelques eV, où les électrons peuplent principalement la bande de valence mais peuvent être facilement excités dans la bande de conduction.

On voit sur la figure 1.1 qu'au voisinage de $\overrightarrow{k} = 0$ (point Γ), la forme de la bande de valence et celle de la bande de conduction sont proches d'une parabole. On peut alors poser pour l'évolution de l'énergie en fonction de $\vec{k}$ que :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m^*} \tag{1.1}$$

où m^* est appelé masse effective ; c'est elle qui va fixer la courbure de la bande d'énergie qui nous intéresse. Cette approximation, appelée approximation de la masse effective, permet de simplifier de nombreux calculs, comme le calcul des longueurs d'onde d'émissions dans les nanostructures telles les boîtes quantiques. Les hamiltoniens des électrons et des trous confinés se simplifient grandement.

On peut montrer que pour un semiconducteur, à température nulle, tous les états de la bande de valence sont occupés et que la bande de conduction est vide. A température non nulle, l'énergie thermique va exciter quelques électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. De tels états excités sont également formés lorsque le solide absorbe un photon d'énergie plus grande que le gap entre la bande de valence et la bande de conduction. L'étude optique des semiconducteurs consiste à descendre le cristal à faible température pour minimiser l'excitation thermique et contrôler cette excitation par absorption de photons. Lorsqu'un électron occupe la bande de conduction, il laisse un vide sur un niveau de la bande de valence. On définit cette place laissée par l'électron, ce non-électron, par un trou dans la bande de valence.

Cette notion de trou est très importante dans la physique des semiconducteurs, car on peut définir ce trou comme une particule. Par conservation de l'énergie et du moment cinétique, on lui attribue une masse effective qui est responsable de la courbure de la bande de valence, comme c'est le cas pour l'électron. De même qu'un électron dans la bande de valence possède un moment cinétique, on définira également un moment cinétique pour les trous.

De façon générale, il existe dans un solide un couplage spin-orbite entre le spin S de l'électron et son moment orbital L. Cet effet impose dans l'hamiltonien un terme supplémentaire de couplage $L.S$ et les moments L et S ne sont plus conservés séparément. C'est le moment total J qui est conservé $J = L+S$. Les valeurs propres de J^2 étant $j(j+1)$ avec $|l-s| \leq j \leq |l+s|$, la bande de conduction (notée Γ_6), pour laquelle $l = 0$ n'est pas affectée par ce couplage. En revanche la bande de valence, pour laquelle on montre que $l = 1$, est elle affectée par ce couplage. Cette bande est donc séparée en 2 puisque $j = \frac{3}{2}$ ou $j = \frac{1}{2}$, qui sont respectivement les bandes Γ_8 et Γ_7 sur la figure 1.1. Les 2 bandes sont séparées par l'énergie de couplage spin-orbite habituellement notée Δ_{so}. On notera que la bande Γ_8 pour $j = \frac{3}{2}$ est dégénérée 4 fois , on a $j_z = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ et la bande Γ_7 avec $j = \frac{1}{2}$ est elle dégénérée 2 fois, $j_z = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. En $\vec{k} = 0$, la bande de valence est donc la bande Γ_8 qui est au total dégénérée 4 fois.

On remarquera sur la figure 1.1, que la bande de valence se sépare en deux pour $\vec{k} \neq 0$. Cela est dû à la différence de masse effective entre les trous de spin $\pm\frac{1}{2}$ et $\pm\frac{3}{2}$ qui impose une courbure de bande différente. Les trous de spin $\pm\frac{3}{2}$ ont la masse effective la plus élevée donc leur énergie correspond à la bande la moins courbée, on appelle ces trous, les trous lourds. En revanche, les trous de spin $\pm\frac{1}{2}$ sont appelés les trous légers et leur énergie correspond à la bande la plus courbée.

Il faut aussi savoir que lorsqu'un semiconducteur contribue à une hétérostructure (par exemple pour la formation d'une boîte quantique), le matériau est soumis à des contraintes. Ces contraintes

ont pour effet de lever la dégénérescence en $\vec{k} = 0$ entre la bande de valence des trous lourds et celle des trous légers. Dans la cas d'une compression, la bande des trous lourds se retrouvant à plus haute énergie sera la première peuplée lors d'une excitation.

Pour cette raison, nous supposerons que les bandes de trous lourds et de trous légers sont bien séparées en énergie, même en $\vec{k} = \vec{0}$. Donc dans tous les processus physiques, notamment la formation d'excitons, nous supposerons que seul le trou lourd de moment de spin $\pm 3/2$ est impliqué. On notera que cette approximation est très commune mais pas toujours valable. Il existe des conditions particulières où seul le mélange des bandes de valence des trous lourds et celle des trous légers peut expliquer certains phénomènes observés.

1.1.2 Excitation contrôlée et émission d'un semiconducteur

On a vu que l'on peut contrôler l'excitation d'un semiconducteur par excitation optique. C'est-à-dire que sous excitation optique un électron de la bande de valence peut absorber un photon d'énergie $\hbar\omega$ plus grande que la bande interdite E_g pour prendre une énergie de la bande de conduction et créer un trou dans la bande de valence.

Il est bien connu en mécanique quantique qu'une transition optique est décrite par la règle d'or de Fermi et dépend de la symétrie du système. Cette règle nous donne la probabilité par unité de temps W_{if} que le système passe d'un état $|i>$ (électron dans la bande de valence) vers un état $|f>$ (électron dans la bande de conduction) sous l'action d'un opérateur dépendant du temps H_ω :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} | < i|H_\omega|f > |^2 . \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \tag{1.2}$$

où δ est la fonction de Dirac. L'opérateur responsable de la transition est le couplage entre le système électronique et le champ électromagnétique. Au premier ordre, cet opérateur de couplage est une transition dipolaire électrique qui s'écrit :

$$H_\omega = q\frac{A.p}{m_0}, \tag{1.3}$$

où p est l'opérateur impulsion, A le potentiel vecteur du champ électromagnétique, q la charge et m_0 la masse de l'électron.

Grâce à des mesures d'absorption, on peut par exemple retracer le diagramme des bandes d'un matériau au voisinage du gap.

Ensuite, une fois qu'un électron et un trou sont libérés dans le matériau, ces deux charges peuvent interagir et former une paire électron-trou. Ce complexe à deux corps forme l'état d'excitation élémentaire d'un semiconducteur et est appelé l'exciton.

On peut montrer que dans le formalisme de la fonction enveloppe, très utile en physique du solide, la fonction enveloppe à deux particules est une fonction $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ qui vérifie l'équation de Schrödinger :

$$[\frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}]\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E.\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h). \tag{1.4}$$

Cette équation traduit le mouvement d'une paire électron-trou soumise à l'interaction de Coulomb. Les deux premiers termes traduisent les quantités de mouvement de l'électron et du

trou alors que le troisième terme est l'interaction coulombienne classique entre deux charges, en $1/r$.

Dans le formalisme à deux corps du centre de masse et de la masse réduite, on peut se ramener à l'étude de l'atome d'hydrogène dont les solutions sont bien connues. On peut alors en déduire l'énergie de liaison et surtout le rayon de Bohr effectif de l'exciton qui est donné par :

$$a^* = \frac{a_0.\epsilon.m_0}{\mu} \tag{1.5}$$

avec μ la masse réduite donnée par $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, $a_0 = 0.0529\ nm$ le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, m_0 la masse de l'électron dans le vide et ϵ le coefficient diélectrique du matériau.

Pour les matériaux II-VI, la valeur typique du rayon de Bohr de l'exciton a été calculée à 6 nm dans du CdTe massif [1] et à 5.6 nm dans du CdSe massif [2]. Cette valeur est importante pour comprendre le caractère discret des raies d'émission de boîtes quantiques et devra être comparée aux valeurs des tailles des boîtes.

On notera que l'énergie de liaison de l'exciton, étant abaissée par l'interaction de Coulomb, est légèrement inférieure à l'énergie de gap E_g du matériau. Autrement dit, l'exciton a des niveaux d'énergies dans la bande interdite du semiconducteur.

L'exciton tel qu'il vient d'être présenté a un temps de vie caractéristique. C'est-à-dire qu'après un temps moyen l'exciton va se désexciter, autrement dit l'électron et le trou vont se recombiner. Toujours par le principe de conservation, l'exciton ne peut se recombiner qu'en restituant l'énergie lui correspondant et cette énergie peut être libérée par la formation d'un photon. Au final, un exciton peut générer un photon en ce recombinant avec une énergie déterminée par le niveau d'énergie de cet exciton. Donc l'étude de cette émission permet de déterminer des caractéristiques des états excitoniques et donc du matériau.

1.1.3 Confinement des porteurs

Maintenant que nous avons rappelé quelques principes sur les semiconducteurs nous pouvons voir comment les utiliser pour fabriquer une boîte quantique.

Le principe d'une boîte quantique est d'insérer un semiconducteur de petite bande d'énergie interdite dans un autre semiconducteur de plus grande bande d'énergie interdite de façon à créer un puits de potentiel pour confiner les charges libres. Lorsque ce potentiel a une taille comparable à un objet quantique (par exemple le rayon de bohr d'un exciton), la mécanique quantique prévoit une discrétisation des niveaux d'énergie de ce piège, comme on le représente sur la figure 1.2.(a). Ainsi, on peut confiner et discrétiser l'énergie d'une charge dans une direction de l'espace pour former un puits quantique, dans deux directions de l'espace pour former un fil quantique ou même dans les trois directions de l'espace pour former une boîte quantique.

Ensuite, lorsqu'on excite les matériaux, en réalisant par exemple une excitation optique d'énergie $\hbar\omega$ supérieure au semiconducteur de grand gap (qui joue le rôle de barrière), les électrons seront donc promus de la bande de valence vers la bande de conduction dans le semiconducteur barrière. La paire électron-trou ainsi créée peut se piéger dans le potentiel tridimensionnel que forme la boîte quantique et former un exciton. On schématise ce processus sur la figure 1.2.(b).

La relaxation des charges dans le piège se fait grâce à la création de phonons optiques et acoustiques pour conserver l'énergie entre la paire électron-trou et l'exciton confiné. On remarquera que la notion d'exciton utilisée ici n'est pas exactement la même que celle traitée dans les semiconducteurs massifs. Précédemment, nous avons vu l'exciton comme une paire électron-trou qui se lie naturellement par l'interaction coulombienne avec une énergie déterminée par la valeur du gap moins l'énergie d'interaction. Ici, l'électron et le trou sont confinés dans un piège avec des niveaux d'énergie discrets. L'énergie de l'exciton ainsi formée n'est plus libre mais imposée par l'énergie des niveaux discrets des électrons et des trous et donc dépend de la taille de la boîte. Contrairement au cas précédent, l'énergie de l'exciton est supérieure à l'énergie du gap du matériau qui confine cet exciton.

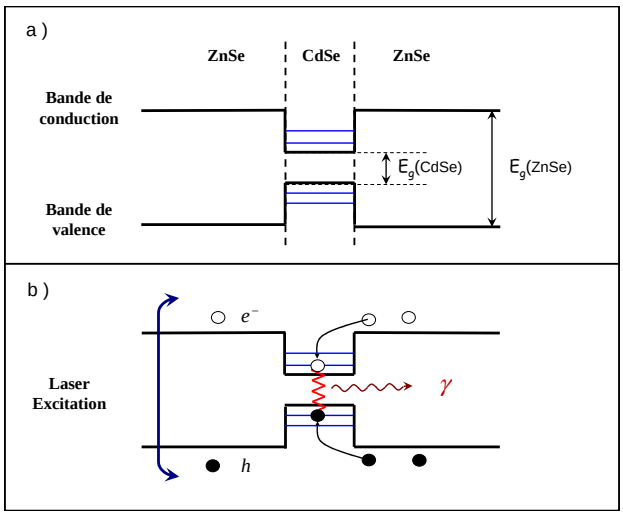

FIG. 1.2 – Représentation schématique en énergie d'une boîte quantique. La figure a) représente la composition d'une boîte quantique avec l'insertion du matériau de petit gap dans le matériau de plus grand gap qui impose la discrétisation des niveaux d'énergies. La figure b) représente le même schéma sous excitation optique avec la création de charges dans les barrières qui se piègent dans la boîte quantique pour former un exciton.

L'exciton piégé dans la boîte a toujours un temps de vie imposé par sa force d'oscillateur et comme l'énergie du gap est trop grande pour qu'un phonon puisse avoir l'énergie nécessaire, la solution la plus probable pour l'exciton est de se recombiner radiativement pour former un photon. L'énergie de l'exciton étant précisément définie par la discrétisation des niveaux d'énergie, le photon généré par la recombinaison de cet exciton aura une énergie tout autant définie. On pourra mesurer, en récoltant les photons ainsi émis, un spectre de luminescence avec une raie très fine.

On a vu qu'après une excitation optique, un exciton peut se piéger dans une boîte quantique mais si l'excitation génère de nombreuses charges dans la barrière, plusieurs excitons peuvent être confinés dans une même boîte. Un électron est confiné sur un niveau discret de la bande de conduction et un trou sur un niveau discret de la bande de valence, mais on rappelle que l'électron et le trou, respectivement de spin $\pm\frac{1}{2}$ et $\pm\frac{3}{2}$, sont des fermions. C'est-à-dire que l'on

peut avoir au mieux deux charges de spin opposé sur un même niveau.

Nous allons nous intéresser aux différents états d'excitation de la boîte quantique considérant uniquement le premier niveau discret de la bande de valence et de la bande de conduction, soit avec un maximum de deux charges par niveau. On montre sur la figure 1.3, les différents états de charge du niveau fondamental d'une boîte quantique. Ces états sont les premiers et uniques états qui existent et émettent des photons à très faible puissance d'excitation.

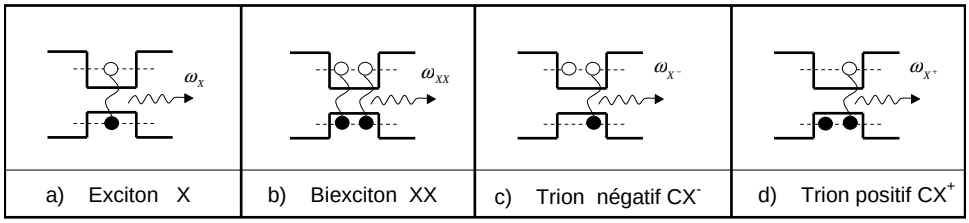

FIG. 1.3 – représentation des différents états de charge des niveaux fondamentaux d'une boîte quantique. On peut voir en a) un exciton avec un électron et un trou, en b) deux paires d'électron-trou appelées biexciton, en c) l'exciton chargé négativement avec une paire électron-trou plus un électron en excès et en c) l'exciton chargé positivement avec une paire électron-trou plus un trou en excès.

Le cas de la figure 1.3.(a) représente l'état jusqu'ici abordé qui est l'exciton, avec un électron et un trou. L'énergie d'émission de cet exciton est, comme nous l'avons vu, dépendante des niveaux discrets de l'électron et du trou.

La figure 1.3.(b) représente le premier état excité avec deux excitons, soit deux électrons et deux trous, appelé le biexciton. Lorsqu'une des deux paires électron-trou du biexciton se recombine, il ne reste plus qu'une seule paire dans la boîte, soit un exciton. Le biexciton et l'exciton forment donc une cascade radiative. L'énergie de recombinaison d'une paire électron-trou d'un biexciton est différente de l'énergie de recombinaison de l'exciton. En effet, sur les matériaux II-VI, l'interaction coulombienne entre les deux excitons diminue l'énergie du biexciton. On observera sur un spectre de luminescence deux raies bien distinctes correspondant à l'exciton et au biexciton.

Le dernier cas représenté sur les figures 1.3.(c) et (d) est appelé l'exciton chargé ou trion. Il est constitué d'un exciton plus une charge en excès. On représente sur la figure (c) le cas d'un électron en excès qui constituera un trion négatif et sur la figure (d) le cas opposé d'un trou en excès qui constituera un trion positif. De même que pour le biexciton, la présence d'une charge interagit avec l'exciton et l'énergie d'émission de cet exciton est différente de l'exciton neutre. On pourra donc observer sur un spectre de luminescence une troisième raie qui correspond à la recombinaison d'un exciton chargé. Une fois que l'exciton chargé s'est recombiné, il laisse dans la boîte une seule charge. On constate donc que ces états chargés ne forment pas de cascade radiative avec l'exciton neutre contrairement au biexciton.

On peut se demander quelle est la raison pour laquelle il peut y avoir un déséquilibre entre les deux types de charges, car lorsque qu'on excite un semiconducteur on crée autant d'électrons que de trous. La raison ne vient pas du processus d'excitation mais du fait que les semiconducteurs soient dopés ou pas. Le dopage d'un semiconducteur est bien connu depuis longtemps, il signifie

que dans le cristal de départ certains atomes ont été remplacés par d'autres n'ayant pas le même nombre d'électrons de valence. Ce qui impose qu'il y ait soit des électrons en excès, on dit que le matériau est dopé n, soit des électrons en défaut, on dit alors que le matériau est dopé p. Le dopage est généralement contrôlé et volontaire pendant la croissance des hétérostructures, mais dans notre cas pour des structures II-VI il y a un dopage résiduel, non désiré qui impose la présence plus ou moins importante des excitons chargés. Dans les séléniures, le dopage est généralement n, mais cette information ne constituera pas une preuve suffisante pour affirmer que les raies chargées observées sont des excitons chargés négativement.

Il existe évidement d'autres états excitoniques, les multiexcitons, comprenant trois excitons ou plus ; mais les études optiques effectuées au cours de cette thèse ont été réalisées dans des gammes de puissance d'excitation faisant apparaître uniquement ces trois premiers états d'une boîte quantique.

1.2 Les différentes boîtes quantiques utilisées et leur croissance

1.2.1 Boîte quantique dans un nanofil

À l'heure actuelle, les boîtes quantiques semiconductrices étudiées peuvent se classer principalement en deux grandes familles par leur structure et leur type de croissance, les alternatives à ces deux familles sont très rares. On peut trouver soit les boîtes quantiques auto-organisées fabriquées par épitaxie par jet moléculaire avec le mode de croissance de Stranski-Krastanow (SK), soit les nanocristaux fabriqués par voie chimique [3, 4, 5]. Nous aurons l'occasion de présenter les boîtes quantiques auto-organisées dans la prochaine section 1.2.2.

On présente ici justement une alternative à ces deux familles de boîtes, un nouveau type de boîtes quantiques avec une géométrie particulière et un nouveau mode de croissance. Il s'agit d'une boîte quantique insérée dans un nanofil.

Les propriétés particulières des nanofils semiconducteurs ont générées un intérêt grandissant et ont largement été étudiées. Les nanofils apparaissent comme des candidats très prometteurs pour la photonique et l'électronique [6]. On retrouve l'utilisation des nanofils semiconducteurs dans de nombreux dispositifs comme les transistors [7], les photodiodes [8] et les nanolaser [9] mais aussi dans des applications en biophysique comme marqueur chimique [10].

Les méthodes de croissance d'un nanofil permettent une variation de sa composition chimique [11, 12] le long de la direction longitudinale ou radiale. C'est d'abord pour étudier les qualités de transport électronique de ces objets que les premières hétérostructures de nanofil ont été développées [12]. Mais depuis quelques années, l'insertion d'un semiconducteur capable de confiner les charges sur une tranche du nanofil a permis de développer et d'ouvrir le champ d'investigation des nanofils à l'optique quantique [11]. En plus du confinement, lorsque la taille de l'insertion est comparable au rayon de Bohr du matériau, on retrouve les conditions d'une boîte quantique. L'étude optique des boîtes quantiques dans des nanofils est assez récente, on peut trouver en 2003 les premières boîtes InAs insérées dans des nanofils de GaAs [13]. Et à l'heure actuelle la variété des matériaux utilisés pour fabriquer ce type de structure est plutôt faible et se limite aux éléments III-V [14, 15, 16, 17].

L'hétérostructure que nous présentons est réalisée avec des éléments II-VI et est donc le premier échantillon de boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. On remarquera

tout de même que certaines équipes étudient les propriétés de nanofils composés d'un seul semiconducteur II-VI, comme du CdSe [18] ou du ZnSe [19].

Les nanofils de ZnSe que nous utilisons sont fabriqués par épitaxie par jet moléculaire avec le mode de croissance de transition vapeur-liquide-solide assisté par catalyseur métallique. Cette technique est connue depuis longtemps (1964) et a été développée pour faire croître des cristaux de silicium [20].

Le principal obstacle dans la croissance d'un nanofil optiquement actif est d'obtenir le long du nanofil un réseau cristallin régulier. Pendant la croissance, l'insertion de paires de donneur-accepteur, ou le changement de l'axe de croissance, qui change le réseau cristallin, forment de nombreux défauts. Tous ces défauts et interfaces sont autant de pièges qui génèrent de la luminescence parasite et gènent l'isolation et l'identification de la luminescence de la boîte quantique. L'étude de la croissance des nanofils de ZnSe effectuée dans notre équipe a permis de déterminer un régime de croissance où l'on peut obtenir des nano-aiguilles [21]. En étudiant le réseau cristallin de ces nano-aiguilles on a pu constater qu'elles étaient composées de nombreux défauts tant que leur diamètre était important. Mais le long de cette nano-aiguille, lorsque le diamètre est inférieur à $\simeq 15\ nm$, le réseau cristallin devient parfait, sans aucun défaut. C'est à partir de ces observations qu'est apparue l'idée de faire croître des nanofils de ZnSe sans défauts en utilisant ces nano-aiguilles comme base de depart. On montre sur la figure 1.4 les grandes étapes de la croissance d'un nanofil de ZnSe et l'insertion d'une boîte quantique de CdSe.

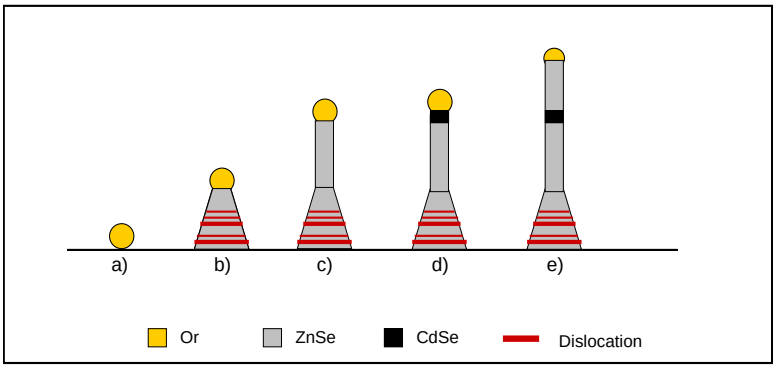

FIG. 1.4 – On représente sur cette figure les différentes phases de la croissance d'une boîte quantique insérée dans un nanofil. a) Dépôt du catalyseur (bille d'or), b) croissance du ZnSe en forme d'aiguille, c) croissance du nanofil de ZnSe, d) croissance de quelques couches de CdSe (insertion de la boîte quantique), e) fin de la croissance du nanofil avec du ZnSe.

On peut trouver la description de la croissance de ces nanofils, mis au point par T.Aichele pendant son postdoc dans l'équipe dans les références suivantes : [21, 22, 23].

Comme nous l'avons déjà cité, la croissance est assistée par catalyseur métallique. Dans notre cas, ce sont des billes d'or qui jouent ce rôle. La première étape de la croissance consiste donc à étaler une couche d'or sur le substrat et à la faire chauffer pour agglomérer ces billes d'or par démouillage 1.4.(a). Un des grands avantages de ce type de croissance est que la nature du

substrat a un rôle minime dans la croissance. Nous utilisons donc des substrats communs comme du GaAs(001) ou du Si(001). Il est important pour ce type de croissance de bien connaître les différents paramètres (flux de gaz et température) qui imposent des formes de croissance, soit des nano-aiguilles soit des nanofils.

C'est donc avec les paramètres de croissance des nano-aiguilles que l'on commence la croissance de ZnSe. Avec le principe de la transition vapeur-liquide-solide, le cristal de ZnSe va se former sous la bille d'or. On représente cette deuxième étape sur la figure 1.4.(b), où l'on représente les défauts du réseau dans la nano-aiguille par les traits rouges.

Une fois que le diamètre de la nano-aiguille a atteint la taille permettant de minimiser les défauts de structure, on peut changer les conditions de croissance et maintenant faire croître un nanofil 1.4.(c). Le nanofil va donc pousser à diamètre constant ($\sim 10\ nm$) toujours en dessous de la bille d'or mais au-dessus de la base en trapèze.

C'est pendant la croissance de ce nanofil que l'on va changer de gaz pour insérer quelques couches atomiques du deuxième matériau semiconducteur 1.4.(d). C'est cette insertion qui va confiner les charges et jouer le rôle de la boîte quantique.

Pour finir la croissance, on revient sous flux du matériau barrière pour continuer la croissance du nanofil et placer la boîte quantique au milieu de ce dernier 1.4.(e).

La croissance du nanofil se fait avec une maille wurzite sur l'axe c [21]. On peut voir sur la figure 1.5.(a) l'échantillon obtenu en utilisant le type de croissance décrite et sur la figure 1.5.(b) une image TEM d'un de ces nanofils.

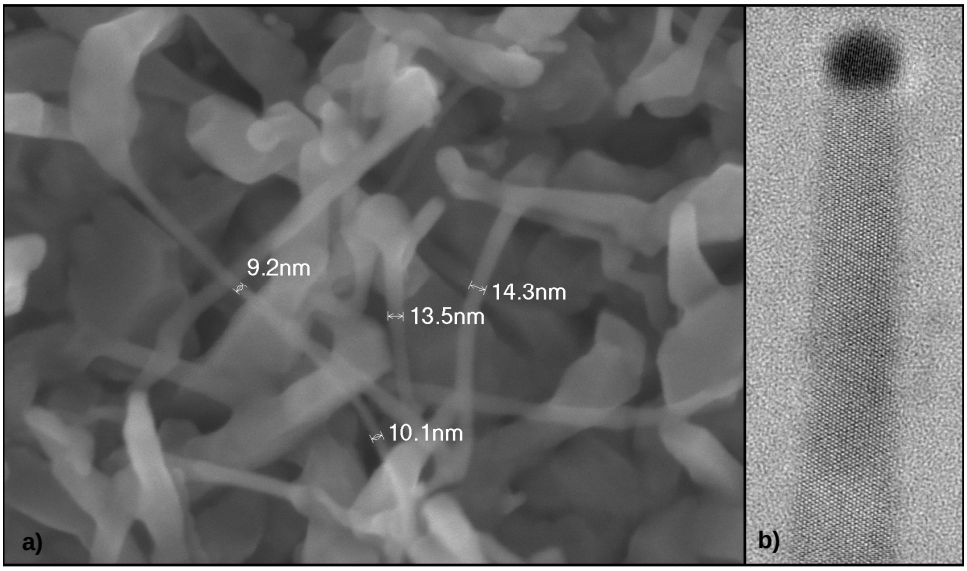

FIG. 1.5 – a) Image obtenue par microscopie électronique (MEB) d'un échantillon de nanofils. Cette image a été réalisée par A.Tribu. b) Image à résolution atomique (TEM) d'un nanofil de ZnSe, on peut voir la boule noire qui est le reste du catalyseur. Cette image a été réalisée par C. Bougerol.

Sur la figure 1.5.(a) on peut constater que les nanofils n'ont pas une croissance ordonnée et

régulière : les nanofils sont entremêlés et parfois courbés. On peut également voir à la base des fils, des parties de la croissance plus épaisses qui se sont probablement formées dans la phase de croissance des nano-aiguilles.

Sur la figure 1.5.(a) on peut voir le réseau cristallin d'un bout d'un nanofil. Cela permet de voir que les nanofils ont bien un réseau régulier.

Les nanofils ont en moyenne un diamètre proche de 10 nm sur quelques centaines de nanomètres de long.

Nous verrons dans le chapitre 3 que cet échantillon est optiquement actif. Mais l'échantillon sous cette forme peut aussi bien émettre des photons à partir des boîtes quantiques que des défauts. Nous verrons donc, toujours dans le chapitre 3, comment isoler un nanofil spatialement de façon à pouvoir étudier la luminescence d'une boîte quantique unique.

1.2.2 Les boîtes de type SK

Les résultats présentés dans cette thèse sont consacrés à l'étude fondamentale de ces nouveaux échantillons qui sont les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. Mais la partie de notre équipe qui fabrique les échantillons a un savoir-faire sur la croissance de boîtes quantiques auto-organisées de type SK. Avant la mise au point des nanofils, nous avons donc eu l'occasion de travailler sur des boîtes quantiques auto-organisées de CdSe et de ZnSe. Ces études préliminaires sur des boîtes quantiques bien connues nous offrent l'occasion de pouvoir directement comparer la luminescence des boîtes dans des nanofils avec celle des boîtes auto-organisées.

Dans la mesure où l'on discutera jusqu'au chapitre 3 de ces types de boîtes, nous consacrerons cette section à la croissance de ces boîtes et nous verrons dans la section 3 comment isoler spatialement et spectralement une boîte unique.

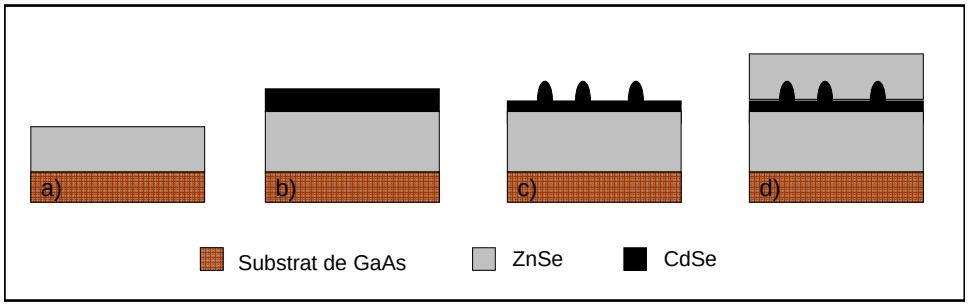

FIG. 1.6 – Étapes de la croissance des boîtes quantiques auto-organisées selon le principe de croissance Stranski-Krastanow (SK). a) Croissance couche par couche du matériau barrière. b) Dépôt de quelques couche du deuxième matériau qui composera la boîte quantique. c) Relaxation des contraintes et formation d'îlots sur le deuxième matériau. d) Encapsulation des îlots par le matériau barrière.

La méthode de croissance des boîtes auto-organisées de type Stranski-Krastanow (SK) a été développée dans les années 1940 [24], cette technique a d'abord été utilisée sur des matériaux III-V [25]. L'adaptation aux matériaux II-VI est beaucoup plus récente et remonte juste à 1996 [26, 27, 28]. Les première boîtes quantiques ressemblaient plus à des fluctuations d'interface de puits quantiques qu'à des îlots bien formés.

On pourra trouver la procédure de croissance bien détaillée sur les boîtes CdTe/ZnTe [29] et les boîtes CdSe/ZnSe [2]. On notera que les boîtes CdSe sont beaucoup plus difficiles à réaliser. Nous pouvons tout de même décrire en quelques lignes le principe de cette croissance. On présente sur la figure 1.6 le schéma des grandes étapes d'une croissance de boîtes quantiques auto-organisées selon la méthode de Stranski-Krastanow (SK).

La croissance se fait par épitaxie par jet moléculaire. La première étape est de faire croître couche par couche un premier semiconducteur 1.6.(a), c'est ce premier matériau qui va jouer le rôle de barrière. Un élément important dans ce type de croissance est le paramètre de maille des deux semiconducteurs utilisés. Les deux paramètres de maille doivent être légèrement différents de façon à ce que lorsque l'on fait croître le deuxième semiconducteur 1.6.(b), son réseau cristallin est imposé par le premier. Les forces de contraintes, ainsi imposées dans ce deuxième matériau, sont la clef de la croissance auto-organisée. À partir de quelques couches atomiques du deuxième matériau la contrainte devient trop grande et le semiconducteur finit par se relaxer en formant des îlots 1.6.(c), ce sont ces îlots qui joueront le rôle des boîtes quantiques. On termine la croissance de l'échantillon en encapsulant les îlots avec le premier matériau 1.6.(d).

Dans le cas d'une croissance CdSe/ZnSe et CdTe/ZnTe, le cristal se forme avec une maille cubique à face centrée sur l'axe de croissance 100.

On peut faire la remarque que ce type de croissance laisse souvent une fine couche du même matériau que les boîtes qui interconnectent tout le plan de boîtes, comme on l'a représenté sur la figure 1.6. Cette couche est appelée la couche de mouillage. Ce puits quantique peut avoir des conséquences importantes sur les boîtes quantiques. L'effet le plus notable est de diminuer la hauteur des barrières des boîtes quantiques. Ainsi il est possible de dépiéger les charges d'une boîte quantique avec une énergie inférieure que dans le cas où il n'y a pas de couche de mouillage.

On remarquera dès maintenant, un premier avantage des boîtes quantiques insérées dans des nanofils par le fait qu'elles n'ont pas de couche de mouillage.

On peut voir sur la figure 1.7 deux types d'images sur des boîtes quantiques CdSe/ZnSe auto-organisées.

Sur la première image, obtenue par AFM, on peut voir la formation des boîtes quantiques avant d'être encapsulées par le semiconducteur barrière. L'image peut être trompeuse car l'échelle de l'axe Z n'est pas la même que celle des axes X et Y. Les boîtes auto-organisées ont en moyenne une base de 10x10 nm^2 pour une hauteur de quelques nanomètres (1 à 3 nm). Sur la deuxième image, on peut voir la coupe d'une boîte quantique par microscopie électronique à haute résolution (TEM). Ces images à résolution atomique mettent en évidence les réseaux cristallins, ce qui permet d'une part d'identifier la structure du réseau et d'autre part de différencier les différents matériaux.

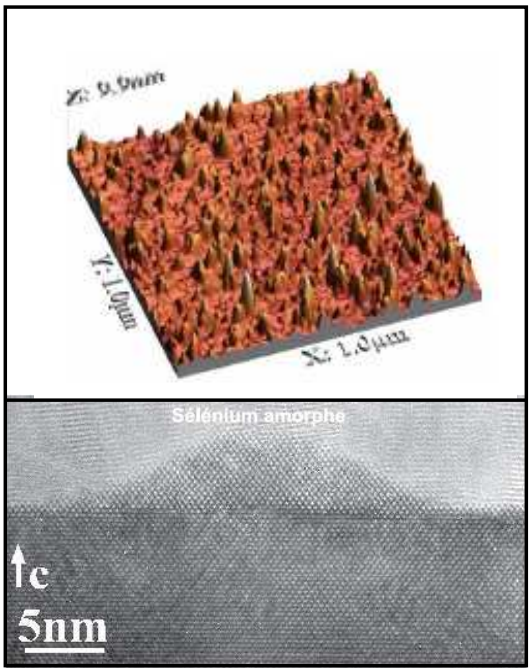

FIG. 1.7 – a) Image AFM de la formation de boîtes quantiques CdSe avant leur encapsulation. b) Image TEM d'une coupe d'une boîte quantique de CdSe/ZnSe protégée par du sélénium amorphe, on peut voir sur cette image à résolution atomique les mailles des réseaux cristallins. Ces deux images ont été empruntées dans la thèse I-C. Robin [2].

Chapitre 2

Description du dispositif expérimental

Sommaire

2.1 Base du montage principal **16**
2.1.1 Présentation du montage de référence 16
2.1.2 Système de visualisation 17
2.2 Système de cryogénie **18**
2.2.1 Cryostat à doigt froid 18
2.2.2 Cryostat à bain d'hélium 19
2.3 Les différents lasers d'excitation **21**
2.3.1 Les lasers continus 21
2.3.2 Laser titane-saphir impulsionnel 22
2.3.3 Doublage de fréquence 22
2.4 Élément de détection **23**
2.4.1 Spectromètre et caméra CCD 23
2.4.2 Détecteur de photons 25
2.4.3 Carte de comptage 27

Le but de ce chapitre est de décrire le matériel expérimental qui a permis l'étude de la luminescence des boîtes quantiques. Le montage expérimental se divise en trois parties, l'excitation, la détection et la partie centrale comprenant l'échantillon. Nous passerons en revue les différents éléments de chaque partie pour donner leurs caractéristiques et leurs résolutions. Seuls les équipements communs à toutes les expériences seront cités dans ce chapitre, les éléments propres à un type d'expérience seront présentés en même temps que l'expérience dans les chapitres correspondants.

2.1 Base du montage principal

2.1.1 Présentation du montage de référence

Dans cette section nous présentons le dispositif expérimental qui nous permet de visualiser la luminescence des boîtes quantiques. On présente sur la figure 2.1 le schéma de ce montage représentant le matériel minimum pour réaliser une expérience de microphotoluminescence(μPL).

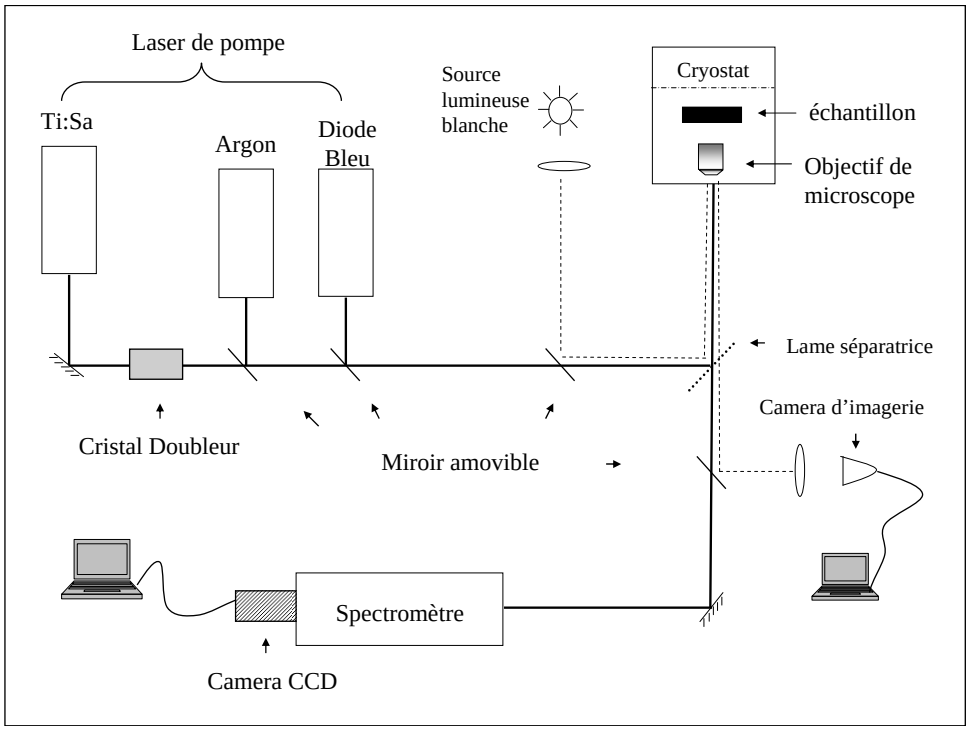

FIG. 2.1 – Représentation schématique de la structure principale du dispositif expérimental permettant de visualiser la luminescence d'une boîte quantique.

Ce montage peut se diviser en 3 sections. La première partie est destinée au matériel concernant l'excitation optique de l'échantillon. Les différents lasers disponibles seront présentés dans la section 2.3.3. Ensuite, la partie où se trouve l'échantillon constitue la partie centrale. La luminescence des échantillons étudiés, c'est-à-dire les boîtes quantiques semiconductrices, dépendent énormément de la température. Le confinement des charges ne peut se faire uniquement si les barrières de la boîte ont une énergie plus grande que l'agitation thermique et certaines boîtes ne peuvent émettre de la lumière qu'à très basse température. C'est pour cela que les échantillons étudiés sont placés dans des systèmes cryogéniques permettant de les refroidir jusqu'à une température de 4 Kelvin. Les différents cryostats utilisés au cours des expériences seront présentés dans la section 2.2.2. Enfin, la dernière partie de notre montage a pour but de récolter les photons émis par les boîtes quantiques et d'analyser cette émission. Pour cela on dispose de différents détecteurs de photon, comme des caméras CCD ou des APD (Photodiode à avalanche), placés derrière un spectromètre, ce matériel sera présenté dans la section 2.4.3.

Le montage tel qu'il est présenté sur la figure 2.1 est en quelque sorte le squelette du dispositif expérimental total. Sous cette forme, il permet de faire uniquement de la microphotoluminescence et non toutes les expériences qui sont présentées au cours de cette thèse. Cependant, c'est à partir de ce montage, et en ajoutant un nouvel élément ou un ensemble d'éléments, que l'on peut réaliser des expériences plus complexes, comme des mesures de temps de vie ou des mesures de corrélation. Les éléments qui sont rajoutés pour réaliser une expérience particulière seront présentés en introduction de chaque chapitre qui concernera cette expérience.

2.1.2 Système de visualisation

Un autre élément important présenté sur la figure 2.1 (dont nous n'avons pas encore discuté) est le système d'imagerie de la surface de l'échantillon. Pour réaliser des expériences de μPL, nous verrons dans la section 3.2.2 que les échantillons sont préparés de façon à ne pouvoir exciter qu'un petit nombre de boîtes quantiques. Et lorsque qu'on a repéré une boîte quantique dont la luminescence est intéressante pour effectuer des expériences dessus, il nous faut être capable de pouvoir localiser spatialement cette boîte pour y revenir à volonté. Pour cela nous avons besoin de repères sur la surface de l'échantillon mais surtout il est nécessaire d'avoir un système capable de visualiser cette surface.

Pour faire cette imagerie, nous utilisons une lumière blanche qui est dirigée, à l'aide d'une lentille, vers l'axe optique de l'expérience et un miroir amovible envoie le faisceau de lumière blanche sur l'objectif de microscope. Ce faisceau va alors éclairer uniformément la surface de l'échantillon sur tout le champ vu par l'objectif de focale $f_{ob} = 5mm$. L'image de l'échantillon peut ensuite être envoyée sur une caméra d'imagerie, grâce à un second miroir amovible. Une lentille de focale f_l est placée devant la caméra pour focaliser l'image sur la puce de détection de cette caméra. Le grandissement de l'image γ est donné par le rapport des focales $\gamma = \frac{f_l}{f_{ob}}$.

En choisissant une lentille de $250mm$, on obtient un grandissement de $\gamma = 50$. Même si la résolution est limitée à la longueur d'onde, ce système d'imagerie nous permet de visualiser des détails de la surface de l'échantillon de quelques centaines de nanomètre.

Grâce à la bonne sensibilité de la caméra d'imagerie (modèle wat-120N, constructeur WATEC), on peut aussi directement voir la luminescence d'une boîte quantique unique, sous la condition d'utiliser un filtre devant la caméra pour bien éliminer toutes traces du laser.

On remarquera aussi que les deux miroirs amovibles utilisés pour le système d'imagerie peuvent être remplacés par des lames semi-réfléchissantes. Utiliser une telle lame séparatrice à la place du premier miroir permet de visualiser en même temps la surface de l'échantillon et le laser. Cela peut être très utile pour voir directement la position du laser sur l'échantillon mais ceci a l'inconvénient de faire perdre de la puissance laser. De plus, si on remplace le deuxième miroir amovible par une lame, on peut visualiser la luminescence des boîtes au même moment sur la caméra d'imagerie et sur la caméra CCD. Cela a évidement l'inconvénient de diminuer le signal sur la caméra CCD.

2.2 Système de cryogénie

2.2.1 Cryostat à doigt froid

Au cours de cette thèse nous avons utilisé deux types de cryostats. Un cryostat à doigt froid et un cryostat à bain d'hélium.

On présente sur la figure 2.2(a) un schéma du cryostat à doigt froid. Le principe du cryostat est de refroidir l'échantillon par contact thermique. L'hélium liquide passe dans un circuit directement en contact avec l'échantillon entouré de vide pour isoler thermiquement l'ensemble circuit plus échantillon de l'extérieur. Le circuit d'hélium est alimenté par une bouteille d'hélium liquide grâce à une canne de transfert. Et c'est en mettant la bouteille sous pression que la circulation de l'hélium peut s'effectuer et ainsi refroidir l'échantillon. Ce principe permet de refroidir l'échantillon jusqu'a 5 K. À l'aide d'une vanne de régulation sur la canne de transfert, on peut ajuster le débit d'hélium et modifier la température de travail. Mais pour une meilleure stabilité et un ajustement plus rapide des températures, le porte-échantillon dispose également d'une résistance.

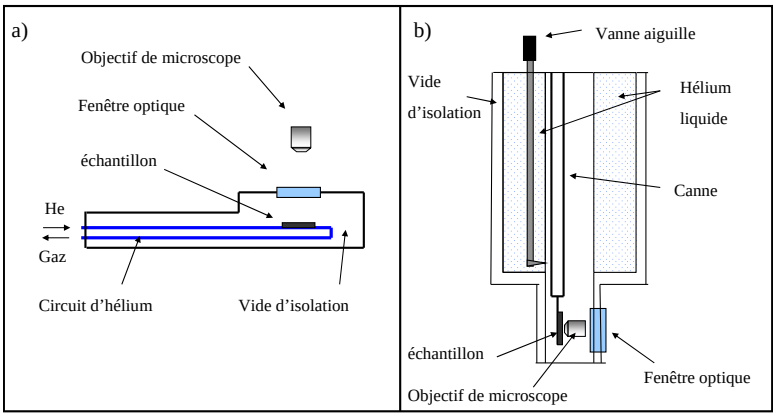

FIG. 2.2 – a) Cryostat à flux d'hélium. b) Cryostat à bain d'hélium.

Ce type de cryostat a une très bonne stabilité thermique et mécanique. La température peut varier de 0.2 K sans qu'il y ait de mouvement de dilatation qui désalignerait le cryostat par rapport à l'objectif. De plus, changer la température de 100 K ne déplace pas l'échantillon de plus de 10 μm. Pour ce qui est de la stabilité mécanique le seul inconvénient est le fait que le cryostat soit solidaire de la bouteille d'hélium directement posée à même le sol. Pour se garantir de ne pas envoyer de vibration dans le cryostat il faut juste éviter de marcher à côté de cette bouteille ou même de la toucher.

Comme on peut le voir sur le schéma 2.2(a), l'objectif de microscope est à l'extérieur du cryostat. L'accès optique se fait par une fenêtre de 0.5 mm d'épaisseur au-dessus de l'échantillon. La distance entre l'échantillon et la fenêtre est de 4.5 mm, ce qui est extrêmement restrictif pour le choix de la focale de l'objectif et limite aussi l'ouverture numérique de ce dernier. Nous utilisons,

avec ce cryostat, un objectif de microscope OLYMPUS doté d'une ouverture numérique de 0.4 et d'une distance de travail de 12 mm. L'alignement du laser sur l'échantillon se fait en déplaçant la totalité du cryostat. Le cryostat est fixé à la table par l'intermédiaire de trois grosses platines à vis micrométriques. Et c'est en jouant sur ces vis qu'on peut positionner le laser à l'endroit de l'échantillon où l'on veut travailler.

2.2.2 Cryostat à bain d'hélium

Le deuxième cryostat, celui à bain d'hélium, repose sur un principe différent. Il contient un réservoir d'hélium de 4 L, que l'on doit remplir au début d'une journée d'expérience. On présente le schéma de ce cryostat sur la figure 2.2(b). Le refroidissement de l'échantillon se fait par les vapeurs de l'hélium sortant du réservoir par un capillaire. C'est une vanne aiguille, accessible par le haut du cryostat, qui permet de choisir le flux d'hélium entre les deux chambres. Un bon ajustement de cette vanne permet de ne laisser passer qu'un filet d'hélium gazeux qui refroidit l'échantillon. L'ensemble du cryostat est isolé de l'extérieur par une enceinte de vide tout autour du cryostat. Ce cryostat est évidemment beaucoup plus massif que le premier et est solidement attaché à la table d'expérience.

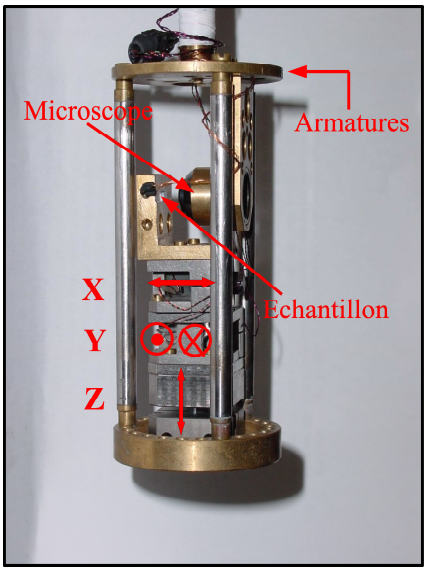

FIG. 2.3 – Photographie du bout de la canne inséré dans le cryostat. On peut y apercevoir le porte échantillon avec son échantillon installé sur le système de déplacement piézoélectrique, ainsi que l'objectif de microscope

Ce cryostat est dit à bain d'hélium car on peut ouvrir la vanne aiguille de façon à laisser l'hélium rentrer dans le compartiment à échantillon sous forme liquide. On peut ainsi complètement immerger l'échantillon sous l'hélium liquide. De cette façon, il est possible, en utilisant une pompe connectée au compartiment à échantillon, de mettre cette chambre sous pression. Cette

technique a pour but de faire passer l'hélium dans l'état surperfluide pour atteindre 1.6 K. Pour les expériences présentées dans cette thèse, nous n'avons jamais eu besoin d'atteindre de telles températures. Donc, nous avons toujours laissé le compartiment à échantillon sous atmosphère d'hélium gazeux. Cette technique nous permet tout de même d'avoir l'échantillon à la température du point de vaporisation de l'hélium, c'est-à-dire 4.2 K.

On peut voir sur le schéma 2.2(b) que dans ce cas l'objectif est à l'intérieur du cryostat. L'accès optique se fait à travers trois hublots au bas du cryostat. L'échantillon, l'objectif de microscope et le système de déplacement entre les deux, sont montés sur une canne. Cette canne est préparée à l'extérieur du cryostat puis plongée à l'intérieur pour effectuer l'expérience. On montre sur la figure 2.3 une photographie du bout de cette canne. On peut y voir l'objectif de microscope et l'échantillon collé sur un "L" en laiton faisant office de porte-échantillon. On pourra remarquer que le porte échantillon est vissé sur une tourelle de trois éléments gris brillants. Ces éléments sont des translateurs piezoélectriques faits par le constructeur ATTOCUBE et permettant un nano-déplacement à 4 K. Chacun de ces éléments est composé d'une petite et d'une grosse masse. La petite masse entoure un axe collé à la grosse masse et est maintenue par frottement. L'élément clef de ce système est l'axe qui est raccordé à la grosse masse par l'intermédiaire d'un piezoélectrique. Une tension en dent de scie dans le piezo permet aux deux masses de s'éloigner ou de se rapprocher selon le sens des pentes de la tension. En effet, la tension en dent de scie représente une dilatation lente du piezo suivie d'une contraction très rapide, ou inversement. Selon la vitesse de déplacement du piezo et de l'axe, la force de frottement entre la petite masse et l'axe va changer et permettre à cette petite masse d'accrocher l'axe et de suivre le mouvement, ou de glisser sur l'axe et rester sur place. Une succession de ces mouvements génère un déplacement de la petite masse sur l'axe. Ainsi, en utilisant ce système dans les trois directions de l'espace, on peut déplacer l'échantillon par rapport à l'objectif et viser différentes zones de l'échantillon. Cette translation de la grosse masse par rapport à la petite masse peut s'effectuer sur plusieurs millimètres, ce qui permet de pouvoir parcourir presque 1 cm^2 de la surface de l'échantillon. Ce système est aujourd'hui le seul qui permet un déplacement aussi important à une température de 4 K. On fait la remarque que ces éléments sont extrêmement fragiles et méritent la plus grande prudence si on doit les manipuler à la main. De plus, ils souffrent d'un vieillissement et risquent de s'endommager à chaque cycle thermique. Ces éléments sont donc une source régulière de problème.

Le fait que l'objectif soit à l'intérieur du cryostat permet de le choisir avec une très courte distance de travail et une grande ouverture numérique. Dans notre cas, nous utilisons un objectif de microscope avec une distance de travail de 0.47 mm et une overture numérique de 0.65.

Le cryostat étant plutôt massif et bien fixé à la table, il ne souffre absolument pas de vibrations ou de bruits mécaniques si on ne vient pas taper sur la table. Par contre, l'inconvénient majeur de ce cryostat est un problème de dérive mécanique lorsqu'on change la température. On remarquera, sur la photographie 2.3, que l'objectif et l'échantillon sont reliés par beaucoup de matières (l'objectif est accroché à l'armature du haut, qui est elle-même reliée à l'armature du bas par des tiges de 10 cm, où la tourelle de déplacement repose pour finalement trouver l'échantillon tout en haut de cette tourelle). Toute cette matière subit des dilatations thermiques pour un changement de température. Finalement, une variation de 0.1 K suffit pour faire un déplacement de quelques centaines de nanomètres et perdre l'excitation de la boîte quantique sur laquelle on travaillait. Il faut donc contrôler et stabiliser parfaitement la température à l'aide de la vanne aiguille.

Mais l'opération la plus difficile à réaliser avec ce cryostat et de vouloir le stabiliser au-dessus de 100 K. La résistance pour chauffer se trouve tout au fond du cryostat, ce qui est assez loin

du capteur de température et le point de refroidissement (par où arrive le flux d'hélium gazeux) est très proche de l'échantillon et du capteur. De plus, les volumes élevés du cryostat font qu'il a une inertie thermique importante. Toutes ces conditions engendrent une difficulté à stabiliser ce cryostat à une température supérieure à 100 K. Et même si on parvient à obtenir une température stable de l'échantillon, une dérive mécanique due aux dilatations oblige de corriger en permanence la position pour conserver la luminescence.

Il faut préciser que la majorité des expériences est réalisée sur ce cryostat qui est l'élément central de la table d'expérience principale, donc toutes les expériences sur les nanofils ont été réalisées sur ce cryostat même celles à haute température. On précise tout de même que certaines études et en particulier celles concernant les échantillons de CdTe/ZnTe ont été faites sur une autre table équipée du cryostat à doigt froid. C'est pour cette raison que l'on a décrit cet autre cryostat qui aura été utilisé pour certaines mesures présentées dans cette thèse.

2.3 Les différents lasers d'excitation

2.3.1 Les lasers continus

L'un des avantages d'étudier des boîtes quantiques issues de matériaux de la famille des II-VI, est qu'elles émettent de la lumière dans le visible. Les gammes d'émission des différents types de boîtes seront présentées dans la section 3.1.

Un élément important de l'expérience est de bien choisir la longueur d'onde d'excitation par rapport aux paramètres des matériaux qu'on étudie. On peut exciter une boîte quantique à une énergie très proche de l'émission pour faire une excitation quasi-résonnante, ou à des énergies bien supérieures. Mais exciter une boîte quantique au-dessus ou en dessous de l'énergie de gap du matériau, qui joue le rôle de barrière, peut changer radicalement le processus d'excitation. Ce point sera abordé dans la section 3.3.2. C'est pour cela qu'il est important de connaître le gap des matériaux qu'on étudie.

Durant cette thèse, nous avons travaillé sur deux catégories de matériaux, les séléniures avec des boîtes quantiques de CdSe dans une barrière de ZnSe et les Téllurures avec des boîtes quantiques de CdTe dans une barrière de ZnTe. Le gap du ZnSe est de 2.61 eV (475 nm) à 300 K et de 2.71 eV (457 nm) à 4 K. Alors que les valeurs du gap du ZnTe sont de 2.39 eV (518 nm) à 300 K et de 2.26 eV (548 nm) à 4 K. Nos études sont pour la plupart réalisées à 4 K, nous retiendrons donc plutôt les valeurs à cette température.

Pour exciter ces boîtes quantiques de façon continue nous disposons de deux sources laser différentes. Le premier laser est un laser à argon ionisé, il nous permet d'utiliser plusieurs longueurs d'ondes : 457.8 nm, 476 nm, 488 nm, 496 nm et 514.5 nm. Chacune de ces raies peut atteindre au moins plusieurs dizaines de mW de puissance. La lumière émise est monomode et fortement polarisée.

On remarquera que les longueurs d'ondes de ce laser permettent d'exciter au-dessus de la barrière des boîtes de CdTe/ZnTe mais ne le permettent pas pour les boîtes de CdSe/ZnSe. En effet, le gap du ZnSe à $4K$ étant de 453 nm, aucune des raies laser ne permet une excitation vraiment non résonnante de ces boîtes quantiques. C'est pour cela que nous disposons également d'une deuxième source laser continue. Cette deuxième source est une diode laser émettant à 405 nm, sa puissance de sortie est de 50 mW et la lumière émise est aussi monomode et

polarisée linéairement. Cette diode laser est notre seul outil pour exciter les boîtes quantiques CdSe/ZnSe au-dessus des barrières.

2.3.2 Laser titane-saphir impulsionnel

Pour l'étude dynamique d'un système, il est nécessaire de pouvoir utiliser un laser impulsionnel pour effectuer, par exemple, des mesures de temps de vie. Le laser à impulsions utilisé est un laser Titane-Saphir (Ti :Sa) à blocage de modes, de modèle Tsunami fabriqué par Spectra-physics. La courbe de gain du cristal de Ti :Sa va de 650 nm à 1100 nm avec un maximum à 800 nm, mais c'est en utilisant plusieurs jeux de miroirs que l'on peut recouvrir toute cette zone. Nous disposons de deux jeux de miroirs. Le premier permet d'accorder la longueur d'onde d'émission du laser entre 700 et 980 nm et le deuxième entre 960 et 1100 nm. Et le choix de la longueur d'onde se fait à l'aide d'un filtre de Lyot biréfringent disposé à l'intérieur du laser. Pour les hautes longueurs d'ondes, la courbe de gain du Ti :Sa est faible et nécessite une puissance de pompe importante. Pour utiliser le laser Ti :Sa dans cette zone, le laser de pompe(millennia Xs) peut aller jusqu'à 10 W. En réglant cette pompe à 8.5 W, on obtient en sortie du laser 600 mW à 1030 nm et 350 mW à 1070 nm. Alors que sur l'autre plage de longueur d'onde, où le gain est maximum, on obtient 1.5 W a 800 nm et 1 W à 900 nm.

Nous n'utilisons évidemment pas directement ces longueurs d'ondes pour exciter nos boîtes quantiques. Mais c'est à l'aide de différents cristaux non linéaires, selon la longueur d'onde, que nous allons générer la seconde harmonique pour travailler avec. Ces cristaux seront présentés dans la prochaine section.

