THÈSE

présentée par

Lucien BESOMBES

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Spécialité : Physique

Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI

soutenue publiquement le 9 octobre 2001

Composition du jury

Président :	**M. Skolnick**
Rapporteurs :	**J-Y. Marzin** **R. Ferreira**
Examinateurs :	**E. Rosencher** **K. Kheng**
Directeur de thèse :	**K. Saminadayar**

Équipe mixte CEA–CNRS–UJF "Nanophysique et semiconducteurs"
Laboratoire de Physique des Semiconducteurs
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée – CEA Grenoble

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA-Grenoble, au sein du Laboratoire de Physique des Semiconducteurs (PSC), dans le cadre de l'équipe CEA-CNRS-UJF "Nanophysique et Semiconducteur". Je tiens à remercier monsieur Jean-Louis PAUTRAT, directeur du Service de Physique des Matériaux et Microstructures (SP2M) ainsi que les responsables successifs du laboratoire PSC, Engin MOLVA, Ronald COX et Jean Michel GERARD, pour m'avoir accueilli dans cette équipe et m'avoir donné les moyens de réaliser mon travail de thèse.

Je suis très reconnaissant à Robson FERREIRA et Jean-Yves MARZIN d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce travail de thèse ainsi qu'à Maurice SKOLNICK et Emmanuel ROSENCHER pour leur participation à mon jury.

Ce travail a été dirigé conjointement par Kuntheak KHENG et Krishna SAMINADAYAR qui m'ont constamment soutenu pendant ces trois années. Je tiens à remercier Kuntheak pour sa patiente, son optimisme et son soutien sans faille et Sami pour m'avoir fait profiter de son expérience et de sa sagesse.

Pendant ces trois ans, j'ai eu la chance de travailler au coté de Ronald COX. Ses compétences tant expérimentales que théoriques m'ont été d'un grand secours. Je le remercie chaleureusement pour son dévouement sans limite et sa gentillesse.

Je voudrais tout particulièrement remercier Henri MARIETTE pour m'avoir encouragé et soutenu avec enthousiasme tout au long de ce travail. Avec Laurent MARSAL, à qui j'exprime également ma reconnaissance, ils ont élaboré la plus grande partie des échantillons étudiés dans cette thèse. C'est également avec un grand plaisir que je remercie Noël MAGNEA pour m'avoir fourni les premières structures pour démarrer cette étude alors que la microspectroscopie n'était pas encore à la mode.

On oublie trop souvent de mentionner que la plupart des résultats expérimentaux ne peuvent être obtenus qu'après avoir résolu de nombreux problèmes techniques. Merci donc à Eric DELAMADELEINE pour ses nombreux dépannages électroniques ou informatiques et son aide précieuse pour la mise en place des manips. Merci aussi tout particulièrement à Thomas CHARVOLIN avec qui j'ai débuté la lithographie électronique sur nos échantillons, phase essentielle avant toute l'étude optique.

Je tiens finalement a exprimer mes remerciements à tous les membres permanents du laboratoire dont j'ai pu apprécier les qualités humaines ainsi que professionnelles. Merci tout d'abord à Joël BLEUSE et Hélène ULMER avec qui j'ai eu la chance de débuter dans le monde de la recherche par une étude sur les microcavités. Merci à LE SI Dang, Régis ANDRE, Joël CIBERT, Serge TATARENKO, Yann GUENUIST, David FERRAND, Marlène FALCO, Bruno DAUDIN, Nikos PELEKANOS, Pascal GENTIL, Guido MULA, Emmanuel PICARD, Emmanuel HADJI et Joel EYMERY pour leur aide et leur amitié.

Merci enfin à tous les thésards qui se sont succédés pendant ces trois années et ont contribués pour une bonne part à l'ambiance et à la bonne humeur dans le laboratoire. D'abord les anciens avec Markus MULLER, David MARTROU, Vincent HUARD, Christophe BOURGOGNON et Julia SIMON, et ceux pour qui le travail commence ou se poursuit, Christoph ADELMANN, Mikaël BERTOLINI, Hervé BOUKARI, Julien BARJON et enfin Frank TINJOD, mon voisin de bureau et successeur, à qui je souhaite beaucoup de réussite pour la suite de l'étude des boîtes CdTe.

Table des matières

Introduction **1**

Chapitre 1 Boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI **5**

1.1 Les semiconducteurs II-VI de la famille des tellurures 5

1.2 Confinement dans les nanostructures 10

1.2.1 Quelques rappels sur le confinement 2D 11

1.2.2 Un modèle simple de confinement latéral : l'oscillateur harmonique 2D 15

1.3 Les boîtes quantiques étudiées 19

1.3.1 Confinement induit par les fluctuations d'interfaces d'un puits quantique 19

1.3.2 Le système CdTe/ZnTe 21

Chapitre 2 Spectroscopie de boîtes quantiques uniques **27**

2.1 Mise en oeuvre expérimentale de la micro-spectroscopie 28

2.1.1 Réalisation de masque par lithographie électronique 28

2.1.2 Dispositif optique 31

2.2 Etude optique de boîtes quantiques uniques 33

2.2.1 Localisation par les fluctuations d'interface d'un puits quantique. 33

2.2.2 Confinement dans les boîtes CdTe/ZnTe 34

2.2.3 Elargissement inhomogène induit par des fluctuations locales de champ électrique. 35

Chapitre 3 Elargissement homogène dans une boîte quantique unique **39**

3.1 Elargissement homogène et temps de déphasage 39

3.1.1 Elargissement homogène d'un système à deux niveaux 39

3.1.2 Propriétés optiques de l'exciton. 41

3.1.3 Déphasage pur de l'exciton dans une boîte quantique. 47

3.2 Luminescence résolue en temps de boîtes quantiques uniques 49
3.3 Couplage avec les phonons acoustiques de faible énergie 53
3.3.1 Dépendance en température de l'élargissement homogène 53
3.3.2 Mélange exciton-phonons acoustiques. 56
3.3.3 Estimation du couplage exciton-phonon pour un exciton localisé quasi 2D. 61

Chapitre 4 Structure fine d'un exciton confiné **69**
4.1 Théorie générale de l'exciton. 70
4.1.1 Interaction d'échange dans l'approximation de la masse effective. 70
4.1.2 Interaction d'échange pour un exciton 3D 74
4.1.3 Interaction d'échange dans un puits quantique 77
4.2 Interaction d'échange électron-trou dans une boîte quantique 80
4.2.1 Dédoublement singulet triplet 80
4.2.2 Interaction d'échange dans une boîte quantique anisotrope 87
4.3 Propriétés magnéto-optiques d'un exciton confiné 91
4.3.1 Boîtes quantiques contraintes isotropes et anisotropes. 91
4.3.2 Mélange des états radiatifs et non-radiatifs sous champ magnétique. 94
4.3.3 Excitons liés à une fluctuation d'interface d'un puits quantique . 100