Le taux de répétition des impulsions de ce laser est de 80 MHz, c'est-à-dire qu'il y a une impulsion toutes les 12 ns, et la largeur de ces impulsions est donnée par le constructeur au plus court d'une ps. Le réglage de la largeur de ces impulsions se fait à l'aide d'un potentiomètre, à l'extérieur du laser, qui contrôle le GTI (Gires-Tournois Interferometer) installé sur le miroir du fond de la cavité. Le principe du GTI est de pouvoir moduler la phase de la lumière qui se réfléchie sur ce miroir de la cavité de façon à ajuster la dispersion de la vitesse de groupe de la cavité (GVD pour group velocity dispersion). Le GTI permet de régler des impulsions de 1 à 80 ps de largeur. Ce réglage n'étant pas parfait, il doit être courant de travailler avec des impulsions de quelques ps. Le seul moyen dont nous disposons pour vérifier si le laser est bien réglé en mode impulsionnel, est de mesurer la puissance de la fréquence doublée derrière le cristal. En effet, pour une puissance moyenne identique, l'efficacité de la génération d'une seconde harmonique dépend de la puissance crête d'une impulsion, et dépend donc de la largeur de cette impulsion. Donc, sans changer la puissance moyenne du laser on sait que la durée d'une impulsion est minimum lorsque l'efficacité du doublage est maximum.

2.3.3 Doublage de fréquence

Nous venons de voir que les longueurs d'ondes disponibles à la sortie du Ti :Sa ne sont pas celles qui nous intéressent pour exciter les boîtes quantiques sur lesquelles nous travaillons. Pour obtenir une excitation impulsionelle qui correspond au gap de nos boîtes, nous réalisons donc une génération de seconde harmonique. Une autre utilité indispensable de ce doublage de fréquence est, comme nous l'avons vu précédemment, de pouvoir régler la durée des impulsions au plus court.

Lorsque le laser est équipé du jeu de miroir permettant d'émettre entre 960 et 1100 nm, nous utilisons un cristal de LBO pour doubler la fréquence. Ce cristal non linéaire de 15 mm de long est placé entre deux lentilles, la première pour focaliser le faisceau dans le cristal et augmenter l'efficacité du doublage et la deuxième pour collimater le faisceau doublé sur l'axe optique. L'accord de phase de cette génération de seconde harmonique se fait par accord de température. Le cristal est installé dans un four qui permet d'ajuster la température de 130 à 250 $^{\circ}C$. Ainsi, on peut obtenir en sortie de ce crystal des longueurs d'ondes allant de 480 à 550 nm, avec une bonne efficacité de conversion de l'ordre de 20 %.

La réalisation de l'accord de phase par la température présente l'avantage de ne pas à avoir à changer la position du cristal lorsque l'on change de longueur d'onde de travail. Comme ce cristal est disposé au début du parcours optique de l'expérience, cela nous épargne de devoir réaligner tout le parcours à chaque changement de longueur d'onde. Par contre ce type d'accord présente aussi des inconvénients car la génération de la seconde harmonique à 960 nm se fait à 250 $^{\circ}C$. Cette température est importante et a tendance à endommager le cristal car les traitements anti-reflets des faces du cristal ne supportent pas cette température et lorsque les faces d'entrée et de sortie sont endommagées, le faisceau diffuse et perd sa forme.

Dans cette configuration, les longueurs d'ondes accessibles sont typiquement sur la plage spectrale d'émission des boîtes quantiques de CdSe/ZnSe, comme on pourra le voir dans la section 3.1. Initialement cette configuration a été justement prévue pour être proche de l'émission de ces boîtes, de façon à effectuer des excitations résonnantes ou quasi-résonnantes. Mais nous n'avons pas eu l'occasion de réaliser ce type d'excitation avec ce dispositif durant nos travaux.

Maintenant, si le laser Ti :Sa est équipé du jeu de miroir permettant d'émettre entre 700 et 980 nm, nous utilisons un autre cristal pour réaliser le doublage de fréquence. Il s'agit dans ce cas d'un autre cristal de LBO taillé différemment. Pour les mêmes raisons que précédemment, ce cristal est disposé entre deux lentilles confocales. Cette fois-ci, on réalise l'accord de phase en angle et comme nous venons de le voir, cette technique a le gros inconvénient de désaligner l'axe optique à chaque fois que l'on change de longueur d'onde.

On obtient ainsi, à la sortie du cristal des longueurs d'ondes allant de 350 à 490 nm. L'efficacité de conversion obtenue à partir de ce cristal est bien inférieure à celle du précédent, elle est de 2 à 3 %. La plage de longueur d'onde obtenue nous permet d'exciter les boîtes quantiques de CdSe/ZnSe aussi bien au-dessus qu'en dessous de la barrière. Cette configuration aura souvent été utilisée pour réaliser la mesure de temps de déclin sur ce type de boîte.

2.4 Élément de détection

2.4.1 Spectromètre et caméra CCD

La première étape essentielle de l'étude d'une boîte quantique est de pouvoir visualiser le spectre de luminescence de cette boîte, appelé microphotoluminescence (μPL). Pour cela nous disposons d'un spectromètre et d'une caméra CCD.

Nous utilisons, comme spectromètre principal, un spectromètre de 50 cm de focale de modèle 500 SI/SM et de marque Chromex. Il est équipé de 2 réseaux optimisés dans le visible. Le premier réseau de 1200 tr/mm diffracte les longueurs d'ondes sur les détecteurs de la caméra avec une fenêtre de 40 nm et permet de voir en détail les différentes raies d'un spectre. Alors que le deuxième réseau de 150 tr/mm diffracte le spectre sur une fenêtre plus importante de 300 nm

et permet plutôt de chercher la présence de toutes les raies d'émissions sur l'ensemble du spectre visible.

La transmission totale est similaire pour les deux réseaux, soit de 43 % pour la polarisation p et de 34 % pour la polarisation s.

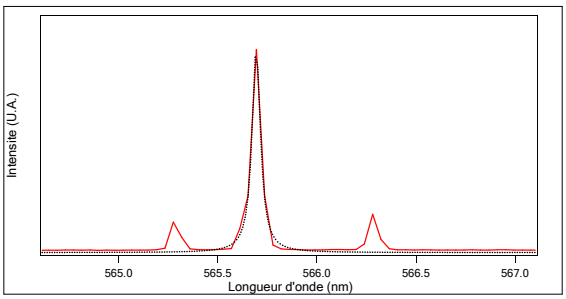

FIG. 2.4 – Spectre d'une raie d'une lampe spectrale de néon obtenu avec le réseau 1200 tr/mm. L'ajustement lorentzienne permet d'évaluer la résolution spectrale du spectromètre principal à 0.05 nm

Pour évaluer la résolution de ce spectromètre, on présente sur la figure 2.4 une raie d'émissions d'une lampe spectrale de néon. Ces raies d'émission sont considérées infiniment fines, donc la largeur apparente de la raie nous donne la résolution du spectromètre. Par un ajustement avec une fonction lorentzienne, on peut évaluer la largeur caractéristique à 0.05 nm (soit $\simeq 200\mu\ eV$ à 560 nm) et prendre cette valeur comme résolution de notre spectromètre avec le réseau de 1200 tr/mm.

Chaque spectromètre dispose de deux sorties. La première est évidemment pour la caméra CCD, mais on peut aussi à l'aide d'un miroir amovible commandé par un moteur, détourner le spectre vers une deuxième sortie. Cette deuxième sortie est équipée d'une fente et permet de sélectionner une seule longueur d'onde. Ce mode de fonctionnement est un monochromateur et est généralement associé à des détecteurs de photons rapides pour réaliser des expériences résolues en temps, comme des mesures de temps de vie d'une raie, ou des mesures de corrélations de photons.

Les détecteurs de photons seront présentés dans la section suivante mais nous pouvons ici dire quelques mots sur la caméra CCD. Nous utilisons une caméra CCD récente (constructeur Andor, modèle Idus), refroidie par effet Peltier à $-65\ ^{\circ}C$. L'efficacité quantique de cette caméra dans le visible est de 40 %, et le détecteur est composé de 1024x128 pixels de 26x26 μm^2.

Nous présenterons dans la section 5.3.3 des expériences de corrélations croisées. Ces expériences nécessitent de pouvoir sélectionner deux raies à des longueurs d'ondes différentes et donc de disposer de deux spectromètres. Un deuxième spectromètre plus petit que le premier, de focale de 27 cm(constructeur Spex, modèle $270M$) est utilisé. Il est aussi équipé de deux réseaux, l'un de 1200 tr/mm et l'autre de 100 tr/mm. La taille plus petite de ce spectromètre fait que pour un réseau équivalent (celui de 1200 tr/mm), la fenêtre en longueur d'onde projetée sur la caméra CCD est plus grande, soit de 70 nm ; pour le deuxième réseau c'est une fenêtre de 840 nm qui est accessible. La résolution spectrale est légèrement moins bonne, de 0.07 nm. Par

contre la transmission de ce spectromètre est supérieure à 50 % pour les deux polarisations dans la gamme du visible.

Nous utilisons sur ce spectromètre une caméra CCD beaucoup plus ancienne mais présentant toujours des caractéristiques correctes(constructeur JobinYvon, modèle SpectrumOne). Elle est refroidie à l'azote liquide et a aussi une efficacité quantique de l'ordre de 40 % dans le visible. La plaquette de détection est composée de 1024x256 pixel de 26x26 μm^2.

2.4.2 Détecteur de photons

Pour réaliser des mesures de dynamiques comme des mesures de temps de déclin ou des mesures de corrélation, nous devons également disposer de détecteurs sensibles à un très petit nombre de photons avec une bonne résolution temporelle. On définit la résolution temporelle de ce type de détecteur par la précision temporelle sur l'instant où un photon a été détecté, appelé la gigue (ou le jitter en anglais).

Les expériences présentées dans cette thèse ont été réalisées à partir de deux types de détecteurs différents. Ces types de détecteurs sont tous deux des Photodiodes silicium à avalanche (ou APD pour Avalanche Photodiode en Anglais) mais présentant des caractéristiques différentes et complémentaires.

Les premiers types d'APD qu'on utilise sont des produits de id-quantique, modèle $id100-20$, leur résolution est donnée par le constructeur à 40 ps. Cependant on peut vérifier cette résolution à l'aide d'une mesure d'autocorrélation présentée au chapitre 5. Avec deux de ces APD on réalise une mesure de corrélation sur les impulsions du laser Ti :Sa. On rappelle que la largeur d'une impulsion est de l'ordre de la picoseconde et une telle mesure avec des détecteurs de résolution parfaite nous permettrait de mesurer directement la taille de ces impulsions. On présente sur la figure 2.5(a) le pic obtenu par une telle mesure et on s'aperçoit que la largeur du pic à mi-hauteur est de 90 ps. Cette valeur nous donne directement la résolution temporelle de l'ensemble du système, c'est-à-dire des deux APD, de la carte de comptage mais aussi des spectromètres. En effet, il ne faut pas oublier que la réflexion d'un faisceau élargi sur un réseau prend une différence de marche δ entre ces deux extrémités. Le retard temporel t_r est donné par $t_r = \delta/C$. On peut montrer que la relation entre l'angle d'incidence θ_i et t_r est donnée par :

$$t_r = \frac{L \sin \theta_i}{c}, \tag{2.1}$$

avec L la longueur du réseau éclairé et θ_i l'angle d'incidence du faisceau.

On peut finalement faire le bilan de la résolution temporelle des différents éléments. Ainsi, en prenant pour la résolution temporelle du spectromètre $\theta_i = 17^\circ$ et $L = 5\ cm$, on peut évaluer $t_r \sim 50\ ps$. La résolution temporelle de la carte de comptage est elle donnée à $\sim 10\ ps$. On obtient au bilan la résolution totale $\sqrt{40^2 + 40^2 + 10^2 + 50^2} \sim 80\ ps$. Cette valeur de 80 ps est correcte devant la valeur expérimentale de 90 ps.

Sachant que le temps de vie des boîtes II-VI est de l'ordre de quelques centaines de picosecondes, ces APD nous permettront de mesurer ces temps de vie et de réaliser des expériences de corrélation en continue.

Il faut aussi préciser que l'efficacité quantique des APD rapides est de 35% à 500nm. Cette efficacité quantique est légèrement inférieure à celle d'une caméra CCD mais reste tout de même extraordinaire pour un détecteur avec une résolution temporelle aussi bonne.

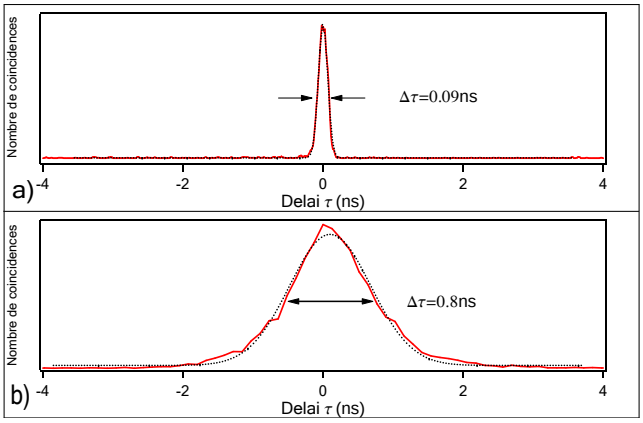

FIG. 2.5 – Courbe de corrélation sur le laser impulsionnel Ti :Sa avec deux types d'APD a) et b). La largeur du pic donne la résolution de ces APD.

Le seul inconvénient de ces APD est que la surface active est de 20x20 μm^2. Pour focaliser le faisceau en sortie du monochromateur sur une surface si petite, nous utilisons une petite lentille asphérique avec un facteur de rétrécissement x15. Cette lentille est vissée sur un système de déplacement dans les trois directions de l'espace et l'APD est elle aussi fixée à un support avec tous les degrés de liberté. L'alignement de tous ces éléments est une opération longue et compliquée.

Nous utilisons aussi un deuxième type d'APD qui cette fois-ci est un produit de Perkin-Elmer EG&G, modèle $SPCM\ AQR-14$. L'avantage de ces APD est qu'elles ont une très bonne efficacité quantique, qui est de 60 % à 550 nm, presque le double des APD id-quantique. Par contre, la résolution temporelle est quant à elle nettement moins bonne, elle est donnée à 350 ps par le constructeur. On montre sur la figure 2.5(b) la mesure de l'autocorrélation du laser impulsionnel. Cela nous permet d'évaluer la résolution de l'ensemble du système à 800 ps, cette valeur expérimentale est assez élevé par rapport à la valeur que l'on peut calculer théoriquement à 500 ps. Ce temps de résolution est beaucoup trop élevé pour utiliser ces APD pour des mesures de temps de déclin ou des mesures de corrélation sous excitation continue. Cependant ces APD nous auront été d'une grande utilité, grâce à leur très bonne efficacité, pour réaliser des expériences avec des faibles taux d'émissions de photons.

Un autre avantage de ces APD, est une surface active beaucoup plus grande. Sur ces APD, le pixel de détection est de 200x200 μm^2. Cela rend la mise en place et l'alignement de ces APD beaucoup plus confortables.

Ces deux types de détecteurs auront été complémentaires pour réaliser les expériences présentées dans cette thèse. Les avantages de chacune de ces APD auront été utilisés en fonction du type d'expérience à effectuer.

2.4.3 Carte de comptage

Pour finir la description du matériel utilisé, nous devons également dire quelques mots sur la carte de comptage qui permet de réaliser des mesures de temps de déclin ou de corrélations qui sont finalement l'essentiel des résultats présentés dans cette thèse.

On présente dans la section 5.1.4 le principe d'une mesure de corrélation en attribuant le déclenchement d'un chronomètre (START) par la détection d'une APD et l'arrêt de ce chronomètre (STOP) par la détection de la deuxième APD. En réalité ces APD sont reliées par des câbles BNC à une carte de comptage insérée dans un ordinateur. Chaque détection d'une APD envoie une impulsion électrique sur l'entrée START ou l'entrée STOP de la carte de comptage. Et c'est cette carte qui a le rôle de mesurer le temps entre deux détections sur chacune des APD (coïncidence START-STOP) et de reporter tous les évènements dans un histogramme pour construire une courbe.

On comprend que tout réside dans la précision à mesurer l'écart temporel entre une impulsion START et une impulsion STOP. Pour cela, on utilise un Convertisseur Temps-Amplitude ou CTA, (TAC pour Time-to-Amplitude Converter). Le principe d'un CTA est de déclencher une rampe de tension au moment du START puis, lorsqu'un photon produit une impulsion STOP, de stopper la rampe de tension. La valeur de la tension mesurée est alors proportionnelle au temps écoulé entre les deux détections. Les tensions mesurées sont ensuite "hachées" numériquement et numérisées à l'aide d'un analyseur multicanaux (ADC pour Analog Digital Converter). L'ADC va ensuite ordonner les événements dans les cases de l'histogramme temporel.

Le modèle de cette carte est *SPC-630* de Becker&Hickl. Les spécifications de la carte sont données comme ayant une résolution temporelle électronique de 7 ps et contribuent donc faiblement à l'élargissement des courbes mesurées sur la figure 2.5. L'histogramme possède 4096 canaux, ou cases, avec une plage temporelle qui peut aller de 3.3 ns et 2 μs. Les "pixels" temporels t_b (encore appelés time bin en anglais) sont respectivement de 0.815 ps à 488 ps.

Chapitre 3

Caractérisation optique des échantillons

Sommaire

3.1 Macrophotoluminescence des différents échantillons 30
3.2 Isolation spatiale d'un émetteur unique 31
3.2.1 Préparation des échantillons de boîtes quantiques SK 31
3.2.2 Préparation des échantillons de nanofils 33
3.3 Microphotoluminescence des échantillons 34
3.3.1 Spectroscopie des boîtes quantiques SK 34
3.3.2 Spectroscopie des nanofils 37
3.4 Étude optique préliminaire 41
3.4.1 Comportement en fonction de la puissance d'excitation 41
3.4.2 Mesure des temps de vie 44
3.5 Conclusion 46

Dans ce chapitre nous présenterons les premières observations sur la luminescence des différents échantillons étudiés. Le fait d'avoir étudié des boîtes quantiques auto-organisées en parallèle des boîtes insérées dans des nanofils nous permet de comparer la luminescence de ces différents échantillons. Nous comparons dans un premier temps les spectres sur des ensembles de boîtes quantiques. Puis nous discuterons des différentes techniques employées pour isoler spatialement une boîte unique ou un petit nombre de boîtes quantiques afin de pouvoir récolter la luminescence d'une seule de ces boîtes. Ensuite, lorsque l'on s'intéressera aux spectres de luminescence d'une boîte unique, nous comparerons les propriétés optiques des différents échantillons, comme la forme des spectres, l'intensité en fonction de la puissance d'excitation et les temps de déclin des différentes raies. Nous terminerons ce chapitre en discutant des avantages observés sur la luminescence des boîtes quantiques insérées dans des nanofils.

3.1 Macrophotoluminescence des différents échantillons

Même si la finalité de ces travaux est de présenter l'étude fondamentale d'un nouveau type de boîtes quantiques (les boîtes de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe), nous avons eu l'occasion, au cours de cette thèse, de travailler sur différents types de boîtes quantiques avec différents matériaux des colonnes II-VI du tableau périodique des éléments, comme les boîtes auto-organisées de type SK (Stransky Krastanow) de CdSe/ZnSe et CdTe/ZnTe. Nous profiterons donc de ces différentes études pour comparer les propriétés optiques élémentaires des boîtes quantiques insérées dans des nanofils avec celles des boîtes SK.

Chacun de ces types de boîtes quantiques a des propriétés optiques différentes. Nous allons regarder, dans cette section, leur gamme d'émission respective.

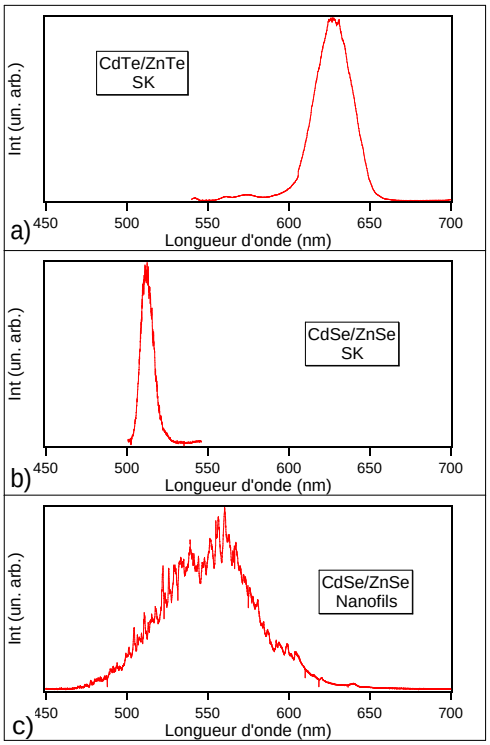

FIG. 3.1 – a) Raie inhomogène de la luminescence d'un ensemble de boîtes quantiques CdTe/ZnTe auto-organisées. b) Raie inhomogène de la luminescence d'un ensemble de boîtes quantiques CdSe/ZnSe auto-organisées. c) Raie inhomogène de la luminescence d'un ensemble de boîtes quantiques CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe.

La longueur d'onde d'émission d'une boîte quantique dépend avant tout de la bande d'énergie interdite du matériau dans lequel se confinent les charges excitées. Le gap du CdSe est de 1.847 eV (670 nm) à 4 K alors que le gap du CdTe est de 1.606 eV(770 nm) à 4 K. De plus, le confinement des charges par les barrières génère la discrétisation des niveaux à une énergie supérieure de celle

du gap. Cette différence d'énergie est variable selon le confinement des charges. Une variation de taille ou de contrainte des matériaux entre deux boîtes quantiques change ce confinement et change donc la différence d'énergie entre le gap et les niveaux discrets. La conséquence est que deux boîtes quantiques d'un même matériau, fabriquées par la même technique mais avec une légère différence de taille, auront une légère différence de longueur d'onde d'émission. En résumé, le gap des matériaux utilisés donne la borne inférieure de l'énergie d'émission d'un type de boîte et la dispersion en taille de ces boîtes donne une largeur spectrale dans laquelle pourra émettre une de ces boîtes.

Avant de travailler sur une boîte quantique unique, nous pouvons exciter un ensemble de boîtes et regarder la raie inhomogène de luminescence de cet ensemble, appelé macrophotoluminescence (macroPL). Les méthodes de croissance utilisées (cf 1.2.2) ne permettent pas de contrôler rigoureusement la taille des boîtes quantiques. Ces boîtes quantiques auront donc une certaine dispersion en taille autour d'une valeur moyenne. On présente sur la figure 3.1 la luminescence d'un ensemble de boîtes quantiques pour les 3 types d'échantillons étudiés.

La figure (a) est la raie inhomogène pour la luminescence de boîtes quantiques CdTe/ZnTe auto-organisées. Le maximum de la raie est à 630 nm pour une largeur à mi-hauteur de 30 nm. On rappelle tout de même que ces caractéristiques sont propres à l'échantillon étudié, on peut avec les mêmes matériaux obtenir une variation de quelques dizaines de nanomètres sur ces valeurs.

Pour ce qui est de la figure (b) elle représente le spectre de luminescence d'un ensemble de boîtes quantiques CdSe/ZnSe auto-organisées. Le maximum de la raie est, cette fois-ci, à 510 nm pour une largeur à mi-hauteur de 15 nm. Ces boîtes quantiques sont du même type que celles de l'échantillon (a), c'est juste le matériau de composition qui les différencie, ce qui explique très bien la différence de position de la raie inhomogène.

La dernière figure, la figure (c), est la luminescence d'un ensemble de boîtes quantiques de CdSe insérées dans un nanofil de ZnSe. Ce type de boîtes est complètement différent des deux échantillons présentés précédemment. Le nanofil impose la forme de la boîte et comme on l'a vu dans la section 1.2.2, les axes de croissance ne sont pas les mêmes. De plus, par construction, ces boîtes ne présentent aucune couche de mouillage. Tout de même, les matériaux utilisés sont du CdSe et du ZnSe et imposent donc une luminescence autour de 550 nm. Par contre, on remarquera que la largeur de la raie inhomogène est très importante, on mesure une largeur de 60 nm à mi-hauteur. Et en considérant les queues de cette raie, on voit que l'on peut trouver la luminescence d'une de ces boîtes sur plus de 100 nm de 500 à 600 nm. Cela nous apprend que la dispersion en taille des boîtes insérées dans ces nanofils est très importante, beaucoup plus importante que pour les échantillons où les boîtes sont auto-organisées.

3.2 Isolation spatiale d'un émetteur unique

3.2.1 Préparation des échantillons de boîtes quantiques SK

Une étape capitale dans l'étude de ces objets est de pouvoir isoler spatialement une seule boîte quantique, pour pouvoir travailler seulement sur cette boîte. Mais comme on a pu le voir dans la section 1.2.2, la croissance des différents types d'échantillons étudiés ne permet pas d'obtenir directement des boîtes quantiques isolées. Sur les échantillons obtenus, la densité de boîtes est importante aussi bien pour les boîtes quantiques auto-organisées que pour les nanofils. Sur les échantillons de boîtes quantiques de type SK, la densité est de quelques centaines de boîtes

par μm^2 et la taille du faisceau d'excitation focalisé sur l'échantillon est elle-même d'un diamètre de l'ordre du micromètre. C'est-à-dire qu'une excitation directe de l'échantillon met en jeu une centaine de boîtes quantiques et ne permettra de récolter que la raie inhomogène.

Pour travailler sur une boîte unique avec ce type d'échantillon, deux techniques sont utilisées, les masques et les mesas.

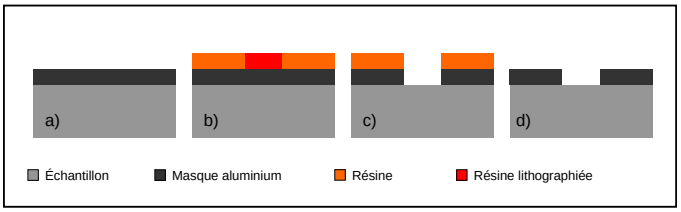

FIG. 3.2 – Technique de réalisation des masques, comportant a) le dépôt d'une couche opaque d'aluminium, b) l'application et la lithographie d'une résine, c) le retrait de la résine développée ainsi que la gravure humide de l'aluminium et d) le retrait total de résine restante.

Le principe de la technique du masque est de recouvrir l'échantillon d'un masque métallique opaque et de percer des trous à travers ce masque, suffisamment petits pour que le faisceau d'excitation ne puisse atteindre seulement quelques boîtes quantiques. Les étapes de cette technique sont représentées sur la figure 3.2. Elle consiste à recouvrir l'échantillon d'une couche d'aluminium puis d'une couche de résine. La résine est ensuite insolée par lithographie électronique pour dessiner des repères et des grilles avec des points de 100 nm. Une solution particulière peut ensuite retirer la résine lithographiée et le métal non protégé par la résine. Enfin, on enlève toute la résine restante.

On obtient, de cette façon, des trous dans le masque d'aluminium de 150 nm de diamètre au minimum. Cette méthode permet d'exciter seulement une dizaine de boîtes quantiques mais elle a l'inconvénient majeur de proposer une très faible efficacité de collection.

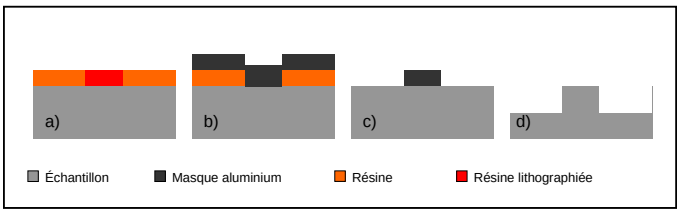

FIG. 3.3 – Technique de réalisation des mesas, comportant a) l'application et la lithographie d'une résine, b) le retrait de la résine développée ainsi que le dépôt d'une couche de Titane, c) le lift-off du Titane et d) la gravure humide de l'échantillon ainsi que le retrait du Titane par attaque acide.

La deuxième technique pour travailler sur un petit nombre de boîtes quantiques sur ce type d'échantillon est la technique des mesas. Son principe est d'enlever les couches épitaxiées sur tout l'échantillon hormis dans des zones de petite taille. Les étapes de cette technique sont représentées sur la figure 3.3. Cette technique consiste à déposer une résine sur l'échantillon puis à lithographier cette résine selon le schéma voulu. Ensuite on retire, avec une solution, la partie de la résine qui a été lithographiée et on recouvre le tout d'une couche de Titane. Avec une deuxième solution on peut retirer la résine qui n'a pas été lithographiée et le Titane la recouvrant pour laisser uniquement le Titane qui comblait les trous de la résine. Les couches épitaxiées de l'échantillon sont maintenant retirées par gravure humide sur l'ensemble de l'échantillon sauf aux endroits où il restait du Titane. Il ne reste plus qu'à enlever le Titane par une attaque acide.

Cette méthode permet de ne laisser de l'échantillon que quelques plots pouvant atteindre 50 nm de diamètre avec une dizaine de boîtes quantiques par plot. Cette configuration permet une meilleure efficacité de collection comparée aux masques, mais présente une toute autre forme d'inconvénient. En effet, il a été montré que la luminescence de boîtes quantiques dans des mesas souffrait d'une importante diffusion spectrale [30], les effets de bord du plot ont fortement été mis en cause.

Et pour finir cette section, précisons que les motifs sur les masques ou la gravure des mesas se font de façon ordonnée. Chaque plot ou chaque trou est organisé dans une grille de 10 par 10 et chaque grille est affectée d'une coordonnée. Ainsi lorsque l'on travaille sur un trou, on peut facilement repérer l'emplacement de ce trou et y revenir par la suite.

3.2.2 Préparation des échantillons de nanofils

Les échantillons avec les nanofils sont complètement différents de ceux avec les boîtes quantiques de type SK et imposent une nouvelle approche pour isoler une boîte quantique. Sur l'image 1.5, nous avons pu voir l'échantillon avec les nanofils juste après la croissance. On peut constater sur cette image qu'il peut y avoir une centaine de nanofils par μm^2, sans organisation particulière. Mais surtout, on peut voir que les nanofils sont accrochés à une base, un aggloméra de matière, beaucoup plus massif que le nanofil lui même. Des études préliminaires ont montré que ces boules de ZnSe n'avaient pas un réseau régulier et pouvaient émettre de la lumière dans le visible. Pour pouvoir travailler sur un nanofil unique il fallait donc être capable de séparer le nanofil de cet aggloméra de matière.

La technique choisie a été de plonger un morceau de l'échantillon dans une solution d'alcool. Nous avons choisi du méthanol, car cette solution est inoffensive pour les fils et très volatile. Ensuite cette solution avec l'échantillon est déposée dans un bain à ultrasons. Les ultrasons vont casser les nanofils au niveau de la zone la plus fragile. La quantité d'alcool et le temps d'exposition aux ultrasons permettent de varier la densité de fils mis en solution. Ces deux paramètres ont été difficiles à déterminer et ont fait partie du travail de thèse réalisé par Adrien Tribu, mon travail était exclusivement dédié aux études optiques.

Maintenant que les nanofils sont en solution, il ne reste plus qu'à les déposer sur un substrat de silicium. On dépose donc une goutte de solution avec les nanofils sur le substrat et on laisse l'alcool s'évaporer. On peut renouveler plusieurs fois l'opération pour augmenter la densité de nanofils sur le silicium. De cette façon, une fois que tout l'alcool est évaporé, nous obtenons un échantillon avec une densité surfacique ajustable. On peut voir sur la figure 3.4 l'image MEB d'un nanofil isolé.

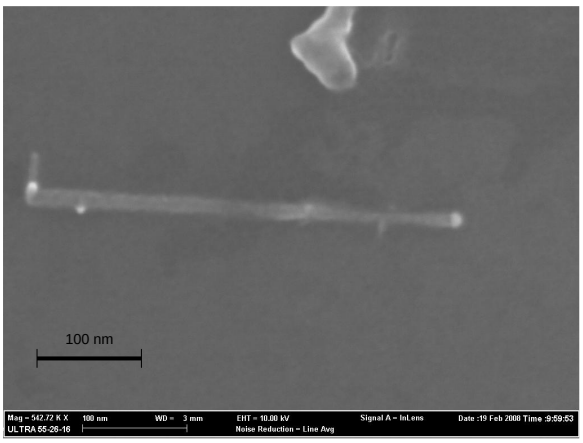

FIG. 3.4 – Image obtenue par microscopie électronique (MEB) d'un nanofil unique. Cette image a été réalisée par Adrien Tribu.

En s'attardant sur l'image 3.4, on pourra constater que le bout droit du fil est en forme de sphère. Cette sphère est en fait la bille d'or qui a permis de catalyser le fil pendant la croissance et qui est restée accrochée. À l'heure actuelle, nous n'avons aucune preuve de l'endroit précis où se trouve l'insertion du CdSe dans le nanofil de ZnSe, même si sur l'image MEB un petit renflement au deux tiers du fil donne à penser qu'il s'agit de la boîte quantique. Cette forme n'est en aucun cas une preuve et pour le moment nous n'avons aucune image à très haute résolution mettant en évidence les deux différents matériaux.

Pour finir, nous pouvons également préciser qu'avant le dépôt des fils, on dessine sur le substrat, par lithographie électronique ou optique, des repères. Il s'agit toujours du même principe qui est de pouvoir retrouver la position d'un nanofil avec un système de repérage.

3.3 Microphotoluminescence des échantillons

3.3.1 Spectroscopie des boîtes quantiques SK

Maintenant que nous sommes capables d'isoler spatialement quelques boîtes quantiques, nous pouvons finalement visualiser la luminescence de ces boîtes et nous intéresser à des raies isolées. Dans cette section, nous nous intéresserons dans un premier temps à la luminescence des boîtes quantiques de type SK que nous comparerons, dans la prochaine section 3.3.2, à la luminescence de boîtes quantiques CdSe insérées dans des nanofils.

Nous pouvons voir sur la figure 3.5 des spectres obtenus à partir d'échantillons de boîtes quantiques auto-organisées. Sur la figure (a), ce sont des boîtes de CdSe/ZnSe, la luminescence se trouve autour de 515 nm, alors que sur la figure (b) il s'agit de boîtes CdTe/ZnTe, où la luminescence est plutôt vers 580 nm. Les deux μPL ont été réalisées sur des échantillons masqués et l'excitation se fait à travers les trous le plus petits possible, soit $\sim$ 150 nm. Les boîtes sont excitées, dans les deux cas, avec la diode laser bleue à 405 nm.

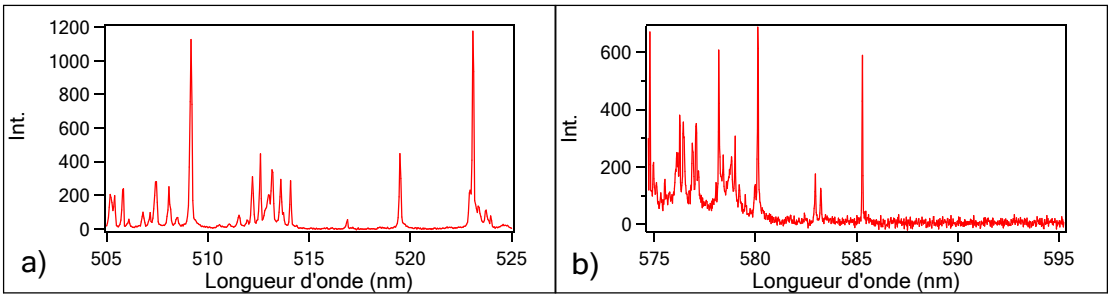

FIG. 3.5 – Spectre de luminescence d'un petit nombre de boîtes quantiques de type SK CdSe/ZnSe (a), et CdTe/ZnTe (b), excitées en continu avec une diode laser à 405 nm à travers un trou de 150 nm.

La première chose que l'on peut remarquer sur ces spectres est qu'il est très difficile, voire impossible d'exciter une seule boîte quantique sur ce type d'échantillon. Même si l'on réduit au minimum la zone excitée de l'échantillon ($\sim$ 0.1 μm^2), la densité importante des boîtes ($\sim$ 100 μm^{-2}) impose d'exciter une dizaine de boîtes quantiques. Toutefois, ces boîtes émettent des photons à des énergies différentes et si l'on s'intéresse aux énergies des queues de la raie inhomogène (là où spectralement la densité de la luminescence des boîtes est la plus faible), il est possible de trouver des raies isolées correspondant à la luminescence d'une boîte unique. On remarque qu'il est juste beaucoup plus difficile d'identifier un ensemble de raies correspondant à la luminescence d'une même boîte lorsque des pics de luminescence de plusieurs boîtes sont proches.

La largeur des raies d'émission de ce type de boîte quantique peut aller de quelques dizaines de μeV jusqu'à la centaine de μeV($\sim$ 0.01/0.05 nm)[30, 31, 32]. Elle dépend principalement des fluctuations de charges environnantes provoquant un élargissement des raies. Cette largeur est en général plus fine que la résolution du spectromètre utilisé(0.05 nm) et donc la largeur apparente sur le spectre est déterminée par la résolution de notre matériel et non par la largeur intrinsèque d'émission de la boîte quantique. Si les largeurs des raies des deux spectres ont l'air différent c'est parce que ces deux spectres ont été enregistrés avec deux spectromètres différents. La figure 3.5(a) est enregistrée sur le spectromètre chromex décrit dans la section 2.4.1, sa résolution a été évaluée à 0.05 nm soit 200 μeV et c'est bien la largeur que l'on retrouve sur les raies des spectres enregistrés sur ce spectromètre. Le deuxième spectre 3.5(b) a été enregistré à partir d'un autre spectromètre de résolution 0.025 nm soit 90 μeV. Car on rappelle que les échantillons de CdTe/ZnTe ont été étudiés sur une autre table d'expérience comportant du matériel spécifique, comme ce spectromètre de résolution de 90 μeV et le cryostat à doigt froid présenté dans la section 2.2.1. Cette résolution est à la limite de la largeur intrinsèque des raies mais n'est pas encore suffisante pour mesurer cette valeur ou pour bien distinguer un doublet lié à la polarisation d'émission d'une boîte quantique.

On présente sur la figure 3.6 la règle de polarisation d'émission d'une boîte quantique SK. Dans le cas général présenté sur la figure (a), la structure fine de l'exciton contient deux états

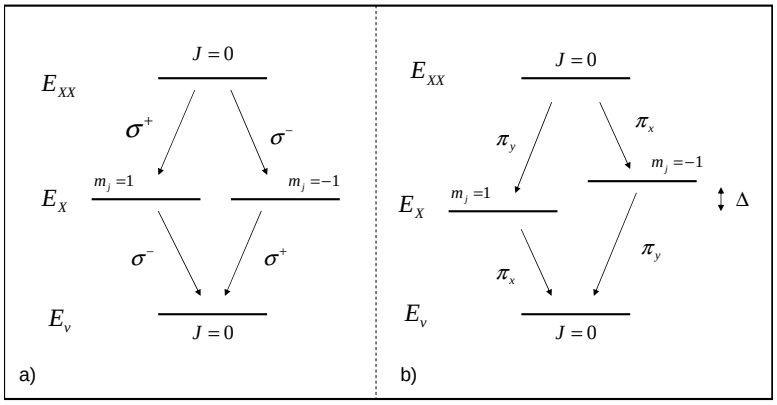

FIG. 3.6 – schéma représentant une partie de la structure fine de l'exciton et les règles de polarisation de l'émission d'une boîte quantique. Sur la figure a) on considère un boîte parfaitement symétrique où les états de l'exciton brillant sont dégénérés, à ce moment-là, la polarisation de l'exciton et du biexciton est circulaire avec un photon soit σ^+ soit σ^-. Sur la figure b) on considère une boîte asymétrique qui lève la dégénérescence entre les états excitoniques, à ce moment là, la polarisation de l'exciton et du biexciton est linéaire selon les grandes et petites directions de la boîte.

excitoniques dégénérés qui peuvent émettre un photon car leur moment angulaire est de ± 1, nous verrons la structure complète de l'exciton dans le chapitre où l'on traite l'exciton noir (cf section 4.2.3). Dans cette situation on peut montrer que la polarisation des photons émis est circulaire avec un photon soit σ^+ soit σ^-. Une particularité des boîtes SK est d'être asymétrique, ce qui a pour effet de lever la dégénérescence entre les deux états excitoniques. Il a été montré que dans cette situation la polarisation de l'exciton et du biexciton est linéaire [32]. Dans la mesure où l'on peut résoudre une si petite énergie il est possible de voir que l'exciton et le biexciton sont composés d'un doublet avec deux raies polarisées linéairement et orthogonalement. La séparation d'énergie de ce doublet peut aller de 50 a 500 μeV [33].

On montre sur la figure 3.7 un spectre d'une boîte unique de CdTe/ZnTe auto-organisée pris à l'aide d'un double monochromateur ayant une résolution de 30 μeV (0.01 nm)(matériel appartenant à des membres de l'équipe (L. Besombes et D. Ferrand) travaillant sur un autre sujet). On peut parfaitement voir sur ce spectre le doublet en énergie de l'exciton et du biexciton, les raies du doublet sont séparées de 120 μeV alors que ces raies ont une largeur de 30 μeV. On pourra également constater que les raies chargées ne sont pas des doublets [30, 32]. Ce doublet a largement été étudié, il a été en premier mis en évidence sur des puits de GaAs avec des rugosité de surface [34], pour les boîtes II-VI ce doublet a été aussi bien observé et analysé sur les séléniures [35, 36] que sur les téllurures [37]. On fait également la remarque que la position des raies Π_x et Π_y du doublet est inversée entre l'exciton et le biexciton [38].

Si l'on dispose d'un spectromètre capable de résoudre le doublet, tous ces éléments deviennent des outils de caractérisation puissants sur la structure de la boîte et permettent aussi de pouvoir différencier facilement une raie chargée d'une raie neutre et d'identifier par la polarisation un

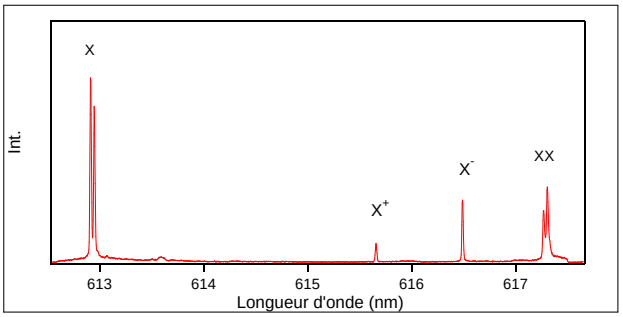

FIG. 3.7 – Spectre d'une boîte quantique unique de CdTe/ZnTe de type SK réalisé avec un spectromètre de résolution suffisante pour laisser apparaître le doublet de l'exciton et du biexciton.

couple exciton/biexciton provenant de la même boîte.

Pour finir, on peut faire la remarque que le taux de détection de la luminescence de ces boîtes est de quelques 10^4 s^{-1}. Ces faibles taux de détections sont, comme nous l'avons vu, principalement limités par les petites ouvertures du masque, mais pas seulement, car la différence d'indice du semiconducteur(~ 3) et de l'air (1) referme significativement l'ouverture numérique de collection par réfraction. Il existe une technique pour compenser cette réfraction. Celle-ci consiste à positionner une demi-sphère d'un matériau transparent à fort indice (appelé Lentille à immersion solide) au-dessus du trou pour faire un effet lentille et augmenter l'ouverture numérique de collection[39, 40].

3.3.2 Spectroscopie des nanofils

Nous allons maintenant nous intéresser à la luminescence des boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. Comme nous l'avons vu dans la section 3.2.2, pour isoler un nanofil, ces derniers sont couchés en longueur sur un substrat de silicium. Cela signifie que l'excitation du fil (et la collection de la luminescence) se fait par le côté et non par le bout du fil. On précise également que les diamètres des fils (~ 10 nm) sont trop petits pour imposer des modes de guidage optique le long du fil.

Nous pouvons voir sur la figure 3.8 quelques spectres de différentes boîtes insérées dans des nanofils. Ces spectres sont obtenus sous excitation continue avec la raie à 488 nm du laser argon et ils sont tous enregistrés à partir du même spectromètre (Chromex).

Il y a de nombreuses remarques à faire sur ces spectres, on peut commencer par souligner le fait que tous les fils étudiés n'émettent pas forcement un spectre propre. La luminescence de nombreux fils ressemble au spectre 3.8(a), avec beaucoup de raies dont certaines ont une largeur de plusieurs nanomètres. Pour comprendre ce type de spectre, il faut savoir qu'il n'y a pas que la tranche de CdSe qui peut confiner des charges et émettre de la lumière. Tous les défauts du nanofil (fissure ou changement de réseau cristallin) peuvent jouer ce rôle. Ce type de spectre

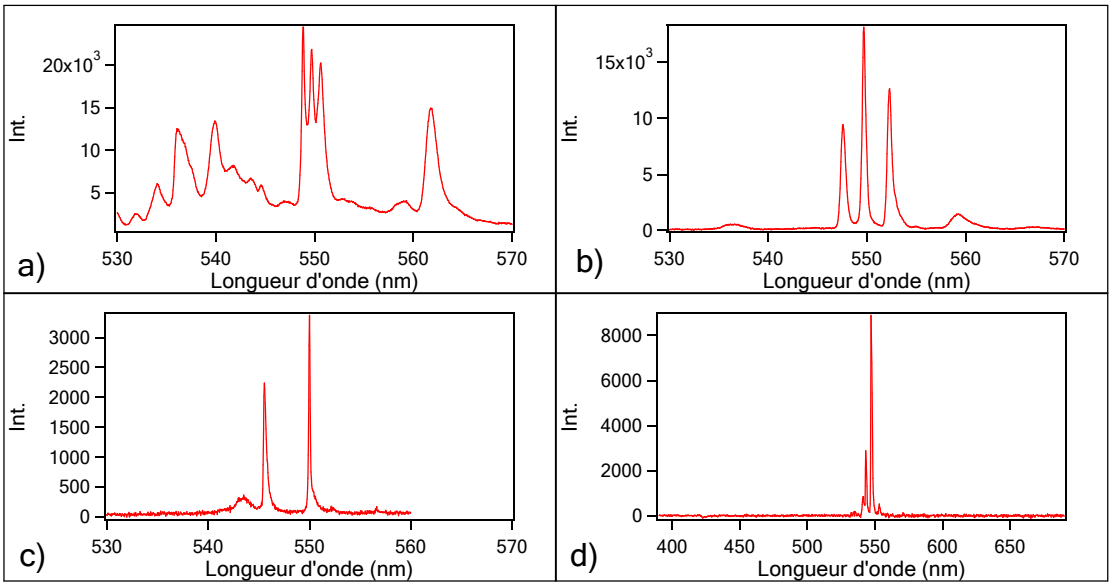

FIG. 3.8 – Spectre de luminescence d'une boîte quantique insérée dans un nanofil excitée en continue par la raie à 488 nm du laser argon. La figure a) montre une luminescence de mauvaise qualité avec beaucoup de raies dont certaines sont très large. Les figures b) et c) montrent des spectres de boîtes quantiques bien isolées avec seulement 2 ou 3 raies. Et la figure d) montre le même spectre que la figure c) sur une gamme spectrale beaucoup plus importante.

vient très probablement de fils qui ont une structure trop irrégulière. La plupart des fils sont ainsi, nous avons pu observer et identifier la luminescence de boîtes quantiques sur seulement 10 % des fils étudiés.

Par contre, lorsque l'on observe la luminescence d'un fil de bonne qualité, nous pouvons obtenir le type de spectre présenté sur les figures 3.8(b) et (c). Ces spectres montrent seulement 2 ou 3 raies et ces raies ont été identifiées comme étant la luminescence des niveaux confinés de la boîte quantique.

Le spectre 3.8(d) est le même que le spectre (c) mais présenté sur une gamme spectrale beaucoup plus large. Grâce à cette figure, on montre que l'on est capable de bien isoler un nanofil unique et ainsi obtenir seulement la luminescence d'une seule boîte quantique sur toute la gamme spectrale du visible.

Sur le spectre (b) de la figure 3.8 nous pouvons voir 3 raies. Grâce aux mesures de corrélations présentées dans le chapitre 5, ces raies ont été identifiées comme l'exciton aux basses longueurs d'ondes (où haute énergie), le biexciton aux hautes longueurs d'ondes (où basse énergie) et même un exciton chargé au milieu. Le spectre (c) présente seulement deux raies, l'exciton et le biexciton, mais aucune raie chargée. Les écarts d'énergies entre le biexciton et l'exciton sont respectivement 19 meV (4.6 nm) et 18 meV (4.4 nm) pour les spectres (b) et (c). Ces valeurs

sont typiquement celles observées sur les boîtes quantiques auto-organisées de CdSe/ZnSe de l'ordre de 20 meV et légèrement plus grandes que sur les boîtes de CdTe/ZnTe de l'ordre de 15 meV [30, 41, 42, 43, 44], ou comme on peut le voir sur la figure 3.7.

Il est plus courant de trouver sur le spectre de luminescence d'une boîte dans un nanofil une raie chargée plutôt que seulement les raies neutres. L'écart d'énergie entre l'exciton et cet exciton chargé est de 8 à 9 meV (2.1 nm). Aucune expérience nous a permis d'identifier quelle est la charge en excès dans la boîte, mais, dans la littérature, les boîtes quantiques de CdSe/ZnSe SK présentent le plus souvent un exciton chargé négativement [30, 45]. La position de cette exciton chargé négativement est très proche du biexciton, l'écart en énergie entre l'exciton et l'exciton chargé est plutôt de l'ordre de 15 meV. On ne trouve aucune observation, dans la littérature, sur un exciton chargé positivement émis par une boîte quantique de CdSe/ZnSe. Par contre, les boîtes de CdTe/ZnTe présentent les deux excitons chargés, où l'émission de l'exciton chargé positivement est à mi-chemin entre l'exciton et le biexciton et l'émission de l'exciton chargé négativement est lui très proche du biexciton (comme pour les boîtes CdSe) [44, 46]. Il est donc difficile de conclure pour les boîtes insérées dans un nanofil, si l'on doit considérer la position en énergie de la raie chargée et la comparer à celle des boîtes SK, ce qui pousserait à croire qu'il s'agit d'un exciton chargé positivement ou si l'on doit plutôt considérer que les boîtes de CdSe sont principalement chargées négativement, ce qui indiquerait qu'il s'agit d'un exciton chargé négativement.

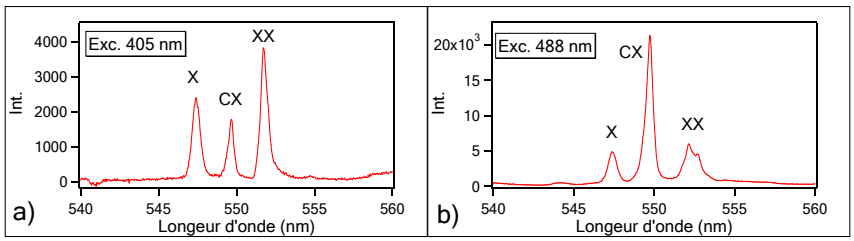

FIG. 3.9 – Spectres de luminescence de la même boîte quantique sous différentes conditions d'excitation. Le spectre (a) est excité en continu au-dessus des barrières à 405 nm, alors que le spectre (b) est excité en continu en dessous des barrières à 488 nm

On peut également constater que la luminescence de l'exciton chargé dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation. Sur la figure 3.9, on montre la luminescence d'une même boîte quantique pour deux longueurs d'ondes d'excitation différentes. On voit sur le spectre (b) que si l'on excite la boîte avec un laser d'énergie inférieure à l'énergie des barrières, la luminescence de l'exciton chargé domine clairement devant la luminescence des niveaux neutres. Par contre, si l'on excite la boîte avec une énergie supérieure à celle des barrières (spectre (a)), la luminescence de l'exciton chargé est toujours présente mais beaucoup plus faible, du même ordre de grandeur que la luminescence des raies neutres. Ce phénomène a déjà été observé [44] et s'explique facilement. Si l'énergie de laser d'excitation est supérieure à celle de la barrière, l'excitation se fait directement dans le continuum de la barrière et les charges (électrons et trous) sont créées dans le matériau barrière (ZnSe). La neutralité ou l'excès de charges repose directement sur les propriétés intrinsèques de la boîte quantique. Alors que si l'énergie d'excitation est inférieure à celle

des barrières, l'excitation ne peut pas directement se faire dans la barrière, elle se réalise entre un niveau discret de la boîte quantique et le continuum. Ce mécanisme laisse, dès l'excitation, une charge en excès dans la boîte quantique et la luminescence montre donc une domination de l'exciton chargé.

On pourra remarquer sur le spectre 3.9(b) qu'une nouvelle raie apparaît, collée au biexciton. On peut apercevoir une raie à cette position sous très forte excitation ou lorsque la boîte est fortement chargée. On peut facilement imaginer que dans ces conditions il s'agit du biexciton chargé.

Même si la position relative en énergie des différentes raies est similaire entre les boîtes SK et les boîtes insérées dans des nanofils, on peut tout de même trouver de grosses différences de propriétés entre ces deux types de boîtes. En particulier, le comportement en polarisation des boîtes dans des nanofils est fortement influencé par la géométrie même du nanofil. Il en résulte que le comportement en polarisation de ces boîtes est radicalement différent de celui observé dans la section précédente (3.3.1) pour les boîtes auto-organisées II-VI. Ce comportement en polarisation différent des boîtes insérées dans des nanofils, fera l'objet d'une étude dans la section 4.1.3.

Nous pouvons également remarquer sur la figure 3.8 que les raies d'émissions des boîtes quantiques ont une largeur supérieure à la résolution du spectromètre utilisé. Sur le spectre 3.8(c), on peut mesurer une largeur de 0.1 nm (soit 400 μeV), et sur le spectre 3.8(b) la largeur des raies atteint 0.3 nm (soit 1.2 meV). Cet élargissement des raies est dû à la diffusion spectrale causée généralement par des pièges à proximité de la boîte. Nous étudierons cette diffusion spectrale en détail dans le chapitre 6.

La dernière remarque que l'on peut faire juste en observant les spectres de la figure 3.8 est que les raies ont une forme asymétrique. Les différentes raies d'émissions de ces boîtes quantiques présentent une queue plus large du côté basse énergie (haute longueur d'onde). Des études expérimentales et théoriques montrent qu'un couplage avec les phonons acoustiques peut générer des queues de part et d'autre de la raie d'émission. Ces queues peuvent s'étaler sur plusieurs centaines de μeV [31, 47] et à 4 K l'absorbtion de phonons est peu probable, ainsi ce couplage peut se limiter à la partie basse énergie de la raie d'émission correspondant à l'émission de phonons [30, 48]. Les raies de luminescence de nos boîtes redeviennent rapidement symétriques lorsqu'on augmente la température (à partir de 15/20 K), ce qui nous fait penser que l'asymétrie des raies à 4 K est bien due au couplage avec les phonons acoustiques.

Et pour finir cette section sur la spectroscopie de boîtes quantiques insérées dans des nanofils, nous pouvons discuter de l'intensité de la luminescence de ces boîtes. Le fait que le fil soit couché sur le côté permet aux photons d'être directement émis dans l'air et évite une perte due à la réfraction comme c'est le cas pour les échantillons de boîtes auto-organisées. L'intensité de luminescence est variable selon le fil étudié mais peut être très intense pour certains fils. On peut obtenir un taux de collection jusqu'à 10^6 s^{-1} à forte puissance d'excitation (lorsque les raies ont atteint la saturation) pour 5 à 10 % des spectres de boîte unique. Cette forte luminescence nous a permis de réaliser facilement de nombreuses mesures de corrélation, présentées dans le chapitre 5, avec des puissances d'excitations raisonnables et des taux de détection de l'ordre de quelques 10^5 s^{-1}. Pour résumer seulement 10 % des fils observés présentent un spectre propre et 5 à 10 % de ces spectres ont une forte luminescence, cela signifie qu'il faut chercher et voir plusieurs centaines de fils avant de trouver un candidat intéressant avec une forte luminescence.

Et il faut aussi préciser que ces fils souffrent de vieillissement. Nous n'en connaissons pas encore réellement la cause, mais la luminescence de ces fils s'affaiblit au cours du temps. L'intensité diminue en moyenne d'un facteur 10 toutes les deux semaines, ce qui signifie que l'étude d'une boîte quantique insérée dans un nanofil se limite à un mois, peut être un mois et demi. Ce vieillissement n'est pas dû à l'excitation optique ou au cycle thermique, car deux échantillons préparés en même temps, un pour travailler dessus et l'autre comme témoin posé sur le bureau, vieillissent de la même manière. On pense plutôt qu'il s'agit d'une dégradation structurelle ou d'une oxydation de la surface. Une étape importante pour le développement de cette source serait d'encapsuler les nanofils dans une résine optique.

3.4 Étude optique préliminaire

3.4.1 Comportement en fonction de la puissance d'excitation

Une étape capitale dans l'étude de la luminescence d'une boîte quantique est de pouvoir identifier la structure de cette luminescence, d'attribuer à chacune des raies provenant d'une même boîte le niveau d'énergie correspondant. Une façon de différencier le comportement de la luminescence de chacun de ces niveaux est d'étudier l'intensité de la luminescence en fonction de la puissance d'excitation.

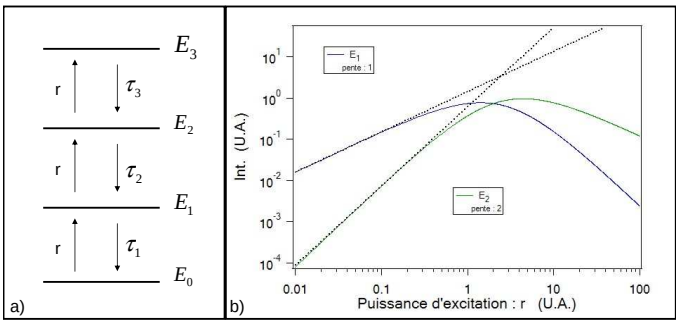

FIG. 3.10 – a) Représentation schématique de plusieurs niveaux d'énergie discret en cascade. b) Intensité de la luminescence des niveaux E_1 et E_2 en fonction du taux de pompage r représenté en échelle log-log.

Sur le graphique 3.10, on étudie théoriquement le comportement de la luminescence de niveaux discrets en fonction du taux de pompage continu r, à partir du modèle simple représenté sur la partie (a) du graphique. Le graphique est tracé en échelle log-log car l'intensité est une fonction puissance du taux de pompage $Int = r^p$, où p dépend du niveau considéré. Cette représentation nous montre directement des droites où la pente de la droite donne le coefficient p. On remarquera que ce comportement en puissance fonctionne jusqu'à un certain taux de pompage, car ensuite les niveaux saturent. Dans ce cas, la différence des hauteurs de saturation dépend, uniquement du rapport des temps de vie radiatifs des niveaux τ_1 *et* τ_2.

Donc, pour des faibles taux de pompage, le premier niveau (apparenté à l'exciton) est linéairement dépendant au taux de pompage, le deuxième niveau (le biexciton) est quadratiquement dépendant au taux de pompage et ainsi de suite. De cette façon, en étudiant le comportement de

la luminescence en fonction de la puissance d'excitation, nous pouvons commencer à identifier les différentes raies. Cette méthode est largement connue et souvent utilisée.

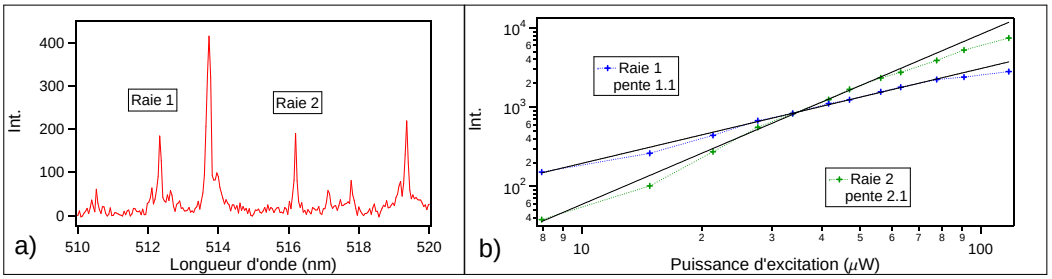

FIG. 3.11 – a) Spectre d'une boîte quantique de CdSe/ZnSe auto-organisée. b) Comportement des raies 1 et 2 en fonction de la puissance d'excitation en échelle log-log.

Sur la figure 3.11, on étudie ce type de comportement pour la luminescence d'une boîte de CdSe/ZnSe auto-organisée. Pour sélectionner quelles raies feront l'objet de l'étude, il ne faut pas oublier qu'il a été établi que la position relative des raies de l'exciton et du biexciton est de 4 à 5 nm à cette longueur d'onde [30]. Sur le spectre (a), nous identifions deux raies avec cet écart en énergie et leur étude en fonction de la puissance d'excitation montre que la raie 1 a une pente de 1 et la raie 2 une pente de 2. Cela nous permet de supposer que la raie 1 est bien un exciton et la raie 2 le biexciton correspondant. Toutefois, cette information n'est pas suffisante pour une identification définitive, surtout qu'on pourra constater que le rapport des aires des raies s'inverse avant la saturation.

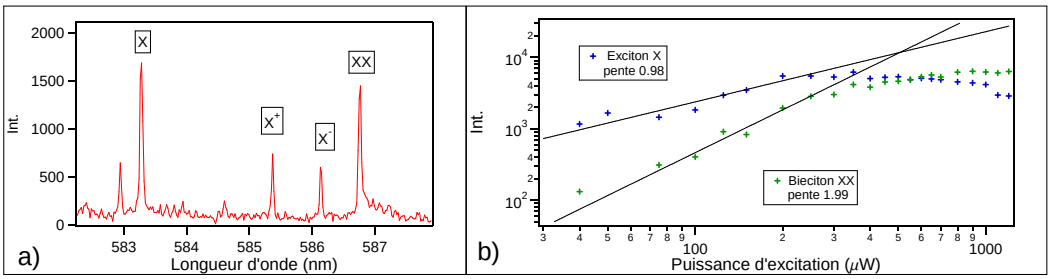

FIG. 3.12 – a) Spectre d'une boîte quantique de CdTe/ZnTe auto-organisée. b) Comportement de l'exciton X et du biexciton XX en fonction de la puissance d'excitation en échelle log-log.

Sur la figure 3.12, on montre cette fois-ci le comportement en puissance de la luminescence

d'une boîte de CdTe/ZnTe auto-organisée. Le comportement est ici beaucoup plus explicite, avec les pentes de 1 pour l'exciton et de 2 pour le biexciton, mais aussi avec la saturation des deux raies au même niveau. De plus, des expériences sous champ électrique réalisées par d'autres personnes de l'équipe (L. Besombes et al) sur ce type d'échantillon, ont permis d'identifier les raies chargées de ces boîtes quantiques [44]. On peut voir l'exciton chargé positivement au milieu de l'exciton et du biexciton et l'exciton chargé négativement plus proche du biexciton.

Les courbes des échantillons de CdTe plus convaincantes et le plus grand nombre de références sur ces échantillons, font que l'identification des raies de boîtes de CdTe est mieux établie que celle des boîtes de CdSe.

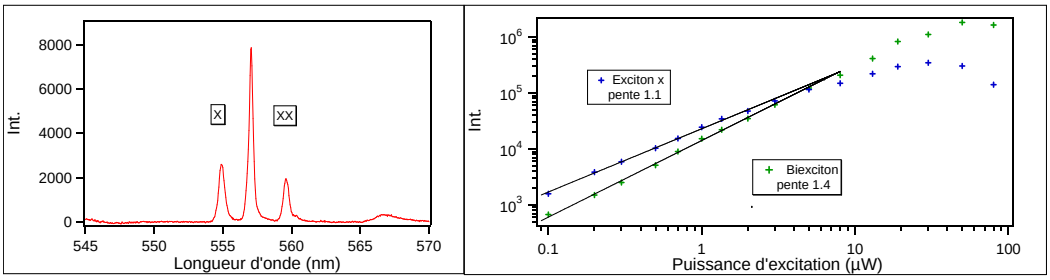

FIG. 3.13 – a) Spectre d'une boîte quantique de CdSe insérée dans un nanofil de ZnSe. b) Comportement de l'exciton X et du biexciton XX en fonction de la puissance d'excitation en échelle log-log.

Pour ce qui est de la luminescence des boîtes quantiques de CdSe dans des nanofils de ZnSe le problème est inversé, car à faible puissance d'excitation il y a des spectres avec seulement 3 raies, comme on peut le voir sur le graphique 3.13(a), et seulement deux raies ont un écart de 5 nm. Il est donc facile d'identifier la raie à basse longueur d'onde comme l'exciton et la raie à haute longueur d'onde comme le biexciton et de supposer que la raie au milieu est un exciton chargé. Par contre si l'on trace le comportement en puissance de ces raies (figure 3.13(b)), on pourra constater quelques différences comparé aux boîtes de CdTe ou même comparé à la théorie. L'exciton a bien une dépendance linéaire à la puissance d'excitation, par contre le biexciton est quant à lui surlinéaire mais avec seulement une pente de 1.4. De plus, si on fait bien attention aux hauteurs des paliers de saturation, on pourra constater que la luminescence du biexciton peut atteindre un ordre de grandeur au-dessus de celle de l'exciton. Et le dernier point est que la luminescence du biexciton apparaît très rapidement pour des faibles puissances d'excitations. Ces comportements ont été observés sur l'ensemble des boîtes étudiées et sont donc des propriétés propres à la luminescence de ces échantillons. De plus les expériences de corrélations, présentées dans le chapitre 5, confirment bien l'identification de l'exciton, du biexciton et du trion. Ces comportements différents des boîtes insérées dans des fils ont été attribués à la forte influence de l'exciton noir. Ces études seront présentées dans le chapitre 4.

3.4.2 Mesure des temps de vie

Une information importante dans l'étude optique des boîtes quantiques est de connaître le temps de vie des différents niveaux de cette boîte. Sur les boîtes quantiques de matériaux II-VI, les temps de vie de l'exciton sont généralement de 250 à 300 ps, aussi bien sur les boîtes CdSe/ZnSe [35, 49] que sur les boîtes CdTe/ZnTe [32]. Le temps de vie du biexciton est généralement considéré comme deux fois plus court que celui de l'exciton, mais l'interaction coulombienne entraîne une séparation spatiale entre les trous présents dans la boîte alors que les électrons demeurent distribués de manière homogène à travers la boîte quantique. Ceci conduit à une diminution du recouvrement des fonctions d'ondes de l'électron et du trou et donc à l'augmentation du temps de vie du biexciton, sur les boîtes de CdSe/ZnSe on trouve typiquement $\tau_{XX} = 0.7\tau_X$ [30, 35].

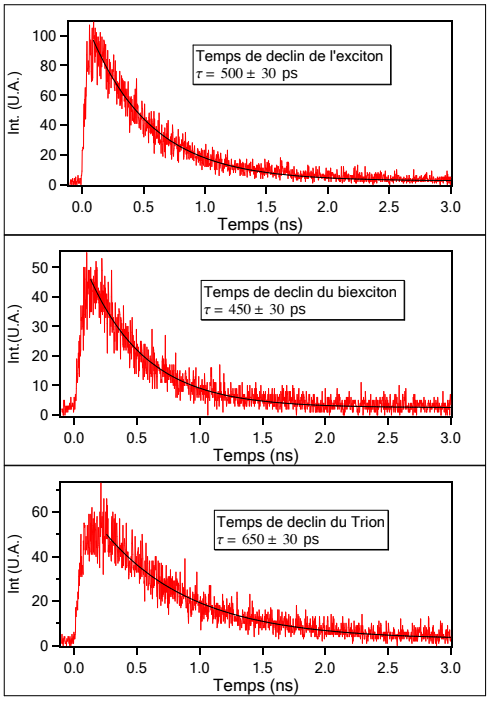

FIG. 3.14 – Mesure du temps de déclin de l'exciton, du biexciton et de l'exciton chargé d'une boîte quantique de CdSe dans un nanofil de ZnSe. Les courbes noires sont des ajustements mono-exponentiels permettant de déterminer la valeur τ du temps de vie radiatif.

La méthode expérimentale la plus directe pour mesurer un temps de vie est d'exciter la boîte avec un laser impulsionnel et de mesurer la distribution des temps d'arrivée des photons de la raie correspondant au niveau étudié. Pour l'excitation nous utilisons le laser Ti :Sa, présenté dans la section 2.3.3, doublé en fréquence. La détection se fait avec les APD rapides de résolution inférieure au temps de vie attendu sur ces boîtes. On réalise la statistique sur le temps d'arrivée des photons grâce à la carte de comptage (cf 2.4.3) qui est d'une part connectée à une photodiode rapide standard mesurant les impulsions laser pour donner l'instant zéro et d'autre part à l'APD

rapide qui donne l'instant d'arrivée des photons émis.

Les types de courbes obtenues sont typiquement les courbes présentées sur la figure 3.14. Cette forme représente la probabilité qu'a un niveau d'énergie d'émettre un photon à l'instant t alors que la boîte a été excitée à l'instant zéro, il s'agit d'une exponentielle décroissante $e^{-\frac{t}{\tau}}$ où l'on prend τ comme temps caractéristique pour le temps de vie.

Toutefois, il faut rester prudent avec cette mesure, car elle ne mesure pas réellement le temps de vie radiatif du niveau considéré mais plutôt le temps de déclin qui est la vitesse moyenne à laquelle se dépeuple ce niveau. Et si le niveau d'énergie étudié peut se dépeupler d'une autre manière que de façon radiative (ou même se repeupler) avec un temps caractéristique τ_2, ce deuxième temps interviendra dans la mesure du temps de déclin. Ce cas de figure est typiquement le cas de l'exciton, qui peut se recombiner et émettre un photon avec son temps de vie caractéristique mais aussi une des deux charges peut inverser son spin, ce qui fait passer l'exciton de l'état exciton brillant vers l'état exciton noir. Ce cas sera précisément traité dans la section 4.2.3.

On montre sur la figure 3.14 les mesures du temps de déclin d'une boîte de CdSe insérée dans un nanofil de ZnSe. Le spectre de la boîte étudiée est montré sur la figure 3.13(a). À partir des ajustements de ces mesures on peut évaluer les valeurs des temps de déclin de l'exciton à 500 ps, du biexciton à 450 ps et de l'exciton chargé à 650 ps. Ces valeurs expérimentales sont presque deux fois plus grandes que les valeurs mesurées sur les boîtes quantiques de CdSe/ZnSe auto-organisées. Mais cela s'explique très bien si l'on considère la structure des nanofils. Comme on l'a vu dans la section 1.2.2, la croissance des nanofils se fait à partir d'un axe différent que pour les boîtes auto-organisées, cette axe de croissance laisse à travers le réseau du nanofil un champ électrique résiduel. Ce champ peut influencer les charges piégées dans la boîte en séparant les charges de signes opposés, ce qui provoque un moins bon recouvrement des fonctions d'ondes et une augmentation du temps de vie radiatif des excitons et multi-excitons.

On peut aussi remarquer que le temps de déclin du biexciton est très proche du temps de déclin de l'exciton $\tau_{XX} = 0.9\tau_X$. Mais comme nous l'avons vu, la mesure du temps de déclin de l'exciton brillant est altérée par la présence de l'exciton noir (cf 4.2.3), et la valeur mesurée est plus petite que la vraie valeur du temps de vie radiatif. De plus, il a été constaté que le temps de vie de l'exciton est très proche du temps de vie radiatif de l'exciton chargé [35, 46], on peut donc supposer que le temps de vie radiatif de l'exciton a une valeur de 650 ps et retrouver à ce moment $\tau_{XX} = 0.7\tau_X$.

Pour finir la section sur les mesures de temps de déclin, nous pouvons faire la remarque que ce type de mesure permet aussi d'identifier, ou du moins de valider l'identification de l'exciton et du biexciton. Car, on rappelle que ces courbes représentent la probabilité d'occupation d'un niveau à l'instant τ alors que la boîte a été excitée par une impulsion à l'instant zéro. On comprend donc que la forme de cette courbe dépend fortement de l'intensité de l'impulsion d'excitation et de la répartition des probabilités d'occupation de chaque niveau à l'instant initial. En effet, à forte excitation le biexciton aura une plus grande probabilité d'occupation que l'exciton et la décroissance exponentielle de l'exciton prendra un temps de retard [50]. Ce retard dépend de la puissance d'excitation mais évidemment du temps de vie des niveaux à plus haute énergie.

On illustre ce cas sur la figure 3.15, où l'on a tracé la mesure du temps de déclin de l'exciton pour deux puissances d'excitation. On constate parfaitement qu'à forte puissance d'excitation l'exciton prend un retard avant d'avoir une probabilité d'occupation maximum. Ce phénomène se produit pour tous les niveaux qui ont un niveau d'énergie supérieur à eux. On peut grâce à ce retard déterminer l'ordre des photons émis dans une cascade radiative multi-excitonique et identifier les différentes raies correspondantes aux niveaux d'énergie de cette cascade.

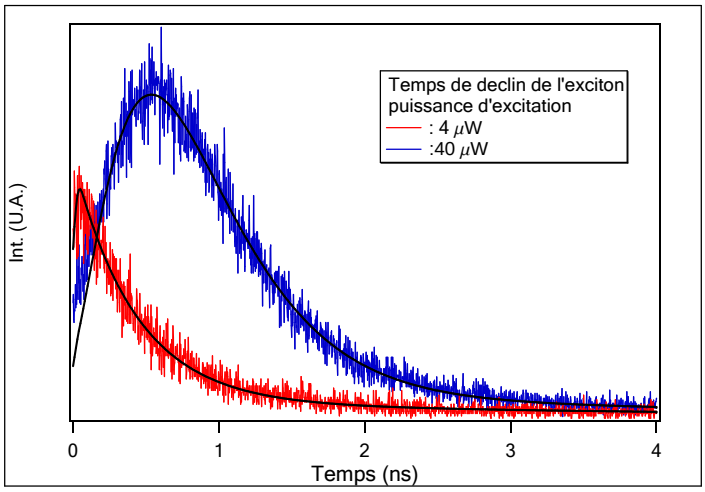

FIG. 3.15 – Courbe du temps de déclin de l'exciton pour deux puissances d'excitation différentes 4 et $40\mu W$.

Les courbes noires de la figure 3.15 ont été obtenues par le modèle simple représenté sur la figure 3.10(a), en utilisant pour le temps de vie radiatif du biexciton le temps de déclin mesuré à 450 ps et pour le temps de vie radiatif de l'exciton le temps estimé à 650 ps. Pour décrire l'excitation impulsionelle, nous utilisons une fonction dépendante du temps de la forme d'une exponentielle décroissante, $P.e^{-\frac{t}{\tau}}$, où τ la largeur de l'impulsion est fixée à 1 ps. Le coefficient P représente l'intensité de l'impulsion et donc la puissance d'excitation de la boîte. Avec ces paramètres la simulation de ce modèle ajuste très bien les courbes de la figure 3.15 et la dépendance du temps de déclin à la puissance d'excitation.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons eu l'occasion de comparer la luminescence des boîtes quantiques insérées dans des nanofils avec la luminescence des boîtes auto-organisées.

Ces deux types de boîtes étant complètement différents chaque échantillon nécessite sa propre méthode pour isoler une boîte unique. A ce niveau, les boîtes insérées dans des nanofils montrent déjà un très gros avantage. En effet, on a vu que l'on est capable de bien isoler un nanofil et d'observer la luminescence d'une seule boîte quantique sur toute la gamme du visible, contrairement aux autres types d'échantillons. Et comme l'identification des différentes raies est une étape indispensable dans l'étude de l'émission d'une boîtes quantiques, cette isolation spatiale facilite grandement cette étape de l'étude. Comme nous l'avons vu pour les boîtes CdSe auto-organisées l'identification des raies peut s'avérer être une tâche extrêmement difficile si l'on se limite à la spectroscopie élémentaire (sans disposer de système de champ électrique ou champ magnétique).

Nous avons également vu, que l'émission des boîtes auto-organisées et celles des boîtes en

nanofils étaient très similaires. Nous avons retrouvé les mêmes énergies entre les raies de l'exciton et du biexciton. Toutefois, même si les deux types de boîtes présentent souvent un exciton chargé, les différences observées entre les différents échantillons ne nous permettent pas de trancher sur la nature de la charge en excès pour des boîtes insérées dans des nanofils.

Nous avons aussi fait la remarque que certains nanofils ont une luminescence bien plus importante que les boîtes SK. Cela est principalement dû au fait que contrairement aux boîtes auto-organisées les boîtes dans des nanofils émettent directement dans le vide au lieu d'émettre dans un matériau semiconducteur de fort indice. Toutefois, on a aussi pu constater que les nanofils souffrent de vieillissement et que cette forte luminescence décroît rapidement dans le temps.

Une autre différence très importante de ces deux types d'échantillons est le fait que les boîtes dans des nanofils n'ont pas de couche de mouillage. Comme nous l'avons vu dans la section 1.2.2, sur les boîtes II/VI auto-organisées nous ne sommes pas encore parvenus à complètement enlever la couche de mouillage. Donc le nanofil présente cet avantage qui peut faire de ces boîtes un système beaucoup plus simple et qui confine mieux les charges.

Suite à ces études préliminaires sur la luminescence des boîtes, certaines caractéristiques propres aux nanofils, comme la polarisation et le comportement en puissance soulevaient de nombreuses questions. Ces questions feront l'objet d'études spectroscopiques plus avancées dans le chapitre 4. De plus, la forte luminescence dans la gamme du visible (où les détecteurs sont le plus efficaces) nous a permis de réaliser de nombreuses mesures de corrélation, que l'on présentera dans le chapitre 5. Pour finir la largeur importante des raies associée à la forte luminescence nous ont permis de développer un nouveau procédé utilisant les corrélations pour directement mesurer les temps caractéristiques de la diffusion spectrale de ces raies. Ces derniers travaux seront présentés dans le chapitre 6.

Chapitre 4

Propriétés optiques avancées sur la luminescence des nanofils

Sommaire

4.1 Étude de la polarisation 50
4.1.1 Montage expérimental 50
4.1.2 Étude en fonction de la polarisation de l'excitation 51
4.1.3 Étude de la polarisation de l'émission 53
4.2 Étude en température et influence de l'exciton noir 55
4.2.1 Influence de la température sur les propriétés optiques 55
4.2.2 Hypothèse de l'exciton noir 57
4.2.3 Étude Expérimentale de la forte influence de l'exciton noir 61

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à des propriétés optiques propres aux nanofils. Dans une première partie, nous nous focaliserons sur les propriétés liées à la polarisation. C'est-à-dire que nous étudierons aussi bien l'influence de la polarisation du laser d'excitation sur l'intensité de la luminescence que la polarisation de la luminescence. Nous aurons l'occasion de constater que la géométrie des nanofils impose des comportements en polarisation très marqués. Ensuite nous nous intéresserons directement à la forme des spectres, à la position des raies et aux rapports d'intensité des différentes raies de luminescence. Nous verrons que de nombreux spectres ont la particularité d'avoir une faible luminescence de l'exciton par rapport aux autres raies. Nous pourrons expliquer cette particularité en considérant une forte influence de l'exciton noir et nous verrons que l'étude de l'évolution des spectres et des temps de vie de chaque raie en fonction de la température permettra d'extraire des informations quantitatives sur l'influence de l'exciton noir.

4.1 Étude de la polarisation

4.1.1 Montage expérimental

Dans cette section nous présentons l'étude de la polarisation de l'émission d'une boîte quantique unique insérée dans un nanofil et la dépendance de cette luminescence en fonction de la polarisation du laser d'excitation. Pour effectuer ce type d'étude nous utilisons plusieurs polariseurs et lames demi-onde ou quart d'onde. On présente sur la figure 4.1 le montage des différents éléments affectant la polarisation du laser d'excitation et de la luminescence de la boîte quantique.

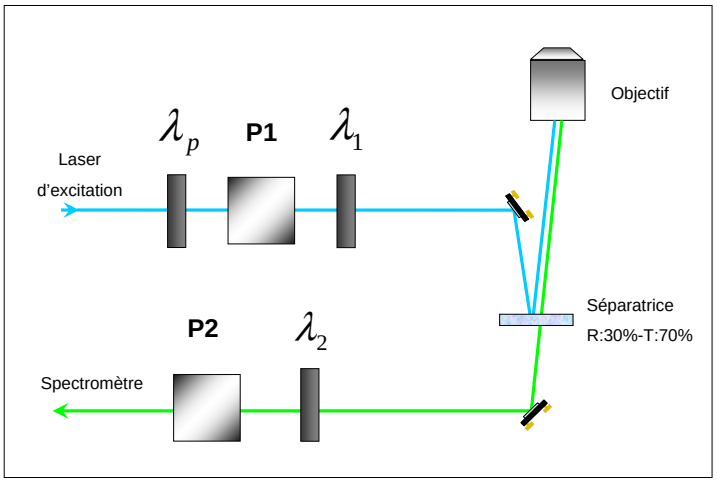

FIG. 4.1 – Schéma du dispositif utilisant un ensemble de polariseurs et de lames demi-onde pour étudier l'influence de la polarisation de l'excitation sur la luminescence des boîtes et analyser la polarisation de cette luminescence. La réflexion du laser sur la lame séparatrice se fait avec un angle d'incidence presque nul pour conserver la polarisation de l'excitation.

Sur ce schéma, l'objectif représente l'emplacement du cryostat et de l'échantillon, les éléments $P1$ et λ_1 permettent de contrôler la polarisation du laser d'excitation alors que les éléments $P2$ et λ_2 permettent d'analyser la polarisation de l'émission. Dans notre système de notation, les éléments P sont des polariseurs et les éléments λ sont des lames quart d'onde ou demi-onde.

Pour ce type de montage expérimental, la lame séparatrice est un élément important : elle permet de réfléchir le laser d'excitation et de transmettre la luminescence. Comme le laser d'excitation peut fournir beaucoup plus de puissance que nécessaire, nous avons choisi une pellicule qui réfléchit 30 % et transmet 70 % dans le visible pour récolter un maximum de luminescence. De plus, le montage est arrangé pour réfléchir le laser d'excitation sur la pellicule avec un angle d'incidence le plus petit possible pour conserver au mieux la polarisation du laser.

Pour contrôler la polarisation de l'excitation, le polariseur $P1$ permet de fixer une polarisation linéaire dont l'axe est bien repéré par rapport à la table. L'élément λ_p avant le polariseur est une lame demi-onde, et comme les lasers sont naturellement polarisés linéairement, cette lame sert à faire tourner cette polarisation linéaire pour moduler la puissance du laser à la sortie du polariseur $P1$. Ensuite à l'emplacement de la λ_2 on peut utiliser soit une lame quart d'onde

soit une lame demi-onde. La lame quart d'onde, avec un angle de 22.5° ou −22.5° par rapport à l'axe du polariseur, permet respectivement de modifier la polarisation linéaire en polarisation circulaire droite ou circulaire gauche. Par contre une lame demi-onde permet de faire tourner l'axe de la polarisation linéaire du laser d'un angle deux fois plus grand que l'angle entre l'axe du polariseur et l'axe de la lame (pour faire tourner la polarisation du laser de 90° on tourne la lame demi-onde de 45°). Avec ces deux éléments on peut choisir précisément avec quelle polarisation on excite la boîte quantique et étudier l'influence de cette polarisation sur la luminescence.

Pour analyser la polarisation de la luminescence on utilise un polariseur $P2$ et une lame demi-onde $\lambda 2$. L'axe du polariseur $P2$ est aligné sur la polarisation la mieux transmise par le spectromètre de façon à récolter le maximum de la luminescence qui traverse ce polariseur. Pour analyser la polarisation de la luminescence on étudie le nombre de photons intégrés en fonction de l'angle de λ_2. En effet, la moindre composante linéaire dans la polarisation de la luminescence changera d'angle avec la lame λ_2 et sera plus ou moins bien transmise à travers le polariseur. La variation de l'intensité détectée en fonction de l'angle de la lame λ_2 traduit directement la fraction de la composante de polarisation linéaire de la luminescence. L'absence de variation de l'intensité peut signifier soit que la luminescence est parfaitement polarisée circulairement soit que la luminescence n'a pas de polarisation particulière. Pour différencier ces deux cas il faut ajouter une lame quart d'onde avant la lame demi-onde pour voir si on peut transformer la polarisation circulaire en polarisation linéaire. Toutefois nous n'avons pas eu besoin de tester ce cas-là, car nous verrons dans la section 4.1.3 que la polarisation de la luminescence est très linéaire.

4.1.2 Étude en fonction de la polarisation de l'excitation

Contrairement aux boîtes quantiques SK, les boîtes insérées dans des nanofils sont fortement dépendantes à la polarisation du laser d'excitation. On rappelle que les boîtes auto-organisées ont généralement une forme similaire à une disque d'une dizaine de nanomètres de diamètre sur quelques nanomètres d'épaisseur et la luminescence est récoltée par le haut du disque. Dans le cas des nanofils on récolte la luminescence par le côté du fil sans avoir d'information sur la taille de la boîte dans la longueur du fil.

Généralement sur les boîtes auto-organisées, la luminescence est complètement indépendante de la polarisation du laser lors d'une excitation non résonnante. Seule une excitation résonnante permet de conserver la polarisation de l'excitation pour la transmettre à l'émission [51, 52]. En ce qui concerne la luminescence des boîtes insérées dans des nanofils, quelle que soit l'énergie d'excitation, l'intensité de la luminescence dépend de la polarisation de l'excitation. Lorsque l'excitation est polarisée linéairement, l'intensité peut atteindre un contraste supérieur à 90 % entre une polarisation rectiligne dans une direction donnée et la polarisation rectiligne perpendiculaire. Ce comportement est propre à la structure cylindrique du fil et a été observé sur différents nanofils [18, 53]. On montre sur la figure 4.2 l'intensité d'émission d'une boîte quantique unique en fonction de la direction de la polarisation linéaire du laser de pompe.

Les spectres sont obtenus sous excitation continue à 488 nm, mais les résultats sont identiques avec une excitation à 405 nm. On peut remarquer que les 3 raies de luminescence (exciton, biexciton et trion) ont le même comportement en fonction de la polarisation de l'excitation et leur luminescence est maximum pour une polarisation linéaire donnée et minimum pour la polarisation linéaire perpendiculaire. Le graphique (b) montre l'aire intégrée de chaque raie en

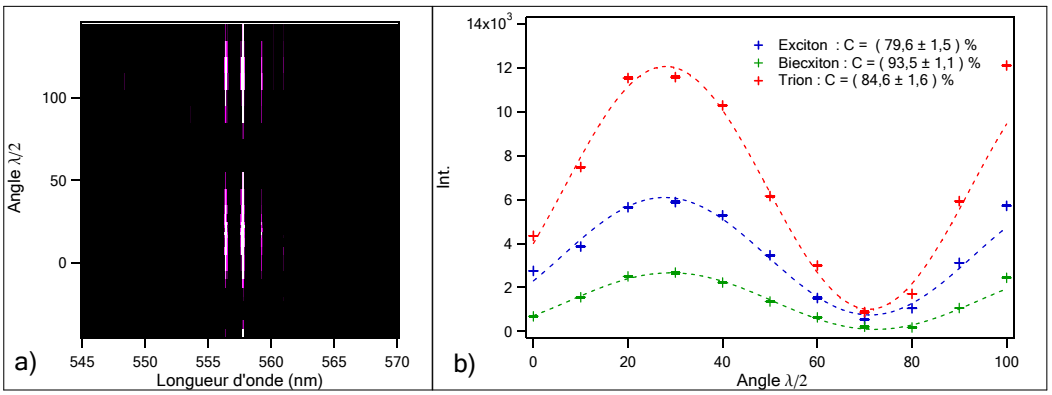

FIG. 4.2 – Étude de l'influence de la polarisation du laser d'excitation sur la luminescence d'une boîte quantique insérée dans un nanofil. La figure a) montre l'intensité (axe z en niveau de couleur) d'un spectre (axe x position des raies en nanomètre) en fonction de l'angle de la polarisation linéaire du laser par rapport au fil (axe y). On peut apercevoir l'exciton à gauche, le biexciton à droite et le trion au milieu. Le graphique b) représente l'intensité intégrée de chacune des 3 raies en fonction de l'angle de la polarisation linéaire du laser.

fonction de l'angle de la polarisation du laser d'excitation et les points expérimentaux s'ajustent parfaitement par une fonction $\cos^2(\theta)$. Les contrastes mesurés sont de 80 % pour l'exciton, 85 % pour l'exciton chargé et de 94 % pour le biexciton.

Cette dépendance de la luminescence en fonction de la polarisation du laser d'excitation est un effet purement électromagnétique. En raison du petit diamètre des fils (10 nm), un champ électromagnétique polarisé perpendiculairement à la longueur du fil pénètre difficilement dans le fil en respectant les conditions de bord [19, 54]. En considérant le nanofil comme un cylindre diélectrique de longueur infinie posé dans le vide et de diamètre très inférieur à la longueur d'onde d'excitation du fil, on peut calculer [53, 55] qu'un champ polarisé dans la longueur du fil n'est pas réduit en pénétrant dans le fil. Par contre un champ électromagnétique polarisé perpendiculairement au fil voit son amplitude diminuée, selon le rapport :

$$E_i = \frac{2\varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} E_e, \tag{4.1}$$

où E_i est le champ à l'intérieur du fil, E_e est le champ à l'extérieur du fil et ε et ε_0 sont les constantes diélectriques du fil et du vide.

En terme d'indice optique, la relation 4.1 s'écrit :

$$E_i = \frac{2}{1 + n^2} E_e, \tag{4.2}$$

avec n l'indice optique du nanofil. En utilisant un indice optique typique pour les semiconducteurs $n = 3$, on peut déterminer que lorsque le champ est polarisé perpendiculairement au fil, seulement un cinquième du champ pénètre dans le fil ($E_i = \frac{1}{5} E_e$). Et en terme d'intensité, pour une même puissance, le champ polarisé parallèlement au fil pénètre dans le fil et excite la boîte

quantique avec une intensité 25 fois plus grande que le champ polarisé perpendiculairement au fil.

On comprend que c'est le champ à l'intérieur du nanofil qui est important pour l'excitation et qui créé les paires électron-trou. Et si le champ polarisé perpendiculairement au nanofil est réduit en pénétrant dans le nanofil, il est normal de constater une diminution de l'excitation, c'est-à-dire du nombre de paire électron-trou créées.

Le contraste entre les deux champs se définit par l'expression :

$$C = \frac{(I_{//} - I_{\perp})}{(I_{//} + I_{\perp})}, \tag{4.3}$$

où $I_{//}$ est l'intensité d'excitation du champ polarisé parallèlement au fil et $I_{\perp}$ l'intensité d'excitation du champ polarisé perpendiculairement au fil. Avec $I_{//} = 25.I_{\perp}$, le contraste théorique est de $\frac{24}{26} \sim 0.92$.

Nous n'avons jamais pu confronter des images (MEB ou autres) comparant la direction du nanofil avec l'axe de la polarisation qui privilégie l'excitation du nanofil, mais les contrastes mesurés sont plutôt en accord avec le contraste théorique. Le modèle proposé nous indique bien que la boîte quantique émet des photons lorsque le champ d'excitation est polarisé dans la longueur du fil mais la confirmation par imagerie constituera une preuve finale de notre modèle.

4.1.3 Étude de la polarisation de l'émission

Nous allons maintenant étudier la polarisation de l'émission des boîtes quantiques insérées dans un nanofil. Nous utilisons le dispositif décrit dans la section 4.1.1, pour déterminer le pourcentage de la composante linéaire de la polarisation de l'émission. On présente sur la figure 4.3 le résultat de cette étude.

Sur ces figures, on voit clairement que l'émission de ce type de boîte quantique est essentiellement polarisée linéairement. Lorsque l'on tourne la polarisation de l'émission perpendiculairement à l'axe du polariseur P_2, on peut éteindre la détection de cette émission. De plus, on pourra constater que l'on coupe la détection des 3 raies pour le même angle de la lame demi-onde λ_2, ce qui signifie que toute la luminescence de la boîte est polarisée linéairement dans la même direction.

En ayant bien identifié les axes des deux polariseurs P_1 et P_2, nous pouvons remarquer que la détection de l'émission est maximum lorsque la polarisation de l'émission est orientée dans la même direction que la polarisation de l'excitation, soit sur l'axe de la longueur du fil. Pour vérifier si la polarisation de l'émission dépend de la polarisation de l'excitation ou de l'orientation du fil, nous avons renouvelé la même mesure pour différentes polarisations du laser. Et en tournant la polarisation de l'excitation de 45° par rapport au fil ou en utilisant une polarisation circulaire, la direction de la polarisation linéaire de l'émission reste toujours la même, seule l'intensité d'émission diminue. De plus, en renouvelant cette expérience sur différents fils uniques, on constate toujours le même effet qui est que la polarisation de l'émission est linéaire et dans la direction de la longueur du fil. Ce comportement a déjà été observé sur la luminescence de nanofil de CdSe [18] ou d'autres matériaux [53].

Les points expérimentaux de la figure 4.3(b) s'ajustent aussi parfaitement par une fonction $\cos^2(\theta)$ et les contrastes mesurés sont très élevés, 83 % pour l'exciton, 90 % pour le biexciton et

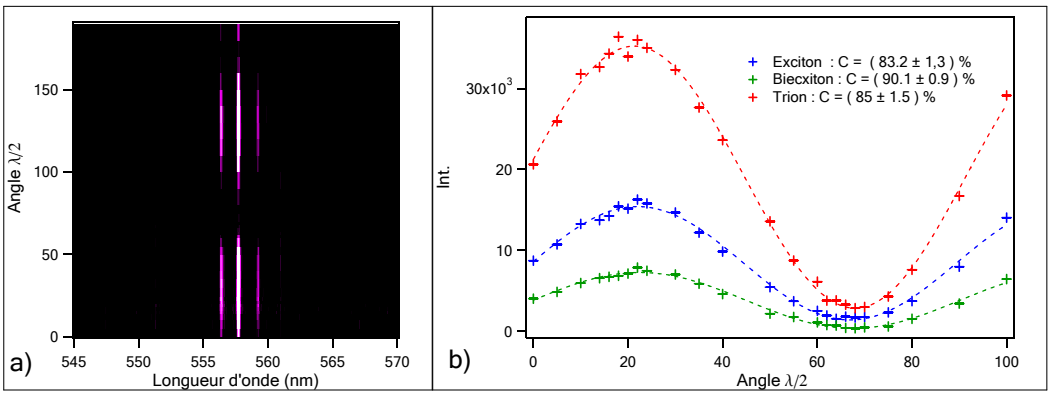

FIG. 4.3 – Étude de la polarisation de la luminescence d'une boîte quantique insérée dans un nanofil avec le système présenté dans la section 4.1.1. La figure a) montre l'intensité (axe z en niveau de couleur) d'un spectre (axe x position des raies en nanomètre) en fonction de l'angle de la lame demi onde λ_2 devant le polariseur P_2 (axe y). Le graphique b) représente l'intensité intégrée de chacune des 3 raies en fonction de ce même angle.

80 % pour le trion.

Même si la géométrie du fil joue toujours un rôle de filtre de polarisation dans le sens de sa longueur, le problème de l'émission est complètement différent. Car la polarisation de l'émission dépend surtout de la direction d'oscillation du dipôle rayonnant et la géométrie du fil ne peut pas forcer la direction de ce dipôle. Pour que la luminescence soit polarisée parallèlement au fil, il faut avant tout que le dipôle émette un champ polarisé dans cette direction. En s'appuyant sur une étude sur des boîtes quantiques InAs/InP insérées dans des nanofils [17], on peut supposer que la polarisation de l'émission est en fait déterminée par la longueur de la boîte devant le diamètre du fil. En effet cette étude montre que si la longueur de la boîte est plus grande que le diamètre du nanofil(qui représente la largeur de la boîte), la polarisation de l'émission est parallèle au fil. En revanche, dans le cas inverse lorsque la longueur de la boîte est plus courte que le diamètre du fil la polarisation de l'émission est perpendiculaire au fil.

Dans notre cas, avec une luminescence polarisée parallèlement au fil, cela indiquerait que la taille de la boîte serait plus importante sur la longueur du fil que sur le diamètre. Avec un diamètre de fil de 10 nm, cela supposerait une taille de boîte de 10 nm de diamètre sur une longueur supérieure à 10 nm. On remarquera que ces dimensions deviennent importantes devant la taille caractéristique du rayon de Bohr de l'exciton (6 nm), ce qui impliquerait une faible discrétisation des niveaux énergie de la boîte quantique. Toutefois, nous verrons dans la prochaine section que les informations extraites de la structure fine de l'exciton tendent à faire penser que la diamètre de la boîte quantique est beaucoup plus faible que le diamètre du fil.

On souligne encore une fois qu'il nous manque ici des images à haute résolution, où l'on peut différencier les matériaux de la boîte et du fil, pour pouvoir confirmer ou infirmer les hypothèses sur la taille de la boîte.

4.2 Étude en température et influence de l'exciton noir

4.2.1 Influence de la température sur les propriétés optiques

Le but de cette section est d'étudier le comportement de la luminescence des boîtes quantiques insérées dans des nanofils en fonction de la température. On montre sur la figure 4.4 une série de spectres obtenue à partir de la même boîte quantique pour des températures allant de 4 à 295 K.

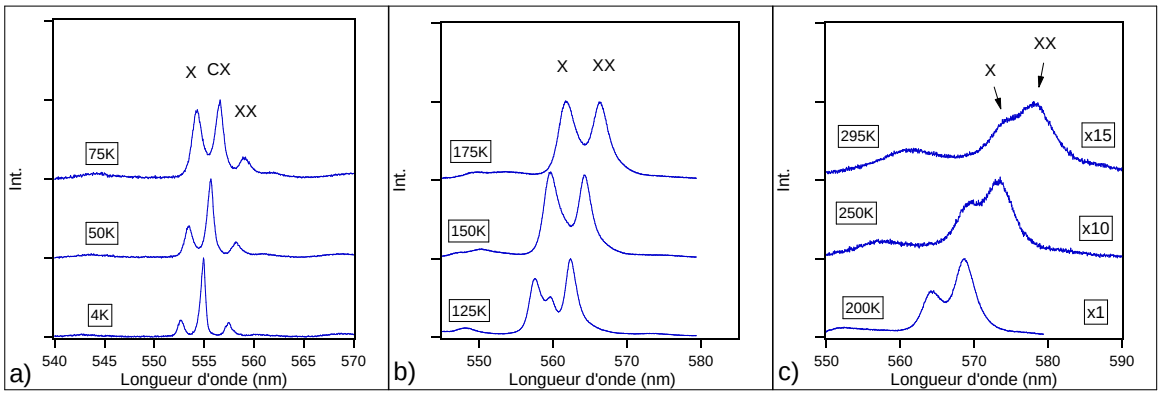

FIG. 4.4 – Évolution du spectre de luminescence d'une boîte quantique en fonction de la température de 4 à 300 K. L'énergie d'excitation est en dessous des barrières à 488 nm, par contre la puissance d'excitation varie pour les figures a), b) et c) pour bien mettre en évidence les comportement du spectre. Pour la figure a) la puissance d'excitation est de 3 μW, de 10 μW pour la b) et de 30 μW pour la figure c).

De manière assez classique pour les semiconducteurs, on pourra constater que les raies de luminescence s'élargissent avec la température et se décalent vers les basses énergies (Haute longueur d'onde). On peut également faire la remarque que le système présenté est encore capable d'émettre des photons à température ambiante (figure 4.4.c). De nombreuses études sur des structures semiconductrices ont montré que l'élargissement des raies est principalement dû au couplage entre les électrons et les phonons, par contre nous verrons que le décalage des raies est autant influencé par la dilatation thermique du cristal que par cette interaction électron-phonon [30, 48, 56].

Dans notre cas, l'élargissement des raies est déjà de 2 meV dès 4 K, dû à la diffusion spectrale et atteint les 20 meV à température ambiante alors que pour des boîtes quantiques CdSe/ZnSe SK cette largeur évolue plutôt de quelques centaines de micro electronvolts (4 K) à quelques milli electronvolts (200 K) [30].

Pour étudier la position des raies en fonction de la température, on représente sur la figure 4.5 la position en énergie de chacune des raies (exciton, biexciton et trion) pour chaque spectre enregistré à une température différente.

Pour ajuster cette courbe nous allons nous appuyer sur le modèle développé par Pässler [57, 58]. Ce modèle prend comme point de départ la supposition généralement acceptée que

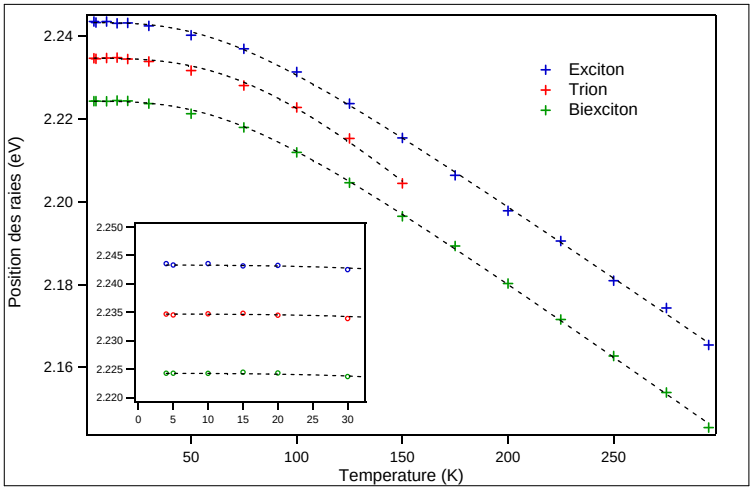

FIG. 4.5 – Évolution de la position de l'exciton, de l'exciton chargé et du biexciton en fonction de la température. L'encadré représente les mêmes données zoomées sur les 30 premiers Kelvin. Les ajustements sont obtenus avec la formule 4.4.

le décalage de la bande interdite provient, en plus de la dilatation thermique du cristal, de l'interaction électron-phonon. Il développe l'expression :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\theta}{2}(\sqrt[p]{1 + (\frac{2T}{\theta})^p} - 1), \tag{4.4}$$

où α peut être identifié comme entropie de la bande interdite et θ comme la température moyenne des phonons. Le paramètre p détermine la forme de la courbe et est lié à la dispersion des phonons. Plus la dispersion est petite plus la valeur de p est grande.

En utilisant l'expression 4.4 on peut ajuster correctement les points expérimentaux de la figure 4.5. Ces ajustements sont obtenus avec un paramètre p assez élevé ($p = 3$) devant les valeurs obtenues du CdSe $p = 1.95$ ou sur du ZnSe 2.7 [30].

Maintenant intéressons-nous à nouveau aux spectres de la figure 4.4. Au-delà de l'élargissement et du déplacement des raies en fonction de la température on pourra remarquer un autre effet qui concerne plutôt le rapport des différentes raies. Tout en restant prudent car les figures (a), (b) et (c) sont à des puissances d'excitation différentes. Sur la figure 4.4(a), la puissance d'excitation est de 3 μW, cette puissance d'excitation ne permet pas à la raie du biexciton d'être très intense. On pourra constater qu'à 4 K l'exciton chargé domine énormément les autres raies, alors qu'à 75 K l'exciton et l'exciton chargé ont une luminescence équivalente. Entre 4 et 75 K la luminescence du trion a fortement diminué alors que la luminescence de l'exciton a augmenté. Sur la figure 4.4(b), la puissance d'excitation est de 10 μW. A cette puissance le biexciton émet autant de photons que l'exciton. Et on pourra remarquer qu'entre 100 et 200 K on assiste à la complète disparition de l'exciton chargé.

Ce comportement d'inversion entre l'exciton et l'exciton chargé en fonction de la température fait partie de la liste des comportements originaux observés uniquement sur notre système de boîte insérée dans un nanofil. Nous allons maintenant énumérer les différentes propriétés propres à ce système et introduire la présence de l'exciton noir pour expliquer tous ces phénomènes.

4.2.2 Hypothèse de l'exciton noir

Nous avons déjà fait la remarque que pour les boîtes insérées dans des nanofils le comportement de la luminescence des différents niveaux d'énergies en fonction de paramètres comme la puissance d'excitation ou la température était différent de ce que l'on pouvait observer sur les boîtes quantiques SK. Notamment, le comportement le plus étrange que nous avions remarqué lors des montées en puissance (cf 3.4.1), est la différence de hauteur entre les paliers de saturation de l'exciton et du biexciton. On montre sur la figure 4.6, plusieurs spectres de luminescence de boîtes quantiques uniques insérées dans un nanofil excité à 405 nm et avec une puissance d'excitation suffisante pour saturer les différentes raies.

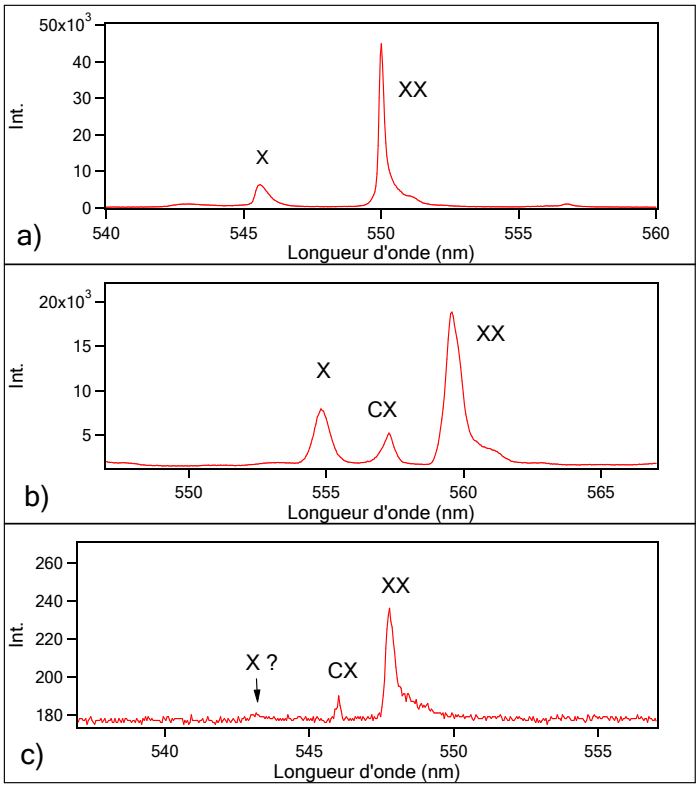

FIG. 4.6 – Spectres de 3 boîtes quantiques uniques différentes excitées à 405 nm. Sur ces spectres on pourra remarquer la faible luminescence de l'exciton.

Que ça soit sur une boîte complètement neutre (figure (a)) ou une boîte présentant une raie

provenant de l'exciton chargé (figure (b)), on peut clairement voir sur ces figures que la luminescence du biexciton est beaucoup plus forte (souvent supérieure d'un ordre de grandeur) que la luminescence de l'exciton. En réalité ce n'est pas la luminescence du biexciton qui est particulièrement forte mais plutôt la luminescence de l'exciton qui est faible. On peut même voir certains spectres (figure (c)) où l'exciton ne luminesce pas du tout.

On a également vu qualitativement que le rapport d'intensité entre l'exciton et l'exciton chargé s'inversait avec la température. On peut aussi étudier le rapport entre les raies plus quantitativement en effectuant des analyses de l'intensité en fonction de la puissance d'excitation pour différentes températures. On montre sur la figure 4.7.(a) une montée en puissance sur la luminescence de l'exciton et du biexciton d'une boîte quantique effectuée à 4 K, où l'on a rapporté l'aire des raies d'émissions de l'exciton et du biexciton en fonction de la puissance d'excitation. Sur ce graphique on peut clairement voir que le biexciton sature avec une intensité de luminescence 5 fois plus importante que l'exciton. Sur la figure (b) on représente le même type de courbe mais pour deux températures différentes à 4 et 75 K, on montre cette montée en puissance pour des faibles valeurs de la puissance d'excitation car nous n'avons pas de spectre pour des fortes puissances d'excitation à haute température. Et pour la courbe 4.7.(c), on montre le rapport des l'aires du biexciton et de l'exciton en fonction de la puissance d'excitation pour différentes températures. Les points sont les résultats expérimentaux et les courbes sont obtenues par un modèle qui sera discuté dans la section suivante (4.2.3).

Sur la figure 4.7.(b), on voit clairement que la luminescence de l'exciton (points bleus) est plus faible à basse température (4 K) qu'à haute température (75 K). On peut donc en déduire que la faible luminescence de l'exciton est liée à un phénomène qui dépend de la température. On pourra également remarquer que la luminescence du biexciton est elle légèrement plus faible à haute température. Une information importante serait de pouvoir comparer les paliers de saturation de l'exciton et du biexciton pour différente température, mais malheureusement nous ne disposons pas de montée en puissance à haute température qui atteigne des puissances suffisantes pour voir les paliers de saturation. C'est pour cette raison que nous nous focalisons sur le comportement des raies à différentes températures pour de faibles puissances d'excitation.

Une hypothèse pour justifier le phénomène qui influence fortement l'exciton est de considérer l'exciton noir. En effet lorsque qu'un exciton est piégé dans la boîte, l'électron peut avoir un spin de $\pm\frac{1}{2}$ et le trou de $\pm\frac{3}{2}$. La composition des moments angulaires fait que l'exciton a deux niveaux d'énergies, le premier avec un moment angulaire ± 1 lorsque que les spins des charges sont opposés, et le deuxième avec un moment angulaire ± 2 lorsque les spins de charges sont dans le même sens. Et comme un photon a un moment angulaire ± 1, seul le niveau de spin ± 1 est radiatif, il est appelé exciton brillant en opposition à l'exciton qui ne luminesce pas, appelé exciton noir. On représente, sur la figure 4.8.(a) la structure fine des niveaux d'énergies de l'exciton et du biexciton avec les 4 états de l'exciton de spin ± 1 et ± 2 et l'unique état du biexciton avec un spin de 0. L'état d'énergie représentant la boîte vide est évidemment de spin nul car il ne contient pas de charge. Et on remarquera que l'exciton noir est à plus faible énergie que l'exciton brillant. Cela est dû à l'interaction d'échange électron-trou qui lève la dégénérescence entre les niveaux de l'exciton noir et de l'exciton brillant d'une énergie ΔE.

Sur la figure 4.8.(b) on représente les mêmes niveaux d'énergie que sur la figure (a) où les 2 états excitoniques radiatifs sont représentés par un seul niveau, l'exciton brillant et les 2 états excitoniques non radiatifs sont également représentés par un seul niveau, l'exciton noir. Sur ce schéma on représente aussi tous les taux de transfert entre chaque niveaux, ce qui laisse appa-

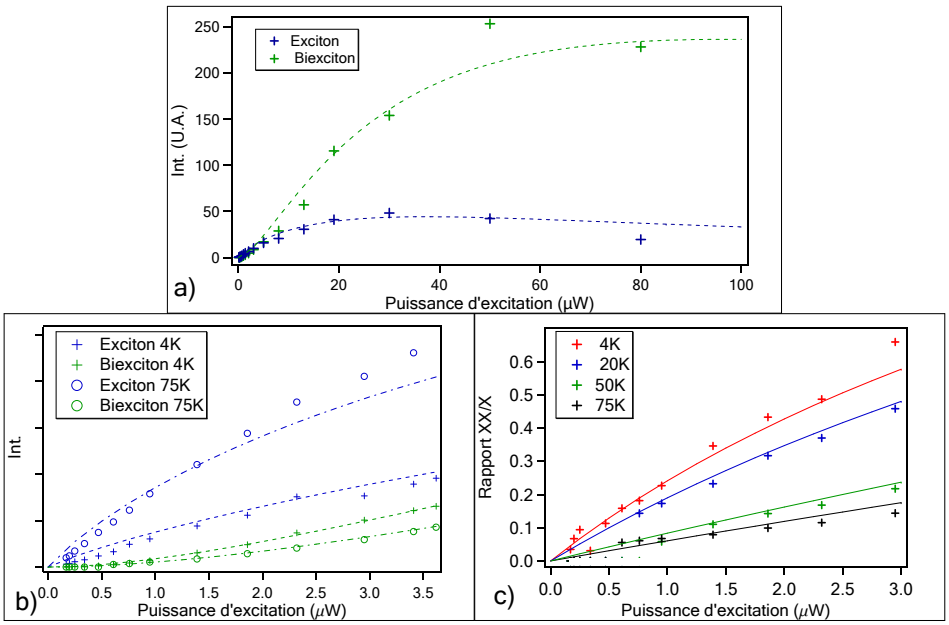

FIG. 4.7 – a) Montée en puissance sur l'exciton et le biexciton à 4 K. Cette courbe est réalisée à des puissances d'excitation suffisamment élevées pour voir les paliers de saturation. b) Comportement de l'exciton et du biexciton en fonction de la puissance d'excitation à 4 et 75 K pour des faibles puissances d'excitation. c) Rapport entre la luminescence du biexciton et de l'exciton pour différentes températures. Pour tous ces graphiques les courbes sont des ajustements correspondant au modèle incluant l'exciton noir (cf figure 4.10)

raître les taux de spin flip entre l'exciton noir et l'exciton brillant qui sont les éléments importants pour comprendre la forme des spectres de luminescence.

Généralement la probabilité d'occupation des niveaux excitoniques se repartit suivant une distribution thermique de Boltzmann [59, 60]. Donc la répartition entre ces deux niveaux est fortement liée à la température. Pour expliquer la faible population de l'exciton brillant à 4 K et son évolution avec la température, on avance l'hypothèse que l'exciton brillant se dépeuple totalement vers l'exciton noir à basse température. Cela suppose plusieurs conditions sur les valeurs mises en jeu par l'exciton noir qui sont assez différentes que celles trouvées dans la littérature sur le matériau CdSe [61, 62, 63]. En effet, pour que l'exciton brillant se dépeuple vers l'exciton noir avant d'émettre un photon cela implique que le taux de spin flip de l'exciton brillant vers l'exciton noir (représenté par le taux γ_{SP_1} sur le schéma 4.8.(b)) soit important ou du même ordre de grandeur que le taux de recombinaison radiatif de l'exciton brillant. Ensuite, pour que la population de l'exciton brillant reste faible et ne soit pas rechargée par l'exciton noir avec le taux γ_{SP_2} cela implique que ce taux soit très faible à 4 K et augmente avec la température, ce qui signifierait une importante différence d'énergie entre l'exciton brillant et l'exciton noir (ΔE). Une première vérification est que le temps moyen de spin flip de l'exciton noir vers l'exciton brillant apparaît généralement dans les mesures de temps de déclin comme

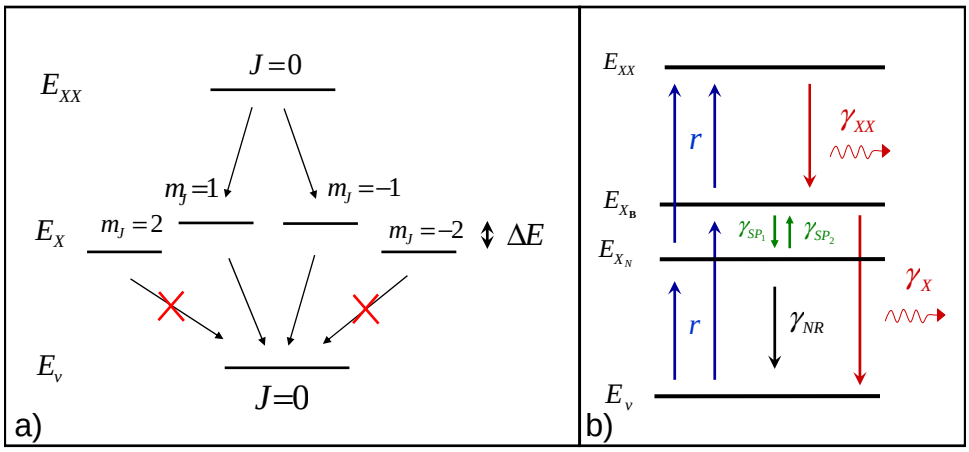

FIG. 4.8 – a)Représentation schématique de la structure fine des niveaux d'énergie d'une boîte quantique, avec les 4 états de l'exciton de moment angulaire ± 1 et ± 2 et les états d'énergie de la boîte vide et du biexciton. Sur la figure b) on représente les mêmes niveaux d'énergie avec les taux de transfert entre tous ces niveaux, comme le taux pompage, les taux de recombinaisons radiatifs et non radiatifs et les taux de spin flip.

une composante longue devant le temps vie radiatif [32, 43]. Nos mesures de temps de déclin à 4 K ne laissent apparaître qu'un seul temps(cf 3.4.2), ce qui confirmerai qu'à cette température le taux de spin flip γ_{SP_2} est nul.

Nous allons donc étudier les temps de déclin en fonction de la température pour vérifier si la composante du taux de spin flip apparaît pour extraire les valeurs correspondant à l'exciton noir.

On notera également que si l'exciton brillant se dépeuple vers l'exciton noir cela implique que l'exciton noir a une forte probabilité d'occupation. De plus, le temps caractéristique de la recombinaison non radiative est généralement plus long que les autres temps caractéristiques d'une boîte quantique, cela signifie que l'exciton noir se vide avec des temps plus longs que les autres niveaux et joue le rôle de niveau de stockage. Au final la probabilité de présence d'un exciton dans la boîte quantique (noir et brillant) est augmentée par la durée de vie plus longue de l'exciton noir. On comprend donc que pour une puissance d'excitation donnée, la probabilité d'avoir un biexciton est elle aussi augmentée par l'effet de stockage de l'exciton noir. Ce phénomène peut expliquer que sur la figure 4.7.(b), pour une même puissance d'excitation la luminescence du biexciton diminue avec la température car la température diminue l'effet de stockage de l'exciton noir.

4.2.3 Étude Expérimentale de la forte influence de l'exciton noir

Le but ici est donc de prouver l'influence de l'exciton noir sur les niveaux radiatifs et sur l'exciton brillant en particulier. Pour cela on étudie l'évolution du temps de déclin de l'exciton en fonction de la température. On montre sur la figure 4.9 ces mesures de temps de déclin de 4 à 80 K. Ces courbes sont réalisées sous excitation impulsionnelle à 450 nm et avec une puissance d'excitation assez faible ($\sim 1\ \mu W$) pour ne pas laisser apparaître le retard dû à la luminescence du biexciton (cf section 3.4.2). Ces mesures de temps de déclin sont représentées en échelle semi-log car cette représentation fait ressortir les différents temps intervenant dans le temps de déclin comme des pentes différentes.