Chapitre 5 Complexes excitoniques : biexciton et exciton chargé **105**
5.1 Le biexciton dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe 107
5.1.1 Transition biexciton-exciton 107
5.1.2 Energie de liaison du biexciton 114
5.1.3 Propriétés magnéto-optiques du biexciton 119
5.2 Biexciton dans un potentiel anisotrope 123
5.2.1 Biexciton et interaction d'échange 123
5.2.2 Biexciton localisé dans une fluctuation d'interface d'un puits quantique faiblement contraint. 127
5.3 Excitons chargés 129
5.3.1 Structures dopés par modulation 129
5.3.2 Fluctuations aléatoires de champ électrique et effet Stark quantique confiné 135

Chapitre 6 Absorption excitonique et multi-excitons **143**
6.1 Absorption excitonique dans une boîte quantique. 144

6.1.1 Les états excités dans un potentiel de confinement parabolique 2D. 144
6.1.2 Excitation de la luminescence 148
6.2 Multi-excitons. 152
6.2.1 Evolution des spectres de micro-luminescence avec la puissance d'excitation. 153
6.2.2 Spectre d'émission des multi-excitons. 154

Conclusion **163**

Annexe A Exciton dans un puits quantique **165**

Annexe B Eléments de matrice d'interaction coulombienne **169**

Bibliographie **171**

Introduction

Le développement, dans les années 70, des techniques d'épitaxie par jets moléculaires a ouvert la voie aux études sur les structures semiconductrices de faible dimensionnalité. L'intérêt s'est d'abord porté, pour des raisons techniques, sur l'étude de systèmes bidimensionnels : les puits quantiques. Un puits quantique est une fine couche d'un matériau semiconducteur de faible largeur de bande interdite inséré entre deux couches d'un semiconducteur de plus grande bande interdite. Le décalage de bande d'énergie entre les deux matériaux confine les porteurs dans la couche centrale. Le mouvement des porteurs confinés dans une couche de quelques monocouches atomiques d'épaisseur est alors bidimensionnel et le mouvement suivant l'axe de croissance est quantifié.

Depuis cette époque, les propriétés spécifiques des systèmes quasi-bidimensionnels ont attiré l'intérêt de nombreux laboratoires de recherche. Ces travaux ont débouché sur des découvertes majeures en physique fondamentale comme l'effet Hall quantique, qui a valu le prix Nobel à Klauss von Klitzing en 1985, ou l'effet Hall quantique fractionnaire (prix Nobel décerné à Störmer, Laughlin et Tsui en 1998). Aujourd'hui, les propriétés de ces systèmes bidimensionnels sont en grande partie connues et exploitées dans de nombreux dispositifs microélectroniques et optoélectroniques comme les diodes lasers ou les transistors à haute mobilité. La contribution de Kroemers et Alferov au développement de ces techniques a été récompensée par le prix Nobel de physique 2000.

Au milieu des années 1980, les progrès rapides de la technologie des semiconducteurs, en particulier les moyens de lithographie, ont permis la fabrication de structures réalisant un confinement des porteurs quasi unidimensionnel (*fils quantiques*) puis quasi zéro-dimensionnel [1] (*boîtes quantiques*). Ces objets, dont la taille doit être inférieure à quelques dizaines de nanomètres pour pouvoir donner lieu à des effets de confinement, ne doivent pas présenter de défauts structuraux qui détérioreraient les propriétés optiques ou électroniques. C'est pourquoi aujourd'hui, plutôt que les techniques de lithographie ou de gravure utilisées initialement, les techniques de croissance auto-organisées semblent les plus prometteuses pour la réalisation de ce type d'objets quantiques [2]. On tire partie, dans ce dernier cas, des contraintes de cohérence induites lors de la croissance de semiconducteurs désaccordés en paramètre de maille : un matériau en compression peut présenter une tendance naturelle à former des îlots plutôt qu'à croître de façon bidimentionnelle. Les îlots obtenus sont typiquement de taille nanométrique et présentent

une bonne qualité cristalline, propice à l'observation des effets de confinement.

Le confinement des porteurs dans les trois dimensions de l'espace conduit à une discrétisation complète des niveaux d'énergie se traduisant, en absorption optique en particulier, par des pics très marqués. En ce sens, les boîtes quantiques de semiconducteurs peuvent être vues comme des *atomes artificiels*. Ces objets présentent un intérêt particulier pour la physique fondamentale car, contrairement aux atomes, dans une boîte quantique on peut faire varier la taille ou la forme du potentiel de confinement, donc la structure des niveaux d'énergie, mais aussi contrôler le nombre de porteurs confinés. Le faible nombre d'électrons dans une boîte quantique rend en particulier ces systèmes attractifs pour les théoriciens qui disposent là des objets permettant de tester la physique à N-corps.

La concentration de la force d'oscillateur dans des transitions excitoniques très étroites permet d'envisager l'utilisation de boîtes quantiques pour la réalisation de dispositifs optiques. Outre la réalisation de lasers à faible seuil, les boîtes quantiques sont considérées aujourd'hui comme des éléments prometteurs pour la réalisation de sources à photon unique pour la cryptographie quantique [3] ou la réalisation de composants où un contrôle de la cohérence des états quantiques est essentiel [4, 5, 6]. Le principal avantage des boîtes quantiques pour la réalisation de tels composants est de pouvoir profiter de toute la technologie actuellement développée pour les dispositifs semiconducteurs.

Malgré les progrès réalisés par les techniques d'épitaxie, l'étude des propriétés optiques fondamentales des boîtes quantiques ou la réalisation de dispositifs à partir de ces objets se heurte à un problème important : l'inhomogénéité des objets réalisés. Ainsi, les boîtes quantiques, obtenues par relaxation élastique des contraintes lors de la croissance par épitaxie de matériaux de paramètres de maille différents, présentent généralement une grande dispersion en taille, forme ou composition. Les propriétés physiques de ces nanostructures étant sensibles à des variations de taille de l'ordre de la monocouche atomique, une mesure simultanée sur un grand nombre d'objets va directement refléter cette dispersion de taille.

Pour s'affranchir des problèmes liés à l'inhomogénéité et remonter aux propriétés optiques intrinsèques des boîtes quantiques il faut pouvoir observer les transitions optiques d'une boîte quantique individuelle. L'étude présentée dans ce manuscrit porte sur les propriétés optiques de boîtes quantiques uniques à base de tellurure de cadmium (CdTe).