En observant la mesure enregistrée à 4 K, on constate toujours le même résultat : une seule pente est visible. Un ajustement mono-exponentiel permet de mesurer le temps de déclin à 500 ps pour l'exciton. On rappel que par ailleurs on mesure un temps de déclin de 400 ps pour le biexciton. C'est en augmentant la température, à partir de 20 K, que l'on commence à apercevoir sur la figure 4.9 l'apparition d'une deuxième pente sur une échelle de temps plus longue et avec une faible contribution. Avec la température, la contribution de cette deuxième pente augmente jusqu'à ne laisser apparaître plus qu'une seule pente à 80 K.

Cela signifie que l'exciton noir a bien une influence sur l'exciton brillant mais que le taux de spin flip de l'exciton noir vers l'exciton brillant (celui qui recharge l'exciton brillant sur un temps long et laisse apparaître la deuxième composante sur les temps de déclin) est quasiment nul à 4 K et s'active à partir de 20 K.

Pour ajuster ces courbes on utilise le modèle présenté sur le schéma 4.10. Ce modèle est le même que celui utilisé pour ajuster l'ensemble des corrélations présenté dans le chapitre 5 dont les équations d'évolution sont présentées dans l'annexe A.

Dans ce modèle on considère les niveaux d'énergie de la boîte neutre, E_v, E_{X_N}, E_{X_B} et E_{XX} respectivement pour les niveaux d'énergies de la boîte vide, de l'exciton noir, de l'exciton brillant et du biexciton, mais aussi les niveaux d'énergies lorsque la boîte est chargée avec E_C et E_{CX} par la présence d'une seule charge et d'un exciton chargé. Les niveaux radiatifs sont affectés d'un temps de vie radiatif(γ_X, γ_{CX} et γ_{XX}) et l'exciton noir peut se vider avec un temps de vie non radiatif (γ_{NR}). L'exciton noir et l'exciton brillant sont reliés par les taux de spin flip γ_{SP_1} et γ_{SP_2} et la boîte peut passer d'un état neutre à un état chargé (ou réciproquement) par tous les taux de capture d'une charge γ_{C_i}.

Pour ajuster les courbes de la figure 4.9, on résout le système des équations d'évolution de chacun des niveaux (cf annexe A) par simulation numérique. On utilise pour l'excitation une fonction décrivant une impulsion très courte devant les temps caractéristiques d'évolution des niveaux. Pour les temps de vie radiatifs du biexciton et du trion, on garde simplement les temps de déclin mesurés, soit $\gamma_{XX} = 400\ ps$ et $\gamma_{CX} = 650\ ps$. Par contre il faut faire attention pour ce qui est du temps de vie radiatif de l'exciton. On a vu, que le temps de déclin de l'exciton peut s'ajuster par une mono-exponentielle avec un temps caractéristique de 500 ps, mais cet ajustement résulte de deux temps, le temps de vie radiatif de l'exciton et le temps de spin flip τ_{SP_1}, et si ces deux temps sont du même ordre de grandeur, le temps de déclin peut paraître mono-exponentiel. De la même façon que nous l'avons traité dans la section 3.4.2, on choisit un temps de vie radiatif de l'exciton de 700 ps en comparaison aux temps de vie du biexciton et du trion. Les valeurs du temps de capture d'une charge ont été évaluées grâce aux montées en puissance et aux mesures de corrélations et seront vues en détail dans le chapitre 5.

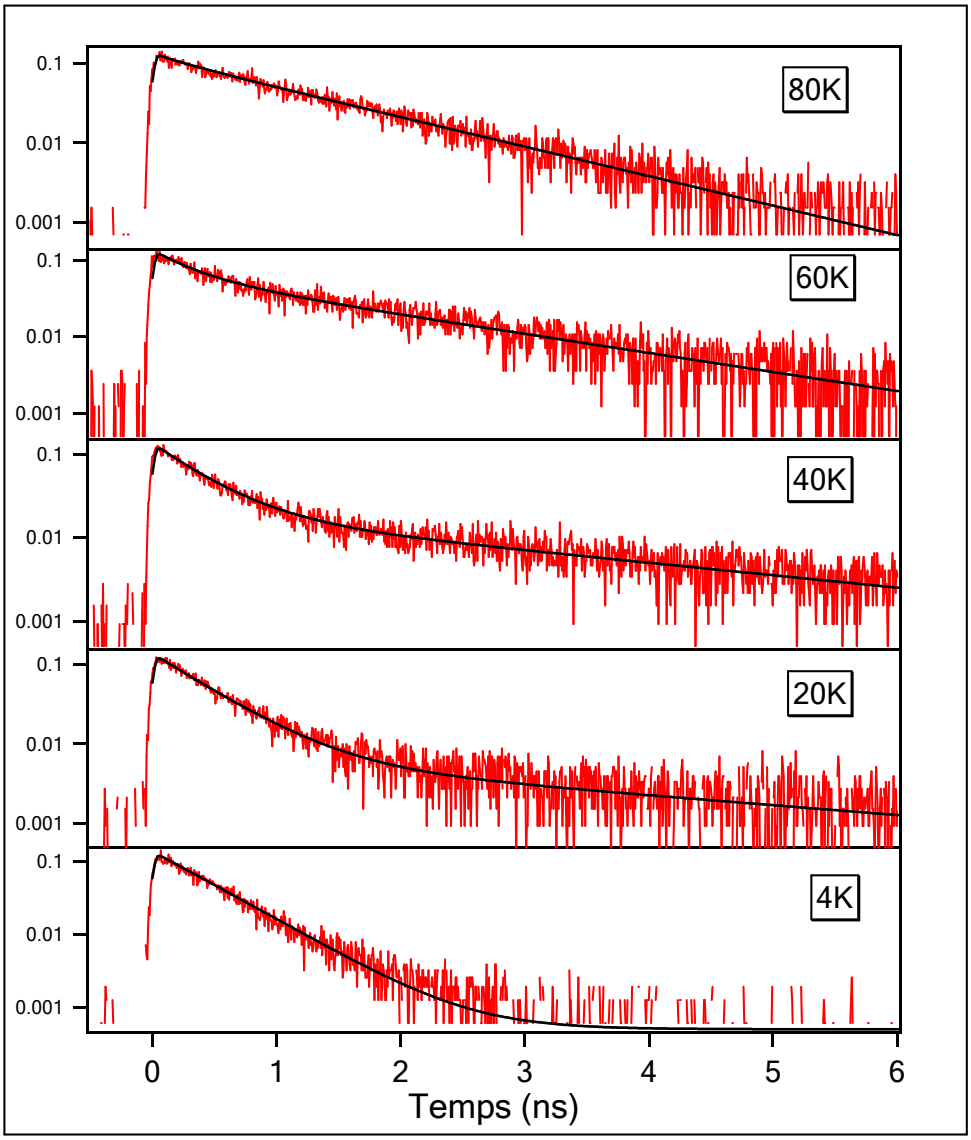

FIG. 4.9 – Mesures de temps de déclin de l'exciton pour différentes températures représentées en échelle semi-log.

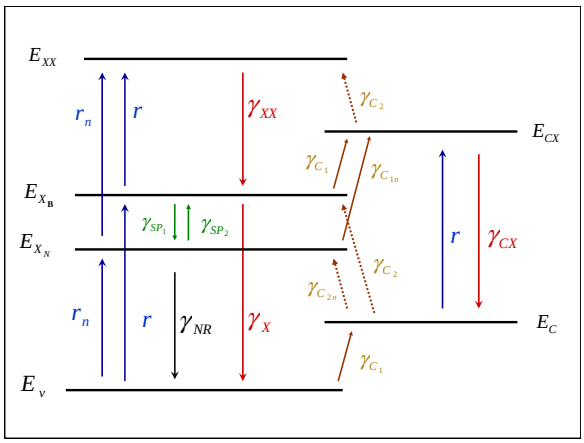

FIG. 4.10 – Schéma des niveaux d'énergies d'une boîte quantique.

Tous ces paramètres sont indépendants de la température et il ne reste plus qu'au final 3 paramètres libres (γ_{SP_1}, γ_{SP_2} et γ_{NR}) et dépendants de la température pour ajuster les courbes de la figure 4.9. Ces ajustements sont assez faciles à déterminer car ces 3 paramètres interviennent de façon différente sur la forme des temps de déclins.

Les valeurs de γ_{SP_1} et γ_{SP_2} déterminées par les ajustements sont reportées dans le graphique 4.11 qui les exprime en fonction de la température. On pourra constater que les résultats du modèle sont en accord avec les estimations qualitatives. C'est-à-dire que la valeur de γ_{SP_2} reste négligeable jusqu'à 20 K et s'active ensuite de façon significative et que la valeur de γ_{SP_1} vaut au minimum 1.4 ns^{-1} à 4 K, avec le temps de spin flip 1 (de l'exciton brillant vers l'exciton noir) $\tau_{SP_1} = \frac{1}{\gamma_{SP_1}} = 715\ ps$. Ces valeurs à 4 K, τ_{SP_1} du même ordre de grandeur que les temps de vie radiatifs et γ_{SP_2} nul, justifient bien que l'intensité de l'exciton brillant soit très faible.

La troisième valeur, le temps de vie non radiatif de l'exciton noir, est elle aussi très surprenante. Les phénomènes non radiatifs sont généralement beaucoup plus longs que les phénomènes radiatifs, mesurés de la centaine de nanosecondes à plusieurs microsecondes sur les nanocristaux [60, 61] ou même plus élevés sur les boîtes SK [64]. Pour ajuster les temps de déclin de la figure 4.9, nous avons dû utiliser un temps de vie non radiatif de 5 ns à 4 K et de 2 ns à 80 K. Ces valeurs, bien que plus grandes que les temps de vie radiatifs, sont assez faibles et ont évidemment une influence importante sur l'exciton noir.

Revenons maintenant à la figure 4.11 pour tenter d'expliquer l'évolution des taux de spin flip en fonction de la température. Comme nous l'avons déjà dit, nous supposons que la répartition des populations des états excitoniques est une distribution de thermalisation et donc le passage d'une population à l'autre (le Spin flip) est principalement assisté par phonons. Une grandeur importante est la séparation d'énergie $\Delta E = E_{X_B} - E_{X_N}$ entre l'exciton brillant et l'exciton noir. Cette séparation d'énergie des états excitoniques a été mesurée de quelques centaines de μeV jusqu'à plusieurs meV et dépend de la taille et de la forme de la boîte quantique [61, 65]. L'émission et l'absorption de phonons acoustiques d'énergie ΔE conduit donc à la thermalisation des états excitoniques [60]. Les taux de spin flip sont alors donnés par :

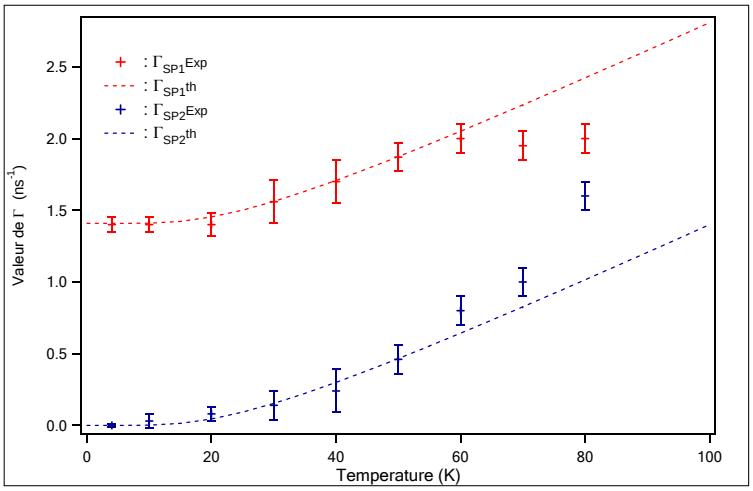

FIG. 4.11 – Valeurs des taux de spin flip en fonction de la température évaluées à partir du modèle présenté figure 4.10. Les courbes en trait plein sont déterminées par les expressions 4.5 et 4.6.

$$\begin{aligned} \gamma_{SP_1} &= \gamma_0.(N_B+1), \\ \gamma_{SP_2} &= \gamma_0.N_B, \end{aligned} \tag{4.5}$$

où

$$N_B = \frac{1}{(e^{(\frac{\Delta E}{k_B T})} - 1)} \tag{4.6}$$

est la distribution de Bose-Einstein du nombre de phonons à la température T. Et γ_0 est le taux de relaxation de l'exciton brillant vers l'exciton noir à température nulle. Dans ces expressions il y a deux paramètres à déterminer γ_0 et ΔE, γ_0 influence principalement l'écart entre les courbes de γ_{SP_1} et γ_{SP_2} et ΔE influence la vitesse de croissance des taux de spin flip en fonction de la température. Les courbes de la figure 4.11 sont obtenues en utilisant $\Delta E = 6\ meV$ et $\gamma_0 = 710\ ps$.

On pourra constater que l'ajustement par le modèle du couplage avec les phonons acoustiques marche correctement jusqu'à 60 K, au-delà de cette température les points expérimentaux déterminés par les simulations numériques divergent de ce modèle.

Ces valeurs, avec un important ΔE et un temps de spin flip du même ordre de grandeur que le temps de vie radiatif semblent différentes de ce que l'on trouver dans la littérature sur les boîtes auto-organisées.

Sur les boîtes de type SK, le temps de spin flip est généralement nettement supérieur au temps de vie radiatif sur les matériaux II-VI [49]. Le cas d'un temps de spin flip de même ordre

que le temps de vie radiatif est plutôt observé sur les nanocristaux [60] et a aussi récemment été observé sur des boîtes auto-organisées InP/GaInP [66].

En ce qui concerne l'écart d'énergie des états excitoniques ΔE, nous avons vu qu'il dépend principalement du confinement donc de la taille de la boîte. Sur les boîtes quantiques II-VI auto-organisées, leur forme est proche d'un disque de diamètre de 10 nm et de hauteur de quelques nanomètres, on trouve des écarts d'énergie entre l'exciton noir et l'exciton brillant de 300 μeV à 600 μeV [67, 68]. On peut trouver le calcul théorique de cette écart d'énergie en fonction de la taille d'une boîte quantique sphérique dans les travaux de d'A.L. Efros [65], en considérant une boîte quantique sphérique ce calcul a été réalisé pour des nanocristaux mais il donne tout de même une idée du rapport entre la taille caractéristique de la boîte et l'écart d'énergie des niveaux excitoniques. Il est étonnant de trouver qu'un écart d'énergie entre l'exciton noir et l'exciton brillant de 6 meV correspond à un diamètre d'une boîte de 2 nm. Cette valeur est étonnante car nous nous attendions à ce que la boîte quantique dans le nanofil soit au moins dans la direction radiale une taille égale au diamètre du nanofil. On rappelle que les diamètres des nanofils ont une moyenne de 10 nm. Dans le cas d'une boîte quantique qui occupe tout le diamètre du nanofil et qui fait seulement quelques nanomètres dans l'axe du nanofil, cela nous ramènerait à une situation similaire que celle des boîtes SK avec $\Delta E < 1$ meV. Pour comprendre cet important écart d'énergie entre l'exciton brillant et l'exciton noir, il faut donc envisager que dans notre système les boîtes quantiques ont une taille inférieure au diamètre des nanofils et donc qu'il y a eu pendant la croissance du nanofil, une croissance radiale qui a encapsulé la boîte au cœur du nanofil. Encore une fois, pour pouvoir trancher définitivement sur la taille de la boîte et sa position dans le nanofil, des images à résolution atomique sont indispensables. Ce type d'image permettra de conclure sur le réel accord entre la taille de la boîte et l'écart d'énergie entre l'exciton et l'exciton noir.

Cette étude des temps de déclin en fonction de la température nous aura permis de mettre à jours plusieurs temps caractéristiques de dynamique des niveaux d'énergie d'une boîte quantique insérée dans un nanofil. Ces temps auront permis d'éclaircir des interrogations sur le comportement des spectres de luminescence de ce type de source, comme la faible luminescence de l'exciton brillant. À partir des valeurs déterminées, on peut utiliser le modèle présenté sur la figure 4.10 en résolvant cette fois-ci les équations en considérant une excitation continue. On reporte l'intensité de la luminescence calculée des niveaux en fonction de la puissance d'excitation sur le graphique 4.7. On pourra constater qu'en considérant l'exciton noir et en utilisant les valeurs déterminées, le modèle rend bien compte des courbes de montées en puissance obtenues en continue pour différentes températures.

On retiendra de cette étude sur les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe que l'exciton noir a une forte influence sur les autres niveaux radiatifs suite à un taux de spin flip γ_0 particulièrement élevé et un écart d'énergie des niveaux excitoniques ΔE important dû au fort confinement de notre système. De plus, on a vu également que ce système présente un taux de recombinaison non radiatif de l'exciton noir très élevé comparé au autre système.

Chapitre 5

Expériences de corrélations de photons

Sommaire

5.1 Principe **68**
5.1.1 Principe et théorie de la corrélation 68
5.1.2 Description expérimentale 70
5.1.3 Traitement des données mesurées 71
5.1.4 Modélisation 73
5.2 Mesure d'autocorrélation et source de photons uniques **75**
5.2.1 Source de photons uniques 75
5.2.2 Autocorrélation sous excitation continue 76
5.2.3 Excitation impulsionelle et haute température 81
5.3 Corrélation croisée **84**
5.3.1 Dispositif expérimental différent 84
5.3.2 Corrélation exciton/biexciton 85
5.3.3 Modèles et simulations 88
5.4 Étude de l'exciton chargé **91**
5.4.1 Autocorrélation de l'exciton chargé 91
5.4.2 Corrélation croisée impliquant l'exciton chargé 97
5.5 Bilan des mesures de corrélation **101**

Ce chapitre est consacré aux mesures de corrélation de photons sur la luminescence des boîtes quantiques de CdSe insérées dans les nanofils de ZnSe. Nous présenterons dans un premier temps le principe et la description théorique de ces mesures. Nous passerons également un moment sur la manière de traiter les données de ces expériences et leur modélisation. Ensuite nous étudierons les autocorrélations et corrélations croisées de chacune des raies d'un spectre de luminescence (exciton, biexciton et exciton chargé). Ces études permettront de prouver que notre émetteur est une source de photons uniques de qualité jusqu'à plus de 200 K, d'identifier de façon non ambiguë et définitive les différentes raies et d'analyser la dynamique de chargement et d'émission des différents niveaux de la boîte quantique.

5.1 Principe

5.1.1 Principe et théorie de la corrélation

La fonction de corrélation est une fonction mathématique souvent utilisée pour l'étude de la dynamique de système. Dans notre cas, c'est la fonction de corrélation du deuxième ordre en champ que nous allons utiliser. De plus, en considérant que notre système est un système quantique, nous ne présenterons ici que la fonction de corrélation quantique d'ordre deux. Pour avoir plus d'informations sur l'introduction historique de la fonction de corrélation classique, on peut se référer aux documents [43, 69].

Dans la description quantique du champ électromagnétique, le champ électrique s'écrit :

$$\hat{E}(\vec{r},t) = \hat{E}^{(+)}(\vec{r},t) + \hat{E}^{(-)}(\vec{r},t), \tag{5.1}$$

où $\hat{E}^{(-)}(\vec{r},t)$ et $\hat{E}^{(+)}(\vec{r},t)$ sont les deux opérateurs conjugués hermitiens associés aux opérateurs d'annihilation et de création de la mécanique quantique.

Ainsi, la fonction de corrélation quantique d'ordre deux se définit dans sa forme générale par l'expression :

$$g^{(2)}(\vec{r}_1,t_1;\vec{r}_2,t_2) = \frac{< \hat{E}^{(-)}(\vec{r}_1,t_1)\hat{E}^{(-)}(\vec{r}_2,t_2)\hat{E}^{(+)}(\vec{r}_2,t_2)\hat{E}^{(+)}(\vec{r}_1,t_1) >}{< \hat{E}^{(-)}(\vec{r}_1,t_1)\hat{E}^{(+)}(\vec{r}_1,t_1) >< \hat{E}^{(-)}(\vec{r}_2,t_2)\hat{E}^{(+)}(\vec{r}_2,t_2) >}, \tag{5.2}$$

où $<>$ représente la valeur moyenne sur les différents états quantiques accessible du système.

Dans cette expression, on peut remplacer les paramètres t_1 et t_2 par les paramètres t et $t+\tau$. Et comme nous étudions un phénomène physique stationnaire, la fonction de corrélation $g^{(2)}(t;t+\tau)$ ne dépend plus de t et seul le paramètre τ devient important. De plus, nous ne nous intéresserons qu'aux corrélations temporelles et non aux corrélations spatiales donc l'expression (5.2) se résume par l'expression :

$$g^{(2)}(\tau) \quad = \quad \frac{< \hat{E}^{(-)}(t)\hat{E}^{(-)}(t+\tau)\hat{E}^{(+)}(t)\hat{E}^{(+)}(t+\tau) >}{< \hat{E}^{(-)}(t)\hat{E}^{(+)}(t) >< \hat{E}^{(-)}(t+\tau)\hat{E}^{(+)}(t+\tau) >}. \tag{5.3}$$

où $<>$ représente toujours la valeur moyenne sur les différents états quantiques accessible du système, à laquelle on rajoute la moyenne sur la durée t de la mesure.

Cette expression montre, par le produit des 4 champs, que la mesure de $g^{(2)}(\tau)$ est une mesure de corrélation d'intensité du champ électrique.

Le dénominateur de l'expression (5.3) est un terme de normalisation. Ceci implique que si un évènement à t n'a pas d'influence sur l'évènement à $t+\tau$ -i.e. les deux évènements ne sont pas corrélés- la valeur de $g^{(2)}(\tau)$ est égale à 1. Ce qui est le cas pour des émetteurs ayant une statistique poissonienne, les évènements sont complètement indépendants et le système n'a aucune mémoire (e.g. laser).

En ce qui concerne l'étude d'un émetteur de photons, le fait d'obtenir une valeur de $g^{(2)}$ au-dessus de 1 signifie que les photons sont générés par paquet. Le temps caractéristique de ce

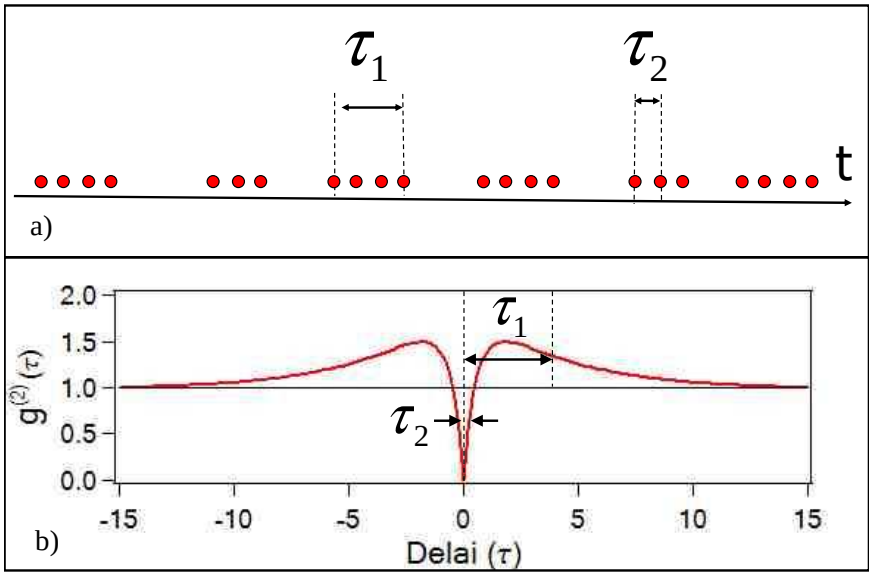

FIG. 5.1 – a) Schéma de l'émission d'un train de photons en fonction du temps entre 2 niveaux d'énergie par un système quelconque. Le temps τ_2 représente le temps moyen entre l'émission de 2 photons. Et le temps τ_1 représente le temps moyen d'un groupe de photons. b) Représentation théorique d'une fonction d'autocorrélation présentant un groupement de photon avec un temps caractéristique τ_1 et un dégroupement de photon avec un temps caractéristique τ_2

paquet de photons est mesurable par la largeur de la partie de la courbe de $g^{(2)}$ au dessus de 1. Ce cas est appelé le "groupement de photons" qui est couramment désigné par son appellation anglaise le "photons Bunching". En revanche, si les photons générés sont plutôt émis un à un -i.e. deux photons consécutifs sont toujours séparés par un temps caractéristique-, alors la valeur de $g^{(2)}$ passera en dessous de 1. Ce phénomène apparaîtra sur les courbes par un creux autour de $\tau = 0$, où la largeur de ce creux dépend du temps caractéristique entre deux photons consécutifs. Ce comportement sera nommé le "dégroupement de photons" également désigné par "photons Antibunching".

Ces deux phénomènes ne sont pas forcément en compétition, ils peuvent tous les deux intervenir à des échelles de temps différentes. Prenons pour exemple le schéma 5.1, les photons sont d'une part émis un à un, séparés par un temps moyen τ_2, et d'autre part, à plus grande échelle on peut voir que ces photons uniques sont émis par paquet de taille moyenne τ_1. Dans un tel cas la fonction de corrélation pourra donc être au-dessus ou en dessous de 1, selon l'échelle de temps. Des résultats expérimentaux correspondant à une telle situation seront présentés plus loin (cf 5.4.1).

On notera que seule la fonction de corrélation quantique d'ordre deux est capable de mettre en évidence des phénomènes de dégroupement de photons [43, 70] et ainsi prouver qu'on est bien en présence d'une source de photons uniques. De plus, cette fonction va nous permettre d'étudier la dynamique de notre système. On pourra par exemple étudier les temps moyens entre l'émission successif de deux photons ou encore mesurer les temps de chargement des différents niveaux de

la boîte.

5.1.2 Description expérimentale

Le montage expérimental permettant de mesurer des corrélations entre des photons est présenté sur la figure 5.2. Ce type de montage est appelé interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss (HBT), du nom des premières personnes à avoir réalisé cette expérience [71].

Pour réaliser la mesure de corrélation résolue spectralement, l'ensemble cube séparateur et détecteurs est placé derrière un monochromateur. Chaque photon de la raie sélectionnée peut déclencher, avec la même probabilité, soit le détecteur D1 soit le détecteur D2. Le principe de cette mesure est le suivant : une détection en D1 déclenche un chronomètre "le START" qui sera arrêté lors d'une détection en D2 "le STOP". Ainsi on mesure le temps τ entre 2 photons émis par la boîte quantique.

En reportant un grand nombre de ces évènements dans un histogramme, en fonction du délai mesuré entre 2 photons, on obtient une courbe du nombre de coïncidences en fonction de ce délai. Cette courbe exprime la probabilité de détecter un photon à l'instant τ sachant qu'un photon a été détecté à l'instant 0.

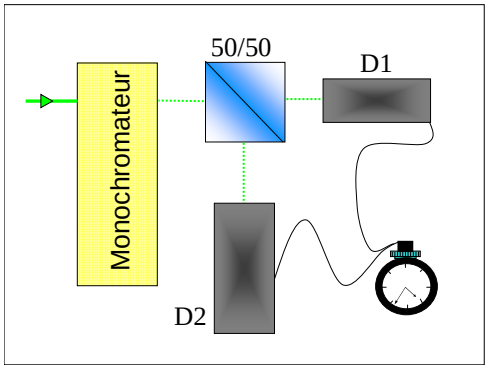

FIG. 5.2 – Schéma du montage HBT pour réaliser une autocorrélation.

Maintenant que nous avons vu que ce dispositif expérimental nous permet de mesurer des probabilités, il nous reste encore à les relier à la mesure du $g^{(2)}$ théorique. Pour cela, considérons que la fonction de corrélation d'ordre deux $g^{(2)}(\tau)$ correspond à la corrélation entre deux évènements de détection qui ont lieu en t et $t+\tau$ et que la détection d'un photon correspond à l'application de l'opérateur annihilation $E^{(+)}$. Nous pouvons alors écrire la probabilité par unité de temps de détecter un photon au temps t puis au temps $t+\tau$ comme étant proportionnelle à la destruction d'un photon en t puis en $t+\tau$:

$$\begin{aligned} \wp(t, t+\tau) &\propto |E^{(+)}(t+\tau)E^{(+)}(t)|i>|^2 \\ &\propto <i|E^{(-)}(t)E^{(-)}(t+\tau)E^{(+)}(t+\tau)E^{(+)}(t)|i> . \end{aligned} \tag{5.4}$$

On peut alors identifier l'équation (5.4) à l'équation (5.3) de la fonction de corrélation et

obtenir :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\wp(t, t+\tau)}{\wp(t)^2}. \tag{5.5}$$

Le facteur de normalisation $\wp(t)$ est simplement la probabilité de détecter un photon à n'importe quel moment.

De plus, introduisons la probabilité conditionnelle $\wp(t+\tau|t)$ de détecter un photon à l'instant $t+\tau$ sachant que l'on a détecté un photon à l'instant t. On obtient finalement :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\wp(t+\tau|t).\wp(t)}{\wp(t)^2} = \frac{\wp(t+\tau|t)}{\wp(t)}. \tag{5.6}$$

L'équation (5.6) nous montre qu'en mesurant, avec le dispositif présenté sur la figure 5.2, la probabilité de détecter un photon à l'instant τ sachant qu'un photon a été détecté à l'instant 0, on réalise bien une mesure de la fonction d'autocorrélation du deuxième ordre.

Toutefois, il faut rester prudent car on a vu que le dispositif expérimental utilisé mesure uniquement le temps entre deux évènements consécutifs alors que la fonction de corrélation prend en compte les temps entre tous les évènements. Cette différence peut induire une déformation de la courbe mesurée. Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet "pile-up". Mais on peut négliger cet effet lorsque les temps τ d'observations sont bien inférieur au temps moyen entre deux photons détectés consécutivement -i.e. l'inverse des taux de comptage-. Dans notre situation, les taux de détections sont de l'ordre de quelques $10^5 s^{-1}$, c'est à dire qu'on détecte en moyenne 1 photon toutes les $10\mu s$, alors que les fenêtres temporelles d'observations sont de quelque dizaines de nanosecondes. Ces considérations nous permettent d'évaluer que l'effet pile-up est négligeable sur nos mesures.

5.1.3 Traitement des données mesurées

Une fois obtenu l'histogramme des temps entre deux photons successifs, il nous faut la normaliser pour reconstruire la fonction de corrélation d'ordre deux. On peut partir du principe que tout système finit par se décorréler aux temps longs et que la mesure de corrélation tend donc vers 1. Pour normaliser une courbe de coïncidence, il suffirait de la diviser par la valeur mesurée au temps le plus long. Cependant, cette pratique est risquée et dépend de la fenêtre temporelle choisie pour faire la mesure. En effet si la fenêtre temporelle est trop courte, il sera facile de commettre l'erreur de normaliser la courbe par une valeur qui n'est pas égale à 1. C'est à ce titre qu'il est préférable d'utiliser la valeur de coïncidence théorique pour la normalisation. De plus, le calcul de cette valeur théorique permet d'évaluer à l'avance le temps d'intégration de l'expérience qui peut s'avérer être une expérience très longue.

Le nombre de coïncidences par canal pour des évènements indépendants (statistique poissonienne) est donné par l'expression suivante :

$$N_c = n_1.n_2.t_b.T, \tag{5.7}$$

où n_i représente le taux de comptage par seconde sur le détecteur i, T est le temps d'acquisition total et t_b est la durée du pixel temporel. Cette formule nous donne le nombre de coïncidence

indépendantes, sur le détecteur 1 puis sur le détecteur 2, qui se réaliseront dans l'intervalle de temps t_b pendant une durée d'intégration T.

Connaissant chacune de ces valeurs, on peut donc normaliser notre courbe expérimentale par le nombre de coïncidences théoriques pour obtenir la fonction de corrélation. Cette expression va aussi nous permettre, avant d'effectuer l'expérience, d'évaluer le temps d'intégration nécessaire.

Considérons quelques exemples pour donnés une idée des ordres de grandeurs :

Pour des évènements de coïncidences indépendants, le bruit caractéristique sur N_c est de $\sqrt{N_c}$ et l'on veut au minimum que $N_c > 5\sqrt{N_c}$, d'où $N_c > 25$. De plus, si l'on travaille en excitation continue, et en considérant que le temps de vie du niveau excitonique d'une boîte quantique est de l'ordre de 500ps, on peut supposer observer la trace du dégroupement de photons sur quelque ns, prenons pour exemple une fenêtre total de 5ns, avec une résolution de 1024 pixels pour la fenêtre. Cela nous donne un pixel temporel t_b de $5ps$. Et supposons raisonnablement que les deux détecteurs comptent le même nombre de photons, alors :

$$T = \frac{N_c}{n_1.n_2.t_b} = \frac{25}{n^2.5.10^{-12}} = \frac{1}{n^2}.5.10^{12}s \tag{5.8}$$

Sur des expériences utilisant des boîtes II/IV auto-organisées de type SK, on peut espérer détecter en moyenne quelques 10^4 photons par seconde[30, 43], prenons pour l'exemple $n = 2.10^4 s{-}1$, alors :

$$T = \frac{5.10^{12}}{4.10^8} = 1,25.10^4 s \approx 3h20. \tag{5.9}$$

Alors qu'avec la luminescence des boîtes insérées dans des fils quantiques, on récolte une luminescence beaucoup plus intense $n = 10^5 s - 1$, ce qui donne :

$$T = \frac{5.10^{12}}{10^{10}} = 5.10^2 s \approx 8min \tag{5.10}$$

On notera que le temps d'acquisition varie avec le carré des taux de comptages, donc le fait de détecter 5 fois plus de photons permet d'intégrer l'expérience 25 fois moins longtemps. A travers cet exemple, on voit l'intérêt majeur d'étudier la luminescence des boîtes en fils plutôt que les boîtes SK pour les expériences de corrélation.

Pour finir le traitement d'une courbe de corrélation, on va maintenant introduire les évènements parasites qui viennent contribuer au comptage des coïncidences et qui ne font pas partie du système étudié. On peut considérer comme type de bruit, tous les photons sélectionnés à la bonne longueur d'onde mais qui ne proviennent pas de l'émission de la boîte quantique comme une fluorescence du substrat. Il faut aussi considérer les coups d'obscurité des détecteurs quand le détecteur se déclenche alors qu'il n'y avait pas de photon. Tous ces évènements sont aléatoires et s'ajoute à l'histogramme de coïncidences de façon à diminuer la proportion d'évènements qui nous intéressent. Pour corriger la courbe mesurée considérons que le taux de comptage sur un détecteur n_i est composé du taux de comptage du vrai signal n_i^s, celui des photons provenant de la boîte quantique, et du taux de comptage du bruit n_i^b.

On a donc $n_i = n_i^s + n_i^b$, ce qui nous permet d'écrire $g^{(2)}(\tau)$ sous la forme :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{< [n_1^s(t) + n_1^b(t)][n_2^s(t+\tau) + n_2^b(t+\tau)] >}{< n_1^s(t) + n_1^s(t) >< n_2^s(t) + n_2^b(t) >}. \tag{5.11}$$

Et en posant à présent le rapport signal sur signal+bruit ρ :

$$\rho = \sqrt{\frac{< n_1^s(t) >< n_2^s(t) >}{< n_1^s(t) + n_1^b(t) >< n_2^s(t) + n_2^b(t) >}}. \tag{5.12}$$

Nous pouvons en déduire la fonction d'autocorrélation corrigée du bruit de notre émetteur (donc de la boîte) $g_s^{(2)}(\tau)$:

$$g_s^{(2)}(\zeta) = \frac{g^{(2)}(\zeta) - (1-\rho^2)}{\rho^2} = \frac{g^{(2)}(\zeta) - 1}{\rho^2} + 1. \tag{5.13}$$

On notera que si les taux de comptage sont identiques pour les 2 voies alors l'expression pour le rapport signal sur signal+bruit se simplifie et donne :

$$\rho = \frac{< n_s(t) >}{< n_s(t) + n_b(t) >}. \tag{5.14}$$

Donc en évaluant à partir d'un spectre le rapport signal sur bruit et en connaissant le taux des coups d'obscurité des détecteurs, on pourra calculer la proportion du taux de comptage utile de ce qui a été mesuré et finalement déterminer la fonction de corrélation quantique du deuxième ordre de l'émetteur étudié .

5.1.4 Modélisation

Pour extraire des informations à partir des courbes de corrélation mesurées, on peut dans un premier temps analyser qualitativement leurs allures de ces courbes. Cependant, pour extraire des données quantitatives comme des temps caractéristiques, nous allons nous appuyer sur des modèles théoriques.

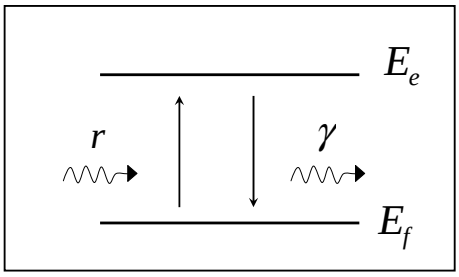

FIG. 5.3 – schéma d'un système à 2 niveaux, avec E_f l'état fondamental et E_e l'état excité. r représente le taux de pompage pour l'excitation et γ le taux d'émission.

La première étape est de pouvoir calculer les populations des niveaux du système choisi.

Prenons l'exemple du système le plus simple à 2 niveaux, avec la population n_f correspondant au niveau fondamental E_f et la population n_e correspondant au niveau excité E_e, schématisé sur la figure 5.3. Dans ce cas l'excitation est continue et est décrite par le taux de pompage r, la luminescence se fait avec le taux γ où $\gamma = \frac{1}{\tau_{rad}}$ et τ_{rad} représente le temps de vie radiatif du niveau excité.

On peut alors écrire les équations bilans :

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} &= r.n_f - \gamma.n_e \\ \frac{dn_f}{dt} &= -r.n_f + \gamma.n_e \end{aligned} \tag{5.15}$$

Ce système simple peut se résoudre analytiquement, il a été choisi à titre d'exemple. Mais pour tous les autres systèmes de la suite de ce chapitre, comprenant plus de 2 niveaux, les populations sont calculées à l'aide de simulations numériques.

A partir de l'évolution de la population des niveaux en fonction du temps, on peut extraire la fonction de corrélation en reprenant l'expression 5.6 de $g^{(2)}$ en terme de probabilité.

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\wp(t+\tau|t)}{\wp(t)}. \tag{5.16}$$

Considérons, toujours à l'aide de notre système à 2 niveaux, que l'instant t est le moment où l'on détecte un photon, posons cet instant comme l'instant $t = 0$. Cela implique qu'à cet instant le système est projeté sur le niveau fondamental E_f, d'où $n_f(0) = 1$. Ainsi, la probabilité de détecter un deuxième photon à l'instant τ est gouverné par l'évolution de la population de l'état excité $n_e(\tau)$, calculé sous les conditions initiales $n_f(0) = 1$, $\wp(t+\tau|t) = \wp(\tau|0) = n_e(\tau)$.

Avec la condition que notre système est isolé $n_f + n_e = 1$ et la condition initiale $n_f(0) = 1$, on peut calculer l'évolution des populations de ce système.

$$\begin{aligned} n_e(t) &= \frac{r}{r+\gamma}.(1 - e^{-(r+\gamma)t}) \\ n_f(t) &= \frac{\gamma}{r+\gamma}.(1 + \frac{r}{\gamma}.e^{-(r+\gamma)t}) \end{aligned} \tag{5.17}$$

De plus, $\wp(t)$ la probabilité de détecter un photon à n'importe quel moment, correspond à la population stationnaire de l'état excité :

$$\wp(t) = n_e(\infty) = \frac{r}{r+\gamma} \tag{5.18}$$

Finalement on peut réécrire $g^{(2)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{n_e(\tau)}{n_e(\infty)} \tag{5.19}$$

Ce qui nous donne pour notre exemple particulier :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-(r+\gamma)\tau} \tag{5.20}$$

Il faut tout de même rester prudent sur la description d'un système tel qu'il est représenté sur le schéma 5.3. En effet, nous décrivons les quantités n_e et n_f comme des populations qui évoluent, mais il ne faut pas perdre de vu qu'un seul de ces états est peuplé à un instant donné. Ces quantités, n_e et n_f, représentent en réalité la probabilité de trouver la boîte dans un de ces états à l'instant τ sachant dans quel état elle était à l'instant zéro. C'est d'ailleurs tout l'intérêt de travailler sur des corrélations de photons, de pouvoir projeter le système sur un état par une première détection et de mesurer la probabilité d'émission d'un autre état de la boîte par une deuxième détection, alors qu'en intégrant un grand nombre de photons sur une caméra CCD, nous n'avons accès qu'à la probabilité que chaque niveau a d'émettre un photon à n'importe quel instant. Cette probabilité sera désignée par la suite sous l'appellation "probabilité moyenne". On remarquera qu'elle est représentée par les populations n_i stationnaire. Ces valeurs $n_i(\infty)$ sont évidement indépendantes de la condition initiale : quelque soit l'état dans lequel la boîte a été mesuré à l'instant zéro cela n'a aucune influence sur les probabilités moyennes d'occupation de chacun des états.

Finalement, on résume que pour reproduire théoriquement les fonctions de corrélation mesurées, il nous faut établir un modèle qui décrit la dynamique des différentes populations mises en jeux. Une fois l'évolution de ces populations calculée numériquement, on obtient les fonctions de corrélation théoriques du système en traçant l'évolution normalisée des populations calculée sous les bonnes conditions initiales.

5.2 Mesure d'autocorrélation et source de photons uniques

5.2.1 Source de photons uniques

On définit une source de photons uniques comme étant une source de lumière capable d'émettre à la demande des impulsions contenant un et un seul photons. Une telle source est un élément clé dans beaucoup d'utilisations potentielles de l'information quantique. Notamment dans le domaine des communications sécurisées [72], ou des mémoires quantiques[73]. Mais aussi, les sources de photons uniques sont très attendues pour réaliser des opérations de calcul quantiques [74], en utilisant un ensemble de telles sources associées à des éléments d'optique linéaire et des photodétecteurs.

Pour être utile, une source de photons uniques doit répondre à certains critères de qualité.

Le premier critère est évidemment la possibilité qu'a la source d'émettre un et un seul photon à la fois, ce critère s'évalue justement par la valeur de $g^{(2)}$ à $\tau = 0$ lors d'une mesure d'autocorrélation.

On attend aussi qu'une tel source ait un taux de répétition élevé, et donc un courte durée de vie radiative de l'émetteur afin de maximiser sa bande passante.

Un autre critère important est l'indiscernabilité des photons générés, cela impose à la source d'avoir une longueur de cohérence élevée. C'est cette propriété qui est nécessaire pour le calcul quantique avec de l'optique linéaire [74].

Et pour finir, ce type de source doit également avoir une grande efficacité quantique, une émission dans un seul mode spacial et une polarisation définie.

Différentes sources sont capables de générer des photons uniques et elles répondent chacune plus ou moins bien aux différents critères de qualité. On notera qu'aujourd'hui, les candidats les plus convoités pour l'application à l'information quantique sont les atomes et ions piégés [75], les sources de photons annoncés utilisant les cristaux non-linéaires [76], les molécules isolées [77], les nanocristaux [78], les centres colorés [79] et bien évidement les boîtes quantiques. On peut retrouver une zoologie intéressante de ces différentes sources de photons uniques dans différents documents [43].

5.2.2 Autocorrélation sous excitation continue

On a déjà vu que les boîtes insérées dans des fils ont une polarisation imposée par la géométrie du fil (section 4.1.3) et que les matériaux utilisés conduisent à un temps de vie de l'exciton de l'ordre de 500 ps. Ainsi, sous excitation continue, c'est à dire lorsque que le nombre des photons générés est maximum, le meilleur moyen pour vérifier si des photons sont bien émis un à un est d'utiliser un montage HBT présenté dans le paragraphe 1 de ce chapitre et de vérifier si on peut détecter 2 photons provenant d'une même impulsion d'émission sur 2 détecteurs. Autrement dit, on prouve qu'on est en présence d'une source de photons uniques en ne mesurant aucune coïncidence entre deux détecteurs à délai nul, $g^{(2)}(0) = 0$.

Les résultats présentés ici sont des expériences d'autocorrélation réalisées sous excitation continue. Parmi les deux lasers continus disponibles, on a choisi d'utiliser la diode laser bleue à 405 nm pour deux raisons. D'une part, le laser Argon souffre de bruit en intensité et laisse apparaître une trace périodique sur les courbes de corrélations. D'autre part, comme nous l'avons vu précédemment (section 3.3.2), une excitation au-dessus des barrières favorise l'émission des raies neutres. Les détecteurs utilisés sont les APD rapides de résolution de 40 ps.

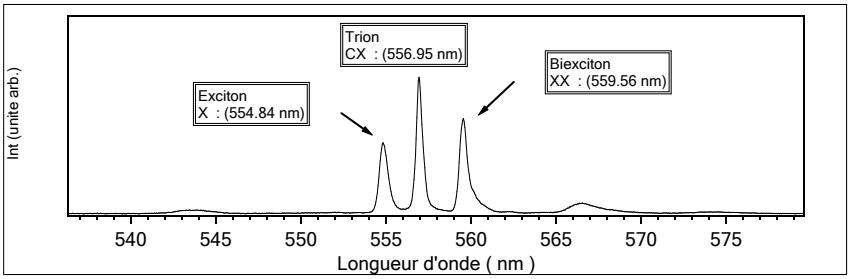

FIG. 5.4 – Spectre de luminescence d'une boîte quantique insérée dans un fil obtenu sous excitation continue à 405 nm.

L'expérience est réalisée avec le dispositif présenté dans la section 1.2 de ce chapitre.

On montre sur la figure 5.4 le spectre du fil étudié et en sélectionnant la raie à 554.84 nm correspondant à l'émission excitonique, on obtient les courbes d'autocorrélations présentées sur la figure 5.5.

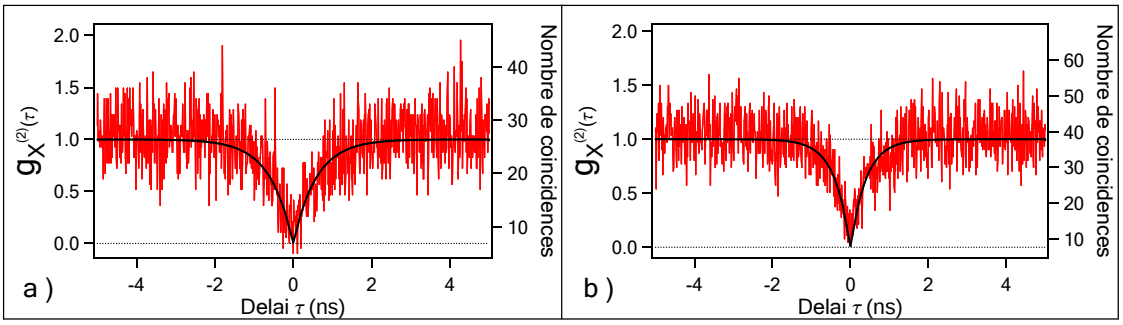

FIG. 5.5 – Autocorrélation de l'exciton sous excitation continue, l'axe de droite représente les données brutes en nombre de coïncidences alors que l'axe de gauche montre la fonction d'autocorrélation d'ordre deux obtenue après le traitement. a) puissance d'excitation 10 μW, b) puissance d'excitation 15 μW. Les courbes noires sont des ajustements calculés numériquement à partir du modèle présenté dans cette section.

Sur ces courbes, l'axe de droite représente les données brutes en nombre de coïncidences intégrées par la carte de comptage. En revanche, l'axe de gauche montre la fonction d'autocorrélation d'ordre deux obtenue après la correction vu précédemment (section 5.1.3). C'est à dire que la courbe est normalisée puis recalculée en prenant en compte le bruit des APD et le signal émis par d'autres sources que la boîte. Toutes les mesures de corrélation seront présentées à travers tout le chapitre de cette façon.

Les deux courbes présentées sur la figure 5.5 sont toutes les deux des autocorrélations de l'exciton. La courbe (a) est réalisée à une puissance d'excitation de 10 μW alors que la courbe (b) est réalisée à une puissance d'excitation de 15 μW. Le premier constat que l'on peut faire sur ces courbes est l'anticorrélation au délai zéro. Ceci prouve que la boîte étudiée de CdSe insérée dans un fil de ZnSe est bien un émetteur de photons uniques. D'autre part, la valeur mesurée de $g^{(2)}(0)$ est égale à 0 au bruit de mesure près, ceci démontre la très bonne qualité de ces émetteurs de photons uniques.

Pour aller plus loin, on peut s'intéresser à la forme et au temps caractéristique du creux d'anticorrélation. Ce temps caractéristique dépend du délai minimum séparant 2 photons générés successivement et dépend donc du temps de vie radiatif de l'émetteur et de la puissance d'excitation. On rappel que tous les photons générés ne sont pas tous détectés, pourtant le temps caractéristique de l'anticorrélation dépend en réalité du temps entre 2 photons générés successivement et non du temps moyen entre la détection successive de 2 photons.

On rencontre régulièrement l'analogie entre l'émission excitonique d'une boîte quantique et un système a 2 niveaux [43], comme on l'a représenté sur la figure 5.3. Et on a vu (équation 5.20) que la fonction de corrélation d'un tel système s'écrit :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-(r+\gamma_{rad})|\tau|}, \tag{5.21}$$

où r est le taux de pompage et $\gamma_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}}$, avec τ_{rad} le temps de vie radiatif du niveau.

Lorsque le taux de pompage diminue et tend vers 0 la fonction de corrélation, décrit par l'equation 5.21 tend vers la forme :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-\frac{|\tau|}{\tau_{rad}}}. \tag{5.22}$$

Avec l'equation 5.22, on voit très bien que lorsque le taux de pompage tend vers 0 le temps caractéristique de la courbe de corrélation tend vers τ_{rad}.

Sur nos mesures présentées figure 5.5, en utilisant un ajustement à l'aide de l'équation 5.21, on peut mesurer une largeur de 0.6 ns à 10 μW de puissance d'excitation et 0.4ns à 15 μW de puissance d'excitation. Ces valeurs de la largeur sont aussi données pour $g^{(2)}(\tau) \simeq 0.63$. Cela nous permet de comparer la largeur du creux de l'autocorrélation au temps de vie radiatif du niveau.

Le temps de déclin du niveau excitonique a été mesuré à 0.5 ns (cf section 3.4.2) et en le comparant aux largeurs des creux, on s'aperçoit qu'à très faible puissance d'excitation, les creux deviennent plus larges que le temps de déclin. Cela nous montre que le modèle d'un système à deux niveaux, tel qu'il est représenté sur la figure 5.3 n'est pas suffisant pour rendre compte du comportement de l'exciton. Le fait de trouver la largeur du creux de la courbe de corrélation de l'exciton plus grande que le temps de déclin peut être expliqué par la façon dont l'exciton se forme. Nous verrons lors de l'étude de l'exciton chargé en 5.4 que cet état implique l'existence d'un niveau intermédiaire qui représente l'état de la boîte avec une seule charge. Cet état intermédiaire peut intervenir dans la façon dont la boîte se peuple et peut affecter le temps caractéristique du creux de l'anticorrélation et sa limite maximum au faible puissance d'excitation.

Nous proposerons donc des hypothèse sur la façon dont le niveau excitonique se peuple pour ajuster au mieux les courbes d'autocorrélations mesurées.

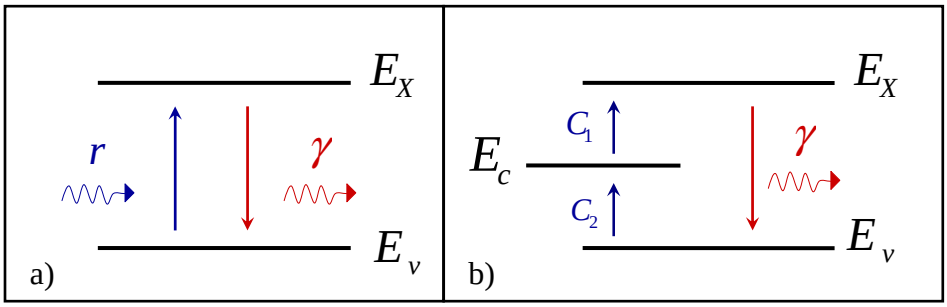

FIG. 5.6 – Représentation schématique de systèmes à deux niveaux d'une boîte quantique. Avec E_v le niveau d'énergie représentant la boîte vide et E_X le niveau d'énergie représentant la présence d'un exciton dans la boîte. La particularité du schéma (b) est d'avoir un état intermédiaire E_c pour le processus d'excitation.

Pour mettre au point ce modèle, nous nous sommes donc intéressé à la manière dont l'exciton était formé dans la boîte. L'excitation se fait à une énergie supérieure à celle de la bande interdite du ZnSe, donc les charges, électrons et trous, sont photo-créées dans la barrière. A partir de là,

on peut se demander si l'exciton se forme dans la barrière de ZnSe puis se piège dans la boîte de CdSe ou si les charges se piègent une à une et forment l'exciton dans la boîte. rappelons que le système simple à 2 niveaux ne considère qu'un seul temps de capture et représente donc la capture de l'exciton déjà formé dans la barrière.

Les deux modèles correspondant sont représentés sur la figure 5.6. Le schéma 5.6(a) est le système déjà discuté et le plus souvent utilisé [46, 80], il ne considère qu'un seul paramètre r pour le taux de pompage. Cela sous entend que l'exciton se forme dans la barrière puis se piège dans la boîte, le tout en un temps τ_{ex}, où $r = \frac{1}{\tau_{ex}}$.

Le schéma 5.6(b) représente un système à 2 niveaux avec un troisième niveau intermédiaire pour l'excitation. Ce système considère que les charges se piègent indépendamment les unes des autres dans un temps τ_c, où $C = \frac{1}{\tau_c}$. Une telle approche a été nécessaire pour décrire correctement la dynamique des boîtes quantiques pyramidales [81].

Dans un premier temps on va comparer les comportements des deux modèle de la figure 5.6 en les confrontant aux résultats expérimentaux (Fig. 5.5).

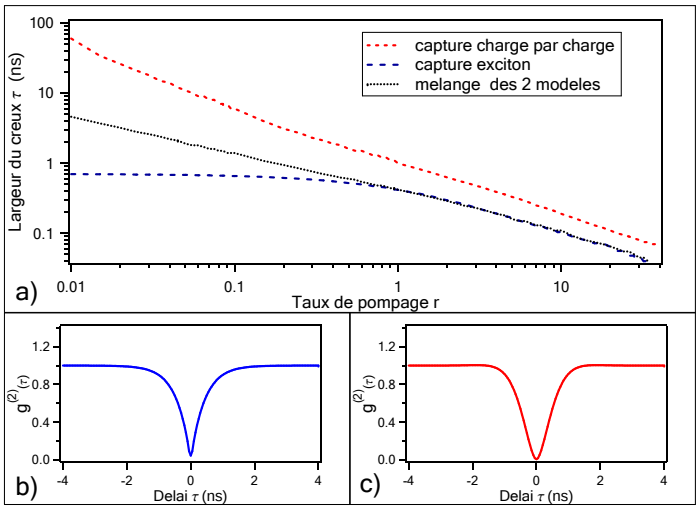

FIG. 5.7 – *a*) Étude du temps caractéristique de l'anticorrélation pour les différents modèles présentés. Les axes sont en échelle Log-Log pour mieux visualiser l'ensemble de la courbe. Pour le modèle qui considère le peuplement de l'exciton charge par charge nous avons utilisé $C_1 = C_2 = \sqrt{r}$. *b*) Forme de la fonction d'autocorrélation pour le modèle a. présenté sur la figure 5.6, la courbure est déterminée par une exponentielle. *c*) Forme de la fonction d'autocorrélation pour le modèle b. présenté sur la figure 5.6, la courbure est déterminée par la somme de deux exponentielle.

La figure 5.7 montre l'étude comparative des deux modèles. Le graphique (a) représente le temps caractéristique de l'anticorrélation en fonction de la puissance d'excitation. Les graphiques (b) et (c) représentent les fonctions de corrélation pour les deux modèles. Pour calculer numériquement l'évolution des populations des systèmes à deux niveaux, on a utilisé la valeur du temps de vie radiatif estimé $\tau = 0.7\ ns$, soit $\gamma = \frac{1}{\tau} = 1.42\ ns^{-1}$.

Le graphique 5.7(a) nous montre que pour les deux systèmes, la largeur du creux diminue avec l'augmentation de la puissance d'excitation. En considérant n_X comme une population (comme nous l'avons discuté dans la section 5.1.4), cela signifie qu'en augmentant le taux de pompage la population n_X atteint plus rapidement sa probabilités moyennes, sous la condition initiale qu'au temps 0 le système est projeté sur l'etat E_v.

Focalisons-nous maintenant sur le premier modèle, celui où l'on représente seulement le niveau fondamental et le niveau excité. La largeur de la fonction de corrélation est représentée par la courbe bleue du graphique (a) et sa forme sur le (b), l'expression de cette forme est donnée par l'equation 5.20. On peut observer qu'à faible puissance d'excitation, l'ouverture du creux atteint une limite maximum imposée par le temps de vie. En ce qui concerne la forme, ce modèle prévoit un creux avec des flancs de type exponentiel qui s'ajuste bien avec les mesures.

En ce qui concerne le deuxième modèle, qui comprend un niveau intermédiaire pour l'excitation, le temps caractéristique de l'anticorrélation est représentée par la courbe rouge du graphique (a) et la fonction elle même sur le graphique (c). Pour obtenir l'autocorrélation de ce modèle et tracer son temps caractéristique en fonction de r, nous avons considéré que $C_1 = C_2 = \sqrt{r}$. On constate que pour ce modèle, le temps caractéristique de l'anticorrélation n'a pas de limite supérieure. Cette largeur diverge vers des grandes valeurs lorsque la puissance d'excitation diminue. Cela nous permet d'observer des largeurs plus grandes que le temps de vie du niveau excité. Toutefois, aucune observation n'a été relevée avec des largeurs du creux excédant quelques nanosecondes pour un système avec un temps de vie radiatif de l'ordre de quelques centaines de picosecondes. De plus, la forme sur le graphique (c) est moins ajustable avec les mesures, le fond du creux est plus arrondi et plus large, cette forme correspond à la somme de plusieurs exponentielles.

La description du processus d'excitation n'est pas forcément limitée à l'exclusivité de l'un des deux modèles. Le fait de considérer que l'excitation de la boîte quantique se fait aussi bien par le piégeage d'excitons ou de charges libres semble évident. On ne dispose pas d'assez de courbes de corrélation à différentes puissances d'excitation pour déterminer avec précision le rapport de chacun des processus. Cependant, en considérant que si la probabilité de capturer une charge est p alors la probabilité d'en capturer 2 (un exciton) est p^2, on peut tracer la courbe noire sur le graphique 5.7.(a) et finalement ajuster les mesures de la figure 5.5. Dans ce cas précis, on peut alors observer que le temps caractéristique de l'anticorrélation peut atteindre pour certain choix de paramètre le temps de vie du niveau excité pour des faibles puissances d'excitation et conserver la forme de la fonction de corrélation du premier modèle considéré.