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

Dans le chapitre 1 nous rappellerons les principales caractéristiques des semiconducteurs II-VI utilisés pour réalisation des nanostructures étudiées lors de ce travail, en insistant sur les propriétés spécifiques qui confèrent à ces matériaux un intérêt particulier pour les études optiques. Nous introduirons ensuite quelques notions nécessaires à la compréhension des propriétés optiques des boîtes quantiques avant de présenter en détail la structure des échantillons étudiés.

Dans le chapitre 2, nous verrons comment, grâce au développement d'une technique de micro-spectroscopie, nous pouvons nous affranchir des problèmes liés à l'inhomogénéité des structures étudiées et observer les transitions optiques d'une boîte quantique unique.

Les quatre chapitres suivants sont consacrés à l'étude de propriétés physiques spécifiques des boîtes quantiques. Nous analyserons d'abord quels sont les mécanismes responsables de l'élargissement homogène des transitions optiques dans une boîte quantique unique (chapitre3). En particulier, nous mettrons en évidence un couplage entre l'exciton confiné et les phonons acoustiques de faible énergie avec l'augmentation de la température. Ce couplage conduit à l'apparition d'une forme de raie non lorentzienne spécifique.

Nous verrons ensuite (chapitre 4) comment l'interaction d'échange électron-trou, amplifiée, par rapport au matériau volumique, par le confinement, contrôle la structure fine de l'exciton. L'influence conjuguée de l'anisotropie du potentiel de confinement et du terme longue portée de l'interaction d'échange sera discutée.

L'accumulation des porteurs dans une boîte quantique conduit à la formation de complexes excitoniques. La formation et les propriétés optiques du biexciton confiné seront étudiées en détail (chapitre 5). Dans des structures à boîtes quantiques dopées par modulation, nous analyserons la formation de l'exciton chargé négativement. L'observation et l'analyse de l'effet Stark quantique induit par des fluctuations locales de champ électrique nous permettra de mettre en évidence une forte dépendance de l'énergie de liaison des complexes excitoniques avec l'amplitude du champ électrique.

Enfin, des mesures d'excitation de la luminescence sur des boîtes quantiques uniques nous permettront d'étudier la structure des états excités (chapitre 6). Pour des boîtes présentant des états excités, l'augmentation de la densité d'excitation se traduit par la formation de complexes excitoniques. La luminescence d'une boîte unique se répartit alors entre une contribution provenant d'une recombinaison sur le niveau fondamental et une contribution provenant d'une recombinaison à partir du premier niveau excité. Nous verrons quelles informations sur l'interaction coulombienne nous pourrons extraire des spectres de multi-excitons d'une boîte unique.

Chapitre 1

Boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI

Les nanostuctures étudiées sont à base de semiconducteurs II-VI de la famille des tellurures. Nous présenterons dans un premier temps les principales caractéristiques de ces matériaux et les différentes méthodes de croissance auto-assemblée permettant l'obtention, avec ces matériaux, de structures de basse dimensionnalité. Nous rappellerons ensuite les principales caractéristiques de la structure électronique dans un système confiné en nous intéressant plus particulièrement à l'introduction d'un confinement latéral supplémentaire dans une structure 2D.

1.1 Les semiconducteurs II-VI de la famille des tellurures

Les hétérostructures que nous allons étudier sont réalisées à partir de composés de la famille des tellurures : le tellurure de cadmium (CdTe), le tellurure de zinc (ZnTe), le tellurure de magnésium (MgTe) et les alliages obtenus à partir de ces trois composés binaires, en faisant varier les concentrations en cations. Les matériaux binaires CdTe et ZnTe cristallisent dans la structure blende, les atomes de cadmium (ou de zinc) et les atomes de tellure formant deux réseaux cubique à face centrée, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube. La différence de paramètres de maille entre CdTe (a_0=6,48 Å) et ZnTe (a_0=6,10 Å) sera exploitée pour la réalisation de boîtes quantiques auto-assemblées. L'alliage $Cd_{1-x}Mg_xTe$ cristallise dans cette même structure blende pour des concentrations en magnésium inférieures à 30 %, mais il conserve cette structure pour des concentrations supérieures s'il est épitaxié sur $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Ces matériaux II-VI sont à gap direct. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde au centre de la zone de Brillouin. L'absorption ou l'émission de lumière peut alors se faire avec conservation du vecteur d'onde et est particulièrement efficace. Nous allons

analyser de manière plus détaillée la structure de bande de ces composés. Cette analyse nous permettra en particulier de mieux comprendre l'origine des règles de sélection des transitions optiques dans le matériau massif, dans un puits quantique, ou dans une boîte quantique.

Structure de bande du matériau massif

Les liaisons formées entre les éléments de type II (Cd, Zn, Mg) et l'élément de type VI (Te) proviennent des quatre niveaux externes de chaque élément (un de type S et trois de type P). Ces orbitales atomiques s'hybrident pour former des liaisons tétraédriques. Les huit électrons fournis peuplent alors les quatre premiers niveaux hybridés de plus faible énergie. Une orbitale S et trois orbitales P liantes sont peuplées et forment la bande de valence. L'orbitale S liante étant très profonde, nous l'oublierons dans la suite. Les quatre autres bandes antiliantes (dont celle de plus faible énergie, dite bande de conduction) sont intrinsèquement non peuplées. Les trois niveaux antiliants P ont une énergie suffisamment élevée pour ne pas modifier les propriétés optiques.

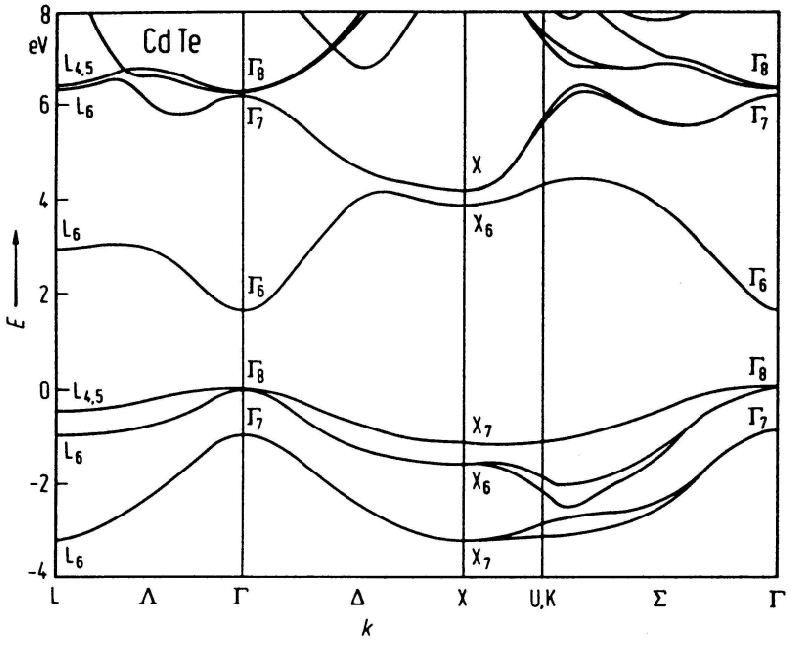


Figure 1.1 *– Structure de bande électronique de CdTe.*

La symétrie des bandes en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, comme nous le verrons dans la suite, contrôle les propriétés optiques du matériau. Au centre de la zone de Brillouin, la bande de conduction est deux fois dégénérée et possède la symétrie Γ_6 du groupe T_d. Cette bande provenant du recouvrement d'orbitales S, le moment cinétique orbital des électrons de

conduction est nul et leur moment cinétique total est $J = 1/2$. Nous noterons les états correspondants $|1/2, 1/2\rangle = |S\rangle|\uparrow\rangle$ et $|1/2, -1/2\rangle = |S\rangle|\downarrow\rangle$.

Pour la bande de valence, le couplage spin-orbite lève la dégénérescence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ entre les états de moment cinétique total $J = 1/2$ et $J = 3/2$ provenant de la composition du moment cinétique orbital $L = 1$ (orbitales P) et du moment cinétique de spin $S = 1/2$. Au centre de la zone de Brillouin, la bande de valence se décompose alors en deux sous-niveaux : un quadruplet de moment cinétique total $J = 3/2$, de symétrie Γ_8, et un doublet de moment cinétique total $J = 1/2$, de symétrie Γ_7. Ces deux bandes sont séparées par l'énergie de couplage spin-orbite Δ_{so}.

En présence de couplage spin-orbite, $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ ne sont plus des constantes du mouvement alors que les composantes du moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ commutent avec l'hamiltonien du système. Il apparaît donc judicieux de choisir comme base du système en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ les états propres communs à J^2, J_z. Ces états propres peuvent être facilement déduits des vecteurs de base de la description non couplée par application des règles de composition des moments cinétiques. La base des états propres en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ est donnée ci-dessous :

$$\Gamma_6 : \quad \begin{aligned} |\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle &= |S\rangle|\uparrow\rangle \\ |\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle &= |S\rangle|\downarrow\rangle \end{aligned}$$

$$\Gamma_8 : \quad \begin{aligned} |\tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\tfrac{2}{3}}|0\rangle|\uparrow\rangle + \sqrt{\tfrac{1}{3}}|1\rangle|\downarrow\rangle \\ |\tfrac{3}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\tfrac{2}{3}}|0\rangle|\downarrow\rangle + \sqrt{\tfrac{1}{3}}|-1\rangle|\uparrow\rangle \\ |\tfrac{3}{2}, \tfrac{3}{2}\rangle &= |1\rangle|\uparrow\rangle \\ |\tfrac{3}{2}, -\tfrac{3}{2}\rangle &= |-1\rangle|\downarrow\rangle \end{aligned} \tag{1.1}$$

$$\Gamma_7 : \quad \begin{aligned} |\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\tfrac{2}{3}}|1\rangle|\downarrow\rangle - \sqrt{\tfrac{1}{3}}|0\rangle|\uparrow\rangle \\ |\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle &= -\sqrt{\tfrac{2}{3}}|-1\rangle|\uparrow\rangle + \sqrt{\tfrac{1}{3}}|0\rangle|\downarrow\rangle \end{aligned}$$

En introduisant les fonctions d'ondes représentant en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ le haut de la bande de valence, en l'absence de couplage spin-orbite, soient $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$ qui proviennent

respectivement du recouvrement des orbitales atomiques P_X, P_Y et P_Z, on peut écrire en quantification suivant z :

$$|1\rangle = -\frac{|X\rangle + i|Y\rangle}{\sqrt{2}},\ |0\rangle = |Z\rangle,\ |-1\rangle = \frac{|X\rangle - i|Y\rangle}{\sqrt{2}} \tag{1.2}$$

	$CdTe$	$ZnTe$
E_g	1606 meV	2391 meV
ϵ_r	$10,6$	$9,7$
a_0	$6,48$ $\AA$	$6,10$ $\AA$
Δ_{so}	$0,90$ eV	$0,91$ eV
γ_1	$4,8$	$4,07$
γ_2	$1,5$	$0,78$
γ_3	$1,9$	$1,59$
m_{hhz}	$0,556$	$0,398$
$m_{hh\|\|}$	$0,159$	$0,206$
m_e	$0,096$	$0,116$

Tableau 1.1 *– Valeurs de quelques paramètres physiques de CdTe et ZnTe.*

La structure de la bande de conduction en dehors du point Γ, en un $\mathbf{k}$ voisin de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, peut être traitée en théorie des perturbations en diagonalisant, sur la base des états propres en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ (1.1), le développement au premier ordre en $\mathbf{kp}$ de l'hamiltonien dépendant de $\mathbf{k}$. Cette approche simple (méthode de Kane) basée sur la description exacte de l'interaction en $\mathbf{k}.\mathbf{p}$ sur la base (Γ_6, Γ_7, Γ_8) permet de quantifier la non-parabolicité de la bande de conduction en décrivant le mélange avec les bandes Γ_7 et Γ_8. Pour des matériaux présentant un grand gap et un grand couplage spin-orbite, ce mélange peut cependant être négligé. Ceci conduit à une approximation parabolique pour la relation de dispersion en centre de zone. La relation de dispersion de la bande de conduction se réduit alors à :

$$E(\mathbf{k}) = E_g + \gamma_c \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \tag{1.3}$$

où m_0 est la masse de l'électron libre. La relation $E(\mathbf{k})$ est alors fixée par un seul paramètre γ_c qui décrit la masse effective isotrope de l'électron $m_e^* = m_0/\gamma_c$. La bande spin-orbite Γ_7, elle aussi parabolique et isotrope, est décrite par un seul paramètre noté γ_Δ.