À partir d'un raisonnement simple nous avons choisi ici de prendre p pour la probabilité de capturer une charge et p^2 pour la probabilité de capturer 2 charges (soit un exciton) dans le but de montrer la dépendance sur les mesures de corrélation. On notera que le processus d'excitation n'est pas en réalité aussi simple et mérite une étude beaucoup plus approfondie. Nous avons également vérifié qu'en changeant de rapport entre les deux probabilités de capture, en prenant par exemple la même valeur p pour la probabilité de capturer une charge et la probabilité de capturer un exciton, l'augmentation de la largeur du creux à faible puissance d'excitation persiste. Nous verrons que lorsque nous traiterons le système complet (cf 5.4), il sera beaucoup plus difficile de trouver une fonction simple entre les deux probabilités d'excitation, pour ajuster les courbes à différentes puissance d'excitation nous serons obligés de conserver ces deux paramètres libres et indépendants.

Augmenter le nombre de niveaux pour considérer les multiexcitons sur les deux types de modèles, ne change pas les observations faites ci-dessus. Et comme, l'excitation par la capture

de l'exciton est dominante, nous avons choisi pour la suite et pour les modèles plus complexes de nous limiter à ce type d'excitation avec un seul taux de pompage r tant qu'on ne considère pas l'exciton chargé.

5.2.3 Excitation impulsionelle et haute température

Intéressons-nous maintenant aux résultats obtenus sous excitation impulsionelle. Le laser utilisé est le Ti :Sa, présenté dans le chapitre 2.3.2, doublé en fréquence(440 nm) pour travailler avec des longueurs d'ondes d'excitations au dessus de la barrière (475 nm).

Il y a plusieurs avantages à réaliser les mesures de corrélations sous excitation impulsionelle. Comme la boîte étudiée est excitée par des impulsions très courtes ($1\,ps < \tau_v$) périodiques toutes les 12 ns, les coïncidences sont elles aussi mesurées avec cette même période comme on peut le voir sur la figure 5.9. De ce fait, la résolution temporelle de la mesure, donnée par l'ensemble APD + carte de coïncidence, affecte uniquement la largeur des pics et non le nombre de pics. Ainsi, si nous ne sommes pas intéressés par la forme des pics de la courbe, on voit que l'on peut utiliser des tailles de pixels temporels, pour la discrétisation de l'histogramme des coïncidences, plus grand que dans le cas de l'excitation continue, et surtout on peut utiliser des détecteurs avec une moins bonne résolution temporelle, mais qui ont l'avantage d'avoir une efficacité quantique bien meilleure (section 2.4.2).

En revanche, mesurer une autocorrélation en regime impulsionel nous donne comme résultat un échantillonnage de l'enveloppe obtenue en excitation continue. On perd donc l'information en terme de dynamique entre -5 et 5 ns.

Ce qui nous intéresse ici est d'étudier le caractère photons uniques de notre source en fonction de la température. Donc le critère important est de mesurer le nombre de coïncidences au délai nul. Dans ce cas, la mesure de corrélation sous excitation impulsionelle convient à notre étude. Mais surtout, comme nous l'avons vu précédemment, les boîtes quantiques insérées dans des nanofils sont des émetteurs intenses à 4 K qui émettent encore à température ambiante mais à des intensités plus faibles. Étant donné le faible taux d'émission à haute température, l'utilisation des APD avec une meilleure efficacité quantique devient indispensable pour réaliser ces expériences. C'est donc pour cette raison que l'étude de notre source de photons uniques à haute température a été faite sous excitation impulsionelle.

Sur la figure 5.8(a), on présente les spectres d'émissions à différentes températures. Ce sont les spectres correspondant à la mesures de corrélation présentées sur la figure 5.9. Ces spectres sont assez particulier et pour pouvoir le commenter on a sélectionné l'émission à 80 K (figure 5.8(b)). A cette température on distingue très bien les 3 pics d'émissions correspondant à l'exciton, au biexciton et à l'exciton chargé, on remarque cependant qu'à 4 K seule la raie du l'exciton chargé qui domine alors qu'à 220 K c'est la raie correspondant au biexciton qui domine. Cette neutralisation progressive de la boîte chargée lorsque que la température augmente (déjà observée dans la section 4.2.1 a été attribué, dans le chapitre 4.2.3, à la présence de l'exciton noir.

Cette observation a deux conséquences importantes pour les expériences de corrélations :

- Comme on choisit toujours la raie d'émission la plus intense pour effectuer la mesure, on remarquera qu'il ne s'agit pas toujours du même état selon la températures
- À des températures intermédiaires comme 120 K, la luminescence des 2 états, exciton chargé et biexciton, a contribué aux mesures de corrélations.

Les résultats obtenus sont donc présentés sur la figure 5.9. On peut, dans un premier temps

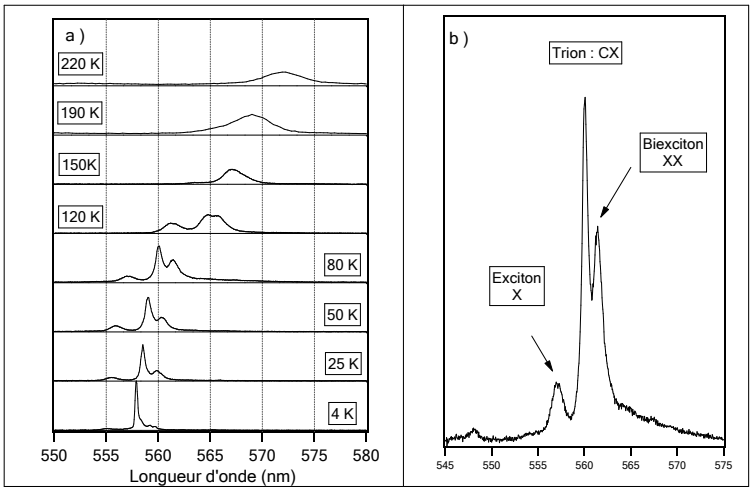

FIG. 5.8 – a) Spectres sous excitation impulsionelle pour les températures auxquelles ont été réalisées les mesures de corrélation. b) Zoom sur le spectre à 80K. Ce spectre montre la luminescence de l'exciton, du biexciton et du trion

s'intéresser à la mesure réalisée à 4 K et constater que les coïncidences au délai nul sont complètement supprimées. Ce résultat confirme les mesures obtenues sous excitation continue et montre la bonne qualité des boîtes insérées dans des nanofils comme émetteur de photons uniques. Si on s'intéresse maintenant à la courbe obtenue à 220 K, on constate que les coïncidences au délai nul sont encore peu nombreuses (36 %). Cette valeur est inférieure à 50 %, qui est la limite supérieure pour laquelle on ne considère plus être en présence d'une source de photons uniques. Cette expérience montre que même à des températures élevées, ces émetteurs restent de très bons émetteurs de photons uniques.

Ces mesures constituent un records de température pour une source de photon unique basée sur les semiconducteurs [14, 72]. Elles ont été publiées dans les references suivantes [22, 23]. De plus, on fait remarquer que la limite de 220 K est imposé par la faible luminescence à haute température du fil étudié et non pas par l'aspect source de photons uniques.

Revenons sur le fait qu'à 80 K la luminescence de 2 états, biexciton et exciton chargé contribuent à la mesure. Nous pouvons constater sur la mesure de coïncidence à cette température que les coïncidences au délai nul est pourtant bien supprimé. Cela signifie que ces 2 états ne peuvent être occupés simultanément. On peut facilement comprendre que la boîte contient soit 2 paires électron-trou pour le biexciton soit une paire électron-trou plus une charge en excès pour le trion. Ainsi la luminescence détectée reste un train de photons uniques. Ces observations seront remises en évidence lors des corrélations croisées entre les états chargés et les états neutres.

Pour une analyse plus quantitative, l'aire de chaque pic est intégrée sur une plage de 12 ns autour du pic, puis la moyenne permet de normaliser la courbe. Ainsi on obtient, pour le pic au délai zéro le pourcentage de son aire devant un pic moyen à temps long. Ces valeurs, pour le pic

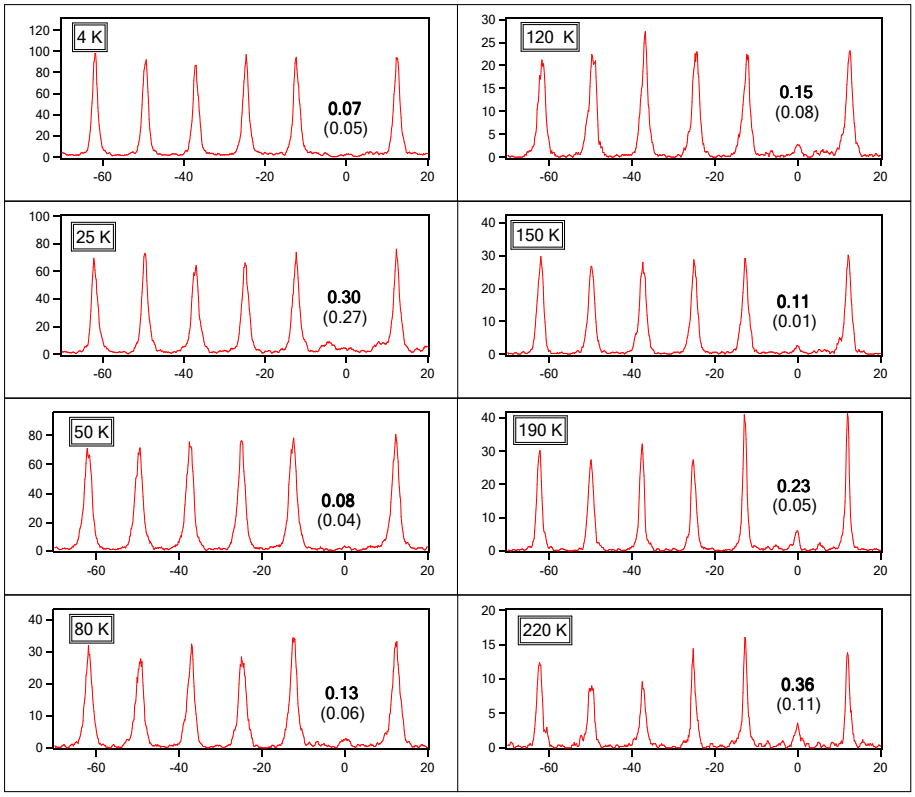

FIG. 5.9 – Autocorrélation sous excitation impulsionelle pour différentes températures. Les valeurs indiquées en gras représentent l'aire du pic au délai nul mesurée sur la courbe, alors que les valeurs entre parenthèses représentent l'aire après correction du bruit.

au délai nul, sont ensuite corrigées par la méthode présentée au paragraphe 5.1.3 en estimant sur les spectres le pourcentage de détection qui a contribué à la mesure de la courbe mais qui ne provient pas de l'émission de la boîte. Les valeurs du calcul de l'aire du pic au délai nul et leur correction sont présentées entre parenthèses sur la figure 5.9 pour chacune des températures.

On peut constater que même sans correction, les valeurs des aires des pics au délai nul sont inférieures à 15%, mis à part pour les mesures obtenues aux températures 25, 190 et 220 K.

En ce qui concerne la courbe faite à 25 K, on voit très bien sur la figure 5.9 que le pic n'est pas réellement centré sur le zéro. Cette trace est en fait le résultat de comptage dû à des rebonds électroniques dans les câbles utilisés et n'est pas le résultat de vraies coïncidences. Ce problème a été résolu pour les expériences suivantes.

Par contre, pour ce qui est des courbes faites à 190 et 220 K, elles ont été intégrées en utilisant le réseau de 150tr/mm alors que les autres courbes sont intégrées en utilisant le réseau à 1200tr/mm. En effet, au delà de 150 K la luminescence devient beaucoup plus faible mais surtout la raie devient beaucoup plus large. Ces conditions imposent de travailler avec un réseau beaucoup moins diffractant. Donc les courbes de 4 à 150 K sont obtenues en intégrant une largeur spectrale de 0.5nm alors que les courbes à 190 et 220 K sont obtenues en intégrant une largeur spectrale de 3nm. La conséquence d'intégrer une bande spectrale plus large est de récolter beaucoup plus de photons contribuant au bruit. Cependant après une soigneuse correction, on constate que les valeurs trouvées à haute température sont du même ordre que les autres.

On peut aussi faire un commentaire sur la difficulté à réaliser ces expériences à haute température. Ces expériences ont été faites avec le cryostat à bain d'hélium présenté dans la section 2.2.2. Et comme nous l'avons vu, ce cryostat n'est pas adapté pour travailler à haute température. Pour réaliser une mesure de corrélation à 4 K, il suffit de trouver le bon réglage de la vanne aiguille pour stabiliser la température et les taux de comptages élevés permettent d'effectuer la mesure en seulement quelques minutes. Par contre renouveler cette expérience à 200 K s'avère beaucoup plus compliqué. Premièrement, car la luminescence à cette température est beaucoup plus faible et l'expérience passe de quelques minutes à quelques heures. Mais surtout, comme nous l'avons déjà cité dans la section 2.2.2, le problème majeur est que ce cryostat ne se stabilise pas mécaniquement. La position de l'objectif par rapport à l'échantillon dérive en permanence(en oscillant lentement). Cela impose, tout au long de l'expérience de plusieurs heures, de corriger la position pour optimiser la détection de la luminescence avec l'espoir de ne perdre pas définitivement la luminescence de la boîte sur laquelle on travaillait.

Pour finir ce paragraphe, on fera la remarque qu'une température de 220 K est facilement accessible avec des dispositifs simples comme un système de refroidissement à effet Peltier. Ceci positionne les boîtes de CdSe dans des nanofils de ZnSe comme des candidats très intéressants comme source de photons uniques utilisable dans des systèmes appliqués. De plus, ces expériences ont été réalisées sur une boîte unique, pour laquelle la température limite de 220 K pour l'émission de photon unique est dû seulement à la trop faible intensité d'émission à cette température. Mais il nous semble raisonnable d'envisager de trouver une autre boîte capable d'émettre suffisamment de photons à 300 K pour prouver que ces sources peuvent être des émetteurs de photons uniques à température ambiante.

5.3 Corrélation croisée

5.3.1 Dispositif expérimental différent

Le but de ces expériences est maintenant de mesurer les corrélations entre les photons émis par deux niveaux d'énergies différents de la boîte. Cette expérience s'appelle une mesure de corrélation croisée. Le dispositif est présenté figure 5.10.

Le principe de l'expérience est très similaire à la mesure de l'autocorrélation, la différence ici est que pour sélectionner deux longueurs d'ondes différentes, le faisceau optique est divisé en deux par le cube séparateur 50/50 avant de rentrer chacun dans un monochromateur différent. Ainsi les 2 monochromateurs peuvent sélectionner une raie d'énergie différente dont les photons sont ensuite détectées par les APD. A ce moment-là, les détecteurs jouent le même rôle de START/STOP que précédemment pour réaliser la mesure de corrélation entre les 2 états.

Comme pour l'autocorrélation, la mesure obtenue représente, au délai positif, la probabilité de détecter un photon sur l'APD STOP au temps τ sachant qu'un photon a été détecté sur l'APD START au temps 0. Cependant, la carte de corrélation ne se limite pas à mesurer les temps positifs entre le START et le STOP, elle mesure aussi les temps négatifs entre le STOP et le START de toutes les détections successives. Pour bien centrer la mesure sur le délai nul, on peut déplacer sa position en jouant sur la longueur des cables coaxiaux entre les APD et la carte de comptage. Ainsi, la courbe obtenue représente aux délais négatifs, la probabilité de détecter un photon sur l'APD START d'énergie E_1 au temps τ sachant qu'un photon d'énergie E_2 a été détecté sur l'APD STOP au temps 0.

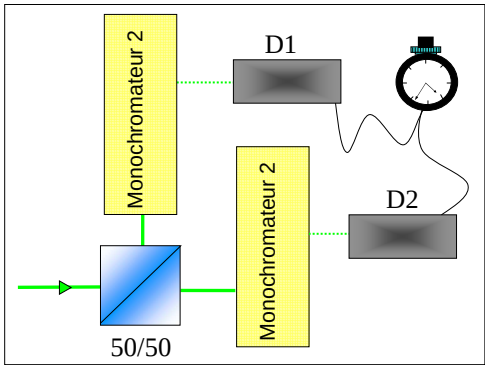

FIG. 5.10 – schéma du montage pour réaliser une Corrélation croisée.

On comprend donc, que la courbe de corrélations croisées présentera des formes différentes et non symétriques pour les temps positifs et les temps négatifs. Effectivement, il n'y a aucune raison pour que la dynamique de passage d'un état à une autre soit la même dans les deux sens.

Dans le cas de nous boîtes quantiques, les trois configurations possibles de corrélations croisées entre les trois raies (exciton, biexciton et exciton chargé) ont été mesurées. On s'intéressera d'abord à la corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton. Les autres corrélations seront présentées dans la section suivante.

5.3.2 Corrélation exciton/biexciton

Les mesures de corrélation croisée nous permettent d'observer la dynamique des transfert de la population entre les niveaux correspondant aux raies sélectionnées. Cette dynamique intervient à des échelles de temps inférieures ou de l'ordre de la nanoseconde. C'est pour cette raison, que ces mesures sont réalisées sous excitation continue, avec la diode laser bleue, et avec les APD rapides comme détecteurs.

On présente sur la figure 5.11 la mesure de corrélation croisée $g^{(2)}_{X_XX}(\tau)$ entre l'exciton (APD Stop) et le biexciton (APD Start). Toutes les courbes de corrélation présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur la luminescence d'une seule et même boîte. On peut donc voir, sur la figure 5.4, le spectre de luminescence à partir duquel nous avons réalisé la mesure de la corrélation croisée.

On constate que la courbe 5.11 présente une forte asymétrie, avec un effet de dégroupement de photons au délai négatif et un groupement de photons très important au délai positif. Ce type de comportement a d'abord été prédit théoriquement pour des atomes [82, 83] et observé de nombreuses fois sur des boîtes quantiques [70, 80, 84, 85, 86]. Cette courbe est une signature d'une cascade radiative et permet d'identifier définitivement et sans ambiguïté les deux raies correspondant à la luminescence de l'exciton et du biexciton.

Pour comprendre pourquoi ce comportement est la signature d'une cascade radiative, nous allons la commenter en nous appuyant sur le schéma 5.12. Sur ce schéma, on considère un système à 3 niveaux, avec le niveau fondamental lorsque la boîte est vide, le premier niveau excité pour la présence d'un exciton dans la boîte et le deuxième niveau excité lorsqu'il y a deux excitons

dans la boîte. La valeur r représente toujours le taux de pompage sous excitation continu et γ_x et γ_{xx} sont respectivement les taux de recombinaison radiative de l'exciton et du biexciton.

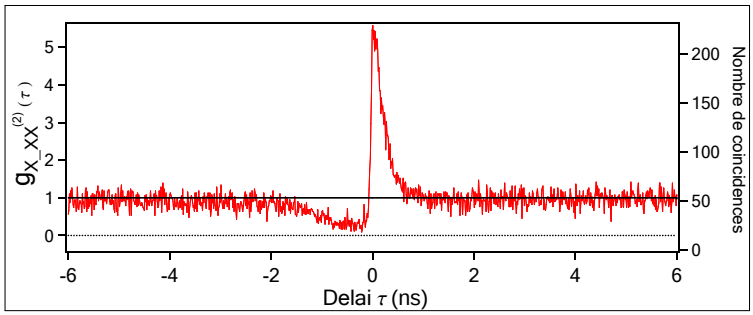

FIG. 5.11 – Corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton du spectre présenté sur le graphique 5.4. La mesure est réalisée sous excitation continue à une puissance de 15 μW

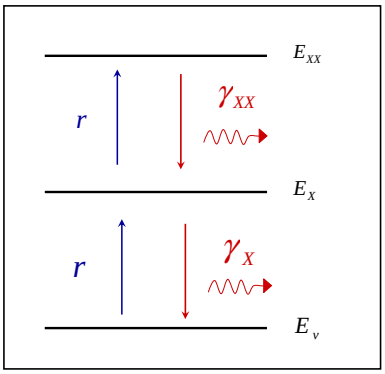

FIG. 5.12 – Schéma d'un système à 3 niveaux considérant le biexciton, avec E_v le niveau fondamentale, E_X le niveau d'énergie de l'exciton et E_{XX} le niveau d'énergie du biexciton.

Corrélation à délai positif

Sur la partie ($\tau > 0$) de la courbe, on mesure la probabilité de détecter un photon provenant de l'exciton au temps τ sachant qu'on a détecté un photon provenant du biexciton au temps 0. La hauteur importante du pic signifie qu'une fois le premier photon émis à l'énergie de l'exciton, la probabilité d'émission d'un deuxième photon, à l'énergie du biexciton est très importante. Ce comportement décrit la cascade radiative qui exprime l'émission de deux photons successifs provenant de deux niveaux successifs. Cela correspond à l'émission du biexciton suivi de l'émission de l'exciton. En effet, en s'appuyant sur le schéma 5.12, on constate que la détection du photon

correspondant à l'émission du biexciton projette le système sur le niveau excitonique E_x. On comprend, qu'à ce moment-là, la probabilité d'émettre un photon à partir du niveau excitonique est importante.

On rappelle, que la mesure de la fonction de corrélation n'est rien d'autre que l'évolution d'une population d'un niveau à partir de conditions initiales déterminées par la mesure. Ainsi, pour la partie ($\tau > 0$) de la courbe 5.11, on mesure l'évolution de la population de l'exciton sachant qu'à $\tau = 0$ la probabilité que ce niveau soit occupé est de 1. De plus, on sait qu'aux temps longs on mesure la valeur stationnaire de la population. Tout cela nous permet d'étudier la forme du pic de groupement de photon. Sa hauteur nous informe sur le pourcentage d'occupation du niveau excitonique à l'état stationnaire, qui est la probabilité moyenne d'occupation de cet état : à $t = 0$ l'état excitonique est occupé à 100 % et on mesure alors une valeur fini de corrélation $g^{(2)}_{X_XX}(0) = m$ sur la courbe de corrélation. Au temps long on a toujours $g^{(2)}_{X_XX}(\infty) = 1$, ce qui nous permet de déduire que le taux d'occupation du niveau excitonique à cet instant est de $\frac{1}{m}$. De plus, la largeur du pic nous donne le temps moyen que prend la population n_x pour atteindre l'état stationnaire.

Ici, on mesure $g^{(2)}_{X_XX}(0) = 5.6$ et une largeur à mi-hauteur de 200 ps. Il est important de considérer que la forme de la courbe est convoluée par la résolution temporelle du dispositif expérimental de l'ordre de 100 ps. Ainsi, on gardera en tête que cette valeur de m peut être sous-estimé de l'ordre de 25 %. Cet effet sera cependant pris en compte lors des ajustements théoriques en convoluant les résultats des simulations numériques par cette résolution.

Le fait que la hauteur du pic au délai nul soit presque 6 fois plus grande que la valeur de la corrélation au temps long nous apprend qu'à l'état stationnaire et à la puissance d'excitation utilisé pour l'expérience, la probabilité d'occupation de l'état excitonique est de $\frac{1}{5.6} \approx 0.17$. Ce faible taux d'occupation de l'état excitonique n'est pas étonnant si l'on considère les autres populations : en effet, comme on peut le voir sur la figure 5.4, la boîte étudiée est fortement chargée, ce qui diminue la probabilité d'occuper un état neutre. De plus, la puissance d'excitation sous laquelle a été réalisé l'expérience fait que le taux d'occupation de l'état biexcitonique devient aussi important, au detriment de l'exciton. Enfin, on s'intéresse à l'exciton brillant, or comme nous l'avons traité au chapitre 4.2.3, la population de l'exciton brillant se dépeuple rapidement au profit de l'exciton noir.

Pour ce qui est de la largeur du pic, on a vu qu'elle nous donne le temps moyen pour que la population du niveau excitonique atteigne la probabilité moyenne. Le temps moyen mesuré est de 200 ps ce qui est nettement inférieur au temps de vie radiatif de l'exciton de 700 ps. En effet, la vitesse d'évolution du niveau excitonique ne dépend pas uniquement du temps de vie radiatif, mais aussi de la puissance d'excitation et des temps de transfer vers les autres états, comme le temps de capture d'une charge pour passer de l'exciton à l'exciton chargé ou le temps de spin flip entre l'exciton brillant et l'exciton noir.

Corrélation à délai négatif

Nous allons maintenant nous intéresser à la partie négative de la courbe 5.11.

On peut observer de ce côté un dégroupement de photons qui caractérise le fait que deux photons successifs générés par les deux niveaux sont séparés par un certain délai. Sur cette partie, on mesure la probabilité de détecter un photon provenant du biexciton au temps τ sachant qu'on a détecté un photon provenant de l'exciton au temps 0. Comme on peut le voir sur le schéma 5.12, la détection d'un photon provenant du niveau excitonique au temps 0 impose que le système soit

dans l'état fondamental à cette instant, où la boîte est vide. De ce fait, on comprend pourquoi on ne peut détecter de deuxième photon au délai nul ou à des délais très courts (dans le sens négatif). Nous voyons, toujours à l'aide du schéma 5.12, que la boîte devra capturer 2 paires d'électrons-trous avant de pouvoir émettre un photon dans la raie du biexciton. Le temps du creux à mi-hauteur exprime donc le temps moyen de capture de ces 2 excitons. Et cette largeur est principalement déterminée par le taux de pompage r.

Nous avons mesuré sur la courbe 5.11 que la largeur du creux à mi-hauteur est de 1 ns.

En utilisant ces quelques valeurs extraites de la courbe expérimentale on peut maintenant essayer d'ajuster cette courbe à partir de simulation numérique.

5.3.3 Modèles et simulations

A partir de l'analyse de la courbe expérimentale, on a pu extraire 3 paramètres descriptifs de cette courbe, la hauteur ($m = 5.6$), le temps caractéristique de groupement aux temps positifs (0.2 ns) et le temps caractéristique de dégroupement aux temps négatifs (1 ns). Ce sont des mesures que nous allons essayer de reproduire avec nos courbes de corrélation obtenues numériquement à partir des modèles.

Le premier modèle considérant la population du biexciton est tout naturellement celui présenté sur la figure 5.12. Ce modèle est le système le plus simple, il inclut seulement les 3 niveaux nécessaires au calcul des corrélations croisées entre l'exciton et le biexciton. C'est à dire qu'il considère la population du biexciton, de l'exciton et de la boîte vide.

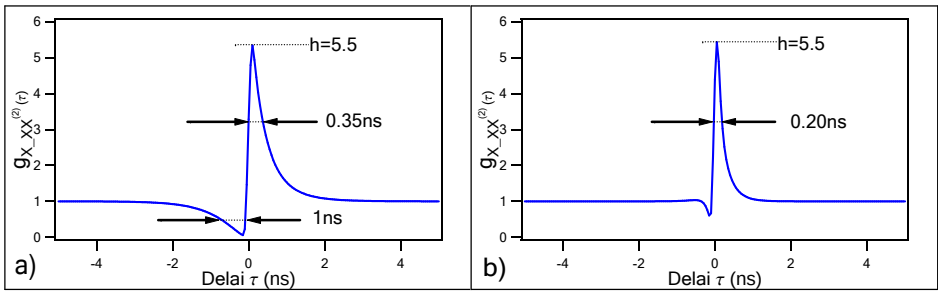

FIG. 5.13 – Courbe de corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton calculé numériquement sur le modèle du système à 3 niveau présenté sur la figure 5.12. La courbe a) est simulée pour une faible puissance d'excitation alors que la b) est simulée pour une plus forte puissance d'excitation.

On présente sur la figure 5.13 deux courbes de corrélation obtenues à partir de ce modèle. Ces corrélations sont calculées en utilisant pour le temps de vie radiatif de l'exciton $\tau_X = 0.7\ ns$. Pour le biexciton on utilise directement le temps de déclin mesuré soit $\tau_{XX} = 0.4\ ns$. On a calculé ces deux courbes pour deux puissances d'excitations différentes en respectant, pour chacune d'elle, au moins 2 des 3 critères de forme. Sur la courbe (a), obtenue pour une faible puissance d'excitation ($r = 0.5\ ns^{-1}$), la largeur du creux de la partie ($\tau < 0$) et la hauteur du pic de la partie ($\tau > 0$) sont respectés. Il n'y a que la largeur du pic positif qui soit trop large. Cela signifie, qu'à cette

puissance d'excitation, la population de l'exciton atteint sont état stationnaire trop lentement et donc, ne se vide pas assez rapidement. En augmentant le taux de pompage ($r = 7\ ns^{-1}$), on obtient la courbe (b). Cette fois-ci, la population de l'exciton évolue à la bonne vitesse et la partie positive de la courbe de corrélation correspond parfaitement. En revanche, ce taux de pompage beaucoup trop élevé ne permet pas d'ajuster la partie négative de la courbe de corrélation.

On a vu dans la section précédente (5.3.2), que la largeur du creux de la partie ($\tau < 0$) de la fonction de corrélation croisée est principalement déterminée par la taux de pompage. Nous pouvons donc en déduire, que la figure 5.13.(a), correspond mieux aux conditions expérimentale pour la puissance d'excitation. Cependant, nous devons completer le modèle considéré pour reproduire le fait qu'à faible puissance d'excitation la population de l'exciton évolue plus rapidement.

Pour permettre à la population de l'exciton de se vider plus rapidement, il suffit de considérer que le niveau d'énergie de l'exciton peut passer sur des niveaux d'énergie additionnels. On peut, dès lors, se rappeler que le niveau E_X est connecté à deux autres états.

- Premièrement, nous avons vu dans la section 4.2.3, que l'exciton possède, selon la configuration du spin des charges, deux états : l'état noir et l'état brillant. Nous avons pour le moment, considéré seulement l'état brillant, et la prise en compte de l'état noir et du spin flip des charges de l'exciton va dans le sens de l'effet recherché.
- Deuxièmement, comme on peut le voir sur le spectre 5.4, il y a une raie importante qui correspond à la luminescence de l'exciton chargé. En considérant le niveau de l'exciton chargé et la transition due à la capture d'une charge, on peut aussi influencer la dynamique de l'exciton.

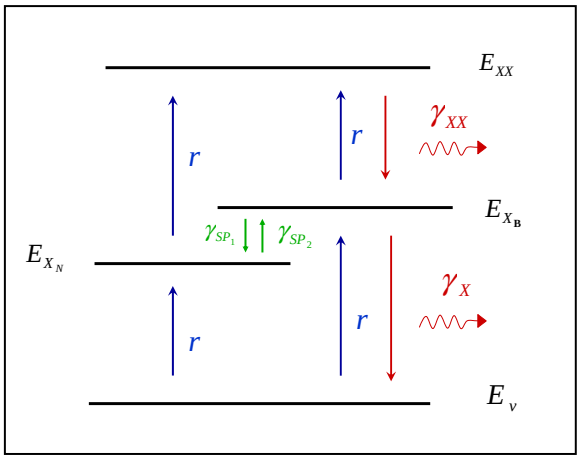

FIG. 5.14 – Schéma du système considérant le biexciton intégrant en plus le niveau de l'exciton noir, avec E_v le niveau fondamentale, E_{XB} le niveau d'énergie de l'exciton brillant, E_{XN} le niveau d'énergie de l'exciton noir et E_{XX} le niveau d'énergie du biexciton.

Les niveaux correspondant à l'exciton noir et à l'exciton chargé ont évidement tous les deux un rôle important, mais pour traiter le système le plus simplement possible et se focaliser sur la corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton, nous avons cherché à introduire uniquement un

seul des deux niveaux. L'introduction dans le modèle de l'un ou l'autre niveaux produit le même effet, c'est à dire l'accélération de la dynamique de l'exciton aux faibles puissances d'excitations. Toutefois, si on considère uniquement l'exciton chargé, on doit introduire un temps de capture de la charge beaucoup trop important pour obtenir l'effet attendu comme on le verra dans la section 5.4. C'est pour cela, que nous avons choisi de présenter les résultats calculés à partir du modèle ne considérant que l'ajout de l'exciton noir.

On présente sur la figure 5.14 le schéma représentant le modèle étudié pour calculer la corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton. Ce schéma considère donc en plus le niveau correspondant de l'exciton noir E_{XN}, et on a introduit les taux de transfert entre l'exciton brillant et l'exciton noir γ_{SP_1} et γ_{SP_2}, qui ne sont rien d'autre que le retournement du spin d'une charge de l'exciton. On a vu dans la section 4.2.3, qu'à 4 K le taux de spin flip de l'exciton noir vers l'exciton brillant γ_{SP_2} est négligeable.

On remarquera que l'excitation du biexciton se fait aussi bien en passant par l'exciton noir que par l'exciton brillant alors que pour les recombinaisons radiatives le passage se fait seulement par l'intermédiaire de l'exciton brillant.

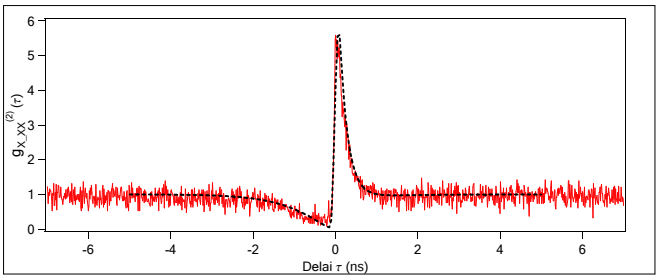

FIG. 5.15 – Courbe de corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton en rouge et son ajustement en noir pointillé calculé à partir du modèle considérant l'exciton noir avec les paramètres $\tau_X = 0.7\ ns$, $\tau_{XX} = 0.4\ ns$ et $\tau_{SP_1} = 0.5\ ns$.

On montre sur la figure 5.15 la mesure de corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton et son ajustement obtenu à partir de ce modèle amélioré. L'ajustement reproduit maintenant toute les constantes de temps mesuré en utilisant les paramètres suivant : temps de vie radiatifs $\tau_X = 0.7\ ns$ pour l'exciton et $\tau_{XX} = 0.4\ ns$ pour le biexciton. En ce qui concerne la valeur de spin flip de l'exciton brillant vers l'exciton noir γ_{SP_1}, l'ajustement est correcte pour une valeur de $\gamma_{SP_1} = 2\ ns^{-1}$. Cette valeur correspond bien à l'ordre de grandeur déterminé sur une autre boîte lors des mesures des taux de spin slip dans la section 4.2.3. Toutefois, nous verrons que lorsque nous introduirons l'exciton chargé (cf section 5.4), la valeur du taux de spin flip γ_{SP_1} sera légèrement différente, on utilisera à ce moment là, la valeur exactement mesuré dans la section sur l'exciton noir 4.2.3.

La fonction de corrélation ainsi calculée et présentée sur la figure 5.15 est obtenue pour une valeur du taux de pompage de $r = 0.7\ ns^{-1}$ soit un temps moyen de capture des charges de $\tau_r = 1.4\ ns$.

5.4 Étude de l'exciton chargé

5.4.1 Autocorrélation de l'exciton chargé

Nous allons maintenant nous intéresser aux corrélations sur la luminescence de la raie correspondant à l'exciton chargé. La boîte étudiée est la même et on peut voir son spectre d'émission sur la figure 5.4. Comme on peut le remarquer, la raie de l'exciton chargé domine les autres raies. Cela nous indique que la boîte quantique a souvent une charge en excès. Comme nous l'avions déjà souligné dans la section 3.3.2, nous ne disposons d'aucun moyen de discerner de quel type est la charge excédentaire présente dans la boîte, électron ou trou. Les expériences de corrélations de cette section vont nous permettre de bien identifier la raie d'émission de l'exciton chargé sans pour autant discerner de quel charge il s'agit.

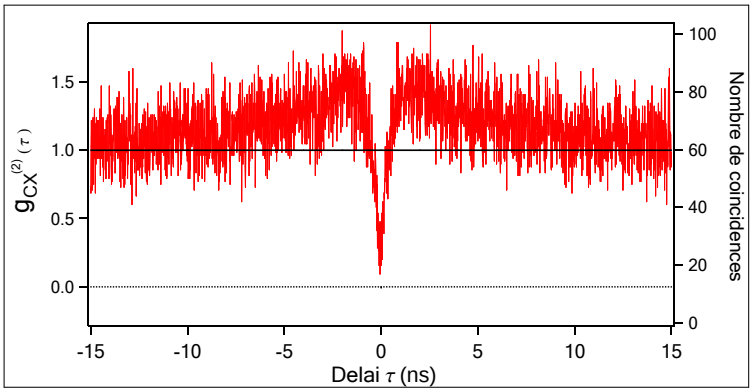

FIG. 5.16 – Autocorrélation de l'exciton chargé sous excitation continue, pour une puissance d'excitation de 8 μW.

On présente sur la figure 5.16 l'autocorrélation sous excitation continue de cet exciton chargé émettant à $557nm$. On constate immédiatement que l'allure de l'autocorrélation de l'exciton chargé est différente de celle de l'autocorrélation de l'exciton neutre. On retrouve bien un dégroupement au délai nul mais on observe aussi, pour des délais plus longs, que la courbe passe clairement au-dessus de 1. La possibilité d'observer ce type de comportement a déjà été discutée dans la section 5.1.1, lors de la description théorique d'une fonction de corrélation. Comme d'habitude, le creux au délai nul signifie que le niveau d'énergie observé émet des photons un à un. En revanche, la partie de la courbe qui passe au dessus de 1 signifie que ces photons uniques sont émis par paquets. En effet, on se rappelle que cette courbe représente la probabilité de détecter un photon provenant de l'exciton chargé au temps τ sachant qu'on a détecté un photon provenant du même niveau au temps 0. On observe donc que le fait d'avoir détecté un photon de l'exciton chargé augmente la probabilité d'en détecter un deuxième entre 1 et 4 ns plus tard. Cela signifie bien que ces photons sont émis par paquet. Cette situation correspond bien au schéma représenté sur la figure 5.1.(a) et 5.20. Observer une telle situation implique que pendant le temps qu'une charge en excès est piégé dans la boîte quantique, plusieurs excitons chargés ont le temps de se former et d'émettre. C'est à dire que le temps moyen d'un cycle capture d'un exciton et émission d'un photon à partir de l'état exciton chargé est plus court que le temps que met la boîte à se

neutraliser.

Pour pouvoir ajuster la courbe présentée sur la figure 5.16 il nous faut rajouter à notre modèle les niveaux d'énergie correspondant à la présence d'une charge en excès dans la boîte quantique. On peut finalement présenter sur la figure 5.17 le modèle le plus complet considérant tous les éléments importants qui interviennent dans notre système.

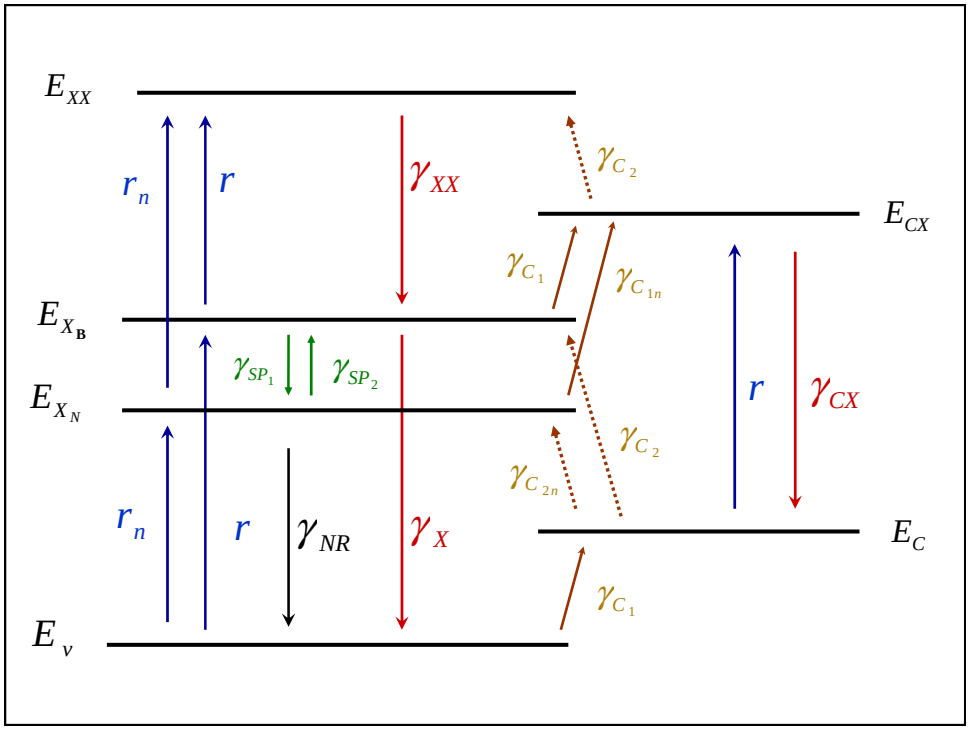

FIG. 5.17 – schéma du système complet, considérant les états d'énergie de l'exciton brillant, de l'exciton noir, du biexciton et de l'exciton chargé.

Sur ce schéma on considère toutes les populations des états qui émettent des photons : n_{Xb} la population de l'exciton brillant, n_{XX} la population du biexciton et n_{CX} la population de l'exciton chargé, et leur temps de vie radiatif $\gamma_X = \frac{1}{0.7}\ ns^{-1}$, $\gamma_{XX} = \frac{1}{0.4}\ ns^{-1}$ et $\gamma_{CX} = \frac{1}{0.6}\ ns^{-1}$. Il y a également les populations des niveaux fondamentaux, n_v pour la population de la boîte vide et n_c pour la population de la boîte ne contenant qu'une seul charge. Sans oublier n_{Xn} la population de l'exciton noir et la possibilité que ce niveau se vide de façon non radiative avec γ_{NR}. Les taux de spin flip entre l'exciton noir et l'exciton brillant sont donnés par γ_{SP_1} et γ_{SP_2}. Sur ce modèle, nous avons dû considérer les taux de capture d'une seule charge γ_{C_1} et γ_{C_2} pour permettre à la boîte quantique de passer de l'état neutre à l'état d'une charge en excès et inversement. Ne connaissant pas de quelle charge il est question nous avons choisi d'appeler C_1 la charge qui peut être en excès dans la boîte et C_2 la charge complémentaire. Et le taux de pompage est toujours représenté par la valeur r.

On remarquera que les taux de capture d'une charge dépendent du nombre de charges dans les barrières et donc de la puissance d'excitation, c'est-à-dire du taux r. La possibilité qu'ont les niveaux excités de se peupler charge par charge ou directement avec un exciton par le taux r,

nous rapproche du cas traité dans la section 5.2.2 qui avait été considéré comme plus réaliste. A ce moment là, nous avions considéré que les taux de capture d'une charge évoluaient comme la racine carrée du taux de pompage. Mais cette première approximation ne nous permet pas d'ajuster au mieux les courbes de corrélations traitées dans ce chapitre. Pour traiter et ajuster ces courbes nous garderons les taux de capture de charge γ_{C_1} et γ_{C_2} comme des paramètres libres et indépendant de r.

Il faut aussi préciser que, sur ce modèle, nous avons également considéré les états excités supérieurs, comme le triexciton ou le biexciton chargé, pour permettre aux populations étudiées de ne pas saturer trop rapidement. Ces niveaux ne sont pas représentés sur la figure 5.17 pour ne pas trop alourdir le schéma déjà bien garnie. Mais on pourra trouver dans l'annexe 1 le schéma et les équations complètes qui décrivent ce modèle.

On pourra aussi remarquer sur le schéma 5.17 que certains taux de transfert ont la lettre "n" comme indice. Cela signifie que ces constantes ont un rapport avec l'état d'exciton noir. On va commencer dans un premier temps par annuler ces valeurs pour négliger l'exciton noir. En prenant $r_n = 0$, $\gamma_{C_{1_n}} = \gamma_{C_{2_n}} = 0$ et $\gamma_{SP_1} = \gamma_{SP_2} = 0$ nous pouvons ainsi isoler notre système de l'exciton noir.

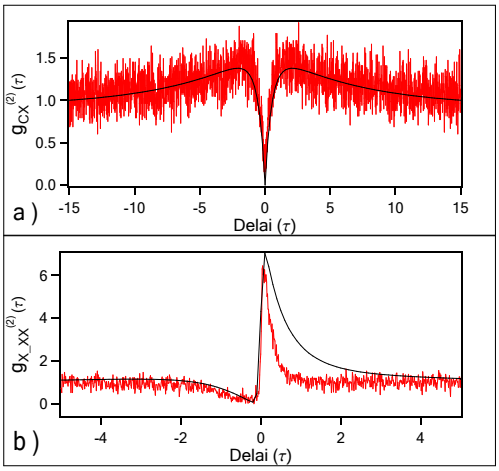

FIG. 5.18 – a) Courbe d'autocorrélation de l'exciton chargé. b) courbe de corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton. Les courbes noires sont les ajustements obtenus avec le modèle sans l'exciton noir.

On présente sur la figure 5.18 les résultats obtenus pour la fonction d'autocorrélation de l'exciton chargé et la fonction de corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton en noir comparé aux mesures. Ces résultats sont obtenus à partir du modèle qui ne prend pas en compte l'exciton noir. On rappelle que l'autocorrélation de l'exciton chargé est obtenue pour une puissance d'excitation de 8 μW et la corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton pour une puissance d'excitation de 15 μW ce qui représente pour le modèle des valeurs du taux de pompage respectivement de $r = 0.28\ ns^{-1}$ et $0.52\ ns^{-1}$. Les deux ajustements sont obtenus avec des valeurs des taux de capture de charge différents à cause de la puissance d'excitation différente. Pour l'autocorrélation de l'exciton chargé à 8 μW on utilise comme valeurs $\gamma_{C_1} = 0.09\ ns^{-1}$ et $\gamma_{C_2} = 0.058\ ns^{-1}$ alors que pour la corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton à 15 μW on utilise comme

valeurs $\gamma_{C_1} = 0.2\ ns^{-1}$ et $\gamma_{C_2} = 0.16\ ns^{-1}$. Avec ces paramètres on obtient un bon ajustement de l'autocorrélation de l'exciton chargé (figure 5.18(a)). Seulement, on a volontairement montré la corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton 5.18(b) pour mettre en évidence le fait que ce modèle n'ajuste pas correctement toutes les courbes. En effet, on a vu dans la section 5.3.3, que l'exciton chargé à une influence sur la mesure que corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton. On constate cependant ici que l'introduction de l'exciton noir est nécessaire.

On a utilisé cet exemple pour prouver une nouvelle fois qu'il est indispensable de considérer l'exciton noir dans nos modèles pour décrire le comportement des boîtes quantiques insérées dans des nanofils. Car seule la présence du taux γ_{SP_1} qui représente le spin flip de l'exciton brillant vers l'exciton noir va nous permettre de décrire l'évolution de la population excitonique correctement.

On présente sur la figure 5.19 les ajustements des mesures de corrélation croisée et d'autocorrélation de la même boîte quantique. Le modèle final inclut la population de l'exciton noir. Pour ce faire, nous avons reconsidéré tous les taux de transfert entre la population de l'exciton noir et les autres populations. C'est à dire que $r_n = r$ pour le taux de pompage, $\gamma_{C_{1_n}} = \gamma_{C_1}$ et $\gamma_{C_{2_n}} = \gamma_{C_2}$ pour les temps de capture des charges une par une et surtout ont reconsidère les taux de spin flip γ_{SP_1} et γ_{SP_2}.

Sur cette figure on peut voir que ce modèle permet non seulement d'ajuster la courbe d'autocorrélation de l'exciton chargé (courbe (a)) mais aussi les autres courbes en utilisant les mêmes paramètres. Comme les différentes mesures ont été faite à des puissances d'excitation différentes seul les paramètres affectés par la puissance d'excitation sont changés pour les ajustements. On montre ici l'autocorrélation de l'exciton (courbe (c)) et la corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton (courbe (d)) mais les corrélations croisées avec l'exciton chargé seront aussi ajustées avec succès, comme discuté dans la prochaine section.

Comme l'autocorrélation de l'exciton chargé a été mesurée pour une puissance d'excitation de 8 μW et les mesures d'autocorrélation de l'exciton et de corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton à une puissance de 15 μW, on présente également sur la figure 5.19(graphiques (b) et (e)) les spectres pour ces deux puissances. À une puissance donnée, le rapport d'intensité des différentes raies est aussi un paramètre important à ajuster. On mesure sur ces spectres le rapport des aires des raies que l'on peut comparer aux valeurs théoriques. On définit le rapport des aires des raies de l'exciton chargé et de l'exciton, comme le rapport $R_{CX/X}$ et le rapport des aires des raies du biexciton et de l'exciton comme $R_{XX/X}$. On affiche sur ces spectres les valeurs de ces rapports mesurées suivies des valeurs théoriques entre parenthèse.

Pour une intensité d'excitation donnée, on peut déterminer l'intensité moyenne d'émission par unité de temps d'un niveau en calculant, à partir des ajustements des fonctions de corrélation, la probabilité moyenne d'occupation multipliée par le temps de vie radiatif de ce niveau, soit $n_i(\infty) * \gamma_i$. C'est-à-dire que les rapports d'intensité des raies théoriques sont données par :

$$\begin{aligned} R_{CX/X} = &= \frac{n_{CX}(\infty) * \gamma_{CX}}{n_X(\infty) * \gamma_X}, \\ R_{XX/X} = &= \frac{n_{XX}(\infty) * \gamma_{XX}}{n_X(\infty) * \gamma_X}. \end{aligned} \tag{5.23}$$

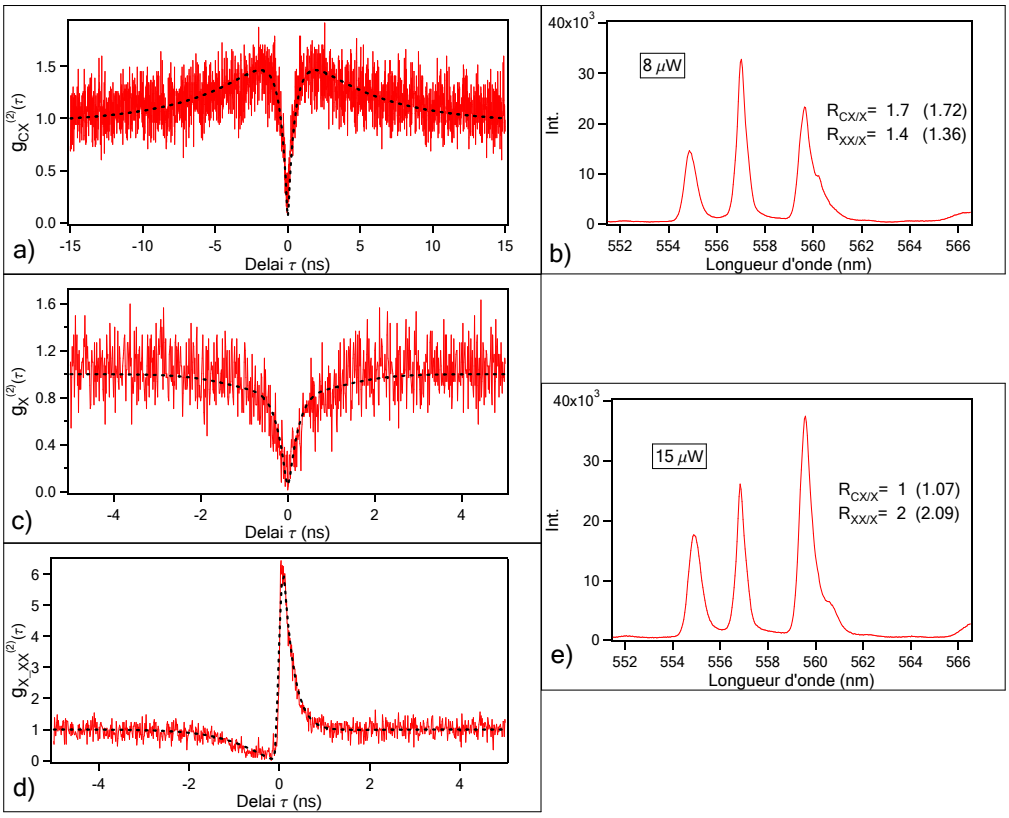

FIG. 5.19 – a) Courbe d'autocorrélation de l'exciton chargé excité en continu avec une puissance de 8 μW. b) Spectre correspondant à la mesure d'autocorrélation de l'exciton chargé, c'est-à-dire que ce spectre est enregistré pour une puissance d'excitation de 8 μW. c) Courbe d'autocorrélation de l'exciton excité en continu avec une puissance de 15 μW. d) Courbe de corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton excité en continu avec une puissance de 15 μW. e) Spectre de luminescence enregistré sous une puissance d'excitation de 15 μW. Les courbes noires sur les mesures de corrélation sont les ajustements obtenus avec le modèle complet. Sur les spectres on peut voir les valeurs du rapport des aires des raies de l'exciton chargé et de l'exciton $R_{CX/X}$ et du biexciton et de l'exciton $R_{XX/X}$, les valeurs entre parenthèses sont les valeurs extraite du modèle théorique. On remarquera qu'il y a une petite raie du côté haute longueur d'onde du biexciton, l'aire de cette petite raie à été soigneusement soustraite pour bien extraire l'aire de la raie du biexciton.

Concernant l'intégrale de l'aire d'une raie,nous verrons dans le chapitre 6 que les raies sont inhomogènes, et que l'on peut donc les ajuster correctement par une fonction Gaussienne. Nous utilisons simplement ce type d'ajustement pour extraire l'aire d'une raie. De cette façon, nous pouvons séparer les raies qui se superposent partiellement, comme sur la figure 5.19.(b) où le biexciton se superpose avec une autre petite raie.

On peut ainsi constater qu'en plus des courbes de corrélations le modèle proposé est en accord avec l'intensité de luminescence, c'est-à-dire avec la probabilité d'occupation moyenne des différents états de la boîte.

Pour obtenir ces ajustements pour différentes puissances nous avons considéré deux types de paramètres. Il y a les paramètres fixes qui sont des valeurs indépendantes de la puissance d'excitation et sont pour l'ensemble extraits d'une mesure expérimentale, comme les temps de vie radiatif des niveaux et les temps de spin flip. Mais il y a aussi les paramètres libres qui sont eux dépendants de la puissance d'excitation et permettent d'ajuster les courbes, comme le taux de pompage et les taux de capture d'une charge.

Pour les paramètres fixes, on utilise pour les temps de vie radiatif les temps de déclin mesuré pour l'exciton chargé et le biexciton, soit $\gamma_{CX} = \frac{1}{0.6}\ ns^{-1}$ et $\gamma_{XX} = \frac{1}{0.4}\ ns^{-1}$ et pour l'exciton la valeur estimée, soit $\gamma_X = \frac{1}{0.7}\ ns^{-1}$. Pour les valeurs des taux de spin flip on utilise directement celles mesurées au cours des expériences de la section 4.2.3, c'est-à-dire qu'à une température de 4 K, on a $\gamma_{SP_1} = 1.4\ ns^{-1}$ soit un temps moyen de retournement de spin $\tau_{SP_1} = 0.7\ ns$. On a vu aussi qu'à cette température l'effet de γ_{SP_2} était négligeable, on peut donc considérer cette valeur nulle. Nous avons également pu mesurer dans la section 4.2.3 que le temps moyen de recombinaison non radiative de l'exciton noir est de l'ordre de 5 ns. On resume ces valeurs dans le tableau 5.4.1.

$\tau_X\ (ns)$	$\tau_{XX}\ (ns)$	$\tau_{CX}\ (ns)$	$\tau_{SP_1}\ (ns)$	$\tau_{SP_2}\ (ns)$	$\tau_{NR}\ (ns)$
0.7	0.4	0.6	0.7	∞	5

TAB. 5.1 – Résumé des paramètres fixes du modèle.

En ce qui concerne les paramètres dépendant de la puissance d'excitation, la courbe d'ajustement de l'autocorrélation de l'exciton chargé (figure 5.19(a)) est obtenue pour un taux de pompage $r = 0.31\ ns^{-1}$, soit un temps moyen de capture d'un exciton de $\tau_r = 3.2\ ns$. Les taux de captures des charges sont $\gamma_{C_1} = 0.09\ ns^{-1}$ et $\gamma_{C_2} = 0.058\ ns^{-1}$ soit un temps moyen de $\tau_{C_1} = 11\ ns$ et $\tau_{C_2} = 17\ ns$. On peut voir sur la figure 5.19 que l'ajustement obtenu reproduit bien le creux au délai nul mais reproduit aussi correctement le fait que la courbe passe au dessus de 1, ce qui est la trace d'un groupement de photons.

Pour ajuster les deux courbes enregistrées sous une puissance d'excitation de 15 μW, on a utilisé pour le taux de pompage $r = 0.6\ ns^{-1}$, soit un temps moyen de capture d'un exciton de $\tau_r = 1.7\ ns$, et pour les taux de capture de charge $\gamma_{C_1} = 1\ ns^{-1}$ et $\gamma_{C_2} = 2\ ns^{-1}$ soit un temps moyen de $\tau_{C_1} = 1\ ns$ et $\tau_{C_2} = 0.5\ ns$. On pourra aussi remarquer qu'à cette puissance d'excitation la capture d'une seule charge est aussi efficace que la capture d'un exciton, les temps moyens de capture sont du même ordre de grandeur, alors que pour une puissance d'excitation de moitié plus faible les temps de capture de l'exciton sont 3 à 4 plus rapides que les temps de capture d'une seule charge.

Pour finir cette section on peut faire la remarque que seule l'autocorrélation de l'exciton chargé présente un groupement de photons. Par symétrie, on aurait pu s'attendre à également observer un groupement de photons sur l'autocorrélation de l'exciton. En effet comme on peut le voir sur la figure 5.20, on aurait pu imaginer que parfois la boîte quantique étant neutre elle peut émettre une succession de photons provenant de l'exciton et parfois étant chargée elle n'émet plus de photons provenant de l'exciton. On s'attend donc à pouvoir récolter des groupes de photons provenant de l'exciton et mesurer ce groupement sur son autocorrélation. Toutefois, lorsque la boîte est neutre, l'exciton n'est pas le seul état possible contrairement à la situation où la boîte est chargé. En effet, l'état d'excitation de la boîte peut être l'exciton brillant, l'exciton noir ou le biexciton pendant le temps où il n'y a pas de charge en excès. Au final, on peut comprendre

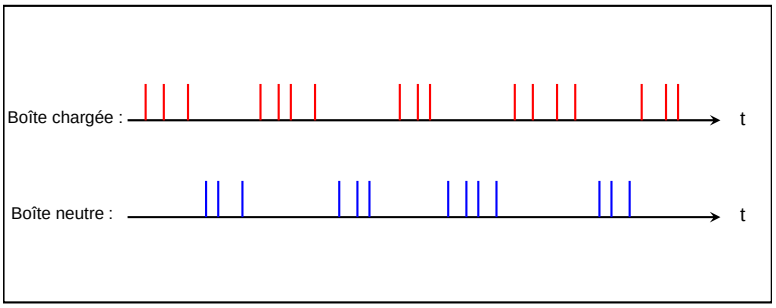

FIG. 5.20 – Représentation schématique des trains de photons générés lorsque la boîte est neutre ou lorsqu'elle est chargée.

que l'émission de l'exciton brillant se fait de façon à ce quelle n'émette pas de groupe de photons.