Pour la bande de valence Γ_8, la description simple de Kane ne prend pas en compte les couplages entre la bande de trous lourds et la bande de trous légers et conduit à une masse infinie pour les trous lourds. Ces couplages, provenant de l'interaction avec des bandes d'énergies supérieures, interviennent au deuxième ordre en k. Luttinger et Kohn [7] ont établi, par des considérations de symétrie, la forme générale d'un hamiltonien effectif permettant de prendre en compte ces couplages. La matrice de Luttinger, décrivant la bande Γ_8 s'écrit, sur la base des états de Bloch (1.1) ($|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle$) :

$$\mathcal{H}_{\Gamma_8} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\begin{bmatrix} H_{hh} & c & b & 0 \\ c^* & H_{lh} & 0 & -b \\ b^* & 0 & H_{lh} & c \\ 0 & -b^* & c^* & H_{hh} \end{bmatrix} \tag{1.4}$$

avec

$$\begin{aligned} H_{hh} &= \frac{k_z^2}{m_{hz}} + \frac{k_{\|}^2}{m_{h\|}} \\ H_{lh} &= \frac{k_z^2}{m_{lz}} + \frac{k_{\|}^2}{m_{l\|}} \\ b &= -2\sqrt{3}(k_x - ik_y)\gamma_3 k_z \\ c &= -\sqrt{3}(\gamma_2(k_x^2 - k_y^2) - 2i\gamma_3 k_x k_y) \end{aligned}$$

Au voisinage de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, les masses effectives des trous lourds (h) et des trous légers (l) selon l'axe de symétrie z ([001]) et dans le plan perpendiculaire ($\|$) sont alors définies par les trois paramètres de Luttinger γ_1, γ_2 et γ_3 :

$$m_{hz} = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2},\ m_{h\|} = \frac{m_0}{\gamma_1 + \gamma_2},\ m_{lz} = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_2},\ m_{l\|} = \frac{m_0}{\gamma_1 - \gamma_2} \tag{1.5}$$

Les valeurs des paramètres de Luttinger γ_1, γ_2, γ_3 aussi que les masses effectives des trous qui en découlent sont indiquées dans le tableau 1.1 pour CdTe et ZnTe.

Lorsque l'on s'écarte de $k = 0$ dans une direction donnée, la structure de bande de valence va dévier rapidement du modèle simple à deux bandes paraboliques et le mélange trous lourds-trous légers devra être pris en considération. Cependant, des facteurs extérieurs comme les contraintes, en levant la dégénérescence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ entre les niveaux $J_z = \pm 3/2$ et $J_z = \pm 1/2$, vont limiter ce mélange de bande et rétablir la validité de l'approximation parabolique. Comme nous le verrons, ce sera le cas par exemple dans des boîtes quantiques fortement contraintes.

Hétérojonctions de semiconducteurs II-VI

Le confinement dans les nanostructures de semiconducteurs est obtenu en réalisant des hétérojonctions de semiconducteurs de gaps différents. La différence de gap entre les deux matériaux se répartit entre la bande de conduction et la bande de valence formant ainsi un puits de potentiel qui va confiner les porteurs. Cette répartition dépend des matériaux de l'hétérostructure. Pour les composés qui nous intéressent ici, le décalage de bande de valence est de 5 % entre ZnTe et CdTe et de 30 % entre MgTe et CdTe. L'épitaxie des différents alliages de CdTe, ZnTe et MgTe permet alors la réalisation d'hétérostructures présentant une gamme étendue de confinement. Les gaps de ces alliages, paramètres essentiels à la conception des hétérostructures, peuvent être décrits par les relations suivantes :

$$E_g(Cd_{1-x}Zn_xTe) = 1606 + 525x + 260x^2\ meV [8] \tag{1.6}$$

$$E_g(Cd_{1-x}Mg_xTe) = 1606 + 1700x + 300x^2\ meV [9] \tag{1.7}$$

Nous allons maintenant analyser l'influence des contraintes et du confinement sur les propriétés électroniques et optiques de ces hétérostructures.

1.2 Confinement dans les nanostructures

Un électron confiné dans un volume faible comme celui d'une boîte quantique présente une distribution des niveaux d'énergie discrète. Dans des structures typiques de 5 à 50 nm, la séparation énergétique entre les différents niveaux discrets est de quelques meV à quelques dizaines de meV. La réduction de la dimensionnalité, ou de manière équivalente la quantification de l'énergie, est directement reflétée par la densité d'état. La densité d'état est de plus en plus piquée à mesure que la dimension du système diminue : on passe d'une densité d'état en palier pour un puits quantique à une densité d'état présentant des singularités pour un fils quantique, pour enfin aboutir à une série de pics de Dirac pour une boîte quantique. Ces singularités de la densité d'état sont à l'origine des propriétés optiques spécifiques des nanostructures.

Comme nous verrons dans la suite, les boîtes quantique que nous allons étudier sont créées en introduisant un confinement latéral qui restreint le mouvement de porteurs confinés dans un puits quantique étroit. Nous commencerons donc par rappeler quelques propriétés du confinement 2D, avant de voir comment modéliser l'influence du confinement latéral.

1.2.1 Quelques rappels sur le confinement 2D

Nous allons rappeler ici brièvement quelques propriétés des puits quantiques qui nous servirons dans la suite à discuter les propriétés optiques des boîtes. Nous commenceront par l'analyse de l'influence des contraintes sur la structure de la bande de valence et nous poursuivrons par la discussion des règles de sélection des transitions optiques bande à bande.

Déplacement de bande induit par les contraintes.

La croissance cohérente (sans dislocation) d'une couche de CdTe sur un substrat de paramètre de maille différente oblige la couche de CdTe à adopter le paramètre de maille du substrat dans le plan de croissance. La couche de CdTe subit donc une contrainte biaxiale. Si $a_{||}$ et a_z sont les paramètres de maille de la couche contrainte dans le plan de la couche et suivant l'axe de croissance respectivement, et a_0 le paramètre de maille du matériau non contraint, le désaccord de maille se traduit par une déformation de la cellule élémentaire :

$$\epsilon_{||} = \frac{a_{||} - a_0}{a_0},\ \epsilon_z = \frac{a_z - a_0}{a_0} \tag{1.8}$$

La loi de Hooke permet de relier le tenseur des déformations ϵ_{ij} au tenseur des contraintes σ_{ij} par les constantes d'élasticité S_{ij} [10]. En particulier, la contrainte biaxiale s'exerçant sur la couche épitaxiée s'écrit :

$$\sigma = \frac{1}{S_{11} + S_{12}}\epsilon_{||} \tag{1.9}$$

Le tenseur des contraintes peut se décomposer en une composante hydrostatique et une composante de cisaillement. La contrainte hydrostatique affecte directement la valeur du gap du matériau via le potentiel de déformation hydrostatique a. La variation de gap liée à cette contrainte est donnée par :

$$\Delta E_{hydro} = 2a(S_{11} + 2S_{12})\sigma \tag{1.10}$$

La composante de cisaillement n'affecte que la bande de valence et lève la dégénérescence en $k_{||} = 0$ entre la bande de trous lourds $|3/2, \pm 3/2\rangle$ et la bande de trous légers $|3/2, \pm 1/2\rangle$. La séparation énergétique entre ces deux bandes est donnée par :

$$\Delta E_{cisail} = 2b(S_{11} - S_{12})\sigma \tag{1.11}$$

où b est le potentiel de cisaillement. Pour une couche de CdTe en compression le niveau fondamental de la bande de valence est un niveau de trous lourds.

Les différents paramètres a, b, S_{11} et S_{12} peuvent être déterminés expérimentalement. Les valeurs de ces paramètres pour CdTe sont indiqués dans le tableau 1.2 ci-aprés.

a_0	a[11]	b [100][12]	S_{11}[13]	S_{12}[13]
$6,48$ $\AA$	$-3,9$	$-1,2$	$4,17.10^{-11}$ Pa^{-1}	$-1,72.10^{-11}$ Pa^{-1}

Tableau 1.2 *– Paramètres intervenant dans le calcul de l'influence des contraintes sur une couche CdTe.*

Pour donner quelques ordres de grandeur, une couche de CdTe épitaxiée sur un substrat $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ subit une variation de gap liée à la composante hydrostatique de $\Delta E_{hydro} \approx +5,5$ meV et une séparation trou lourd-trou léger due au cisaillement de $\Delta E_{cisail} \approx +13$ meV.

Règles de sélection pour les transitions bande à bande

Pour décrire les transitions optiques dans un puits quantique il faut d'abord connaître ses états électroniques. Du fait de la perte d'invariance par translation dans la direction de croissance z, les états électroniques dans cette direction ne sont plus caractérisés par le vecteur d'onde k_z mais par un nombre quantique n. L'impulsion des particules est quantifiée dans la direction du confinement.

Dans le cadre de la théorie de la fonction enveloppe [14], la fonction d'onde d'un électron confiné dans un puits quantique s'écrit, au centre de la zone de Brillouin :

$$\Psi_{\nu,i,k_\parallel}(\mathbf{r}) = u_\nu(\mathbf{r})\frac{1}{\sqrt{S}} exp\left(i\mathbf{k}_\parallel\mathbf{r}_\parallel\right)\chi_i(z) \tag{1.12}$$

$\chi_i(z)$ étant une solution de l'équation de Schrodinger unidimensionnelle faisant intervenir comme énergie potentielle la discontinuité de bande formant le puits dans la direction z et S est la surface de normalisation. $\chi_i(z)$ est la fonction décrivant le mouvement suivant z d'un électron de la sous-bande i du puits quantique et $u_\nu(\mathbf{r})$ la partie périodique de la fonction de Bloch au centre de zone pour la bande ν du matériau. L'énergie des états électroniques est modifiée par une contribution provenant du confinement. Dans la limite des barrières infinies, l'énergie de la sous-bande i est donnée par $E_i = \pi^2\hbar^2 i^2/m^* l_z^2$ où m^* est la masse effective de la particule confinée. Le confinement suivant z ajoute alors un écart énergétique supplémentaire à l'écart entre les niveaux de trous lourds et de trous légers lié à leur différence de masse effective.

La probabilité de transition interbande pour des porteurs confinés dans un puits quantique peut être calculée dans la cadre de la théorie des perturbations, le taux de transition étant donné par la règle d'or de Fermi. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, valable lorsque l'extension de la fonction d'onde des états électroniques est

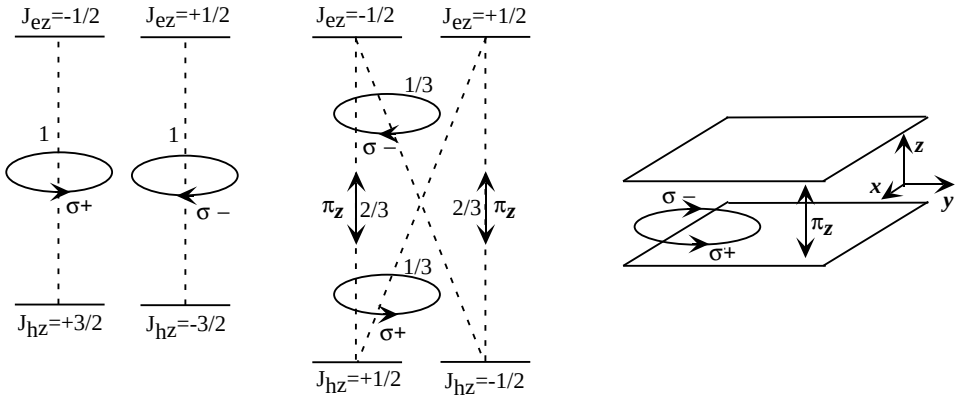


Figure 1.2 *– Règles de sélection des transitions optiques entre les états de Bloch de la bande de valence et de la bande de conduction. $\sigma+(-)$ indique des transitions polarisées circulairement dans le plan du puits et π_z correspond à une polarisation linéaire suivant l'axe z.*

inférieure à la longueur d'onde de la lumière émise, le couplage entre états électroniques et états du champs électromagnétique peut être décrit par un hamiltonien perturbatif :

$$H_{AF} = -\frac{e}{m_0}\mathbf{p}.\mathbf{A} \tag{1.13}$$

où $\mathbf{p}$ est l'opérateur impulsion et $\mathbf{A}$ le potentiel-vecteur du champ électromagnétique en jauge de Coulomb. Par analogie avec la physique classique, on préfère souvent à la jauge de Coulomb, la jauge de Goppert-Mayer dans laquelle l'hamiltonien d'interaction s'écrit sous la forme $H_{AF} = -\mathbf{d}.\mathbf{E}$, $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ est l'opérateur moment dipolaire et $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$ le champ électrique à la position du dipôle. Ces deux expressions sont équivalentes, puisque l'on passe de l'une à l'autre par un changement de jauge [15], et conduisent à la même énergie d'interaction.