5.4.2 Corrélation croisée impliquant l'exciton chargé

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux corrélations croisées entre l'exciton chargé et les deux états neutres. Pour réaliser ces expériences on utilise le dispositif utilisé précédemment et présenté sur la figure 5.10.

En sélectionnant à l'aide du premier spectromètre la raie à $557nm$ et avec le deuxième spectromètre la raie à $554.8nm$, on mesure la fonction de corrélation entre l'exciton et l'exciton chargé. On présente sur la figure 5.21 les mesures de cette corrélation pour deux puissances d'excitations différentes. En observant les courbes obtenues, on constate qu'elles présentent une allure très asymétrique. Une telle forme a déjà été observée [81, 84, 87] et s'explique très bien en s'appuyant sur le schéma 5.17.

On peut remarquer, dans un premier temps, qu'il y a toujours, un creux dont le fond se trouve à délai nul. Cette information signifie ici que l'exciton et l'exciton chargé ne coexistent pas. Soit la boîte possède une charge en excès et peut émettre un photon provenant de l'exciton chargé, soit la boîte est neutre et peut émettre un photon provenant du niveau excitonique. Nous avons déjà eu l'occasion de faire de telles observations, dans la section 5.2.3, lors des mesures d'autocorrélations sous excitation impulsionnelle à haute température alors que la raie de l'exciton chargé et celle du biexciton étaient superposées.

Ensuite, on peut remarquer du coté ($\tau > 0$) que le flanc du creux de dégroupement est très rapide. De ce côté là, la courbe représente la probabilité de détecter un exciton au temps τ sachant qu'on a détecté un exciton chargé au temps zéro. Alors que du coté ($\tau < 0$), on mesure la probabilité de détecter un exciton chargé au temps τ sachant qu'on a détecté un exciton au temps zéro.

En s'appuyant sur le schéma 5.17, on s'aperçoit que pour les délais positifs, le fait de détecter un photon provenant de la recombinaison de l'exciton chargé à l'instant 0 projette le système sur l'état E_C. A ce moment là, on voit que pour que le système se retrouve sur l'état E_X il faut seulement la capture d'une seule charge C_2 et donc la probabilité de détecter un exciton à

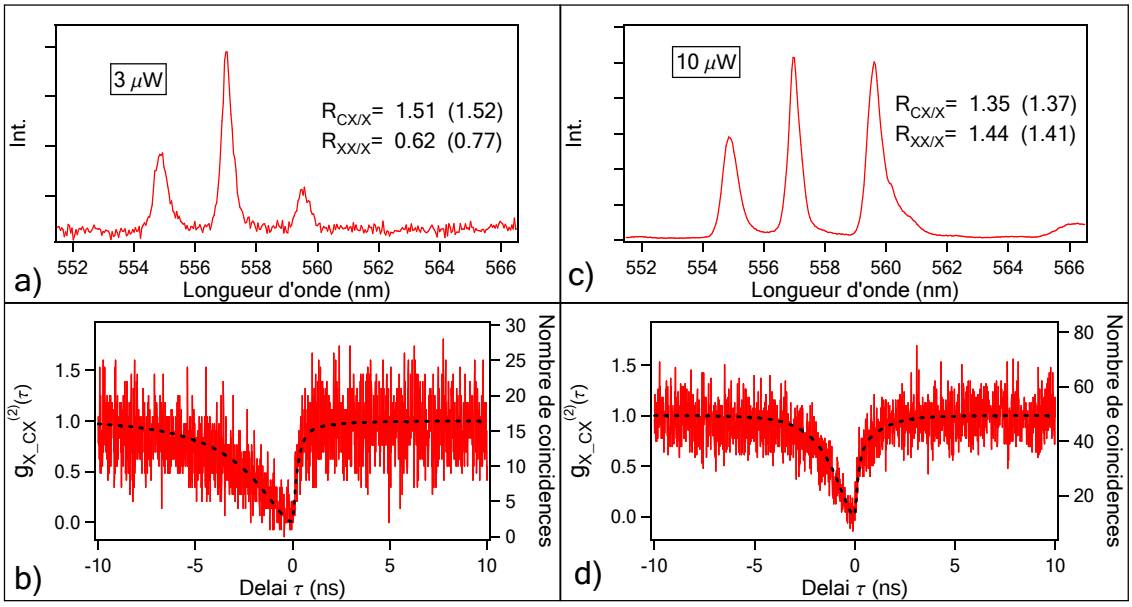

FIG. 5.21 – Les courbes du bas sont des corrélations croisées entre l'exciton et l'exciton chargé sous excitation continue pour 2 puissances d'excitations différentes avec leurs ajustements obtenus à partir du modèle complet présenté sur la figure 5.17. Les courbes du haut montrent les spectres correspondant à ces puissances d'excitations. Les figures a) et b) sont réalisées pour une puissance d'excitation de 3 μW alors que la courbe c) et d) sont réalisées pour une puissance de 10 μW. Les courbes noires sur les mesures de corrélation sont les ajustements obtenus avec le modèle complet. Sur les spectres on peut voir les valeurs du rapport des aires des raies de l'exciton chargé et de l'exciton $R_{CX/X}$ et du biexciton et de l'exciton $R_{XX/X}$, les valeurs entre parenthèses sont les valeurs extraite du modèle théorique.

l'instant τ dépend principalement de la valeur de γ_{C_2}. Le creux très étroit du côté ($\tau > 0$) nous montre que ce phénomène est dans notre cas très rapide, limité par notre résolution temporelle.

Alors que pour les délais ($\tau < 0$), détecter un exciton à l'instant zéro projette le système sur l'état E_v. Ainsi, la probabilité de détecter un exciton chargé à l'instant τ dépend alors de γ_{C_1} et du taux de pompage r, si le système capture directement une paire électron trou, ou bien par la capture de 2 charges C_1 et la capture d'une autre charge C_2, si l'excitation se fait en piégeant les charges une par une. On comprend bien que ce phénomène est plus lent, comme le montre le flanc moins rapide observé de ce côté.

Il est intéressant ensuite de comparer l'allure de cette courbe pour deux puissances d'excitation. La courbe (b) de la figure 5.21 est mesurée sous une puissance d'excitation de 3 μW, alors que la (d) est mesurée sous une puissance d'excitation de 10 μW, on peut voir les spectres à ces puissances d'excitation respectivement sur les figure (a) et (c). On peut constater que la puissance d'excitation change principalement la partie ($\tau < 0$) de la courbe, cela est principalement dû au fait que l'évolution de la partie ($\tau > 0$) des courbes est plus rapide que la résolution

temporelle du matériel. On pourra distinguer tout de même sur cette partie de la courbe un leger changement de pente avec la puissance d'excitation. Sur la courbe à plus forte puissance on peut distinguer un point anguleux suggérant une dynamique peut-être un peu plus lente entre 0.5 et 2 ns, alors qu'à plus faible puissance la partie ($\tau > 0$) de la courbe de corrélation atteint le niveau 1 pour un délai inférieur à 1 ns.

On peut voir aussi sur les courbes 5.21(b) et (d) les ajustements en noir obtenus à partir du modèle complet présenté sur le schéma 5.17. Ces ajustements sont obtenus avec les mêmes paramètres fixes que dans la section précédente résumés dans le tableau 5.4.1. Par contre, les paramètres dépendant de la puissance d'excitation r, γ_{C_1} et γ_{C_2} ont été ajustés.

Pour la courbe mesurée à 10 μW (Fig. 5.21.(d)) l'ajustement est obtenue avec un taux de pompage $r = 0.37\ ns^{-1}$ et des taux de capture de charge $\gamma_{C_1} = 0.25$ et $\gamma_{C_2} = 0.28$. Ces paramètres permettent aussi de déterminer le rapport des différentes raies que l'on peut voir sur le spectre 5.21(c). Ce jeu de paramètres, pour la puissance d'excitation de 10 μW, nous permet de bien ajuster la courbe de corrélation croisée mais aussi de bien estimer le rapport d'intensité des différentes raies.

Pour ce qui est de la courbe mesurée à 3 μW (Fig. 5.21.(b)), cette puissance d'excitation correspond à un taux de pompage $r = 0.11$ et l'ajustement est calculé pour des taux de capture de charge $\gamma_{C_1} = 0.1$ et $\gamma_{C_2} = 0.1$. Les rapports des raies sont indiqués sur le spectre 5.21(a). Encore une fois le modèle présenté sur le schéma 5.17 permet aussi bien d' ajuster les courbes de corrélations que l'aire des raies des spectres correspondant pour les différentes puissances.

Pour finir on s'intéresse à la corrélation entre l'exciton chargé et le biexciton.

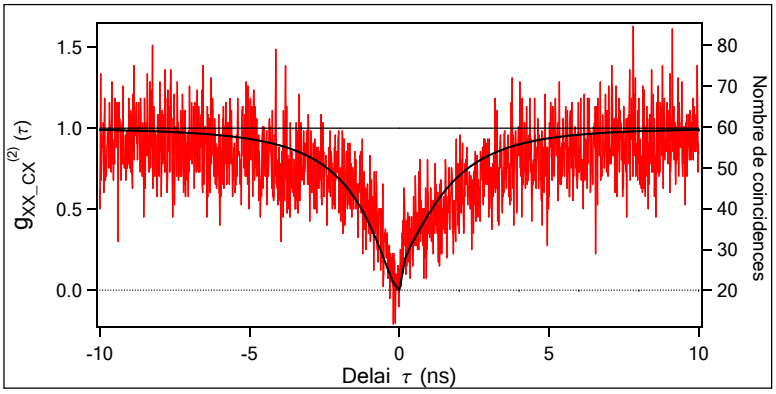

FIG. 5.22 – Corrélation croisée entre le biexciton et l'exciton chargé sous excitation continue pour une puissance d'excitation de 15 μW. La courbe noire est l'ajustement obtenue avec les paramètres utilisés pour ajuster toutes les autres courbes.

On présente sur la figure 5.22 la courbe de corrélation entre le biexciton et l'exciton chargé. Sur cette figure, la courbe noire est l'ajustement obtenu à partir du modèle complet (Fig. 5.17)

en utilisant le jeu de paramètre qui a permit d'ajuster toutes les autres courbes. C'est-à-dire que d'une part on a utilisé les paramètres fixes communs à toutes les simulations (cf tableau 5.4.1) et d'autre part on à utilisé les mêmes paramètres de puissance que d'autre courbes qui ont également été intégrées avec une puissance d'excitation de 15 μW. Cette courbe est sûrement celle où l'ajustement correspond le moins bien. Mais on peut quand même apprécier le fait que l'ajustement décrit bien l'ensemble du comportement de la mesure pour des paramètres imposés par les autres mesures.

La partie ($\tau < 0$) représente la probabilité de détecter un biexciton à l'instant τ sachant qu'on a détecté un exciton chargé à l'instant 0. En s'appuyant sur le schéma 5.17, on voit qu'à l'instant 0 le système est projeté sur l'état E_c. Pour émettre un photon correspondant à l'état biexcitonique la boîte doit capturer 2 charges via γ_{C_2} et une charge via γ_{C_1}, soit au total 3 charges. Ce type de capture de charge est équivalent à la partie ($\tau < 0$) de la fonction de corrélation entre l'exciton et l'exciton chargé, d'autant plus que l'on a mesuré le même temps de capture des 2 charges. Il est donc normale que ces deux parties de ces deux courbes soit assez similaires. Il y a tout de même un petite différence, on peut constater sur la partie ($\tau < 0$) de la courbe 5.22 que la forme présente un point légèrement anguleux, la courbe monte très rapidement de 0 à 2.5 ns puis monte beaucoup plus lentement à partir de 2.5 ns, pour atteindre la valeur 1. Ce comportement signifie que cette dynamique a une petite composante à temps long qui intervient et ralentit la population n_{XX} avant qu'elle n'atteigne la probabilité moyenne. Ce comportement est moins important sur la courbe issue du modèle théorique et donc cette composante à temps long est sous-estimée dans notre modèle.

Pour ce qui est de la partie ($\tau > 0$) de la courbe 5.22, elle représente la probabilité de détecter un exciton chargé à l'instant τ sachant qu'on a détecté un biexciton à l'instant 0. C'est-à-dire qu'à l'instant 0 le système est sur l'état E_{Xb} et l'émission de l'exciton chargé dépend principalement du temps de capture de τ_{C_1}. La forme de cette partie de la courbe est assez surprenante. On aurait pu s'attendre à observer le même type de comportement que pour la partie ($\tau > 0$) de la corrélation croisée entre l'exciton et l'exciton chargé, c'est-a-dire une importante montée de la courbe sur la première nanoseconde. Si on est vraiment attentif à la courbe, on peut remarquer qu'il y a tout de même une montée très rapide sur la première nanoseconde, imposée par la capture d'une seule charge. Seulement cette croissance de la courbe ne dépasse pas la valeur $g^{(2)}(\tau) = 0.2$. Ensuite la dynamique semble suivre une constante de temps beaucoup plus longue pour atteindre la valeur 1. Cela nous montre qu'une fois la boîte projeté E_{Xb}, la population n_{CX} a besoin d'un temps important, de l'ordre de 10 ns, pour atteindre l'état des probabilités moyennes.

5.5 Bilan des mesures de corrélation

On présente dans cette section un résumé de toutes les mesures entre les 3 états brillants d'une boîte quantique de CdSe insérée dans un nanofil de ZnSe avec leur ajustement théorique.

On a regroupé sur la figure 5.23 l'ensemble de ces mesures. Les ajustements en noirs sont obtenus à partir d'un même modèle présenté sur la figure 5.17 et pour les mêmes constantes de temps. On rappelle que l'on peut trouver dans l'annexe A une description complète de ce modèle, avec le schéma complet, les équations et une discussion sur les approximations faites.

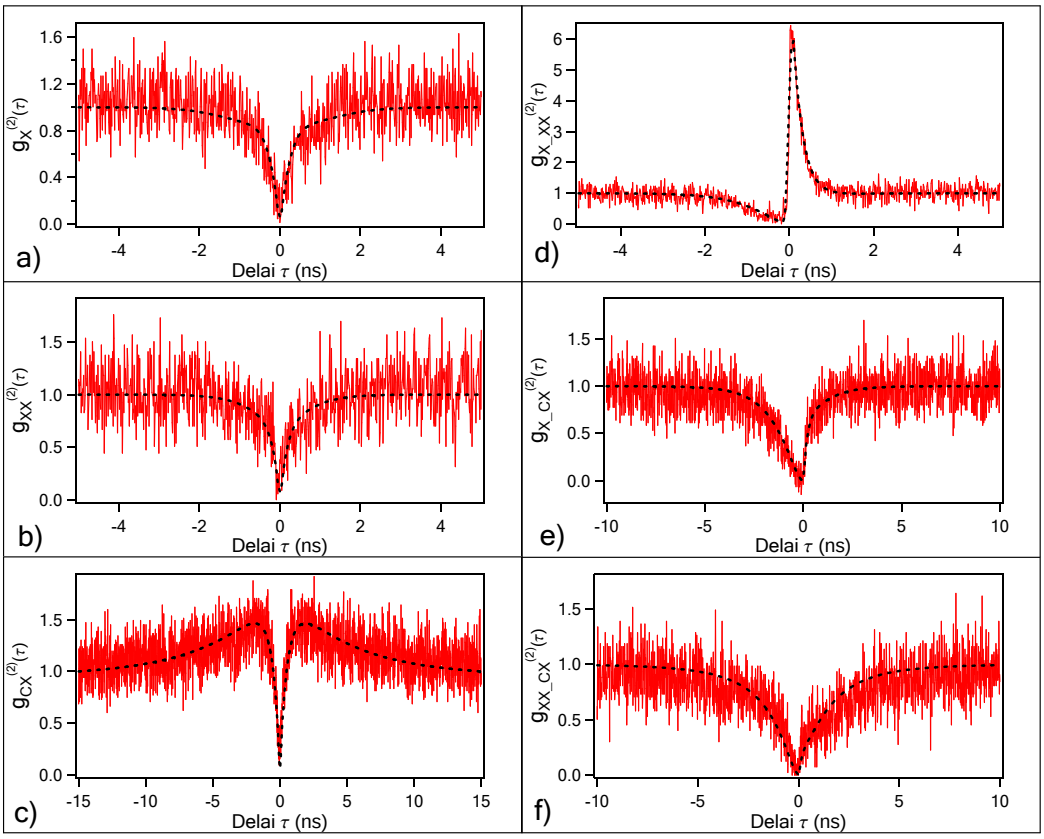

FIG. 5.23 – Ensemble des courbes de corrélation. a) Autocorrélation de l'exciton. b) Autocorrélation du biexciton. c) Autocorrélation de l'exciton chargé. d) Corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton. e) Corrélation croisée entre l'exciton et l'exciton chargé. f) Corrélation croisée entre le biexciton et l'exciton chargé. Les courbes noires sont les ajustement de chacune des mesures obtenues a partir du modèle complet présenté sur la figure 5.17.

On pourra apprécier la qualité de l'ensemble de ces ajustements et constater que le modèle développé reproduit bien l'ensemble des comportements des niveaux de la boîte quantique, c'est-à-dire que ce modèle décrit bien la dynamique de la boîte étudiée. Pour ajuster ces différentes courbes nous avons utilisé les mêmes valeurs pour tous les taux intrinsèques à la boîte quantique

étudiée, ces taux sont résumés dans le tableau 5.4.1. Par contre, comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, certaines mesures étaient faites à des puissances d'excitation différentes. Nous avons donc utilisé les paramètres dépendant de la puissance d'excitation comme des paramètres libres permettant d'ajuster chacune des courbes. Les paramètres dépendant de la puissance d'excitation sont le taux de pompage r, le taux de capture de la charge 1 γ_{C_1}, et le taux de capture de la charge 2 γ_{C_2}. On résume les valeurs de ces taux obtenues au cours de ce chapitre pour ajuster les courbes à différentes puissances d'excitation dans le tableau 5.5.

Puissance d'excitation expérimentale (μW)	taux r (ns^{-1})	taux γ_{C_1} (ns^{-1})	taux γ_{C_2} (ns^{-1})
3	0.11	0.1	0.1
8	0.31	0.09	0.058
10	0.37	0.25	0.28
15	0.6	1	2

TAB. 5.2 – Résumé des paramètres d'ajustement des différentes courbes enregistrées pour différentes puissances d'excitation.

Cette étude basé sur les mesures de corrélation nous aura donc permis de mettre en place un modèle complexe capable de décrire la dynamique d'évolution et de relaxation entre les différents états d'une boîte quantique. Ce modèle intégrant d'une part les états chargés nous permet d'étudier les temps caractéristiques de la dynamique de capture d'une charge en excès . D'autre part, la nécessité d'intégrer l'exciton noir permet de décrire toute les expériences réalisées au court des différents chapitres comme un ensemble cohérent. Cela nous a également permis de confirmer des informations importantes sur la structure fine de l'exciton.

On rappelle tout de même que ce qui rend possible ces nombreuses mesures de corrélation est la forte luminescence de ces boîtes et le fait que la longueur d'onde d'émission (550 nm) correspond à une grande efficacité quantique de détection des APD.

On a vu que pour connaître l'ensemble de la dynamique d'une boîte quantique il restait, tout de même, à bien étudier la dynamique de chargement de la boîte. Cette dynamique de chargement est un problème important, car la proportion entre la capture d'exciton déjà formé et de charges libres est un phénomène difficile à déterminer. On remarquera dans le tableau 5.5 que nous avons choisi de garder un rapport de proportionnalité entre la puissance d'excitation mesurée pour l'expérience et la valeur du taux de pompage r, nous avons ensuite utiliser les taux γ_{C_1} et γ_{C_2} pour finir d'ajuster les courbes correctement. Comme on peut le voir sur la figure 5.23 ces valeurs permettent de bien ajuster les mesures mais il faut tout de même rester prudent devant ces valeurs. Car on peut changer légèrement le taux de pompage r et retrouver une courbe équivalente en compensant avec γ_{C_1} et γ_{C_2}. L'étude approfondie de la dynamique de chargement d'une boîte quantique reste un problème complexe aussi bien sur notre système que sur les boîtes quantiques en général.

Une fois qu'un modèle de dynamique robuste est mis en place, la mesure de corrélation est un outil très performant pour ce type d'étude.

Chapitre 6

Étude de la diffusion spectrale grâce au montage de corrélation

Sommaire

6.1 Développement d'une nouvelle méthode 104
6.1.1 Mise en évidence 104
6.1.2 Description de la méthode 108
6.2 Preuve de la mesure de la diffusion spectrale 110
6.2.1 Mesure sur une même raie 110
6.2.2 Modélisation et traitement des courbes 113
6.2.3 Mesure en corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton 120
6.3 Influence de quelques paramètres 123

Dans ce dernier chapitre nous allons nous intéresser à la largeur des raies d'émission des boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe et au phénomène de diffusion spectrale qui est responsable de ces largeurs importantes. Nous proposerons une nouvelle méthode basée sur les mesures de corrélation de photons pour évaluer le temps caractéristique de cette diffusion spectrale. Nous présenterons dans un premier temps le principe de cette mesure, puis nous verrons comment extraire le temps caractéristique de diffusion avec les mesures effectuées. Ensuite, une fois le procédé bien détaillé, nous pourrons étudier l'influence de certains paramètres comme la puissance d'excitation sur l'amplitude et le temps caractéristique de la diffusion spectrale.

6.1 Développement d'une nouvelle méthode

6.1.1 Mise en évidence

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans la section 3.3.2, les raies de luminescence des boîtes insérées dans des nanofils ont une largeur particulièrement élevée comparée à la luminescence des boîtes SK.

On montre sur la figure 6.1 une raie de luminescence où l'on cherche à ajuster la forme de cette raie et extraire sa largeur caractéristique.

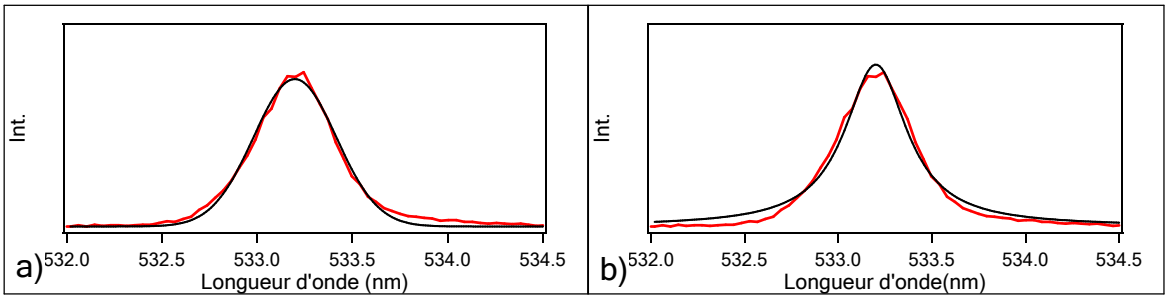

FIG. 6.1 – Zoom sur la raie d'un spectre de luminescence d'une boîte quantique insérées dans des nanofils en rouge. Sur la figure a) on ajuste la raie avec une fonction Gaussienne en noir, le χ^2, l'écart entre la courbe et l'ajustement est de 3000. Alors que sur la figure b) on ajuste la raie avec une fonction Lorentzienne en noir, le χ^2 a une valeur de 7000.

Sur la figure (a) on ajuste la raie avec une fonction Gaussienne. On utilise comme référence la valeur χ^2 donnée par le logiciel d'ajustement qui représente l'écart entre la courbe expérimentale et l'ajustement. Pour un ajustement Gaussien on obtient $\chi^2 = 3000$. Alors que sur la figure (b) on ajuste la raie avec une fonction Lorentzienne qui nous donne $\chi^2 = 7000$. En plus de l'aspect visuel, la valeur des χ^2 des deux ajustements nous montre clairement que les raies de luminescence ont une forme Gaussienne.

On peut donc, en utilisant des ajustements Gaussien évaluer la largeur caractéristique des raies d'un spectre de luminescence.

On peut voir sur la figure 6.2 deux spectres où les ajustements Gaussiens sont représentés par les courbes noires en pointillés. Le premier spectre est une boîte qui émet presque uniquement à partir du niveau de l'exciton chargé. On peut mesurer sur cet exciton chargé une largeur de 0.3 nm, soit 1.23 meV. Sur le deuxième spectre, on reconnaît les trois raies correspondant à l'exciton, l'exciton chargé et le biexciton. L'ajustement de chacune de ces raies nous donne comme largeur 0.21, 0.15 et 0.19 nm, soit 860, 615 et 780 μeV.

Ces largeurs sont nettement plus importantes que celles mesurées sur des boîtes SK, qui dépassent rarement la centaine de μeV [30, 31, 32]. En revanche de telles largeurs ont déjà été observées sur des nanocristaux [4].

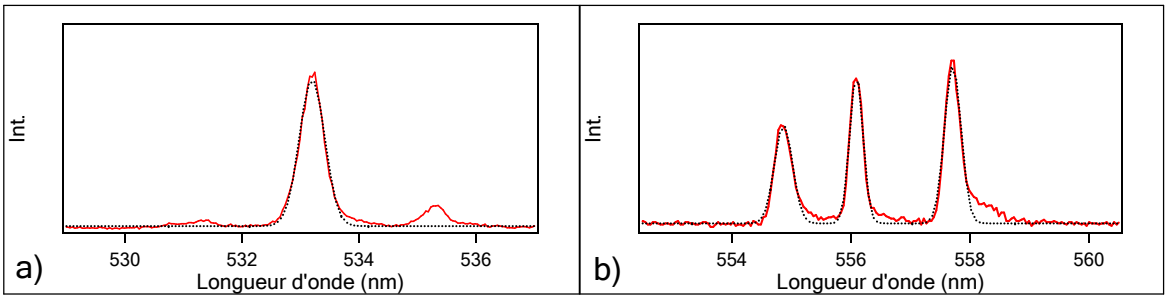

FIG. 6.2 – Spectre de luminescence de deux boîtes quantiques insérées dans des nanofils (a) et (b). Les courbes noires sont des ajustements Gaussiens.

La largeur spectrale d'une raie de luminescence est directement liée à la cohérence de l'émetteur. Par transformée de Fourier, la largeur ΔE d'une raie d'émission est donnée par :

$$\Delta E \propto \frac{\hbar}{T_2}, \tag{6.1}$$

où $\hbar$ est la constante de planck ($\approx 6.582.10^{-16}$ $eV.s$) et T_2 le temps de cohérence. Le temps de cohérence est défini comme :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2.T_1} + \frac{1}{T_2^*}, \tag{6.2}$$

où T_1 est le temps de vie radiatif. Le temps T_2^* rend compte de tous les mécanismes de décohérence. Ce temps est généralement considéré comme le temps moyen entre deux sauts de phase du photon émis.

Idéalement, lorsqu'il n'y a aucune source de décohérence $\frac{1}{T_2^*} = 0$, la largeur spectrale de la raie d'émission d'un système est directement proportionnelle à l'inverse du temps de vie radiatif T_1 du niveau émetteur de ce système,

$$T_2 = 2.T_1. \tag{6.3}$$

Cela signifie que la largeur de la raie d'émission n'est rien d'autre que la largeur en énergie du niveau émetteur. Dans cette situation le profil de la raie d'émission est un profil Lorentzien.

Avec un système comme le nôtre, où le temps de vie radiatif est typiquement 500 ps, les largeurs intrinsèques de ce système seraient de 0.6 meV. Mais ce ne sont évidemment pas ces largeurs qui sont mesurées sur les raies d'émission d'une boîte quantique.

L'élargissement des raies est dû à l'interaction du système avec son environnement. L'interaction la plus importante pour les boîtes quantiques est l'interaction entre l'exciton et le bain de

phonons. La conséquence de ces interactions est une perte de cohérence avec la diminution de son temps caractéristique T_2 due à la diminution du temps entre deux sauts de phase T_2^*.

Ce temps de déphasage a été mesuré sur des boîtes quantiques de quelques picosecondes à quelques centaines de picosecondes [43, 88]. Ces temps courts devant le temps de vie, élargissent les raies de quelques dizaines de micro électron-Volt à quelques centaines de micro électron-Volt, qui sont les largeurs typiquement mesurées sur les boîtes quantiques SK. Dans ce cas les profils des raies d'émission restent Lorentziens.

On peut également trouver une autre source d'interaction entre la boîte quantique et le milieu environnant, qui conduit à de la diffusion spectrale. Le réseau cristallin entourant une boîte quantique est souvent non-parfait avec des défauts. Après une excitation optique, ces défauts constituent des pièges pour les charges libres. La présence d'une charge dans un piège génère un champ électrique auquel est soumise la boîte quantique. Ce champ électrique, par effet Stark, va changer l'énergie d'émission du niveau de cette boîte quantique. L'ensemble des pièges pouvant affecter la boîte impose ainsi plusieurs positions pour la raie d'émission, et cette raie passe d'une position à une autre avec un temps caractéristique τ_{diff} lié au temps de piégeage et de dépiégeage des charges dans les défauts.

De cette façon, si l'on enregistre un spectre avec un temps d'intégration supérieur au temps moyen de diffusion spectrale, la largeur apparente de la raie sera élargie par les différentes positions prises par la raie pendant l'intégration. La somme de plusieurs fonctions Lorentziennes avec une variation aléatoire Gaussienne de la position centrale autour d'une valeur moyenne tend vers une forme Gaussienne. La raie ainsi intégrée aura donc une apparence Gaussienne. La largeur de cette raie qui n'est rien d'autre que l'amplitude maximum de déplacement de la raie est directement liée à l'intensité du champ électrique imposée par la charge environnante et donc à la proximité de cette charge.

Nous allons montrer dans ce chapitre que la largeur importante des raies d'émission de nos boîtes est liée au phénomène de diffusion spectrale. Le fait que même à basse température le profil des raies d'émission soit plus proche d'une Gaussienne que d'une Lorentzienne (cf figure 6.1 et 6.2) tend à faire penser que l'énergie d'émission est fortement affectée par la diffusion spectrale [4, 89]. On propose dans ce chapitre d'étudier les grandeurs caractéristiques, largeur d'une raie et temps de diffusion, de ce phénomène. On remarquera que l'élargissement des raies dû à l'amplitude Δ de la diffusion spectrale conduit à un temps caractéristique de cohérence T_2 qui est différent du temps caractéristique de la diffusion spectrale τ_{diff}.

On a vu qu'avec un temps d'intégration supérieur au temps de diffusion, le spectre apparent était élargi, mais inversement si le temps d'intégration est maintenant inférieur au temps de diffusion, à ce moment-là on pourrait enregistrer plusieurs spectres où la raie aurait une position en énergie différente pour chacun de ces spectres. Cette méthode a déjà été utilisée et a permis de mesurer des temps de diffusion de l'ordre de plusieurs dizaines de millisecondes à la centaine de millisecondes sur des boîtes quantiques auto-organisées [33, 90, 91]. On montre sur la figure 6.3 l'acquisition de plusieurs spectres sur la luminescence de deux boîtes quantiques différentes. Les spectres présentés sont les mêmes que sur la figure 6.2. Sur les images de la figure 6.3, chaque spectre est intégré 0.1 s toutes les 0.15 s.

On pourra constater sur cette figure que la position des raies reste la même. L'intensité de la luminescence fluctue et de façon importante pour le spectre (a) ce qui apparaît comme une variation du niveau de couleur mais chaque raie sur les deux spectres reste centrée sur le même

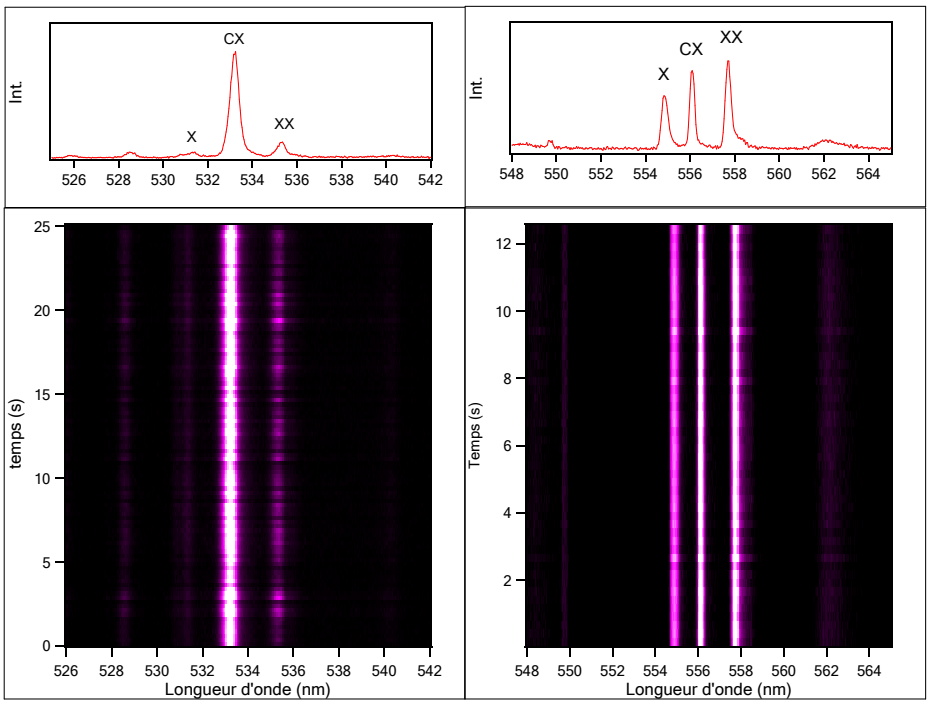

FIG. 6.3 – Multi acquisition de 0.1 s de la luminescence de deux boîtes quantiques différentes à puissance d'excitation constante. Les graphiques du haut montrent les formes du spectre (intensité en fonction de la longueur d'onde) alors que les graphiques du bas montrent plusieurs de ces spectres (axe y) où l'intensité est représentée en niveau de couleur (axe z) en fonction de la longueur d'onde (axe x).

pixel et la largeur à mi-hauteur reste la même. On peut déduire de cette expérience que le temps caractéristique de diffusion de notre système est inférieur au temps d'intégration de l'expérience, soit 100 ms. Le temps d'intégration choisi est en fait le temps d'intégration minimum que permet la caméra CCD, cela signifie que cette méthode est extrêmement limitée et ne nous permet pas d'accéder au temps de diffusion de nos boîtes quantiques.

Plusieurs méthodes ont été mises au point pour améliorer la résolution temporelle sur la mesure du temps de diffusion. La méthode la plus commune est d'utiliser un interféromètre de Michelson. Une expérience à partir d'un interféromètre permet de mesurer le temps de cohérence des photons émis [89] et donc si la plus grosse perte de cohérence est induite par la diffusion spectrale, cette méthode permet d'étudier quelques critères liés à cette diffusion. Mais cette méthode ne permet pas d'obtenir d'information sur le temps caractéristique entre deux positions de raie (temps de diffusion spectrale). Par contre, une amélioration ingénieuse, qui est de mesurer les corrélations à la sortie de l'interféromètre, permet cette fois-ci d'obtenir cette information. Coolen et al. ont pu, par cette méthode, mesurer des temps de cohérence de quelques centaines de femtosecondes à la dizaine de picosecondes et mesurer des temps de diffusion spectrale à la résolution de leur système de quelques microsecondes [5, 89, 92].

Il existe aussi le mélange à quatre-ondes, une méthode qui permet d'extraire des informations sur la diffusion spectrale. Ce dispositif complexe permet d'extraire énormément d'informations sur l'émission d'une boîte quantique dont les temps de cohérence et l'amplitude de la diffusion spectrale [93]. Mais l'utilisation de cette méthode ne permet pas d'accéder au temps caractéristique de la diffusion spectrale mais uniquement à l'amplitude.

Nous proposons ici une méthode originale qui permet de mesurer les temps caractéristiques de diffusion spectrale, avec une très bonne résolution et sans alourdir l'expérience avec des dispositifs comme un interféromètre ou un mélange à quatre-ondes. En utilisant le dispositif déjà en place pour les mesures de corrélations (c'est-à-dire APD et carte de comptage), nous avons développé un principe simple qui mesure directement les temps de passage d'une position de la raie à une autre. Ce principe consiste simplement à mesurer les corrélations entre différentes zones de la même raie. La résolution temporelle de cette méthode est déterminée par l'ensemble APD plus spectromètre, au même titre que la résolution de n'importe quelle mesure de corrélation, et est inférieure à 1 ns. Nous allons donc maintenant étudier en détail les possibilités de cette méthode et l'application à notre système.

6.1.2 Description de la méthode

Comme nous venons de le voir, la diffusion spectrale est due à l'environnement électrique fluctuant de la boîte quantique qui conduit à l'émission de photons à différentes énergies, reparties sur une largeur Δ et avec un temps caractéristique de changement d'énergie τ_{diff}. Le but ici est de mesurer ce temps caractéristique de changement de position d'émission de la raie et donc de mesurer le temps caractéristique des fluctuations des charges aux alentours de la boîte.

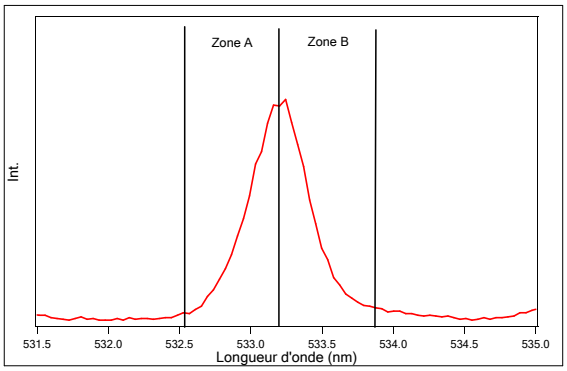

FIG. 6.4 – Zoom sur la luminescence de l'exciton chargé du spectre 6.2.(a) où l'on sépare la raie en 2 zones A et B.

L'idée est de sélectionner uniquement une partie de la raie, à l'aide des fentes du monochromateur, pour ne détecter que les photons émis dans cette zone. On représente cette idée sur la figure 6.4, en divisant la raie de luminescence en deux zones. Les photons seront émis soit dans la zone A soit dans la zone B, mais considérant que le temps de diffusion est plus long que le temps de vie du niveau étudié, plusieurs photons seront émis successivement dans la même zone

(comme on le représente sur le schéma 6.5). Sur ce schéma on représente les photons émis successivement dans la raie entière mais aussi les séries de photons émis dans chacune des zones, où l'on appelle τ_{diff} le temps moyen entre 2 positions de la raie d'émission. Les zones sélectionnées sont des demi-raies, donc un saut de position de l'énergie d'émission ne va pas forcément faire passer la luminescence d'une zone sélectionnée à l'autre mais nous verrons plus tard que cette considération n'affecte pas la mesure du temps caractéristique de la diffusion.

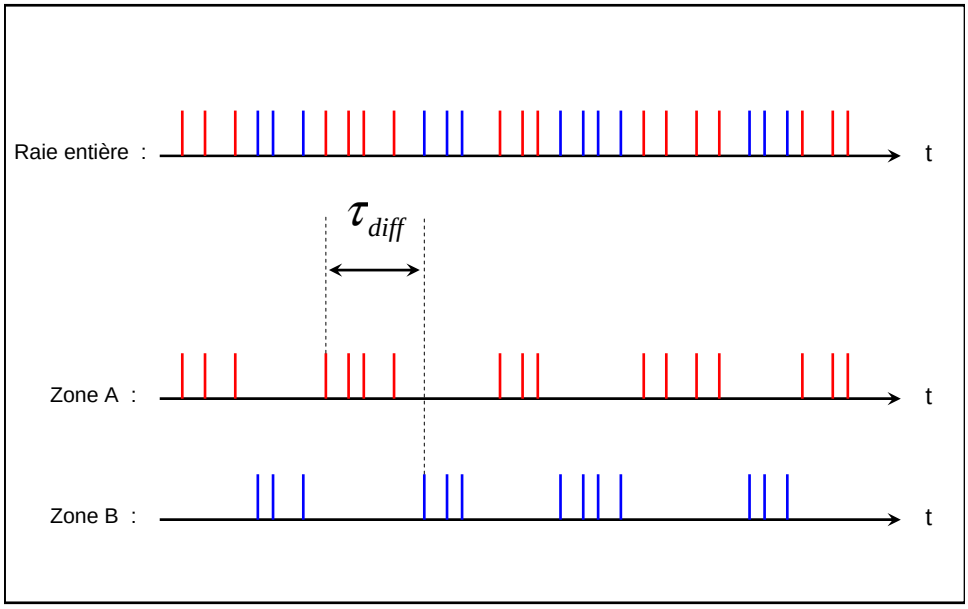

FIG. 6.5 – Schéma d'un train de photon, chaque tiret verticale représente l'instant d'émission d'un photon par le niveau étudié. Les traits rouges représentent les photons émis à une longueur d'onde contenue dans la zone A du spectre de la figure 6.4 alors que les traits bleus représentent les photons émis à une longueur d'onde contenue dans la zone B.

La suite de la méthode est simplement de mesurer les corrélations sur ces demi-raies. On peut soit mesurer une autocorrélation sur la même zone, soit mesurer la corrélation croisée entre les 2 demi-raies différentes. Ces expériences se font à l'aide du dispositif présenté dans la section 5.3.1, avec deux monochromateurs pour sélectionner deux zones différentes de la raie, deux APD et la carte de comptage.

Pour prévoir quelle type de courbe on peut obtenir avec ces mesures, on peut s'appuyer sur le schéma 6.5 et se rappeler que la fonction de corrélation exprime la probabilité de détecter un photon sur une APD à l'instant τ sachant qu'on a détecté un photon sur l'autre APD à l'instant 0.

Imaginons que l'on mesure l'autocorrélation de la zone A (cf figure 6.4). Comme on peut le voir sur la figure 6.5, les photons sont alors émis par paquet, et on mesure les corrélations entre les deux APD sur la même série de photons. Cela signifie que lorsque une APD a détecté un photon au temps 0 la deuxième APD aura une probabilité plus élevée de détecter un autre photon du

même paquet au temps τ, temps inférieur à la durée d'un paquet de photon. C'est-à-dire que l'on peut s'attendre à observer la trace d'un groupement de photons avec la courbe de corrélation supérieure à 1, sur un temps qui est typiquement le temps d'un paquet de photons, soit le temps de la diffusion spectrale. Nous avons déjà discuté de ce cas dans la section 5.1.1 et observé ce type de courbe avec l'autocorrélation de l'exciton chargé, section 5.4.1. On note également que la source est toujours une source de photon unique, on devrait donc pouvoir toujours observer un creux au délai nul.

Imaginons maintenant que l'on mesure la courbe de corrélation croisée entre la zone A et la zone B (cf figure 6.4). Cette fois-ci on obtiendra une coïncidence uniquement après que la raie d'émission soit passée d'une zone à l'autre. C'est-à-dire que lorsque une APD a détecté un photon au temps 0 dans une zone, la deuxième APD ne détectera un photon au temps τ que si l'émission a changé de zone. On peut donc s'attendre à observer la trace d'un dégroupement de photons, soit un creux au délai nul, où la largeur du creux est déterminée par le temps moyen entre deux positions de raies soit le temps de diffusion spectrale.

La résolution de la mesure sur le temps de diffusion spectrale est déterminée par la résolution du montage pour les mesures de corrélation. On a vu dans le chapitre sur le matériel expérimental (2.4.2) que si l'on utilise les APD rapides, on peut effectuer une mesure avec une résolution de 90 ps et si on utilise les APD plus lentes, la résolution est de 800 ps. On fait donc remarquer que même si on utilise les APD lentes qui ont une meilleure efficacité quantique et sont donc plus pratiques pour intégrer des demi-raies, la méthode proposée permet de mesurer le temps caractéristique de la diffusion spectrale avec une résolution inférieure à la nanoseconde. Cette résolution sur la mesure du temps de diffusion spectrale améliore d'un facteur 10^3 les résolutions que nous avons trouvées dans le littérature [89].

On peut faire remarquer aussi que cette méthode de mesure du temps de diffusion spectrale peut rencontrer une limite qui est plus liée aux propriétés physiques de l'émetteur qu'à celle du dispositif expérimental. Ce cas est lorsque le temps de diffusion spectrale tend vers le temps de vie radiatif du niveau étudié. On comprend bien qu'a ce moment là et quelque soit la méthode utilisée, le seul temps mesurable est le temps le plus long, c'est-à-dire le temps de vie radiatif. Dans ce cas, on retrouvera alors aussi bien pour l'autocorrélation de la même zone que pour la corrélation croisée de deux zones différentes, les mêmes courbes qui seront simplement l'autocorrélation de la raie.

6.2 Preuve de la mesure de la diffusion spectrale

6.2.1 Mesure sur une même raie

Nous pouvons donc maintenant nous intéresser aux mesures expérimentales basées sur la méthode que l'on vient d'introduire.

Les mesures sont faites sous excitation continue toujours à partir de la diode à 405 nm. C'est-à-dire que l'on réalise une excitation non-résonante au-dessus des barrières. Pour la détection on s'attend à observer des phénomènes supérieurs à la nanoseconde, on utilise donc les APD Perkin-Elmer qui limitent la résolution du montage à 0.8 ns.

On présente sur la figure 6.6 l'autocorrélation de la raie du spectre 6.4. Cette mesure est faite en intégrant la totalité de la raie pour avoir une référence et la comparer aux mesures de corrélation sur les demi-raies. La mesure a été réalisée avec une puissance d'excitation de 7 μW.

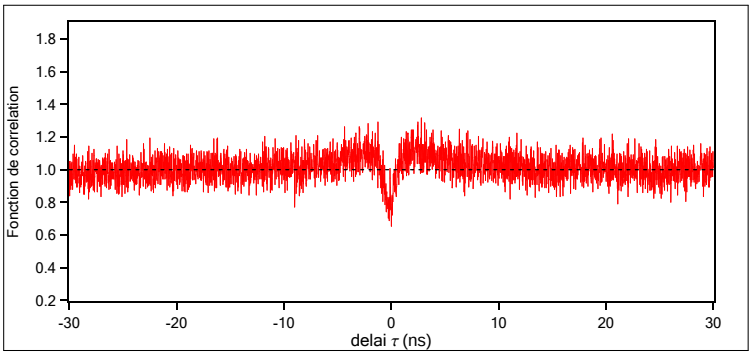

FIG. 6.6 – Autocorrélation de l'exciton chargé présentée sur le spectre 6.4. Cette mesure est réalisée avec les APD lentes (résolution 800 ps) dans le cas où les APD détectent l'intégralité de la raie. Cette courbe servira de référence pour les courbes de corrélation sur des demi-raies.

On pourra remarquer sur cette figure que le creux au délai nul ne descend pas jusqu'à 0. Cela est tout à fait normal si on considère la résolution des APD. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précèdent, le creux au délai nul est l'empreinte d'une source de photon unique et la largeur qui est le temps moyen entre l'émission successive de deux photons est typiquement de l'ordre de la nanoseconde voir légèrement inférieure. Sachant que le montage avec les APD choisies a une résolution de l'ordre de la nanoseconde, il est normal de voir le creux remonter de façon importante. On peut facilement s'en rendre compte en convoluant les résultats obtenus dans le chapitre 5 par une Gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 0.8 ns.

On pourra également remarquer, en faisant vraiment attention à la figure 6.6, qu'il y a aussi une légère trace de groupement de photons sur les 10 premières nanosecondes. Cela est dû au fait que la raie intégrée est la luminescence d'un exciton chargé. Comme nous avons pu le voir dans la section 5.4.1, l'exciton chargé a la particularité d'émettre les photons par paquet à cause des fluctuations entre boîte chargée et boîte neutre. Cela conduit à faire apparaître un bunching dans les mesures d'autocorrélation.

Sur la figure 6.7, on peut finalement voir les mesures de corrélation obtenues en intégrant seulement une partie de la raie. Ces mesures ont également été réalisées avec une puissance d'excitation de 7 μW pour pouvoir les comparer à la figure 6.6. Sur le graphique (a) on voit l'autocorrélation de la même zone alors que sur le graphique (b) il s'agit de la corrélation croisée entre 2 zones différentes de la raie. Les courbes observées sont typiquement celles attendues et décrites dans la section précédente 6.1.2. On observe un important bunching concernant l'autocorrélation de la même zone bien plus significatif que celui observé sur l'autocorrélation de la raie entière. On peut aussi voir sur cette courbe un creux au délai nul qui montre bien que la source est une source de photon unique.

Sur la deuxième courbe, la corrélation croisée entre deux zones différentes d'une même raie, on retrouve bien un anti-bunching, un creux au délai nul, où cette fois-ci la largeur caractéristique est déterminée par le temps de diffusion spectrale et non par le temps de vie du niveau. On peut comparer la largeur de ce creux avec la largeur du creux générée par le fait qu'il s'agit d'une

source de photon unique grâce aux graphiques 6.6 et 6.7.(a) et constater qu'il y a un ordre de grandeur de différence entre les deux.

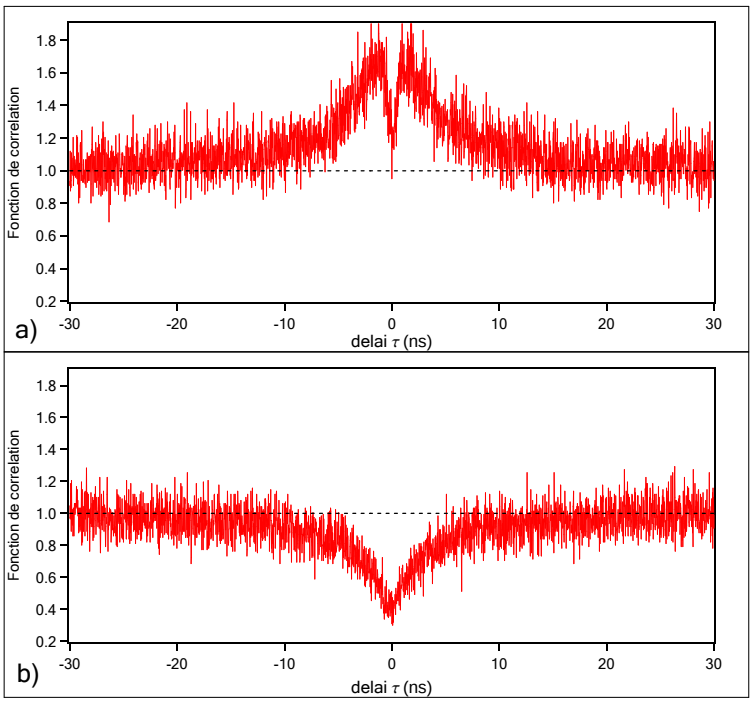

FIG. 6.7 – Mesure de corrélation sur des parties de la raie du spectre présenté sur la figure 6.4. Sur le graphique a) on voit l'autocorrélation de la même zone alors que sur le graphique b) il s'agit de la corrélation croisée entre 2 zones différentes de la raie.

On peut déjà grâce à ces deux figures estimer un temps caractéristique de diffusion spectrale de l'ordre de la dizaine de nanoseconde. Mais nous verrons dans la prochaine section comment bien ajuster les courbes mesurées pour extraire rigoureusement les temps de diffusion spectrale. On peut tout de même déjà souligner que l'ordre de grandeur des temps observés est très court (dizaine de nanosecondes) devant les temps de diffusion communément mesurés, de la seconde à la microseconde [92].

On peut également se demander quelle est l'influence de la taille de la zone sélectionnée de la raie sur la forme de la courbe mesurée. Est-ce que le fait de sélectionner deux demi-raies ou deux quarts de raies peut changer le temps caractéristique sur la forme de la courbe de corrélation ?

On montre sur la figure 6.8, la vérification expérimentale de l'influence de la taille des zones d'intégration sur le temps caractéristique mesuré. Les deux mesures présentées sont réalisées en sélectionnant des zones de tailles différentes entre ces deux courbes. On peut constater que pour un facteur 3 de différence entre l'aire d'intégration des zones des deux mesures le temps caractéristique de l'anticorrélation reste le même au bruit prés. Cela nous permet d'établir que la taille des zones n'influence pas le temps caractéristique mesuré qui est le temps moyen qu'une

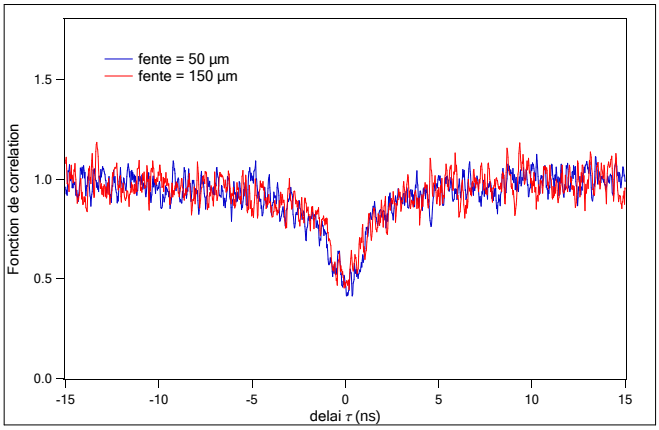

FIG. 6.8 – Mesures de corrélation croisée entre 2 zones différentes. Les deux mesures (rouge et bleue) sont réalisées sur la même raie pour la même puissance d'excitation (20 μW) et en utilisant des tailles de zones d'intégration différentes. Pour la courbe bleue les zones d'intégration sont sélectionnées en passant à travers des fentes de 50 μm alors que la courbe rouge les zones d'intégration sont sélectionnées en passant à travers des fentes de 150 μm.

raie passe à une position donnée.

D'autre part, pour comprendre l'indépendance de la taille des zones d'intégration sur la mesure de corrélation nous émettons l'hypothèse que le saut de la position de la raie est un évènement aléatoire dans le sens où la nouvelle position de la raie est indépendante de l'ancienne. Cela signifie que, quelque soit la taille des zones d'intégration de la raie on mesure au délai court l'évènement le plus rapide, c'est-à-dire le temps moyen entre de saut de raie. Autrement dit, le seul effet mémoire que nous mesurons est la succession de photons émis tant que la raie est à une position, une fois que la raie change de position nous perdons tout effet de mémoire entre l'énergie du photon émis à la nouvelle position et celle du photon émis à la position précédente.

6.2.2 Modélisation et traitement des courbes

Dans cette section nous allons nous intéresser à la manière d'extraire le temps caractéristique de la diffusion spectrale à partir des courbes de corrélation. On cherche donc un modèle qui nous permet de simuler le fait que notre système peut émettre un photon à différentes énergies avec un temps moyen τ_{diff} entre deux sauts d'énergie. Pour cela on décrit toute une partie de la raie intégrée sur un détecteur comme un seul état. Sachant qu'on intègre la raie sur deux zones, on considère donc qu'un niveau d'énergie d'une boîte quantique est décrit par deux états. Il suffit ensuite que la population de chacun de ces deux états (représentant partie droite et partie gauche d'une raie) peut s'échanger avec un taux $\gamma_{diff} = \frac{1}{\tau_{diff}}$. On représente ce modèle sur le schéma 6.9, où l'on se limite à seulement 3 niveaux E_0, E_1 et E_2. Chacun de ces niveaux est divisé en deux états A et B connectés par le taux de diffusion γ_{diff}. Ce système en cascade peut représenter le niveau de la boîte vide E_0, de l'exciton E_1 et du biexciton E_2.

Ensuite, pour simuler une mesure de corrélation il suffit de procéder de la même manière que

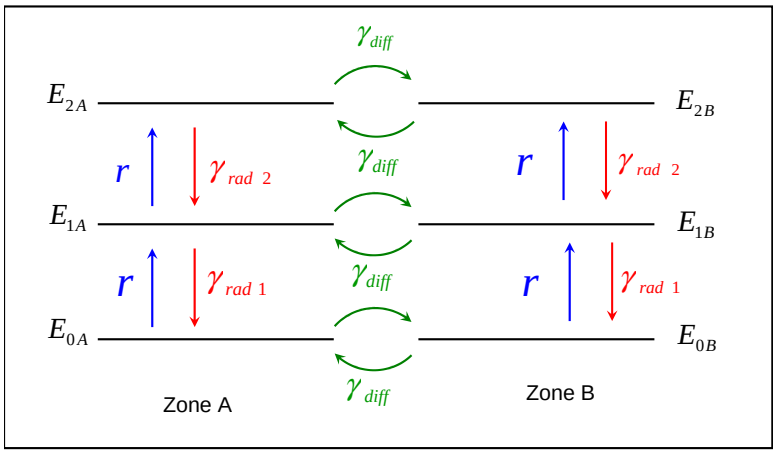

FIG. 6.9 – Représentation schématique du modèle pour simuler la mesure de la diffusion spectrale avec la fonction de corrélation.

celle qui est décrite dans le chapitre 5. C'est-à-dire que si l'on veut simuler l'autocorrélation de la zone A du niveau E_1, on trace l'évolution de la population $n_{1A}(t)$ de l'état E_{1A} en fonction du temps en prenant comme condition initiale $n_{0A}(0) = 1$. Alors que pour la corrélation croisée entre les zones A et B du niveau E_1, on trace l'évolution de la population $n_{1B}(t)$ de l'état E_{1B} en fonction du temps en prenant comme condition initiale $n_{0A}(0) = 1$. On remarquera que cette courbe est identique à l'évolution de la population de l'état E_{1A} en prenant comme condition initiale $n_{0B}(0) = 1$ sachant que les taux de diffusion de A vers B et de B vers A sont identiques.

En utilisant ce modèle, on peut donc simuler la mesure de la diffusion spectrale à l'aide des courbes de corrélation. On montre sur la figure 6.10 le résultat obtenu pour l'autocorrélation d'une même zone (a) et la corrélation croisée des deux zones (b). Ces courbes sont obtenues en utilisant comme paramètres $\gamma_{rad1} = \frac{1}{0.7}\ ns^{-1}$ et $\gamma_{rad2} = \frac{1}{0.4}\ ns^{-1}$ qui sont respectivement le taux radiatif de l'exciton et celui du biexciton. Le temps de diffusion utilisé est $\tau_{diff} = 6\ ns$. On fait également la remarque que les courbes affichées considèrent la résolution temporelle du système car toutes les simulations sont convoluées par la résolution temporelle du système mesurée à $0.8\ ns$. On présente ces résultats indépendamment des mesures car à ce niveau les courbes ne les ajustent pas encore parfaitement, nous verrons par la suite qu'en complétant le modèle nous pourrons bien ajuster les mesures.

On pourra constater que ce modèle rend bien compte des différents comportements sur les deux courbes. De plus, le temps de diffusion choisi à $6\ ns$ reproduit bien la taille caractéristique du bunching de la courbe 6.9(a) et de l'anti-bunching de la courbe 6.9(b). On peut donc en déduire que la raie montrée sur le spectre 6.4 sous une puissance d'excitation de $7\ \mu W$ souffre de diffusion spectrale avec un temps caractéristique proche de $6\ ns$.

On peut extraire le temps caractéristique de diffusion spectrale à partir des deux courbes, soit à partir de la courbe d'autocorrélation d'une même zone, soit à partir de la courbe de la

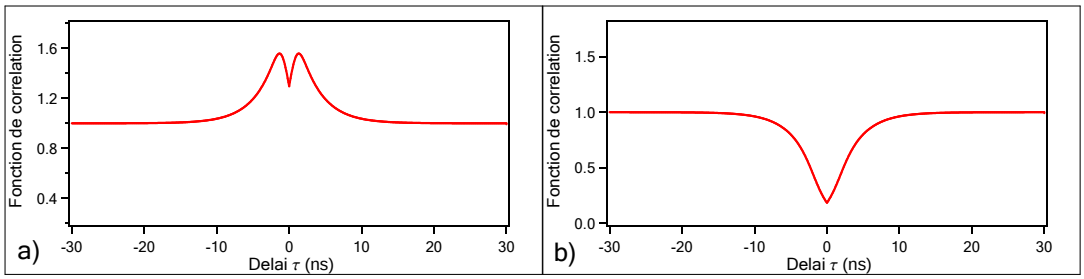

FIG. 6.10 – Simulation du modèle présenté sur la figure 6.9. La figure a) représente une autocorrélation de la luminescence du niveau E_{1A} alors que la figure b) représente une corrélation croisée de la luminescence des niveaux E_{1A} et E_{1B}.

corrélation croisée entre deux zones. La première, avec le bunching, détient plus d'informations car on peut extraire le temps de diffusion mais aussi le temps de vie du niveau étudié avec le creux au délai nul, mais cela rend la forme plus complexe avec l'intervention des différents temps. Alors que sur la deuxième courbe, seul un temps intervient pour déterminer la largeur du creux au délai nul et ce temps est évidement le temps de diffusion spectrale.

Pour s'en rendre compte on peut traiter le cas simple d'un système à deux niveaux de façon à voir la forme analytique de la solution. On peut écrire les équations bilan du modèle présenté sur la figure 6.9 en se limitant aux 4 états E_{0A}, E_{1A}, E_{0B} et E_{1B}.

Dans ce cas-là on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{dn_{0A}}{dt} = -(r+\gamma_{diff}).n_{0A} + \gamma_{rad}.n_{1A} + \gamma_{diff}.n_{0B} \\ \dfrac{dn_{0B}}{dt} = -(r+\gamma_{diff}).n_{0B} + \gamma_{rad}.n_{1B} + \gamma_{diff}.n_{0A} \\ \dfrac{dn_{1A}}{dt} = -(\gamma_{rad}+\gamma_{diff}).n_{1A} + r.n_{0A} + \gamma_{diff}.n_{1B} \\ \dfrac{dn_{1B}}{dt} = -(\gamma_{rad}+\gamma_{diff}).n_{1B} + r.n_{0B} + \gamma_{diff}.n_{1A} \end{cases} \tag{6.4}$$

où n_{ii} représente la population de l'état E_{ii}.

On peut résoudre ce système facilement et en prenant $n_{0A}(0) = 1$ comme condition initiale les évolutions des populations des niveaux E_{1A} et E_{1B} sont données par les expressions :

$$n_{1A}(t) = \frac{r}{2(\gamma_{rad}+r)}.(1 + e^{-2\gamma_{diff}t} - e^{-(\gamma_{rad}+r)t} - e^{-(\gamma_{rad}+r+2\gamma_{diff})t}), \tag{6.5}$$

$$n_{1B}(t) = \frac{r}{2(\gamma_{rad}+r)}.(1 - e^{-2\gamma_{diff}t} - e^{-(\gamma_{rad}+r)t} + e^{-(\gamma_{rad}+r+2\gamma_{diff})t}). \tag{6.6}$$

Ayant pris $n_{0A}(0) = 1$ comme condition initiale, l'autocorrélation de la même zone est donnée par l'équation d'évolution de l'état E_{1A} renormalisée que l'on notera par la fonction $g^{(2)}_{auto}$ et la fonction de corrélation croisée entre 2 zones est donnée par l'équation d'évolution de l'état E_{1N} renormalisée, noté $g^{(2)}_{cross}$. soit,

$$g^{(2)}_{auto}(t) = (1 + e^{-2\gamma_{diff}t} - e^{-(\gamma_{rad}+r)t} - e^{-(\gamma_{rad}+r+2\gamma_{diff})t}), \quad (6.7)$$
$$g^{(2)}_{cross}(t) = (1 - e^{-2\gamma_{diff}t} - e^{-(\gamma_{rad}+r)t} + e^{-(\gamma_{rad}+r+2\gamma_{diff})t}). \quad (6.8)$$

On cherche à montrer que la fonction $g^{(2)}_{cross}(t)$ est dominée seulement par le temps γ_{diff} et donc que les termes $-e^{-(\gamma_{rad}+r)t} + e^{-(\gamma_{rad}+r+2\gamma_{diff})t}$ sont négligeable dans notre cas où le temps de diffusion est plus grand que le temps de vie radiatif d'un ordre de grandeur et pour une faible puissance d'excitation. C'est-à-dire avec $\gamma_{diff} \ll \gamma_{rad}, r$.

Pour simplifier l'écriture posons :

$$2\gamma_{diff} = a, \quad (6.9)$$
$$\gamma_{rad} + r = b \quad (6.10)$$

où l'on cherche le maximum de la fonction

$$f(t) = e^{-(a+b)t} - e^{-(b)t} \quad (6.11)$$

avec l'approximation que $a \ll b$, soit $a + b \simeq b$.

La fonction $f(t)$ est nulle en $t = 0$ et en $t \to \infty$ et est maximum au point t tel que $f'(t) = 0$, soit pour $t = \frac{1}{a}.ln(\frac{a}{b} + 1) \simeq \frac{1}{b}$ (avec $a \ll b$).

Cela nous permet de calculer la valeur maximum de f, soit $f(\frac{1}{b}) = e^{-1}.(1-e^{\frac{a}{b}})$, où $e^{\frac{a}{b}} = 1-\frac{a}{b}$ avec $a \ll b$.

finalement, l'écart maximum entre $e^{-(b)t}$ et $e^{-(a+b)t}$ et donné par :

$$f(\frac{1}{b}) = e^{-1}.\frac{a}{b}, \quad (6.12)$$

une nouvelle fois $a \ll b$, ce qui signifie que $f(t)$ est bien négligeable. On peut donc évaluer :

$$e^{-(a+b)t} \simeq e^{-(b)t}. \quad (6.13)$$

Tout cela nous permet d'écrire dans nos conditions :

$$g^{(2)}_{auto}(t) \simeq (1 + e^{-2\gamma_{diff}t} - 2e^{-(\gamma_{rad}+r)t}), \quad (6.14)$$
$$g^{(2)}_{cross}(t) \simeq (1 - e^{-2\gamma_{diff}t}). \quad (6.15)$$

Ce traitement nous permet de constater que la mesure de corrélation croisée entre deux zones fait intervenir principalement le temps de diffusion spectrale, alors que l'autocorrélation sur la même zone fait apparaître également le temps de vie radiatif et le taux de pompage. Avec ces considérations, les expériences réalisées et le traitement pour extraire le temps caractéristique de diffusion spectrale se fera préférentiellement sur des mesures de corrélations croisées de deux zones différentes. On remarquera aussi que l'on peut donc extraire une première approximation

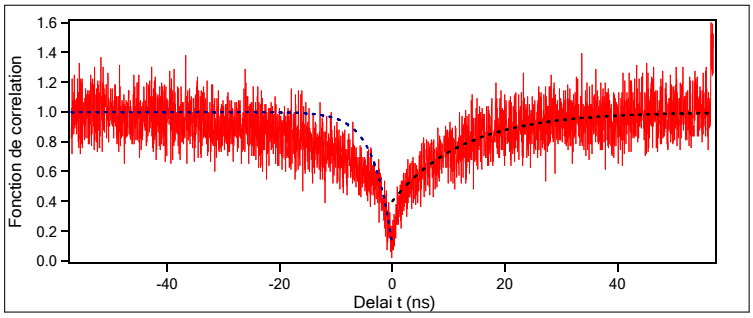

FIG. 6.11 – Mesure de corrélation croisée entre 2 zones différentes d'une même raie sous une puissance d'excitation de 2.5 μW. Les courbes en pointillés sont des ajustements par une fonction de la forme $1 - A * e^{(-t/\tau)}$, où du côté $t > 0$ on ajuste la courbe aux temps long $t > 10\ ns$ et du côté $t < 0$ on ajuste la courbe aux temps court $-5 < t < 0$

du temps de diffusion en ajustant les mesures par une fonction de la forme $1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$ où le temps de diffusion est le double du temps caractéristique de la courbe $\tau_{diff} = 2\tau$.

Toutefois, lorsqu'on essaie d'appliquer ces ajustements aux mesures de corrélation croisée on s'aperçoit que les courbes sont difficiles à ajuster correctement et qu'il semble apparaître plusieurs temps sur la mesure. On montre sur la figure 6.11 une mesure de corrélation croisée sous puissance d'excitation de 2.5 μW. On a choisi de montrer cette courbe car à plus faible puissance d'excitation le temps moyen de diffusion spectrale est plus long et donc le creux de la courbe au délai nul est plus large, ce qui permet de bien mettre en évidence qu'il apparaît deux temps caractéristiques.

Sur la figure 6.11 on montre aussi, avec les courbes en pointillés, des fonctions de la forme $1 - A \times e^{(-t/\tau)}$. Du côté $t > 0$ on a cherché à ajuster la courbe pour les temps supérieurs à 10 ns, on constate très bien que l'ajustement est en désaccord avec le début de la courbe qui est dominée par un premier temps caractéristique. La deuxième partie de la courbe ($t > 10\ ns$) s'ajuste bien avec un temps caractéristique $\tau = 12.5\ ns$ ce qui correspond à un temps de diffusion $\tau_{diff} = 25\ ns$. La courbe en pointillé du côté $t < 0$ permet d'ajuster les 3 premières nanosecondes de la courbe expérimentale, cette ajustement est obtenu avec une valeur de $\tau = 2.5\ ns$. Ce temps caractéristique plus court correspond plutôt à l'anti-bunching généré par le fait que les photons soient générés un à un que par la diffusion spectrale. Pourtant nous venons de voir que ce temps ne devrait pas intervenir dans les conditions de la courbe, soit un temps de diffusion long et une puissance d'excitation faible.

On peut comprendre pourquoi il intervient deux temps dans la mesure de corrélation croisée, si l'on considère la résolution spectrale du monochromateur. En effet, on rappelle que les monochromateurs utilisés ont une résolution spectrale de 0.05 nm, cela signifie qu'un photon émis à une longueur d'onde donnée λ, a une probabilité d'être détecté à une autre longueur d'onde $\lambda \pm \Delta\lambda$ avec une distribution gaussienne centrée sur λ et une largeur à mi-hauteur de 0.05 nm.

On comprend donc qu'un photon émis proche du bord de zone intégrée, a une probabilité non nulle d'être hors de la zone de détection voire sur la deuxième zone de détection. C'est-à-dire que la résolution spectrale peut générer un recouvrement des deux zones. Dans notre cas, on intègre les deux demi-raies différentes et les zones de détection sont donc très proches. Finalement, si une proportion non négligeable de photons émis dans une zone est détectée par la deuxième zone, cela modifie la statistique mesurée. Alors que l'on ne devrait mesurer que des évènements uniquement liés à la diffusion spectrale, on mesure aussi avec une plus faible proportion des évènements entre deux photons successifs.

On peut aussi envisager qu'en plus du problème de résolution les conditions expérimentales assez difficiles font que pendant l'intégration une faible partie des deux zones se superpose.

Pour sélectionner expérimentalement une demi-raie ont utilise la procédure suivante. La première étape est de mesurer sur la caméra CCD la taille de la raie et d'ouvrir les fentes du monochromateur à la taille correspondante de cette raie. Ensuite, lorsque les photons de la raie sont détectés sur une APD à travers les fentes on ajuste bien la longueur d'onde du réseau de monochromateur en optimisant le comptage de détection, ce qui revient à bien centrer la raie par rapport au fentes. Le comptage maximum n ainsi déterminé représente la totalité de l'aire de la raie. Pour intégrer une demi-raie on ferme donc les fentes d'un facteur 2, en partant du principe que les fentes se ferment symétriquement la raie est toujours centrée sur ces fentes et le comptage reste supérieur à la moitié du comptage maximum $\frac{n}{2}$. Pour finir on choisit un côté, si par exemple on veut intégrer la moitié de la raie du côté des hautes longueurs d'onde, on déplace le réseau du monochromateur dans cette direction jusqu'à n'avoir plus qu'un comptage égale à la moitié du comptage maximum $\frac{n}{2}$. Dans cette situation on estime que l'on intègre une demi-raie. Mais comme on peut le voir il est fortement possible que dans la cas où l'on intègre deux demi-raies opposées ces deux zones aient une petite partie commune.

On pourra trouver dans l'annexe B l'influence de la superposition des deux zones sur la mesure de corrélation de deux demi-raies opposées.

Pour ajuster les courbes de corrélation croisée on doit donc considérer la résolution et le fait que l'on intègre des coïncidences qui ne correspondent pas à un changement de position de la raie d'émission.

Si l'on mesure une corrélation croisée, où le START est donné par une détection dans la zone A et le STOP par une détection dans la zone B, il est possible de détecter un photon dans la zone B qui aurait dû être détecté dans la zone A. C'est-à-dire que l'on mesure une coïncidence pour la fonction de corrélation croisée qui aurait dû être comptée dans la fonction d'autocorrélation. On comprend donc que la mesure expérimentale est en fait une combinaison linéaire des fonctions d'autocorrélation et de corrélation croisée réelles. Toutefois, les fausses coïncidences dues à la résolution spectrale restent minoritaires et la contribution de la fonction d'autocorrélation dans la mesure de la corrélation croisée fait que la mesure est légèrement modifiée en laissant apparaître un deuxième temps aux délais courts ($< 5\ ns$).

On peut trouver dans l'annexe B que la manière d'intégrer ces considérations dans le modèle présenté sur la figure 6.9 est simplement de changer les conditions initiales. En effet, on rappelle que l'évolution de la population $n_{1A}(t)$ avec les conditions initiales $n_{1A}(0) = 1$ représente l'autocorrélation de la même zone, alors que l'évolution de cette même population avec $n_{1B}(0) = 1$ comme condition initiale représente la corrélation croisée des deux zones. Donc en prenant une répartition des conditions initiales en respectant $\sum n_{ii} = 1$, on effectue bien une superposition des deux mesures de corrélation.

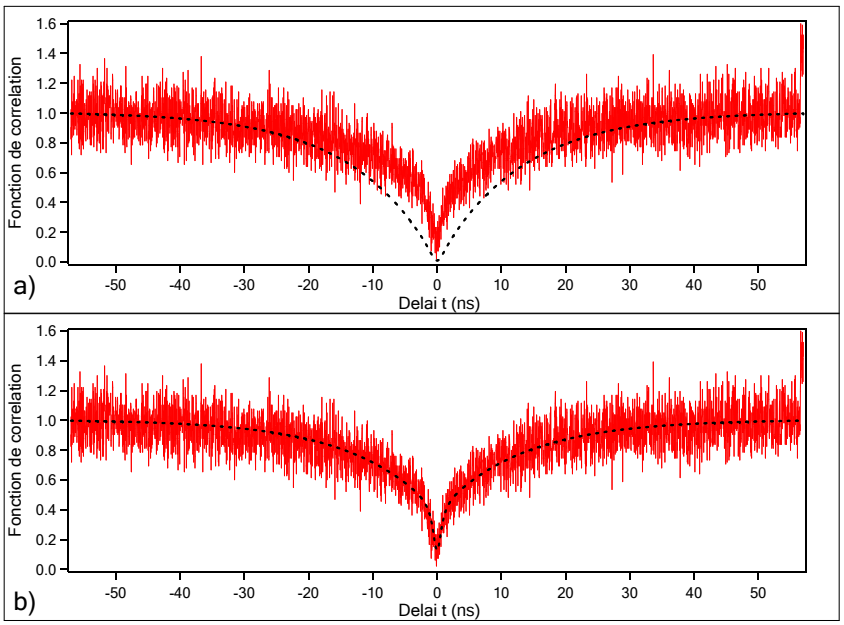

FIG. 6.12 – Mesure de corrélation croisée entre 2 zones différentes d'une même raie avec des ajustements obtenus à partir du modèle présenté sur la figure 6.9 pour un même temps de diffusion spectrale de 25 ns. Sur la figure a) l'ajustement considère uniquement les évènements liés à la diffusion spectrale, alors que sur la figure b) l'ajustement prend en compte la superposition des deux zones en considérant les évènements de la diffusion spectrale mais aussi en considérant 15 % d'événements comptés par erreur selon la statistique de l'autocorrélation.

On présente sur la figure 6.12 la même mesure de corrélation croisée que celle de la figure 6.11 avec différents ajustements provenant du modèle présenté sur la figure 6.9. Sur la figure (a), l'ajustement considère uniquement les coïncidences liées à la diffusion spectrale, c'est-à-dire que l'on regarde l'évolution de la population $n_{1A}(t)$ avec la condition initiale $n_{1B}(0) = 1$. Pour obtenir cette courbe on a pris comme temps de diffusion spectrale la valeur ajustée au temps long sur la figure 6.11, soit 25 ns. Pour la courbe (b) l'ajustement considère cette fois-ci la résolution spectrale, c'est-à-dire que l'on regarde toujours l'évolution de la population $n_{1A}(t)$ mais avec les conditions initiales $n_{1A}(0) = 0.15$ et $n_{1B}(0) = 0.85$. On utilise toujours la même valeur de diffusion spectrale, soit 25 ns. On pourra remarquer que cette deuxième courbe ajuste parfaitement la mesure de coïncidence réalisée sur deux zones différentes. De plus, on rappelle que les deux ajustements considèrent la résolution temporelle du système de 0.8 ns

Nous avons montré dans l'annexe B qu'ajuster les mesures avec l'évolution de la population $n_{1A}(t)$ pour des conditions initiales $n_{1A}(0) = 0.15$ et $n_{1B}(0) = 0.85$ signifiait que 8 % des événement intégrés dans une zone provenaient de l'autre zone. Nous avons vu que cet important pourcentage n'est pas seulement dû à la résolution mais aussi au fait que les deux zones d'intégration se superposaient. Dans ces 8 % de faux évènements, il y a 5 % qui sont dus à la résolution spectrale et 3 % qui sont dus à un recouvrement directe des deux zones. Nous avons pu évaluer

que les deux zones se recouvraient sur une largeur de $2 \times d = 2 \times 0.013 = 0,026\ nm$ au centre de la raie, qui représente tout de même un zone de 5 % de l'aire de la raie totale.

On a donc montré dans cette section que l'on est capable d'ajuster précisément les mesures de corrélations sur des demi-raies. Ces mesures nous permettent d'extraire le temps de diffusion extrêmement rapide des boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. On à mesuré un temps de diffusion de 25 ns sur la luminescence d'une raie excitée avec une puissance de $2.5\mu W$. De plus le modèle considéré nous permet d'intégrer la résolution spectrale et temporelle du dispositif expérimentale. On a pu constater que dû aux conditions expérimentales, 8 % des coïncidences intégrées dans une zone provenaient de l'émission dans la deuxième zone.

6.2.3 Mesure en corrélation croisée entre l'exciton et le biexciton

Le temps caractéristique des fluctuations des charges aux alentours de la boîte quantique est un phénomène indépendant de l'état de cette boîte, la boîte subit une fluctuation de champ électrique qu'elle que soit son état. On peut donc dire que tous les niveaux d'énergie de la boîte sont affectés par le même champ électrique qui fluctue avec le même temps caractéristique τ_{diff}. Par contre, l'effet Stark que subit chacun des niveaux est quant à lui dépendant de l'état de charge de la boîtes. On peut donc s'attendre à ce que chacune des raies de luminescence ait une fluctuation d'énergie d'émission avec le même temps caractéristique τ_{diff} mais à ce que l'amplitude et le sens de la fluctuation $\pm\Delta$ soient propres à chacune des raies.

Donc une fois que l'on a mesuré le temps caractéristique de la diffusion spectrale sur une raie grâce aux corrélations de demi-raie, on peut s'attendre à retrouver le même temps si l'on renouvelle l'expérience sur une autre raie correspondant à un autre état de charge de la boîte. On peut donc maintenant s'intéresser aux autres critères de la diffusion spectrale qui sont l'amplitude et le signe. Nous allons nous intéresser dans cette section au signe de la fluctuation d'énergie. Évidemment, l'énergie d'émission d'un état fluctue dans les deux sens au cours du temps mais nous allons regarder ici, pour une fluctuation donnée, si tous les niveaux d'énergies fluctuent dans le même sens.

Jusqu'à présent nous avons seulement considéré la possibilité de réaliser des mesures de corrélation de demi-raies de la même raie. Dans cette section, nous allons voir qu'il est également possible d'effectuer ce type de mesures sur des demie-raies à partir de deux raies différentes pour extraire des informations sur le comportement de chacune de ces deux raies face à la diffusion spectrale. Nous allons en particulier nous intéresser aux raies neutres, c'est-à-dire à l'exciton et au biexciton.

Nous avons vu dans le chapitre 5 que la fonction de corrélation croisée entre la luminescence de l'exciton et du biexciton présente une forme très particulière avec un pic important représentant la cascade radiative de ces deux états (cf figure 5.11). Et c'est grâce à cette trace que nous pourrons étudier l'influence de la diffusion spectrale sur ces deux raies et si elle fluctue dans la même direction ou dans des directions opposées.

On montre sur la figure 6.13 les mesures de corrélation de demi-raie sur l'exciton et le biexciton. Ces mesures sont toujours réalisées sous excitation continue, par contre on utilise cette fois-ci les APD rapides pour la détection. En effet, ce qui nous intéresse ici est de pouvoir résoudre le pic résultant de la cascade radiative qui a une largeur inférieure à la nanoseconde et seules les APD avec une résolution de 0.1 ns permettent de bien le mettre en évidence.

Comme dans le cas où l'on travaille sur une seule raie, on peut soit intégrer le même côté

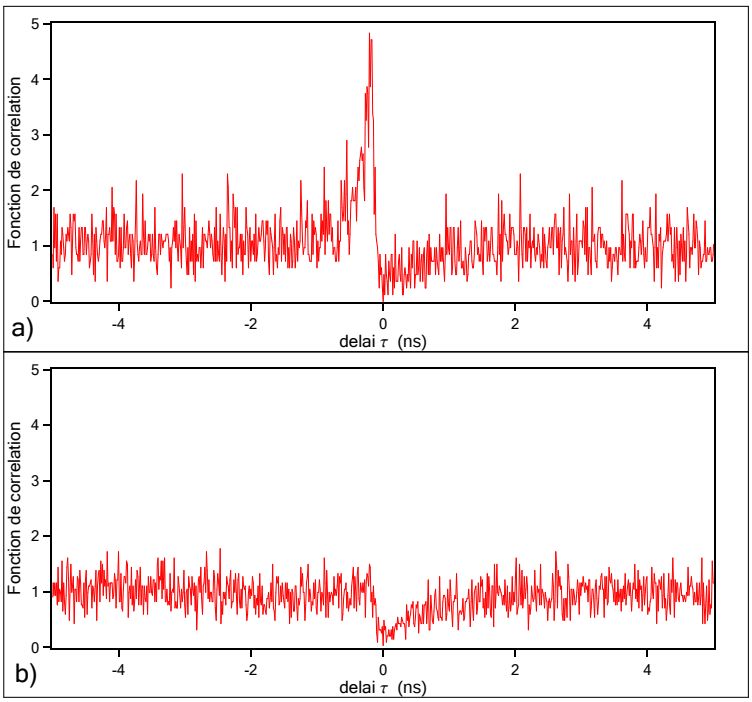

FIG. 6.13 – Mesures de corrélation croisée sur des parties de raies entre l'exciton et le biexciton, les deux mesures sont effectuées à la même puissance d'excitation 30 μW. Sur la figure a), la mesure effectuée dans le cas où l'on sélectionne le même côté des deux raies, c'est-à-dire que l'on sélectionne la demi-raie à haute énergie aussi bien pour l'exciton que pour le biexciton. Par contre la figure b) est intégrée dans le cas où l'on sélectionne les demi-raie opposées, c'est-à-dire que si l'on sélectionne la demi-raie du côté basse énergie sur l'exciton, on sélectionnera alors la demi-raie du côté haute énergie sur le biexciton.

des deux raies, soit intégrer les côtés opposés de ces deux raies. La figure 6.13.(a) représente le premier cas où l'on a sélectionné sur l'exciton et le biexciton la demi-raie du côté haute énergie et la figure 6.13.(b) représente le deuxième cas où l'on a sélectionné la demi-raie côté basse énergie pour l'exciton et la demi-raie côté haute énergie pour le biexciton. Ces deux figures ont été intégrées pour une même puissance d'excitation, soit 30 μW.

On peut immédiatement constater qu'il y a une grosse différence entre les deux figures, seule la figure (a) conserve la trace de la cascade radiative. Cela signifie que l'on ne peut mesurer la cascade du biexciton et de l'exciton uniquement si l'on sélectionne le même côté des deux raies. On peut donc en déduire que lorsque le biexciton émet du côté basse énergie il en est de même pour l'exciton, les deux raies subissent un déplacement par effet Stark dans la même direction.

Cet effet a déjà été constaté sur des boîtes quantiques SK [67], le temps caractéristique de la diffusion spectrale (> 1 s) était plus long que le temps minimum d'intégration de la caméra CCD, ce qui permettait d'observer directement le mouvement de toutes les raies simultanément sur la caméra CCD. Dans cette article, qui étudie la diffusion spectrale de boîtes quantiques CdTe/ZnTe, on peut voir que l'exciton et le biexciton évoluent dans la même direction au même

moment, alors que l'exciton chargé évolue lui dans la direction opposée. Dans notre cas, où la diffusion spectrale est à l'échelle de la nanoseconde, on a pu remontrer le même effet pour l'exciton et le biexciton grâce à la méthode de corrélation sur des demi-raies.

L'étude du mouvement relatif de l'exciton chargé par rapport aux raies neutres est plus difficile car les corrélations n'ont pas de trace caractéristique comme le pic de la cascade radiative entre l'exciton et le biexciton qui permet de directement conclure. Toutefois, on devrait pouvoir retrouver, lors d'une corrélation croisée de demi-raie entre l'exciton et l'exciton chargé, les formes 'bunching' et 'anti-bunching' propres à la diffusion spectrale. Cette étude est encore à faire pour déterminer si dans notre système l'exciton chargé subit un déplacement d'émission dans la direction opposée à celle des raies neutres (comme c'est le cas sur les boîtes SK CdTe/ZnTe) ou dans la même direction que celle des raies neutres.

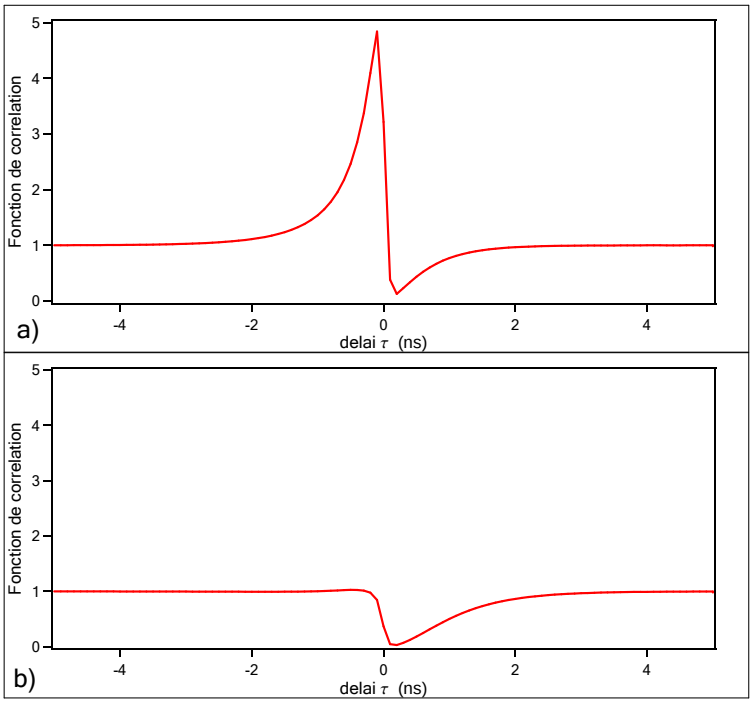

FIG. 6.14 – Simulation des mesures de corrélation entre l'exciton et le biexciton sur des demi-raies à l'aide du modèle présenté sur le schéma 6.9. Comme pour la figure 6.13, la figure (a) représente le cas où l'on sélectionne le même côté des deux raies et la figure (b) le cas où l'on sélectionne les demi-raies opposées.

On montre aussi sur la figure 6.14 que l'on est capable de simuler l'expérience présentée sur la figure 6.13. Pour cela on utilise le modèle présenté sur le schéma 6.9 où l'on utilise l'état E_1 comme l'exciton et l'état E_2 comme le biexciton.

La figure (a) représente le cas où l'on sélectionne le même côté des deux raies, cela se traduit sur le schéma par le fait que si l'on prend les conditions initiales dans la zone A ($n_{0A}(0) = 1$ et

$n_{1A}(0) = 1$) on regarde l'évolution des populations de l'exciton et du biexciton également dans la zone A.

Alors que la figure (b) représente le cas où l'on sélectionne les demi-raies opposées, c'est-à-dire que l'on fait intervenir les deux zones. On rappelle que le côté $t > 0$ des courbes de la figure 6.13 représente la probabilité de détecter un photon provenant du biexciton dans la zone B à l'instant t sachant qu'un photon provenant de l'exciton a été détecté dans la zone A à l'instant 0. On traduit donc cela en regardant l'évolution de la population du biexciton de la zone B $n_{2B}(t)$ avec les conditions initiales dans la zone A $n_{0A}(0) = 1$. Du côté $t < 0$ on mesure la probabilité de détecter un photon provenant de l'exciton dans la zone A l'instant t sachant qu'un photon provenant du biexciton a été détecté dans la zone B à l'instant 0. Ce qui se traduit cette fois-ci par le fait de regarder l'évolution de la population de l'exciton de la zone A $n_{1A}(t)$ avec les conditions initiales dans la zone B $n_{1B}(0) = 1$.

De cette façon on montre que l'on est capable de bien reproduire les comportements observés sur les courbes expérimentales avec la trace de la cascade radiative uniquement sur la figure (a) qui est la mesure de corrélation croisée entre les demi-raies de l'exciton et du biexciton du même côté. Les courbes de la figure 6.14 sont obtenues en utilisant un temps de diffusion de 4 ns, dû à la forte puissance d'excitation 30 μW.

Le but de ce modèle était de justifier le comportement observé et pas forcement d'ajuster parfaitement les courbes. Le modèle tel qu'il est présenté sur la figure 6.9 est trop simplifié pour bien ajuster la hauteur et la largeur du pic de la figure 6.13(a). Pour ajuster proprement les courbes expérimentales on aurait pu reprendre le modèle complet développé dans le chapitre 5 qui considère l'exciton noir et les états chargés et doubler chacun des niveaux en deux états reliés par le temps de diffusion.

6.3 Influence de quelques paramètres

Nous pouvons maintenant nous intéresser aux paramètres qui influencent la diffusion spectrale et en particulier à l'influence de la puissance d'excitation. Pour cela on travaille sur des parties de la même raie et comme nous l'avons vu précédemment, la mesure sur une seule raie donne le temps de diffusion que subit la boîte quantique et donc que subissent tous les états de la boîte. De plus dans la section 6.2.2 nous avons ciblé la façon de traiter les mesures de corrélation croisée entre les deux demi-raies opposées d'une même raie, on se basera donc sur ces mesures pour extraire le temps de diffusion spectrale.

Ainsi en renouvelant la mesure de corrélation sur des demi-raies opposées pour différentes puissances d'excitations, on peut extraire le temps caractéristique de diffusion pour chacune de ces puissances et en étudier l'évolution.

On montre sur la figure 6.15 cette étude pour deux spectres différents.

Dans ces deux graphiques on trace les taux de diffusion en fonction de la puissance d'excitation, c'est-à-dire l'inverse du temps de diffusion $\gamma_{diff} = \frac{1}{\tau_{diff}}$. On peut voir les spectres des deux boîtes correspondant aux deux études en puissance, le premier (figure (a)) est dominé par la raie chargée et les largeurs des 3 raies sont de 0.3 nm soit 1.2 meV. Le deuxième spectre (figure (b)) est lui dominé par les raies neutres et les 3 raies ont une largeur plus importante de 0.6 nm soit 2.5 meV.

Donc l'étude des temps de diffusion mesurés avec des corrélations de demi-raies est intégrée sur la raie correspondant à la luminescence de l'exciton chargé pour la figure (a) et sur la raie correspondant à l'exciton neutre sur la figure (b).

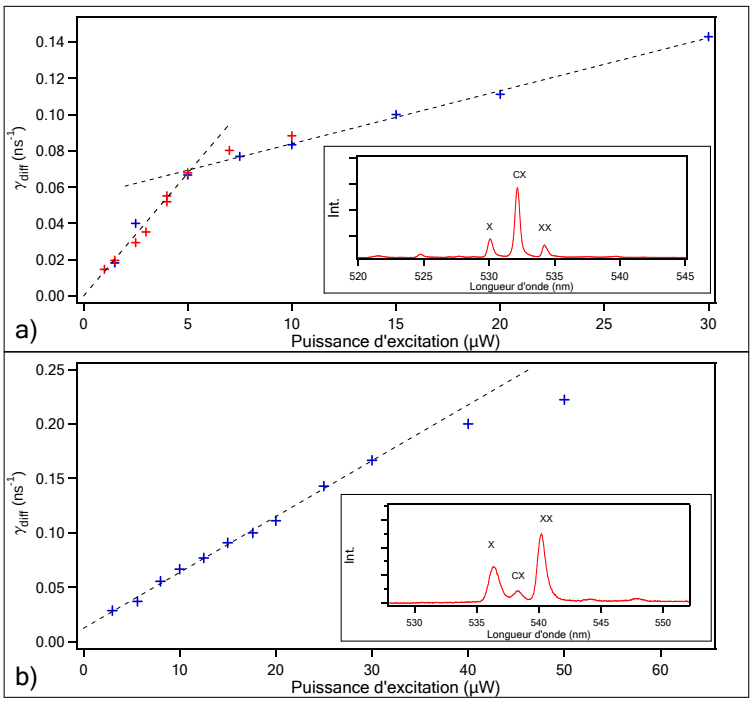

FIG. 6.15 – Étude du taux de la diffusion spectrale en fonction de la puissance d'excitation pour deux boites différentes excitées avec la diode laser à 405 nm. Sur la figure a) les points rouge et bleu correspondent à deux series de mesure sur la même boîte effectuées sur deux journée différentes.

Le premier constat que l'on peut faire sur ces deux courbes est que le taux de diffusion augmente quand la puissance d'excitation augmente. Pour quelques microwatt de puissance d'excitation le taux de diffusion est à 0.017 ns^{-1} soit 60 ns alors que pour plusieurs dizaines de microwatt de puissance d'excitation le taux de diffusion est de l'ordre 0.2 ns^{-1} soit 5 ns. De plus il semble y avoir une dépendance linéaire entre le taux de diffusion et la puissance d'excitation. Les courbes en pointillés noirs sont de simples droites.

Sur la figure 6.15.(a), on peut même voir 2 régimes. Il y a une première évolution linéaire entre 0 et 5 μW avec une pente de 0.013 et une deuxième évolution au-delà de 5 μW qui semble également linéaire avec une pente de 0.003.

On comprend bien que la première droite signifie que le temps de diffusion spectrale est directement proportionnel au nombre de porteurs créés dans la barrière. À forte puissance d'excitation lorsque le nombre de charge devient important devant le nombre de piège, on peut s'attendre à observer un palier de saturation. Cependant, la deuxième droite que l'on peut observer sur la figure 6.15.(a) ressemble plus à un changement de régime qu'à une saturation. Nous n'avons pas eu le temps pour ce mémoire de mettre en place un modèle capable de justifier ces deux régimes mais nous formulons tout de même l'hypothèse que les deux types de charges dans les barrières (électrons et trous) pourraient avoir chacun un temps caractéristique de piégeage et de dépié-

geage avec un palier de saturation correspondant à des puissances d'excitation différentes. On pourrait ainsi supposer que le deuxième régime correspond à la saturation d'un type de charge devant le nombre de pièges disponibles, alors que le deuxième type de charge ne sature pas encore.

Sur la figure 6.15.(b) l'évolution du taux de diffusion en fonction de la puissance d'excitation ne laisse apparaître qu'un seul régime, on ne voit sur cette figure qu'une seule pente. Toutefois, il faut quand même faire attention aux valeurs de la puissance d'excitation. Sur le premier graphique la première pente intervient entre 0 et 5 μW alors que le premier point du deuxième graphique commence à une puissance de 4 μW. Il est donc fortement possible que sur le deuxième graphique on n'ait pas mesuré le premier régime à faible puissance d'excitation et que toutes les valeurs de taux de diffusion mesurées soient déjà dans la situation où le nombre de charges est supérieur au nombre de pièges.

On peut maintenant s'intéresser à l'amplitude de déplacement de l'énergie d'émission du niveau Δ dû à la diffusion spectrale. De façon conventionnelle le spectre d'émission reflète directement la distribution statistique de l'énergie d'émission et on peut directement voir sur ce spectre l'amplitude de la diffusion Δ comme l'écart type de la raie Gaussienne. Toutefois, il a été établi que ce cas était vrai dans la mesure où la largeur spectrale est grande devant l'inverse du temps caractéristique de la diffusion spectrale $\Delta\tau_{diff} \gg \hbar$ [89, 94]. Dans notre cas, on a vu que les raies s'ajustaient par une Gaussienne d'écart type de l'ordre du milliélectron-Volts. Cette largeur de raie correspond à un temps de cohérence de $\tau_c = \frac{\hbar}{\Delta} = 0.65\ ps$, avec $\hbar = 6.5.10^{-16}\ eV.s$ et $\Delta = 1\ meV$. Sachant que l'on mesure un temps de diffusion de l'ordre de la dizaine de nanosecondes, on est bien dans la situation $\Delta\tau_{diff} \gg \hbar$. Cela justifie bien que les raies d'émission s'ajustent mieux par une Gaussienne et on peut donc directement lire l'amplitude de la diffusion spectrale avec l'écart type de l'ajustement.

Par ailleur, il existe un regime appelé le *rétrécissement par le mouvement* ("motional narrowing" en anglais), décrit mathématiquement par Anderson [95], qui prévoit un rétrécissement de la raie d'émission dans le cas où $\Delta\tau_{diff} \ll \hbar$. Dans ce cas, la raie reprend une forme Lorentzienne dont la largeur spectrale est déterminée par l'expression $2\Delta^2\tau_{diff}/\hbar$. Cet effet a déjà été observé sur la luminescence de boîtes quantiques InAs/GaAs [94].

On montre sur la figure 6.16 le spectre étudié dans la figure 6.15.(a) pour deux puissances d'excitation différentes. Sur ces spectres, on a mesuré le temps de diffusion spectrale sur la raie provenant de la recombinaison de l'exciton chargé (CX). Sur la figure 6.16, on ajuste donc les raies de l'exciton chargé par une gaussienne et on trouve $\sigma = 0.27\ nm$ à 2 μW et $\sigma = 0.28\ nm$ à 30 μW, soit respectivement 1.19 et 1.23 meV avec une erreur sur l'ajustement de 0.02 meV, alors que la taux de diffusion passé de $\gamma_{diff}(2\ \mu W) = 0.03\ ns^{-1}$ à $\gamma_{diff}(30\ \mu W) = 0.15\ ns^{-1}$. Toutes les mesures de largeur de raie du même spectre sont autour de 1.2 meV quelque soit la puissance d'excitation. C'est-à-dire que l'amplitude Δ de la diffusion spectrale est indépendante de la puissance d'excitation.

Ces observations sont assez surprenantes pour deux raisons. Premièrement, car l'amplitude de l'effet Stark que subissent les niveaux dépend de l'amplitude du champ électrique perçu par la boîte quantique. Et on peut facilement imaginer que ce champ électrique dépend du nombre de charge avoisinant la boîte quantique et dépend donc de la puissance d'excitation. Le deuxième point surprenant est de constater que l'amplitude de la diffusion spectrale est indépendante de la puissance d'excitation alors que le temps caractéristique de cette diffusion est lui proportionnel à la puissance d'excitation. En effet, une étude de la diffusion spectrale de la luminescence

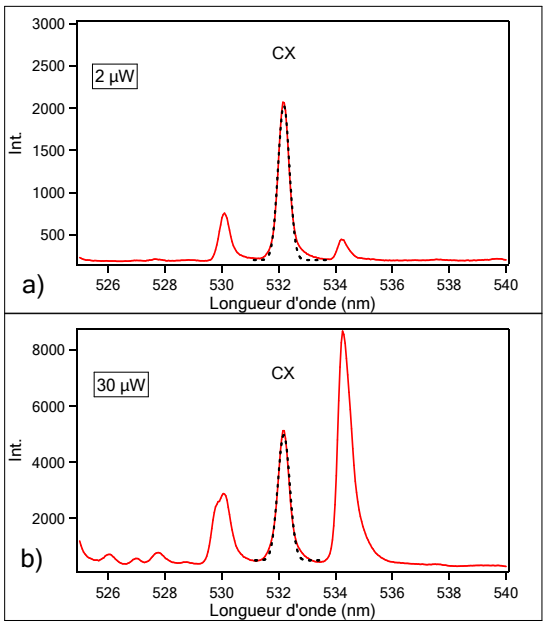

FIG. 6.16 – Spectre de luminescence d'une boîte quantique pour deux puissances d'excitation différentes, 2 et 30 μW.

de boîtes quantiques par spectroscopie de Fourier (mesure de cohérence par interféromètrie) [94] a montré que l'amplitude de la diffusion spectrale dépendait du nombre de porteurs dans les barrières mais aussi du temps de piégeage et de dépiégeage des charges, soit du temps de diffusion.

Pour terminer cette section nous pouvons également regarder l'influence de la température sur le temps caractéristique de la diffusion spectrale. Malheureusement la variété des températures est très faible. Au cours des mesures expérimentales, nous n'avons pas cherché à étudier l'influence particulière de la température nous avons juste renouvelé une mesure des temps de diffusion en fonction de la puissance d'excitation pour une nouvelle température. C'est pour cela que nous disposons uniquement de mesures à deux températures 4 et 10 K.

On montre sur la figure 6.17 les mesures des taux de diffusion en fonction de la puissance d'excitation pour ces deux températures.

On pourra constater sur ce graphique que les taux de diffusion sont un peu plus importants pour les mesures à 10 K. Mais il est aussi très intéressant de voir que l'évolution du taux de diffusion reste le même en fonction de la puissance d'excitation, les taux sont juste plus élevés. En effet, on montre sur cette figure la mesure des taux de diffusion de la même boîte que celle étudiée sur la figure 6.15.(a) et à des puissances d'excitation permettant de voir le changement de pente de la dépendance linéaire. Sur les mesures à 10 K, on retrouve le même changement de pente pour une puissance d'excitation équivalente.

Le phénomène de l'augmentation du taux de diffusion pour l'augmentation de la température n'est pas le même que dans le cas de l'augmentation de la puissance d'excitation. Dans le cas

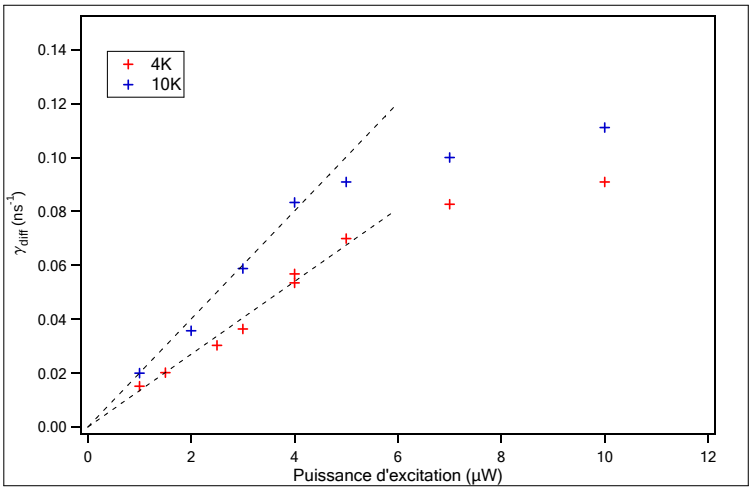

FIG. 6.17 – Taux de diffusion spectrale en fonction de la puissance d'excitation pour deux températures 4 et 10 K, mesuré sur la raie correspondant à l'exciton chargé dont le spectre est présenté sur la figure 6.15.(a).

d'une variation de température le nombre de porteurs libres dans les barrières reste le même, c'est la distribution du nombre de phonons qui change. On rappelle que la diffusion spectrale est causée par la capture de charges dans des pièges. Pour qu'une charge tombe dans un piège elle doit émettre un phonon et ce phénomène et donc complètement indépendant de la température. Par contre, pour que cette charge sorte du piège elle doit absorber un phonon. La vitesse de dépiégeage des charges dépend du nombre de phonons et donc de la température. De cette façon lorsque la température augmente le taux de dépiégeage augmente ce qui contribue à augmenter le taux de la diffusion spectrale.

Ainsi en définissant le temps de diffusion spectrale mesuré comme le temps moyen des charges dans les pièges on peut décomposer ce temps mesuré en deux temps caractéristiques. Le premier temps est le temps caractéristique que met une charge pour se piéger, le temps moyen de chargement des charges τ_{ch} et le deuxième temps, le temps caractéristique que met une charge à sortir du piège, le temps moyen de vidage des pièges τ_v. De cette façon, on peut comprendre que la puissance d'excitation influence le nombre de charges et donc le temps moyen τ_{ch} alors que la température influence elle le temps moyen de dépiégeage de chaque charge τ_v.

L'étude approfondie de l'évolution du taux de diffusion spectrale en fonction de la température à une puissance d'excitation fixée pourrait être très intéressante est fera très prochainement l'objet d'une étude pour compléter celle présentée ici afin d'établir un modèle rigoureux qui décrit l'influence de l'environnement sur l'énergie d'émission des boîtes quantiques.

Conclusion

Nous avons présenté au cours de ces travaux une caractérisation fondamentale d'un nouveau type de boîtes quantiques qui sont des boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. L'analyse de la luminescence de ces objets a été effectuée d'une part avec des méthodes de spectroscopie standard (avec un spectromètre et une caméra CCD) mais aussi avec des méthodes de spectroscopie plus avancées, résolues en temps, comme les mesures de corrélation de photons.

Grâce aux compétences de notre équipe, qui comprend aussi bien des personnes travaillant sur la croissance des échantillons que des personnes travaillant sur la caractérisation de ces échantillons, nous avons eu l'opportunité d'étudier des échantillons originaux mais aussi de disposer d'échantillons plus conventionnels comme des boîtes quantiques CdSe/ZnSe ou CdTe/ZnTe auto-organisées. Ainsi, nous avons pu, sur des expériences simples comme des montées en puissance ou des montées en température, comparer le comportement des boîtes dans des nanofils avec des boîtes auto-organisées. La première observation importante était de retrouver un spectre similaire entre les deux types de boîtes en terme de position de raie en énergie. Toutefois, nous avons également observé des comportements plutôt différents comme les comportements en polarisation ou la faible luminescence de l'exciton sur l'émission des boîtes insérées dans des nanofils.

L'étude de la polarisation de l'émission d'une boîte quantique unique dans un nanofil ou la dépendance de cette luminescence en fonction de la polarisation de l'excitation nous a permis de comprendre que les comportements en polarisation sont dépendants de la géométrie cylindrique du nanofil et de justifier la différence avec les boîtes auto-organisées. Le comportement en polarisation du nanofil est une propriété très intéressante qui peut jouer un rôle important dans des systèmes appliqués incorporant les boîtes quantiques dans des nanofils.

Nous avons également constaté que les boîtes quantiques insérées dans des nanofils émettent encore des photons lorsqu'on augmente la température, et cela jusqu'à température ambiante. Nous attribuons ce comportement robuste à un bon confinement de nos boîtes quantiques. La différence fondamentale entre les boîtes en nanofil et les boîtes auto-organisées est la couche de mouillage. La couche de mouillage toujours présente sur les boîtes SK II-VI génère un continuum d'états entre l'état confiné de l'exciton et le continuum des barrières, ce qui impose que ces boîtes confinent moins bien les charges. Concernant les boîtes dans des nanofils, nous n'avons pas de couche de mouillage et donc le confinement des charges est directement déterminé par la différence de gap entre les deux matériaux semiconducteurs utilisés.

D'autre part, le matériel dont nous disposons (détecteur rapide de photons et carte de comptage), nous a permis de réaliser des expériences résolues en temps. Ainsi, nous avons pu mesurer le temps de déclin de l'émission de chacune des raies et en déduire le temps de vie radiatif des différents niveaux fondamentaux de nos boîtes quantiques. Ces informations nous ont permis d'une part de constater qu'elles sont proches de celles des boîtes SK mais surtout qu'elles constituent le premier élément important dans l'étude de la dynamique du système.

De plus, la mesure du temps de déclin de l'exciton en fonction de la température a été une expérience décisive dans la compréhension de notre système. Cette expérience a mis à jour la forte influence de l'exciton noir sur la dynamique des niveaux qui ont une luminescence. Ainsi nous avons pu extraire deux valeurs importantes de cette dynamique qui sont les temps de spin flip et l'écart d'énergie entre l'exciton noir et l'exciton brillant. Nous avons vu que la considération de l'exciton noir dans le cadre des valeurs mesurées nous a permis de répondre à la question importante de la faible luminescence de l'exciton brillant sur les spectres observés. Et la valeur de la séparation des états excitoniques noirs brillants laisse supposer que les boîtes quantiques ont une taille ($\sim 2\ nm$) inférieure au diamètre du nanofil.

Ensuite, toujours dans les expériences résolues en temps, nous avons réalisé des mesures de corrélation de photons. Ce type de mesure s'est révélé un outil extrêmement puissant pour déterminer et étudier plusieurs caractéristiques des boîtes quantiques insérées dans des nanofils.

En premier, nous avons pu montrer que respectant les propriétés d'une boîte quantique, notre émetteur est une source de photons uniques de très bonne qualité. La qualité des courbes de cette mesure est principalement due au fait que l'on est capable de bien isoler spatialement une boîte quantique et que les raies de luminescence sont elles-mêmes bien isolées spectralement. On peut ainsi bien isoler la luminescence d'un seul niveau de la boîte. Mais on rappelle aussi que les mesures de corrélation peuvent être des mesures extrêmement longues et que la qualité du rapport signal sur bruit de nos mesures est due au fait que nos émetteurs ont une forte luminescence dans le visible qui est la zone d'efficacité maximum de nos détecteurs.

Nous avons aussi mesuré qu'en plus d'émettre des photons à haute température, les boîtes quantiques dans des nanofils restent des sources de photons uniques de qualité dans ces conditions. Des mesures record ont été réalisées jusqu'à 220 K où la limite a surtout été imposée par le matériel et nous espérons montrer très prochainement que notre source est une source de photons uniques à température ambiante.

En disposant de deux monochromateurs, nous avons pu réaliser des mesures de corrélation croisée entre deux raies différentes. Cela nous a permis au final de faire toutes les mesures d'autocorrélation et de corrélation croisée possible sur les trois raies apparentes d'un spectre de luminescence. Ces différentes mesures ont été déterminantes dans l'identification définitive de ces trois raies. Chacunes des courbes de corrélation exprime la dynamique des niveaux pour une condition initiale de la boîte donnée, elles nous ont donc permis d'étudier précisément cette dynamique. Pour ajuster ces différentes courbes nous avons développé un modèle des différents niveaux d'énergie d'une boîte quantique et de leur évolution. Ce modèle rend bien compte du comportement des différentes courbes et intègre également d'autres observations faites sur d'autres expériences, comme l'influence de l'exciton noir ou le rapport des raies sur un spectre. La cohérence de ce modèle sur l'ensemble des expériences réalisées au cours de ces travaux nous permet de conclure (bien que de nombreuses approximations et hypothèses aient été faites pour le mettre en place) que ce modèle est robuste et peut servir de base solide pour affiner d'autres études comme l'étude de la dynamique de chargement.

Enfin, nous avons vu que les raies de luminescence des boîtes quantiques insérées dans des nanofils ont une largeur particulièrement élevée comparée aux boîtes quantiques auto-organisées que nous avons montré que cela était dû à une importante diffusion spectrale. Pour étudier ce phénomène, et en particulier le temps caractéristique de la diffusion, nous avons développé une méthode originale basée sur les mesures de corrélation de photons. On rappelle une nouvelle fois que, bien que les mesures de corrélation soient un outil très performant, elles peuvent être des mesures extrêmement longues. Nous avons pu utiliser les mesures de corrélation sur des demi-raies grâce au fort taux de comptage de nos émetteurs. Un autre élément important était d'avoir des raies particulièrement larges. En effet nous avons vu que pour intégrer une demi-raie, la largeur des raies doit être plus importante que la résolution spectrale du monochromateur.

Grâce à ces conditions, nous avons pu mesurer le temps caractéristique de la diffusion spectrale de nos émetteurs de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes à la nanoseconde. Cela nous a permis de constater que ces temps caractéristiques sont bien plus rapides que ceux que l'on peut trouver dans la littérature sur les boîtes SK et les nanocristaux.

Pour résumer, nous avons vu que les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe ont de nombreuses propriétés de qualité qui font de cette source un candidat prometteur pour des applications dans l'information et le calcul quantique.

On peut énumérer comme qualité intéressante :

- le fait de bien pouvoir isoler spatialement un nanofil unique, avec peu de matière autour,
- une forte luminescence liée d'une part à la géométrie qui permet une bonne collection de l'émission et d'autre part un temps de vie radiatif court dû aux matériaux utilisés qui permet un taux de répétition de génération de photons élevé,
- le fait qu'il n'y ait pas de couche de mouillage, ce qui permet un meilleur confinement des charges et une plus grande robustesse à la température,
- le fait qu'il s'agisse d'une source de photons uniques de qualité qui fonctionne à plus de 200 K,
- et le comportement spécial en polarisation.

Toutefois, nous avons quand même rencontré quelques points négatifs sur nos échantillons ceux-ci sont : une importante diffusion spectrale et surtout un problème de vieillissement qui fait que la forte luminescence décroît dans le temps et devient très faible en quelques semaines .

Comme nous l'avons vu, la diffusion spectrale d'amplitude importante impose un temps de cohérence très court, et évidement la cohérence du système est un élément capital pour l'application au calcul quantique. D'autre part, on comprend que le vieillissement est extrêmement dérangeant pour faire un système durable.

Une des solutions que nous n'avons absolument pas abordée dans ces travaux est la possibilité d'encapsuler les nanofils. En supposant que le vieillissement est dû à un dépôt qui se forme autour du nanofil et que les pièges responsables de la diffusion spectrale sont principalement des effets de surface du nanofil, nous pouvons constater que ces deux problèmes sont liés à la même source qui est que les nanofils sont à l'air libre. On peut donc immédiatement envisager qu'en encapsulant le nanofil dans une coquille de protection, on sera susceptible de résoudre les deux problèmes à la fois. La première idée est de diluer les nanofils dans une résine mais cette résine doit être transparente à l'excitation optique dans le visible et avec un indice faible pour ne pas affecter la collection. Ce travail est en court d'étude et on voit qu'il nécessite de respecter

certaines conditions.

Ces travaux rentrent dans le cadre d'une caractérisation optique d'un nouveau type d'échantillon. Chaque observation est un nouvel élément. Nous avons dans ce travail de thèse autant que possible relevé et réuni les comportements de spectroscopie de ces échantillons et tenter de les modéliser. En quelque sorte, cette étude fait office de "débroussaillement" de ce que l'on peut voir et faire (ou pas) sur les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. De plus, les échantillons ont été développés très récemment et leur croissance n'appartient pas encore à un savoir faire bien établi et parfaitement contrôlé.

Nous sommes donc tout juste au début de l'histoire d'une source de photons uniques très prometteuse, où de nombreuses études sont à venir aussi bien au niveau de la croissance, que de la préparation de l'échantillon ou de la spectroscopie.

À propos de la croissance, comme nous venons de le voir, il est indispensable d'en contrôler parfaitement les différentes phases. Mais une fois cette étape franchie, de nombreuses perspectives s'ouvrent avec la géométrie de ce type d'échantillon. Par exemple, un contrôle du diamètre des nanofils et de l'épaisseur de l'insertion de CdSe permettrait de contrôler la taille de la boîte mais aussi sa forme avec le rapport hauteur sur largeur. On pourrait ainsi réaliser une étude plus systématique entre la taille d'une boîte quantique et ses propriétés optiques, comme par exemple l'influence de l'exciton noir et l'écart d'énergie des niveaux excitoniques ou même étudier l'influence sur la polarisation de l'émission.

Une autre perspective intéressante avec les boîtes quantiques dans des nanofils est l'insertion de plusieurs boîtes par nanofils. En faisant varier la distance entre deux boîtes, on pourrait ainsi étudier précisément le couplage entre ces deux boîtes et envisager des systèmes qui reposent sur des molécules à deux boîtes quantiques. Et en extrapolant encore un petit peu pourquoi même ne pas envisager des molécules de boîtes quantiques qui seront linéaires et extrêmement complexes avec un grand nombre de boîtes quantiques de tailles différentes avec une séparation bien déterminée.

Pour revenir à des problèmes plus concrets, nous avons vu qu'il y a également un travail encore très important au niveau de la préparation des échantillons. En effet, le choix d'un matériau approprié pour encapsuler les nanofils permettrait de résoudre certains problèmes rencontrés dans cette étude. On peut aussi souligner que le substrat sur lequel on dépose les nanofils uniques fait également partie des champs d'investigation qui peuvent améliorer notre système. Un projet qui peut être rapidement mis en place serait de déposer les nanofils sur un substrat qui a une surface réfléchissante, cela permettrait de réfléchir vers l'objectif les photons générés vers le substrat. De plus, si l'émetteur est placé à une distance particulière du miroir les interférences entre l'émetteur et son image devraient diriger l'émission dans un cône vers l'objectif. L'application d'une telle technique devrait augmenter significativement la collection de l'émission.

En ce qui concerne la spectroscopie sur nos échantillons nous avons réalisé un premier travail de caractérisation. Toutefois, ces études nous ont permis de mettre en place un modèle décrivant la dynamique d'évolution et de relaxation des différents niveaux. Nous avons vu au cours de ces travaux que la manière dont la boîte se peuple lors d'une excitation non résonnante est complexe et encore très mal connue. Il est possible d'étudier plus en détail cette dynamique grâce aux mesures de corrélation. En effet, des mesures d'autocorrélation et de corrélation croisée

plus systématiques en fonction de la puissance d'excitation apporteraient toutes les informations nécessaires pour compléter les informations sur la dynamique d'une boîte quantique.