Pour l'absorption dans un puits quantique, l'élément de matrice de l'interaction (1.13) entre un état initial $|i\rangle$ de la bande de valence et un état final $|f\rangle$ de la bande de conduction est donné par :

$$\langle f|H_{AF}|i\rangle = -\frac{e}{m_0}\langle \Psi_{ck_e}|\mathbf{A}.\mathbf{p}|\Psi_{vk_h}\rangle \tag{1.14}$$

où $A = \eta.A_0.exp(-i\mathbf{q}.\mathbf{r})$, q étant le vecteur d'onde du mode radiatif considéré et η sa polarisation. La probabilité de transition interbande est alors proportionnelle à l'élément de matrice $\langle f|\eta.\mathbf{p}|i\rangle$. En tenant compte des fluctuations rapides des fonctions de Bloch sur la longueur caractéristique de variation des fonctions enveloppes, cet élément de matrice peut s'écrire comme le produit de deux intégrales [14] :

$$\langle f|\eta.\mathbf{p}|i\rangle = \eta. \int_{\Omega_0} u^*_{f,k_e}(\mathbf{r})\mathbf{p}u_{i,k_h}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \int_{\Omega} \chi^*_e(z)\chi_h(z)e^{iq_z z}e^{\left(i(k_{e\|}-k_{h\|}-q_{\|}).\mathbf{r}_{\|}\right)}d^3\mathbf{r} \quad (1.15)$$

La seconde intégrale est non nulle lorsque la différence des projections des vecteurs d'ondes de l'électron et du trou dans le plan du puit quantique est égale à la projection $q_{\|}$ du vecteur d'onde du photon. Cette condition traduit la conservation du vecteur d'onde total dans le plan du puits ($k_{e\|} = q_{\|} + k_{h\|}$). Le vecteur d'onde du photon est négligeable ; ceci s'exprime souvent en considérant que seules les transitions verticales sont permises. Il faut cependant remarquer que la perte de l'invariance par translation suivant l'axe de croissance supprime la règle de sélection portant sur k_z.

Lorsque l'égalité des vecteurs d'ondes dans le plan du puits est réalisée, le recouvrement des fonctions enveloppes sélectionne le nombre quantique des sous-bandes initiales et finales. La probabilité de transition est maximale entre deux sous-bandes de même nombre quantique, c'est-à-dire de même symétrie.

La première intégrale, portant sur le volume d'une cellule élémentaire, que nous noterons $M_{cv}(\mathbf{k}) = \langle u_{c\mathbf{k}}|\mathbf{p}|u_{v\mathbf{k}}\rangle$, est l'élément de matrice de l'impulsion entre deux états de Bloch (1.1) de la bande de valence et de la bande de conduction. $\eta.M_{cv}(\mathbf{k})$ contient toutes les règles de sélections provenant de la symétrie des bandes du matériau hôte et de polarisation de la lumière η. Toujours au centre de la zone de Brillouin, les états confinés gardent leur symétrie, caractérisée par le moment cinétique de la fonction de Bloch décrivant la bande dont ils sont issus : les trous lourds et les trous légers ont un moment cinétique dont la projection est $J_z = \pm 3/2$ et $J_z = \pm 1/2$ respectivement. Les éléments de matrice M_{cv} entre les différentes bandes peuvent alors être calculés comme des transitions en physique atomique faisant intervenir un état fondamental $J = 3/2$ ($J_z = \pm 3/2$ ou $J_z = \pm 1/2$) et un état excité $J = 1/2$ ($J_z = \pm 1/2$). Les transitions possibles, leurs polarisations correspondantes et leurs probabilités relatives sont présentées sur la figure 1.2. Celles qui nous intéresseront particulièrement dans la suite font intervenir la bande de trous lourds et la bande de conduction, et se produisent en polarisation circulaire droite ($\sigma+$) ou gauche ($\sigma-$) suivant la projection du moment cinétique de l'état initial.

Généralement, plutôt que l'élément de matrice de transition, la grandeur utilisée pour caractériser une transition optique dans la polarisation η entre un état initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$ est la force d'oscillateur f_η, grandeur sans dimension définie par [16] :

$$f_\eta = \frac{2}{m_0\hbar\omega_0}|\langle f|\eta.\mathbf{p}|i\rangle|^2 \quad (1.16)$$

où $\hbar\omega_0 = E_f - E_i$ est l'énergie de la transition. La force d'oscillateur peut aussi s'exprimer à partir de l'élément de matrice dipolaire :

$$f_\eta = \frac{2m_0\omega_0}{\hbar}|\langle f|\eta.\mathbf{r}|i\rangle|^2 \tag{1.17}$$

Dans le cas d'une transition directe interbande dans un semiconducteur massif cette quantité se réduit à :

$$f_\eta = \frac{2}{m_0\hbar\omega}|\eta.M_{cv}(\mathbf{k})|^2 \tag{1.18}$$

1.2.2 Un modèle simple de confinement latéral : l'oscillateur harmonique 2D

Après avoir rappelé brièvement les principales propriétés optiques d'un puits quantique, nous allons présenter un modèle simple permettant de décrire l'effet d'un confinement latéral dans la couche 2D : l'oscillateur harmonique 2D. Considérons une boîte quantique ayant la forme d'un disque plat dont les dimensions latérales (L_x, L_y) sont très supérieures à l'épaisseur. Dans une telle structure l'énergie cinétique de confinement suivant z est très supérieure à toutes les autres énergies caractéristiques du système. Le mouvement des porteurs dans le plan peut alors être découplé du degré de liberté suivant z. Nous supposerons donc que les électrons et les trous sont soumis à un potentiel effectif bidimensionnel $V(x, y)$ avec un profil constant suivant z, $V(z)$. En supposant que $V(z)$ est un puits quantique infini, l'énergie de confinement suivant z se réduit à $\pi^2\hbar^2/2m^*L_z^2$, avec $L_x, L_y \gg L_z$.

La forme réelle du potentiel latéral dépend directement de la méthode utilisée pour former la boîte quantique. Quand une boîte est petite (*i.e.* quand son extension est comparable à la longueur caractéristique de variation du potentiel) avec de l'interdiffusion aux interfaces comme dans notre cas, une bonne approximation du potentiel latéral peut être obtenue avec un puits gaussien :

$$V(x, y) = V_0.exp(-x^2/L_x^2 - y^2/L_y^2) \tag{1.19}$$

avec en général $L_x \neq L_y$. Dans le cas où le mélange avec les états délocalisés du continuum peut être négligé, ce potentiel gaussien peut être remplacé, pour décrire les premiers niveaux, par un puits parabolique infini caractérisé par deux pulsations ω_x et ω_y :

$$V(x, y) = V_0 + \frac{1}{2}m\omega_x^2x^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2y^2 \tag{1.20}$$

où m est la masse de la particule confinée. Dans l'approximation de la masse effective, l'hamiltonien d'une paire électron-trou dans un tel potentiel parabolique est donné par $H = H_e + H_h + H_{e-h}$, où les indices e et h représentent l'électron et le trou, et