Durant ces travaux nous avons également ouvert une voie sur la possibilité de mesurer la diffusion spectrale avec les mesures de corrélation. L'étude du temps caractéristique de la diffusion en fonction de la puissance d'excitation a été réalisée sur seulement deux boîtes et le manque de statistiques impose de rester prudent sur la conclusion des comportements observés. Cela signifie encore une fois qu'une étude plus systématique sur différentes boîtes et à différentes températures a le potentiel d'extraire des informations sur le mécanisme de piégeage et de dépiégeage des charges libres dans les défauts. Ces informations importantes permettraient de mieux comprendre et contrôler le rôle de l'environnement sur une boîte quantique.

Ensuite comme nous l'avons souligné de nombreuses fois dans ces travaux, les phonons jouent un rôle important dans la physique du solide et des semiconducteurs. Le couplage entre les phonons et l'exciton est omniprésent dans de nombreux processus. Le fonctionnement même de la boîte quantique dans le processus de peuplement repose sur l'intervention des phonons.

Les modes de phonons ont largement été étudiés dans les semiconducteurs et les hétérostructures comme les boîtes quantiques auto-organisées. Mais le fait qu'ici nous avons une géométrie $1D$ particulière doit considérablement influencer les différents modes de phonons. Dans la perspective d'une étude avancée des comportements des boîtes quantiques dans des nanofils, l'analyse complète des différents modes de phonons dans nos structures sera indispensable. De plus, établir l'énergie d'un phonon permettrait de réaliser des excitations quasi-résonnantes comme cela a déjà été fait sur des boîtes quantiques SK.

Pour terminer, nous avons également vu que le temps de cohérence du système est un élément capital pour utiliser ce système pour le calcul quantique. Une étape importante dans l'étude des boîtes quantiques insérées dans des nanofils sera de mesurer la longueur de cohérence des photons générés. Ce type de mesure se fait avec un interféromètre de Michelson en mesurant le contraste de l'interférence en fonction de la différence de marche des deux bras de l'interféromètre. Cela permettra dans un premier temps de mesurer et d'étudier le temps de cohérence de notre émetteur en fonction de la diffusion spectrale. La source de décohérence des boîtes telles qu'on les a étudiées doit être principalement dominée par la diffusion spectrale, ces mesures permettront de le vérifier et d'en étudier l'évolution en fonction des solutions déterminées pour minimiser cette diffusion spectrale.

Dans la perspective où la diffusion spectrale n'est plus un problème majeur et que la première source de décohérence est l'interaction avec les phonons, comme c'est le cas pour les boîtes quantiques SK, l'étude de l'influence de l'excitation sur la cohérence sera une étape importante pour les boîtes quantiques dans des nanofils. Notre équipe a déjà eu comme projet ce type d'étude sur les boîtes SK qui était précisément d'établir des stratégies d'excitation résonnante pour augmenter le temps de cohérence. J'ai personnellement contribué à l'expérience qui était d'exciter le niveau d'une boîte quantique de façon résonnante. L'idée pour pouvoir bien séparer l'énergie du laser d'excitation et la luminescence du niveau était d'utiliser une excitation à deux photons avec deux configurations possibles. La première était d'utiliser deux photons infrarouge pour exciter l'état excitonique qui émettait ensuite un photon dans le visible et la deuxième méthode était d'utiliser deux photons visibles pour exciter directement le biexciton qui émettait ensuite la cascade radiative biexciton-exciton à une énergie légèrement différente de celle du laser. Ces deux tentatives ont été un échec car les puissances d'excitation de l'ordre de plusieurs mW nécessaires à effectuer l'excitation résonnante à deux photons de la boîte quantique avait le problème de générer énormément de charges dans les barrières qui interagissaient avec la boîte et

perturbaient la cohérence de cette dernière. Toutefois, ces tentatives nous ont permis de conclure que ces expériences n'étaient pas possibles à réaliser sur des boîtes quantiques insérées dans des matériaux massifs comme les boîtes SK car les barrières absorbaient beaucoup trop le laser d'excitation. C'est à ce niveau qu'interviennent les boîtes insérées dans des nanofils. La structure $1D$ de nos nanofils fait qu'ils sont composés de beaucoup moins de matière. Une perspective très intéressante de nos nanofils serait de renouveler ces expériences et de réaliser une excitation résonnante à deux photons d'un niveau d'une boîte quantique.

Annexe A

Équation du modèle complet

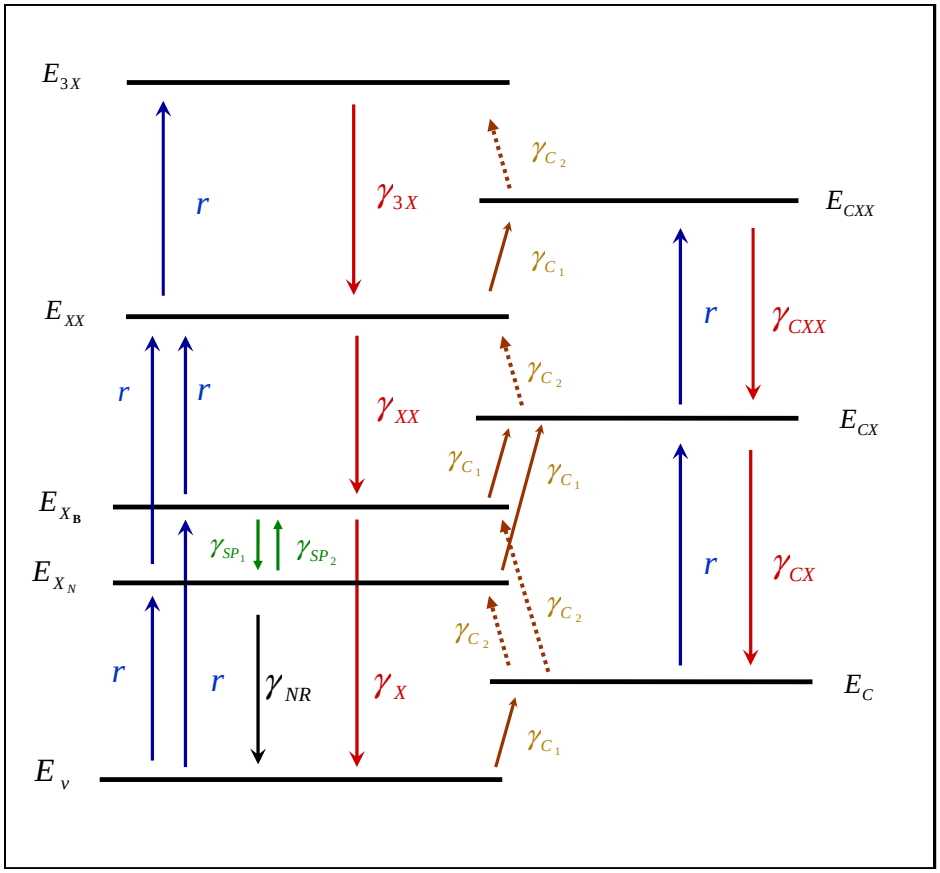

FIG. A.1 – schéma des niveaux énergies d'une boîte quantique.

Au cours des études des boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe nous avons développé un modèle pour rendre compte des différentes observations sur la spectroscopie de ces boîtes. Ce modèle considère les différents niveaux d'énergie intervenants dans la luminescence et les taux entre ces différents niveaux. Le but de cette annexe est d'écrire les équations d'évolution de chacun des niveaux que nous avons utilisé pour simuler les comportements d'émission de la boîte quantique et de discuter des approximations faites sur ce modèle.

On montre sur la figure A.1 la représentation schématique du modèle complet.

Dans ce modèle nous considérons 8 niveaux d'énergie et 11 taux différents entre ces niveaux. Sur les spectres d'émission des boîtes nous pouvons identifier la luminescence de 3 niveaux d'énergie (cf chapitre 3), l'exciton, le biexciton et l'exciton chargé. Nous notons ces trois états respectivement E_{X_B}, E_{XX} et E_{CX}. Ensuite il apparaît naturellement les états fondamentaux de ces niveaux avec E_v représentant l'état de la boîte vide et E_C l'état de la boîte avec une seule charge, ce qui nous rajoute deux niveaux. Nous n'avons jamais identifié de raies correspondant à des états excités comme le triexciton ou le biexciton chargé mais nous supposons que ces états existent et nous préférons les considérer dans le modèle pour ne pas fausser les comportements de saturation du biexciton et du trion. Cela nous fait considérer deux états de plus, E_{3X} et E_{CXX}. Enfin, le huitième niveau d'énergie est l'exciton noir E_{X_N}, certains modèles peuvent le négliger, mais nous avons vu que dans nos boîtes il joue un rôle important dans la dynamique des différents niveaux (cf chapitre 4).

Nous pouvons déjà noter la première approximation importante de ce modèle, qui est de ne considérer la possibilité qu'il n'y ait qu'une seule espèce de charge en excès. En effet, l'état E_C considère la présence d'une charge en excès, que nous appelons charge 1 (C_1), qui est soit un électron soit un trou. La charge opposée sera notée C_2. Nous ne considérons pas l'état de la boîte avec la charge C_2 en excès car sur les dizaines de spectres étudiés il n'y a toujours eu qu'un seul exciton chargé. Nous supposerons donc que la probabilité de capturer une charge C_2 alors que la boîte est neutre est négligeable.

Parmi les 11 taux, 5 sont des taux de recombinaison radiative des états qui peuvent émettre un photon, ces taux sont représentés par des flèches rouges sur le schéma A.1. Nous avons :

- γ_X pour l'exciton E_X,
- γ_{XX} pour le biexciton E_{XX},
- γ_{3X} pour le triexciton E_{3X},
- γ_{CX} pour l'exciton chargé E_{CX},
- et γ_{CXX} pour le biexciton chargé E_{CXX}.

Nous avons mesuré les temps de déclin de l'exciton, du biexciton et de l'exciton chargé 3.4.2, respectivement de $\tau_X = 0.5\ ns$, $\tau_{XX} = 0.45\ ns$ et$\tau_{CX} = 0.65\ ns$. Nous avons pris ces valeurs comme temps de vie radiatif de l'exciton chargé et du biexciton. Par contre nous avons vu que l'influence de l'exciton noir conduisait à un temps de déclin plus court que le temps de vie radiatif. Nous avons estimé dans la section 4.2.3 le temps de vie radiatif de l'exciton à 0.7 ns. En ce qui concerne les temps radiatifs des niveaux où nous n'avons fait aucune mesure (le triexciton et le biexciton chargé), nous avons considéré que leurs temps de vie étaient inférieurs à celui du niveau qui les précédait du même rapport qu'entre l'exciton et le biexciton. C'est-à-dire que nous avons utilisé $\tau_{3X} = 0.25\ ns$ et $\tau_{CXX} = 0.35\ ns$.

Ensuite, pour ce qui est des taux concernant l'exciton noir, il y a :
- le taux de spin flip de l'exciton brillant vers l'exciton noir γ_{SP_1},
- le taux de spin flip de l'exciton noir vers l'exciton brillant γ_{SP_2},
- et le taux non radiatif de l'exciton noir γ_{NR}.

Ces valeurs ont été déterminées pour différentes températures lors de l'étude de l'exciton noir dans la section 4.2.3. Nous avons vu qu'à 4 K, $\tau_{SP_1} = 0.7$ ns et que le taux de spin de l'exciton noir vers l'exciton brillant γ_{SP_2} est négligeable. Les mesures de temps de déclin de l'exciton pour différentes températures nous a également permis d'évaluer le temps de vie non-radiatif de l'exciton noir à 5 ns.

Les 3 taux restants sont des taux dépendants de la puissance d'excitation et sont :
- le taux de capture d'un exciton r,
- le taux de capture d'une charge C_1, γ_{C_1},
- et le taux de capture d'une charge C_2, γ_{C_2}.

C'est à ce niveau, concernant la manière dont la boîte se charge que nous avons fait le plus d'approximations. Nous avons considéré que le taux de capture d'un exciton r était le même entre chaque niveau. Cela signifie par exemple que pour un même nombre de charges dans les barrières la probabilité de capturer un exciton lorsque la boîte est vide est la même que la probabilité de capturer un exciton lorsque le boîte contient déjà un exciton. On peut facilement imaginer que l'interaction entre deux excitons change le taux de capture du deuxième exciton. Comme nous l'avons vu dans la section 5.5, l'étude aussi fine de la dynamique de chargement d'une boîte quantique lors d'une excitation non-résonante est un problème complexe et toujours ouvert. En ce qui nous concerne, nous avons choisi une hypothèse simple, qui néglige certaines interactions, qui est de prendre tous les taux de capture identiques d'un exciton r. Nous avons également fait le même type d'hypothèse pour les taux de capture de charge γ_{C_1} et γ_{C_2}. Ces deux taux peuvent être différents car ils considèrent les deux charges différentes mais pour une charge donnée on considère que le taux de capture de cette charge est le même quelque soit l'état de chargement de la boîte quantique.

Les valeurs de ces trois taux dépendent donc de la puissance d'excitation de la mesure et ces valeurs sont utilisées comme des paramètres libres pour ajuster la courbe. On peut retrouver les différentes valeurs obtenues dans le chapitre 5.

On peut finalement écrire le système d'équation représentant l'évolution du modèle présenté sur le schéma A.1 :

$$\begin{cases} \dfrac{dn_v}{dt} = -(2r + \gamma_{C_1}).n_v + \gamma_{NR}.n_{X_N} + \gamma_X.n_{X_B} \\ \dfrac{dn_{X_N}}{dt} = -(r + \gamma_{C_1} + \gamma_{SP_2} + \gamma_{NR}).n_{X_N} + r.n_v + \gamma_{C_2}.n_C + \gamma_{SP_1}.n_{X_B} \\ \dfrac{dn_{X_B}}{dt} = -(r + \gamma_{C_1} + \gamma_{SP_1} + \gamma_X).n_{X_B} + r.n_v + \gamma_{C_2}.n_C + \gamma_{SP_2}.n_{X_N} + \gamma_{XX}.n_{XX} \\ \dfrac{dn_{XX}}{dt} = -(r + \gamma_{C_1} + \gamma_{XX}).n_{XX} + r.n_{X_N} + r.n_{X_B} + \gamma_{C_2}.n_{CX} + \gamma_{3X}.n_{3X} \\ \dfrac{dn_{3X}}{dt} = -\gamma_{3X}.n_{3X} + r.n_{XX} + \gamma_{C_2}.n_{CXX} \\ \dfrac{dn_C}{dt} = -(r + 2\gamma_{C_2}).n_C + \gamma_{C_1}.n_v + \gamma_{CX}.n_{CX} \\ \dfrac{dn_{CX}}{dt} = -(r + \gamma_{C_2} + \gamma_{CX}).n_{CX} + r.n_C + \gamma_{C_1}.n_{X_N} + \gamma_{C_1}.n_{X_B} + \gamma_{CXX}.n_{CXX} \\ \dfrac{dn_{CXX}}{dt} = -(\gamma_{C_2} + \gamma_{CXX}).n_{CXX} + r.n_{CX} + \gamma_{C_1}.n_{XX} \end{cases} \tag{A.1}$$

où chacune des équations est l'évolution d'un niveau d'énergie. Pour l'évolution de 8 niveaux nous avons donc un système de 8 équations différentielles couplées. Pour rendre la lecture de ce système plus visuelle nous avons écrit les taux avec la couleur correspondant à celle qui les représente sur le schéma A.1.

Il est possible de déterminer une solution analytique de ce type de système mais les solutions ont une écriture extrêmement lourde, c'est pour cette raison que nous avons préféré résoudre ce système numériquement.

Finalement, en utilisant les valeurs des taux fixes citées précédemment et les valeurs des taux estimées pour une puissance d'excitation donnée, nous pouvons résoudre ce système numériquement et tracer l'évolution de chacun des niveaux en fonction du temps.

Annexe B

Evaluation de la superposition des zones lors d'une mesure de corrélation de demi-raie

Le but ici est d'évaluer la superposition des deux zones due à un réglage imparfait ou à la résolution spectrale lors d'une mesure de corrélation sur deux demi raies. C'est-à-dire que si l'on intègre une demi-raie, par exemple la zone A, on cherche à pouvoir évaluer le pourcentage de coups détectés dus à des photons émis dans la zone B mais qui se sont retrouvés dans la zone A à cause de la résolution spectrale du spectromètre.

On considère que la raie d'émission a une forme Gaussienne due à la diffusion spectrale et que la résolution spectrale limitée par le spectromètre suit également une distribution Gaussienne.

On définit donc la fonction $S(x)$, comme la fonction décrivant la forme de la raie d'émission, donnée par :

$$S(x) = A_s \ \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2\right), \tag{B.1}$$

où σ est la largeur caractéristique de l'émission et A_s un coefficient que l'on explicitera plus loin. On représente sur la figure B.1.(a) en bleu pointillés une raie d'émission avec une largeur typique de $\sigma = 0.3\ nm$. En prenant σ en nanomètre nous imposons la dimension de x en nanomètre.

Ensuite, nous avons vu dans la section 2.4.3 que la résolution de notre spectromètre est déterminée par la largeur $\sigma_r = 0.05\ nm$. C'est-à-dire que la résolution est déterminée par la fonction $R(x)$, donnée par l'expression :

$$R(x) = A_r \ \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma_r}\right)^2\right), \tag{B.2}$$

avec A_r le coefficient de normalisation tel que $\int R(x)\ dx = 1$

On peut maintenant s'intéresser uniquement aux photons qui sont émis sur une demi-raie. Lorsqu'on intègre une demi-raie, par exemple la zone B (cf figure B.1) on devrait mesurer dans le cas d'une résolution parfaite une demi-Gaussienne comme représenté par la courbe rouge sur la figure B.1.

La fonction représentant cette demi-raie s'écrit :

$$S_D(x) = H(x)\ A_s\ \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2\right), \tag{B.3}$$

où $H(x)$ est la fonction de Heaviside ($H(x) = 0$ pour $x < 0$, $H(x) = 1$ pour $x > 0$).

On remarquera que cette fonction considère que la zone d'intégration B est définie sur une demi-raie soit de 0 à $+\infty$, mais il est possible de considérer une zone d'intégration B plus petite définie de d à $+\infty$. La taille de la zone d'intégration est déterminée par le fonction de Heaviside, il suffit donc de l'écrire sous la forme $H(x - d)$.

Pour le moment nous regardons uniquement le cas de la superposition due à la résolution en imposant $d > 0$, nous verrons par la suite le cas d'un recouvrement des deux zones dû à un mauvais réglage avec $d < 0$.

Nous voulons traiter la cas où un photon est émis dans la zone B, c'est-à-dire que la probabilité qu'un photon soit émis dans la zone B est de 1. Cela impose que le coefficient de normalisation A_s soit tel que $\int S_D(x)\ dx = 1$. On remarquera que la fonction $S_D(x)$ représente la densité de probabilité qu'un photon soit émis à la position x sachant qu'il est émis dans la zone B.

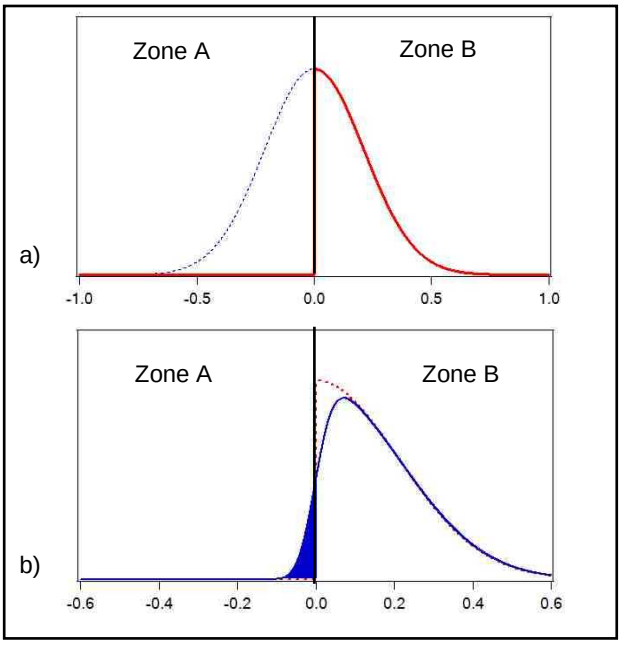

FIG. B.1 – a) La courbe bleue en pointillés représente une raie d'émission d'un niveau d'une boîte quantique alors que la courbe rouge représente la partie de cette émission qui se fait dans la zone B. b) La courbe rouge en pointillés représente la densité de probabilité qu'un photon soit émis en x sachant qu'il est émis dans la zone B comme sur la figure (a) alors que la courbe bleue représente la densité de probabilité de détecter un photon en x sachant qu'il a été émis selon la courbe rouge. La différence de ces deux courbes est due à la résolution du monochromateur. Donc l'aire en bleu représente la probabilité qu'un photon soit détecté dans la zone A sachant qu'il a été émis dans la zone B.

Maintenant, on peut s'intéresser à l'effet de la résolution spectrale du monochromateur. C'est-à-dire que pour savoir à quelle longueur d'onde sont détectés les photons émis dans la zone B, il

faut convoluer la fonction $S_D(x)$ par la résolution. Soit $D(x)$ la fonction qui représente la densité de probabilité qu'un photon soit détecté à la longueur d'onde x sachant qu'il a été émis dans la zone B :

$$D(x) = S_D(x) \circ R(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_D(t).R(x-t)\ dt\ . \tag{B.4}$$

On représente cette fonction sur la figure B.1.(b).

Donc on voit rapidement sur la figure B.1.(b) que l'aire en bleu représente la probabilité de détecter un photon dans la zone A sachant qu'il a été émis dans la zone B. Cette probabilité s'écrit :

$$P_{A|B} = \int_{-\infty}^{0} D(x)\ dx. \tag{B.5}$$

On notera que si l'on définit la zone A symétriquement à la zone B. C'est-à-dire que les deux zones sont écartées du centre de la raie de la même façon, la zone A est alors définie de $-\infty$ à $-d$ et $P_{A|B}$ s'écrit :

$$P_{A|B} = \int_{-\infty}^{-d} D(x)\ dx, \tag{B.6}$$

soit

$$P_{A|B} = \int_{-\infty}^{-d} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ \ H(t-d)\ A_s\ \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t}{\sigma}\right)^2\right)\ A_r\ \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-t}{\sigma_r}\right)^2\right). \tag{B.7}$$

L'équation B.7 est considérée dans le cas où les deux zones sont distinctes $d > 0$, il faut maintenant envisager le cas où les deux zones se superposent avec $d < 0$.

On présente sur la figure B.2 la fonction $D(x)$ dans le cas où les zones A et B se superposent sur une longueur $2d$. On peut dans ce cas distinguer trois zones Z_1, Z_2 et Z_3, où la zone A est la somme de Z_1 et Z_2 et la zone B la somme de Z_2 et Z_3.

Les photons de la zone 1 ne peuvent être détectés que par le détecteur de la zone A et les photons de la zone 3 ne peuvent être détectés que par le détecteur de la zone B. Par contre les photons de la zone 2 ont une probabilité $\frac{1}{2}$ d'être détectés dans la zone A et $\frac{1}{2}$ d'être détectés dans la zone B. C'est-à-dire que la probabilité de détecter un photon dans la zone A sachant qu'il a été émis dans la zone B est donné par :

$$P_{A|B} = P_{Z_1|B} + \frac{1}{2}P_{Z_2|B} \tag{B.8}$$

où $P_{Z_1|B}$ est la probabilité qu'un photon soit détecté dans la zone 1 sachant qu'il a été émis dans la zone B :

$$P_{Z_1|B} = \int_{-\infty}^{d} D(x)\ dx, \tag{B.9}$$

et $P_{Z_2|B}$ est la probabilité qu'un photon soit détecté dans la zone 2 sachant qu'il a été émis dans la zone B :

$$P_{Z_2|B} = \int_{d}^{-d} D(x)\ dx. \tag{B.10}$$

On rappelle que l'on est dans le cas $d < 0$.

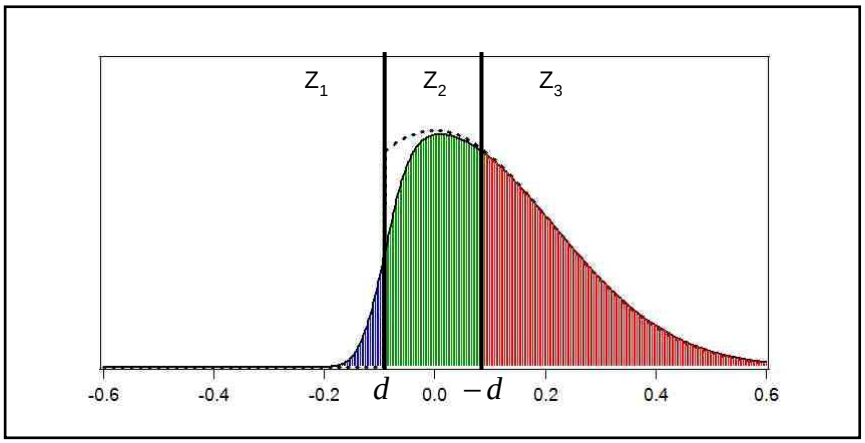

FIG. B.2 – Représentation du cas où les deux zones A et B se superposent ($d < 0$). La fonction représentée est la fonction $D(x)$ soit la densité de probabilité qu'un photon soit détecté en x sachant qu'il a été émis dans la zone B. Sachant que la zone A est définie par $Z_1 + Z_2$ et la zone B par $Z_2 + Z_3$, l'aire bleue représente des photons qui peuvent uniquement être détectés dans la zone A, l'aire rouge des photons qui peuvent uniquement être détectés dans la zone B et l'aire en vert des photons qui ont une probabilité $\frac{1}{2}$ d'être détectés dans la zone A et $\frac{1}{2}$ dans la zone B.

Maintenant que l'on a établi comment calculer $P_{A|B}$ la probabilité de détecter un photon dans la zone A sachant qu'il a été émis dans la zone B, il faut encore relier cette valeur au modèle que l'on utilise pour ajuster la mesure de la figure 6.12.

On rappelle sur la figure B.3 le type de modèle que l'on a utilisé dans le chapitre 6 limité à deux niveaux. La description d'un tel modèle est donné dans la section 6.2.3 mais on peut rappeler brièvement que le principe de ce modèle est de décomposer chaque niveau E_1 et E_2 sur deux zones A et B. Un photon émis par le niveau 2 peut être émis soit dans la zone A et provient donc de l'état E_{2A} soit dans la zone B est provient de l'état E_{2B}.

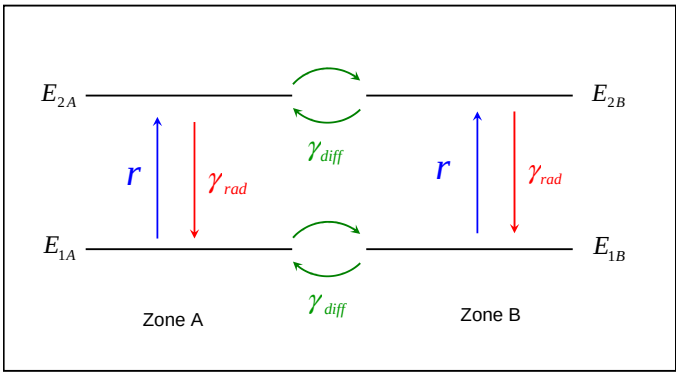

FIG. B.3 – Schéma du modèle utilisé pour simuler les mesures de corrélation. On limite la représentation à deux niveaux E_1 et E_2 intégrés sur deux zones A et B, ce qui donne au total 4 états. La description d'un tel modèle est donnée dans la section 6.2.3.

Pour simplifier l'écriture on pose la probabilité calculée $P_{A|B} = p$. Pour relier cette probabilité à notre modèle on définit une détection dans la zone A comme un évènement "START" dans la mesure de corrélation croisée entre les deux zones et donc une détection dans la zone B comme un évènement "STOP".

Pour les mesures de corrélation croisée, ces effets de recouvrement de zones affectent aussi bien les évènements "START" que les évènements "STOP". On va montrer ici que la fonction de corrélation croisée peut se représenter par l'évolution de la population $n_{2B}(t)$ sous des conditions initiales particulières dépendantes de p.

Pour cela nous définissons comme notation : g_{mes} la fonction de corrélation mesurée et $n_{ij|(A=m)}(t)$ l'évolution de la population n_{ij} de l'état E_{ij} avec les conditions initiales $n_{1A}(0) = m$. On fait remarquer que les conditions initiales sont celles qui suivent immédiatement une détection et vérifierons donc, $n_{1A}(0) + n_{1B}(0) = 1$.

Pour donner un exemple, $n_{2B|(A=1)}(t)$ est l'évolution de la population $n_{2B}(t)$ avec les conditions initiales $n_{1A}(0) = 1$.

Un élément important que nous allons utiliser est de remarquer que dans le cadre du modèle présenté sur la figure B.3, la mesure de la fonction de corrélation dans le cas où elle est décrite par l'évolution de la population $n_{2B}(t)$ avec les conditions initiales $n_{1A}(0) = 1 - p$ et $n_{1B}(0) = p$ est identique à la mesure décrite par l'évolution des populations $p.n_{2A}(t) + (1 - p).n_{2B}(t)$ avec les conditions initiales $n_{1A}(0) = 1$. Cela tient du fait que le système d'équation est linéaire. On peut ainsi écrire avec nos notations :

$$n_{2B|(A=1-p)}(t) = p.n_{2A|(A=1)}(t) + (1-p)\,.n_{2B|(A=1)}(t), \tag{B.11}$$

où l'on peut remarquer que par symétrie $n_{2A|(A=1)}(t) = n_{2B|(A=0)}(t)$.

Considérons maintenant l'erreur due au recouvrement entre les deux zones sur l'évènement "START". L'événement "START" donne l'instant "0" de notre mesure et est provoqué par une détection dans la zone A.

Dans le cas idéal, la détection d'un photon du niveau E_{2A} projette le système sur l'état E_{1A} à l'instant 0, c'est-à-dire que $n_{1A}(0) = 1$. Mais comme lorsqu'on mesure la zone A on détecte $p\%$ d'évènements provenant de la zone B, cela impose que les conditions initiales soient $n_{1A}(0) = 1-p$ et $n_{1B}(0) = p$.

Considérons en plus l'erreur sur l'évènement "STOP", c'est-à-dire que la détection de cette évènement se fait avec $p\%$ de photons provenant de l'état E_{2A}. Cela signifie que la fonction mesurée s'écrit :

$$g_{mes}(t) = p.n_{2A|(A=1-p)}(t) + (1-p)\,.n_{2B|(A=1-p)}(t), \tag{B.12}$$

avec les conditions initiales qui sont toujours $n_{1A}(0) = 1-p$ et $n_{1B}(0) = p$ dues à l'erreur sur l'évènement "START".

On peut exprimer les quantités $n_{2A|(A=1-p)}(t)$ et $n_{2B|(A=1-p)}(t)$ en utilisant la relation B.11. On obtient :

$$n_{2A|(A=1-p)}(t) = (1-p)\,.n_{2A|(A=1)}(t) + p.n_{2B|(A=1)}(t), \tag{B.13}$$
$$n_{2B|(A=1-p)}(t) = p.n_{2A|(A=1)}(t) + (1-p)\,.n_{2B|(A=1)}(t). \tag{B.14}$$

Soit :

$$\begin{aligned} g_{mes}(t) &= p.\left((1-p)\,.n_{2A|(A=1)}(t) + p.n_{2B|(A=1)}(t)\right) && \text{(B.15)} \\ &\quad + (1-p)\,.\left(p.n_{2A|(A=1)}(t) + (1-p)\,.n_{2B|(A=1)}(t)\right), && \text{(B.16)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_{mes}(t) &= 2p(1-p).n_{2A|(A=1)}(t) + (p^2 + (1-p)^2).n_{2B|(A=1)}(t). \\ g_{mes}(t) &= 2p(1-p).n_{2A|(A=1)}(t) + (1-2p(1-p)).n_{2B|(A=1)}(t). && \text{(B.17)} \end{aligned}$$

Ce qui est encore équivalent à écrire :

$$g_{mes}(t) = n_{2B|(A=p^2+(1-p)^2)}(t), \tag{B.18}$$

On peut donc ajuster une mesure de corrélation croisée de deux demi-raies opposées lorsque les demi-raies se superposent avec une probabilité p, en traçant l'évolution de la population

$n_{2B}(t)$ avec pour conditions initiales $n_{1A}(0) = p^2 + (1-p)^2$ et $n_{1B}(0) = 1 - n_{1A}(0)$.

Pour finir, nous pouvons traiter quelques exemples numériques de ce que nous venons de voir.

Commençons par l'exemple qui décrit la situation où le réglage expérimental est parfait. C'est-à-dire imaginons que l'on règle les fentes des monochromateurs de façon à ce que les deux zones d'intégration détectent parfaitement une demi-raie, soit $d = 0$. La seule source d'erreur et de superposition des deux zones est déterminée par la résolution spectrale.

En prenant une largeur de raie $\sigma = 0.3\ nm$ et une largeur de résolution $\sigma_r = 0.05\ nm$, on trouve $p = 0.0531$. C'est-à-dire que 5.3% des évènements dans une zone provient de l'autre zone. Et la fonction de corrélation croisée mesurée sera une superposition de $2p(1-p) = 0.1$ de la fonction d'autocorrélation parfaite et de $p^2 + (1-p)^2 = 0.9$ de la fonction de corrélation croisée parfaite. On peut aussi dire que la fonction de corrélation mesurée est l'évolution de la population $n_{2B}(t)$ de notre modèle en prenant $n_{2A}(0) = p^2 + (1-p)^2 = 0.9$

Nous remarquerons que la valeur déterminée $n_{2A}(0) = 0.9$ est supérieure à ce que l'on a utilisé dans notre modèle pour ajuster nos mesures $n_{2A}(0) = 0.85$. Cela nous permet d'en déduire que la résolution des monochromateurs ne suffit pas à expliquer toutes les erreurs de notre mesure et que nos deux zones d'intégration devaient avoir une petite zone de superposition.

Pour un deuxième exemple, imaginons que l'on souhaite éloigner les deux zones d'intégration du centre de la raie de façon à n'avoir plus qu'un recouvrement inférieur à 1 %, soit $p < 1$ %.

On peut calculer qu'en prenant $d = 0.02\ nm$, on trouve $p = 0.0096$, et la fonction de corrélation croisée mesurée sera une superposition de 2% de la fonction d'autocorrélation parfaite et de 98% de la fonction de corrélation croisée parfaite.

Toutefois, choisir de diminuer le comptage sur les APD peut affecter le temps d'intégration de l'expérience. On peut calculer qu'en diminuant la zone d'intégration en s'éloignant d'une distance $d = 0.02$ du centre de la raie par rapport à la demi-raie parfaite, on diminue notre comptage de 7.5 %. Comme l'effet est sur les deux APD et que le temps d'intégration est proportionnel à l'inverse du comptage au carré $T_{int} = \alpha.\frac{1}{n^2}$ (cf section 5.1.3),cela signifie que l'on augmente notre temps d'intégration d'un facteur 1.168. Prenons l'exemple d'une mesure de corrélation qui dure 60 min en intégrant la totalité des demi-raies, on peut en diminuant les zones d'intégration limiter l'erreur sur la mesure à 2 % pour une mesure d'un temps d'intégration de 70 min.

Cette valeur est tout à fait acceptable et sera donc pris en compte pour les prochaines mesures de corrélation de demi-raies. En effet, lorsque les mesures présentées dans le chapitre 6 ont été réalisées nous avons simplement cherché à intégrer des demi-raies sans prendre en compte la résolution spectrale.

Et pour finir, on peut s'intéresser au cas de nos mesures. Pour ajuster les mesures faites dans le chapitre 6 nous avons utilisé dans le modèle comme conditions initiales $n_{2A}(0) = 0.85$ et $n_{2B}(0) = 0.15$ et nous avons utilisé l'évolution de la population $n_{2B}(t)$ pour l'ajustement. On peut calculer que cela représente que les zones d'intégration sont légèrement plus grandes que des demi-raies tel que $d = -0.013\ nm$ et qu'il y a une légère zone de superposition entre les deux zones d'intégration. On peut même détailler qu'il y a 5 % d'erreur dû à la résolution spectrale et 3 % à la superposition des deux zones dû à un mauvais réglage.

Bibliographie

[1] R. ANDRE, *Effet Piezo-electrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe.* Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier - Grenoble I, 1994.

[2] I-C. Robin, *Croissance et contrôle de l'émission spontané de boîtes quantiques semiconductrices CdSe/ZnSe placées en microcavités optiques.* Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier - Grenoble I, 2005.

[3] D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, et H. Weller, "*Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnSe Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide -Trioctylphosphine Mixture.*", *Nano Lett.* (2001), vol. **1** , p. 207.

[4] S.A. Empedocles, D.J. Norris, et M.G. Bawendi, "*Photoluminescence Spectroscopy of Single Nanocrystallite Quanum Dots.*", *Phys. Rev. Lett.* (1996), vol. **77** , no. 18, p. 3873.

[5] L. Coolen, X. Brokmann, P. Spinicelli, et J.-P. Hermier, "*Emission Characterization of a Single CdSe-ZnS Nanocrystal with High Temporal and Spectral Resolution by Photon-Correlation Fourier Spectroscopy.*", *Phys. Rev. Lett.* (2008), vol. **100** , p. 027403.

[6] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, et H. Yan, "*One-dimentional Nanostructures : Synthesis, characterization, and Applications.*", *Adv. Mater.* (2003), vol. **15** , p. 353.

[7] C. Thelander, T. Martensson, M.T. Björk, B.J. Ohlsson, M.W. Larsson, L.R. Wallenberg, et L. Samuelson, "*Single-electron transitors in heterostructure nanowires.*", *Appl. Phys. Lett.* (2003), vol. **83** , p. 2052.

[8] R. Könenkamp, R.C. Word, et C. Schlegel, "*Vertical nanowire light-emitting diode.*", *Appl. Phys. Lett.* (2004), vol. **85** , p. 6004.

[9] X. Duna, Y. Huang, R. Agarwal, et C.M. Lieber, "*Single-Nanowire electrically driven lasers.*", *Nature* (2002), vol. **421** , p. 241.

[10] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, et C.M. Lieber, "*Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species.*", *Science* (2001), vol. **293** , p. 1289.

[11] M.S. Gudiksen, L. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith, et C.M. Lieber, "*Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics.*", *Nature* (2002), vol. **415** , p. 617.

[12] M.T. Björk, B.J. Ohlsson, T. Sass, A.I. Persson, M. Thelander, H. Magnusson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, et L. Samuelson, "*One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers.*", *Appl. Phys. Lett.* (2002), vol. **80** , p. 1058.

[13] N. Panev, A.I. Persson, N. Sköld, et L. Samuelson, "*One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers.*", *Appl. Phys. Lett.* (2003), vol. **83** , p. 2238.

[14] M.T. Borgström, V. Zwiller, E. Müller, et A. Imamoglu, "*Optically Bright Quantum Dots in Single Nanowires.*", *Nano Lett.* (2005), vol. **5** , p. 1439.

[15] H. Sanada, H. Gotoh, K. Tateno, et H. Nakano, "*Exciton and Biexciton Emission from Single GaAs Quantum Dots in (Al,Ga)As Nanowires.*", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2007), vol. **46** , p. 2578.

[16] G.E. Tchernycheva, M.and Cirlin, G. Patriarche, L. Travers, V. Zwiller, U. Perinetti, et J-C. Harmand, "*Growth and characterization of InP Nanowires with InAsP Insertions.*", *Nano Lett.* (2007), vol. **7** , p. 1500.

[17] Y.M. Niquet et D.C. Mojica, "*Quantum dots and tunnel barriers in InAs/InP nanowire heterostructures : Electric and optical properties.*", *Phys. Rev. B* (2008), vol. **77** , p. 115316.

[18] C.X. Shan, Z. Liu, et S.K. Hark, "*Photoluminescence polarization in individual CdSe nanowires.*", *Phys. Rev. B* (2006), vol. **74** , p. 153402.

[19] V. Barzda, R. Cisek, T.L. Spencer, U. Philipose, H.E. Ruda, et A. Shik, "*Giant anisotropy of second Harmonic generation for a single ZnSe nanowire.*", *Appl. Phys. Lett.* (2008), vol. **92** , p. 113111.

[20] R.S. Wagner et W.C. Ellis, "*Vapor-Liquid-Solid Mechanisme of Single Crystal Growth.*", *Appl. Phys. Lett.* (1964), vol. **4** , p. 89.

[21] T. Aichele, A. Tribu, C. Bougerol, K. Kheng, R. André, et S. Tatarenko, "*Defect-free ZnSe nanowire and nanoneedle nanostructures.*", *Appl. Phys. Lett.* (2008), vol. **93** , p. 143106.

[22] T. Aichele, A. Tribu, G. Sallen, J. Bocquel, E. Bellet-Amadric, C. Bougerol, J-P. Poizat, K. Kheng, R. André, S. Tatarenko, et H. Mariette, "*CdSe quantum dots in ZnSe nanowires as efficient source for single photons up to 220K.*", *J. Cryt. Growth* (2008), vol. .

[23] A. Tribu, G. Sallen, T. Aichele, R. André, J-P. Poizat, C. Bougerol, S. Tatarenko, et K. Kheng, "*A Hight-Temperature Single-Photon Source from Nanowire Quantum Dots.*", *Nano Lett.* (2008), vol. .

[24] I.N. Stranski et L. Krastanow, "*Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von ionenkristallen aufeinander.*", *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Abt. IIB* (1948), vol. **146** , p. 797.

[25] W.J. Schaffer, M.D. Lind, S.P. Kowalczyk, et R.W. Grant, "*Nucleation and strain relaxation at the InAs/GaAs(001) heterojunction.*", *J. Vac. Sci. Tecnol. B* (1983), vol. **1** , p. 688.

[26] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, et N.N. Ledentsov, "*Near-field optical spectroscopy of localized excitons in strained CdSe quantum dots.*", *Phys. Rev. B* (1996), vol. **54** , p. R17312.

[27] S.H. Xin, P.D. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J.L. Merz, et J.K. Furdyna, "*Formation of self-assembling CdSe quamtum dots on ZnSe by molecular beam epitaxy.*", *Appl. Phys. Let.* (1996), vol. **69** , p. 3884.

[28] H.-C. Ko, D.-C. Park, Y. Kawakami, C. Fujita, et C. Fujita, "*Self-organized CdSe quantum dots onto cleaved GaAs(110) originating from stranski-krastanow growth mode.*", *Appl. Phys. Let.* (1997), vol. **70** , p. 3278.

[29] L. Mingault, *Insertion d'ions magnétiques dans les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI.* Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier - Grenoble I, 2006.

[30] S. Moehl, *Etude des propriétés optiques de Boîtes Quantiques Semiconducrices II-VI pour leur application à l'émission à un photon à haute température.* Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier - Grenoble I, 2004.

[31] T. Flissikowski, A. Hundt, M. Lowisch, M. Rabe, et F. Henneberger, "*Photon Beats from a Single Semiconductor Quantum Dot.*", *Phys. Rev. B* (2001), vol. **86** , no. 14, p. 3172.

[32] L. Besombes, *Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI.* Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier - Grenoble I, 2001.

[33] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J-L. Rouvieère, et H. Mariette, "*Zero-dimensional excitons in CdTe/ZnTe nanostructures.*", *J. Appl. Phys.* (2002), vol. **91** , p. 4936.

[34] E. Blackwood, M.J. Snelling, R.T. Harley, S.R. Andrews, et C.T.B. Foxon, "*Excange interaction of excitons in GaAs heterostructures.*", *Phys. Rev. B* (1994), vol. **50** , p. 14246.

[35] B. Patton, W. Langbein, et U. Woggon, "*Trion, Biexciton, and Exciton dynamics in single self-assembled CdSe Quantum Dot.*", *Phys. Rev. B* (2003), vol. **68** , p. 125316.

[36] R. Weigand, J. Seufert, G. Bacher, V.D. Kulakovskii, T. Kümmell, A. Forchel, K. Leonardi, et D. Hommel, "*Spin and exchange effects in CdSe/ZnSe quantum dots probed by single-dot spectroscopy.*", *J. Cryst. Growth.* (2000), vol. **214/215** , p. 737.

[37] L. Besombes, K. Kheng, et D. Martrou, "*Exciton and biexciton fine Structure in single elongated island grown on a vicinal surface.*", *Phys. Rev. Lett.* (2000), vol. **85** , p. 425.

[38] V.D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kümmell, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonardi, et D. Hommel, "*Fine Structure of biexciton emission in symmetric and asymmetric CdSe/ZnSe Single Quantum Dot.*", *Phys. Rev. Lett.* (1999), vol. **82** , p. 1780.

[39] S. Moehl, Hui Zhao, B. Dal Don, et H. Kalt, "*Solid immersion lens-enhanced nano-photoluminescence : Principle and applications.*", *J. Appl. Phys.* (2003), vol. **93** , p. 6265.

[40] Z. Liu, B.B. Goldberg, S.B. Ippolito, A.N. Vamivakas, M.S. Ünlü, et R. Mirin, "*High resolution, high collection efficiency in numerical aperture increasing lens microscopy of individual quantum dots.*", *Appl. Phys. Lett.* (2005), vol. **87** , p. 071905.

[41] F. Henneberger et I.A. Akimov, "*Optical quantum control using II-VI quantum dots.*", *Phys. Stat. Sol. (C)* (2006), vol. **4** , p. 841.

[42] F. Gindele, U. Woggon, W. Langbein, J.M. Hvam, K. Leonardi, D. Hommel, et H. Selke, "*Excitons, biexciton, and phonons in ultrathin CdSe/ZnSe quantum structures.*", *Phys. Rev. B* (2002), vol. **60** , no. 12, p. 8873.

[43] C. Couteau, *Vers une source de Photons Uniques Indiscernables Produits par des Boîtes Quantiques Semiconducrices II-VI.* Thèse de Doctorat de l'université Paris-Sud XI - Orsay, 2005.

[44] Y. Leger, *Détection de spin individuel dans les boîtes quantiques magnétiques.* Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier - Grenoble I, 2007.

[45] I.A. Akimov, K.V. Hundt, et F. Henneberger, "*Electron-hole exchange interaction in a negatively charged quantum dot.*", *Phys. Rev. B* (2005), vol. **71** , p. 075326.

[46] J. Suffczynski, T. Kazimierczuk, M. Goryca, B. Piechal, A. Trajnerowicz, K. Kowalik, P. Kossacki, A. Golnik, K.P. Korona, M. Nawrocki, et J.A. Gaj, "*Excitation mechanisms of individual CdTe/ZnTe quantum dots studied by photon correlation spectroscopy.*", *Phys. Rev. B* (2006), vol. **74** , p. 085319.

[47] T. Takagahara, "*Theory of exciton dephasing in semiconductor quantum dots.*", *Phys. Rev. B* (1999), vol. **60** , p. 2638.

[48] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, et H. Mariette, "*Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission.*", *Phys. Rev. B* (2001), vol. **63** , p. 155307.

[49] G. Bacher, R. Weigand, J. seufert, V.D. Kulakovskii, N.A. Gippius, et A. Forchel, "*Biexciton versus Exciton Liftime in a Single Semiconductor Quantum Dot.*", *Phys. Rev. Lett.* (1999), vol. **83** , no. 21, p. 4417.

[50] E. Dekel, D.V. regelman, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, W.V. Schoenfeld, et P.M. Petroff, "*Cascade evolution and radiative recombination of quantum dot multiexcitons studied by time-resolved spectroscopy.*", *Phys. Rev. B* (2000), vol. **62** , no. 16, p. 11038.

[51] T. Flissikowski, I.A. Akimov, A. Hundt, et F. Henneberger, "*Single-hole spin relaxation in a quantum dot.*", *Phys. Rev. B* (2003), vol. **68** , p. 161309(R).

[52] M. Paillard, X. Marie, P. Renucci, T. Amand, A. Jbeli, et J.M. Gerard, "*Spin Remaxation Quenching in Semiconductor Quantum Dots.*", *Phys. Rev. L* (2001), vol. **86** , p. 1634.

[53] j. Wang, M.S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, et C.M. Lieber, "*Higly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires.*", *Science* (2001), vol. **293** , p. 1455.

[54] D.Y. Shu et S.-T Ho, "*Spontaneous emission from excitons in cylindrical dielectric waveguides and the spontaneous-emission factor of microcavity ring lasers.*", *J. Opt. Soc. Am. B* (1993), vol. **10** , no. 2, p. 381.

[55] L.D. Lanfeau, E.M. Lifshitz, et L.P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media.* (Collège de France, Paris, 1979), pergamon ed., pp. 34-42.

[56] R. Pässler, E. Griebl, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Buda, D.J. As, D. Schikora, K. Lishca, K. Papagelis, et S. Ves, "*Temperature dependence of exciton peak energies in ZnS, ZnSe, and ZnTe epitaxial films.*", *J. Appl. Phys.* (1999), vol. **86** , p. 4403.

[57] R. Pässler, "*Temperature dependence of exciton peak energies in multiple quantum well.*", *J. Appl. Phys.* (1998), vol. **83** , p. 3356.

[58] R. Pässler, "*Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors.*", *Phys. Stat. Sol. B* (1999), vol. **216** , p. 975.

[59] S.A. Crooker, T. Barrick, J.A. Hollingsworth, et V.I. Klimov, "*Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime.*", *Appl. Phys. Lett.* (2003), vol. **82** , p. 2793.

[60] O. Labeau, P. Tamarat, et B. Lounis, "*Temperature Dependence of the Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots.*", *Phys. Rev. Lett.* (2003), vol. **90** , p. 257404.

[61] M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, et M.G. Bawendi, "*Oservation of the Dark Exciton in CdSe Quantum Dots.*", *Phys. Rev. Lett.* (1995), vol. **75** , p. 3728.

[62] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, et A. Mews, "*Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals.*", *Phys. Rev. Lett.* (2002), vol. **88** , p. 137401.

[63] M. Califano, A. Franceschetti, et A. Zunger, "*Temperature Dependence of Excitonic Radiative Decay in CdSe Quantum Dots : The Role of Surface Hole Traps.*", *Nano Lett.* (2005), vol. **5** , p. 2360.

[64] D.W. Snoke, J. Hübner, W.W. Rühle, et M. Zundel, "*Spin flip from dark to bright state in InP quantum dots.*", *Phys. Rev. B* (2004), vol. **70** , p. 115329.

[65] A.L. Efros et M. Rosen, "*Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright excxiton states.*", *Phys. Rev. B* (1996), vol. **54** , p. 4843.

[66] M. Reischle, G.J. Beirne, R. Roßbach, M. jetter, et P. Michler, "*Influence of the Dark Exciton State on the Optical and Quantum Optical Properties of Single Quantum Dots.*", *Phys. Rev. Lett.* (2008), vol. **101** , p. 146402.

[67] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, et H. Mariette, "*Few-particle effects in single CdTe quantum dots.*", *Phys. Rev. B* (2002), vol. **65** , p. 121314(R).

[68] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, et H. Mariette, "*Exchange interaction effects on excitons and biexcitons in single CdTe quantum dots.*", *Int. Conf. Phys. Semicond.* (2000), vol. Osaka, p. 1151.

[69] A. Beveratos, *Réalisation Expérimentale d'une source de photons uniues par fluorescence de centre colorés dans le diamant : Application à la cryptographie quantique.* Thèse de Doctorat de l'université Paris-Sud XI - Orsay, 2002.

[70] E. Moreau, *Etude d'une source solide monomode de photons uniques constituée par une boîte quantique semiconductrice dans une microcavité optique.* Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002.

[71] R. Hanbury-Brown et R.Q. Twiss, "*Correlation between photons in two coherent beams of light.*", *Nature* (1956), vol. **177**, p. 27.

[72] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, et A. Forchel, "*Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K.*", *Appl. Phys. Lett.* (2002), vol. **81** , no. 16, p. 2920.

[73] N. Sangouard, C. Simon, M. Afzelius, et N. Gisin, "*Analysis of a quantum memory for photons based on controlled reversible inhomogeneous broadening.*", *Phys. Rev. A* (2007), vol. **75** , p. 032327.

[74] E. Knill, R. Laflamme, R. Martinez, et C.-H. Tseng, "*An algorithmic benchmark for quantum information processing*", *Nature* (2000), vol. **404**, p. 368.

[75] F. Diedrich et H. Walther, "*Continuous generation of single photons with controlled waveform in an ion-trap cavity system.*", *Nature* (2004), vol. **431** , p. 1074.

[76] O. Alibart, D.B. Ostrowsky, P. Baldi, et S. Tenzilli, "*High-performance guided-wave asynchronous heralded single-photon source.*", *Opt. Lett.* (2005), vol. **30** , p. 1539.

[77] Th. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, et H. Talon, "*Photon Antibunching in the Fluorescence of a Single Dye Molecule Trapped in a Solid.*", *Phys. Rev. Lett.* (1992), vol. **69** , p. 1516.

[78] G. Messin, J.P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, et M. Dahan, "*Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals.*", *Opt. Lett.* (2001), vol. **26** , p. 1891.

[79] R. Brouri, A. Beveratos, J.P. Poizat, et P. Grangier, "*Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals.*", *Opt. Lett.* (2000), vol. **25** , p. 1294.

[80] E. Moreau, I. Rober, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J.M. Gérarg, et Abram I., "*Quantum Cascade of Photons in Semiconductor Quantom Dots.*", *Phys. Rev. Lett.* (2001), vol. **87** , no. 18, p. 183601.

[81] M.H. Baier, A. Malko, E. Pelucchi, D.Y. Oberli, et E. Kapon, "*Quantum-dot dynamics probed by photon-correlation spectroscopy.*", *Phys. Rev. B* (2006), vol. **73** , p. 205321.

[82] C.Cohen-Tannoudji, *Cours d'Optique Quantique.* (Collège de France, Paris, 1979), lecture VI, p.9.

[83] D.T. Pegg, R. Loudon, et Knight P.L., "*Correlation in light emitted by three-level atoms*", *Phys. Rev. A* (1986), vol. **33**, p. 4085.

[84] A. Kiraz, S. Falth, C. Becher, B. Gayral, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, Lidong Zang, E. Hu, et A. Imamoglu, "*Photon correlation spectroscopy of a single quantum dot.*", *Phys. Rev. B* (2002), vol. **65** , p. 161303.

[85] D.V. Regelman, U. Mizrahi, D. Gershoni, et E. Ehrenfreund, "*Semiconductor Qunatum dot : A Quantum Light Source of Multicolor Photons with Tunable Statistics.*", *Phys. Rev. Lett.* (2001), vol. **87** , no. 25, p. 257401.

[86] C. Couteau, S. Moehl, F. Tinjod, J.M. Gerard, K. Kheng, H. Mariette, J.A. Gaj, R. Romestain, et J.P. Poizat, "*Correlated photon emission from a single II-VI quantum dot.*", *Appl. Phys. Lett.* (2004), vol. **85** , no. 25, p. 6251.

[87] W.-H. Chang, H.-S. Chang, W.-Y. Chen, T.M. Hsu, T.-P. Hsieh, J.-I. Chyi, et N.-T Yeh, "*Optical control of the exciton charge states of single quantum dots via impurity levels.*", *Phys. Rev. B* (2005), vol. **72** , p. 233302.

[88] C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G.S. Solomon, et Y. yamamoto, "*Indistinguishable photons from a single-photon device*", *Nature* (2002), vol. **419** , p. 594.

[89] L. Coolen, *Coherence temporelle des photons uniques emis par un nanocristal individuel de CdSe.* Thèse de Doctorat de l'université Denis Didererot - Paris VII, 2006.

[90] V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U.W. Pohl, et D. Bimberg, "*Effect of ramdom field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots.*", *Phys. Rev. B* (2000), vol. **61** , no. 15, p. 9944.

[91] H.D. Robinson et B.B. Goldberg, "*Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots.*", *Phys. Rev. B* (2000), vol. **61** , no. 8, p. R5086.

[92] L. Coolen, X. Brokmann, et J.-P. Hermier, "*Modeling coherence measurements on a spectrally diffusing single-photon emitter.*", *Phys. Rev. A* (2007), vol. **76** , p. 033824.

[93] B. Patton et W. Langbein, "*Time- and spectrally-resolved four-wave mixing in single CdTe/ZnTe quantom dots.*", *Phys. Rev. B* (2006), vol. **73** , p. 235354.

[94] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, PH. Roussignol, R. Ferreira, et J.M. Gerard, "*Unconventional motional narrowing in the optical spectrum of a semiconductor quantum dot.*", *Nature Physics* (2006), vol. **2** , p. 759.

[95] P.W. Anderson, "*A mathematical model for the narrowwing of spectral lines by exchance of motion.*", *J. Phys. Soc. Jpn* (1954), vol. **9** , p. 316.

Résumé

Nous présentons dans ces travaux de thèse la caractérisation optique d'un nouveau type de boîtes quantiques : les boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe. Cette étude comprend de la spectroscopie optique standard, où l'on mesure les raies d'émission d'une boîte quantique unique en fonction de leur énergie, mais aussi de la spectroscopie résolue en temps, comme des mesures de temps de déclin ou des mesures de corrélation. Les expériences présentées nous ont permis d'étudier la structure fine de l'exciton avec la mesure de l'énergie entre l'exciton noir et l'exciton brillant et le temps de spin flip entre ces deux états. Puis les mesures de corrélation entre chacun des états brillants d'une boîte quantique unique nous ont permis de montrer que nos émetteurs de photons sont des sources de photons uniques de qualité jusqu'à haute température (220 K), et de proposer un modèle décrivant les différents états de cette boîte et leur dynamique de relaxation. Pour finir, nous nous sommes intéressé à la largeur importante des raies d'émission et aux temps caractéristiques de la diffusion spectrale qui en est responsable. Pour cela, nous présentons une nouvelle méthode expérimentale basée sur des mesures de corrélation entre des bandes spectrales de la raie permettant de directement mesurer le temps caractéristique de la diffusion spectrale et d'en étudier le comportement en fonction de différents paramètres comme la puissance d'excitation et la température.

Mots-clés: boîtes quantiques, nanofils, semiconducteur, CdSe, ZnSe, source de photons uniques, spectroscopie optique, corrélation de photons, diffusion spectrale.

Abstract

We present in this work the optical characterization of a new type of quantum dots, namely CdSe quantum dots in ZnSe nanowires. This study includes standard optical spectroscopy, where we measure the emission lines of a single quantum dot according to their energy, but also time resolved spectroscopy, like decay time or correlation measurements. The presented experiments allow us to study the fine structure of the exciton with the measurement of the energy splitting between the dark exciton and the bright exciton and the spin flip time between these two states. Then the photon correlation measurements between each of the bright states of a single quantum dot has demonstrated that our source is a quality single photons source up to high temperature (220K). We have been able to fit our results with a model describing the different states of this quantum dot and their relaxation dynamics. To finish, we have investigated the large width of the lines and measured the characteristic time of the spectral diffusion which is responsible for it. For that purpose, we have presented a new experimental method based on correlation measurements amongst different spectral part of the line. This allowed us to measure directly the spectral diffusion characteristic time and to study its dependency according to various parameters such as the excitation power and the temperature. .

Keywords: Quantum dots, nanowires, semiconductor, CdSe, ZnSe, single photon sources, Optical spectroscopy, photon correlation, spectral diffusion.