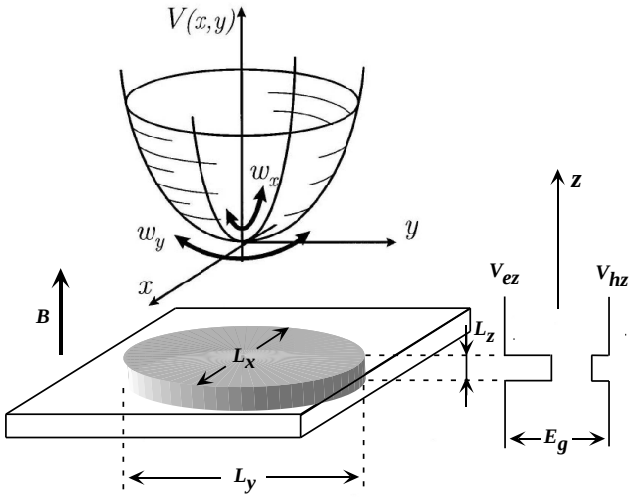


Figure 1.3 *– Boîte quantique asymétrique de hauteur $L_z \ll \sqrt{L_x L_y}$ produite par l'introduction d'un confinement latéral dans un puits quantique. Un porteur dans la boîte est soumis au potentiel d'un puits quantique suivant z ($V(z)$) et est confiné par un potentiel latéral parabolique $V(x,y)$.*

$$H_e = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \frac{1}{2}m_e\left(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2\right) + V_e(z) \tag{1.21}$$

avec une expression similaire H_h pour le trou, si on suppose un confinement parabolique identique pour l'électron et le trou. L'interaction coulombienne entre l'électron et le trou est écrantée, d'où une constante diélectrique ϵ_r, de telle manière que :

$$H_{e-h} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{e-h}} \tag{1.22}$$

En introduisant la masse totale $M = m_e + m_h$, la masse réduite $\mu = m_e m_h/M$, $\rho_{\|} = \rho_{e\|} - \rho_{h\|}$ la position relative de l'électron et du trou dans le plan du puits, $z_r = |z_e - z_h|$ la position relative de l'électron et du trou suivant l'axe z et $\mathbf{R}_{\|} = (m_e\rho_e + m_h\rho_h)/M$ la position du centre de masse dans le plan de la couche, on peut effectuer la séparation entre le mouvement de la particule réduite et le mouvement du centre de masse [17]. L'hamiltonien complet peut alors se décomposer sous la forme $H = H_{c.m} + H_{rel} + H_{z,e} + H_{z,h}$ avec :

$$H_{c.m} = \frac{\mathbf{P}_{\|}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\left(\omega_x^2 X^2 + \omega_y^2 Y^2\right) \tag{1.23}$$

l'hamiltonien du centre de masse où $\mathbf{P}_{\|} = -i\hbar\partial/\partial\mathbf{R}_{\|}$ représente l'impulsion du centre de masse dans le plan,

$$H_{rel} = \frac{\mathbf{p}_{\parallel}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\left(\omega_x^2 x_r^2 + \omega_y^2 y_r^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\sqrt{\rho_{\parallel}^2 + z_r^2}} \tag{1.24}$$

l'hamiltonien de la particule réduite, et

$$H_{z,i} = \frac{p_{z,i}^2}{2m_{z,i}} + V_i(z_i) \tag{1.25}$$

l'hamiltonien de l'électron (trou) confiné suivant z dans le puits quantique.

L'hamiltonien du centre de masse est un oscillateur à deux dimensions dans le plan XY, avec pour énergies propres $E_{c.m} = (N_X + 1/2)\hbar\omega_x + (N_Y + 1/2)\hbar\omega_y$ et pour fonctions d'ondes $\Psi_{N_X N_Y} = \varphi_{N_X}\varphi_{N_Y}$. En particulier, le mouvement du centre de masse dans le niveau fondamental est décrit par :

$$\Psi(X,Y) = \frac{1}{\sqrt{\pi\xi_x}} exp\left(-\frac{1}{2}\frac{X^2}{\xi_x^2}\right) \times \frac{1}{\sqrt{\pi\xi_y}} exp\left(-\frac{1}{2}\frac{Y^2}{\xi_y^2}\right) \tag{1.26}$$

produit de deux distributions gaussiennes avec des paramètres de localisation $\xi_i = \sqrt{\hbar/M\omega_i}$.

L'hamiltonien de la particule réduite H_{rel} fait intervenir l'interaction coulombienne entre électron et trou et décrit la formation de l'exciton. Deux régimes distincts peuvent être définis en comparant le rayon de Bohr de l'exciton dans le puits quantique a_B^* et l'extension latérale de la boîte $\xi = \sqrt{\xi_x\xi_y}$ où $\xi_i = \sqrt{\hbar/M\omega_i}$. Le régime de fort confinement, pour $\xi \leq a_B^*$, est caractérisé par une faible corrélation électron-trou et le terme de Coulomb n'introduit alors qu'une faible perturbation aux niveaux confinés à une particule. A l'inverse, la limite du faible confinement, pour $a_B^* \leq \xi$, se réduit progressivement au problème d'un exciton bidimensionnel lorsque ξ augmente.

La fonction d'onde la plus simple que nous utiliserons dans la suite pour décrire une paire électron-trou confinée dans nos structures sera donc le produit de trois fonctions : la fonction enveloppe décrivant le confinement dans un puits quantique suivant z, une distribution gaussienne (éventuellement anisotrope) représentant le mouvement du centre de masse des deux particules, et une fonction variationnelle décrivant le mouvement de la particule réduite.

Confinement parabolique isotrope 2D

Examinons maintenant le cas particulier où le confinement latéral est isotrope. Cette situation nous permettra en particulier d'utiliser une expression analytique simple pour

les éléments de matrice d'interaction coulombienne entre états à une particule. Le mouvement d'une particule chargée de masse m^* confinée dans un potentiel parabolique isotrope à deux dimensions, et soumis à un champ magnétique extérieur appliqué suivant z, est décrit dans l'approximation de la masse effective par l'hamiltonien :

$$H = \frac{1}{2m^*}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + \frac{1}{2}m^*\omega_0^2 r^2 \tag{1.27}$$

où $\mathbf{r}$ est la position, $\mathbf{p}$ l'impulsion et $\mathbf{A}$ le potentiel-vecteur du champ magnétique $\mathbf{B}$. Les états propres et les énergies propres d'un tel hamiltonien ont été déterminés par Fock et Darwin bien avant l'apparition des nanostructures. Les énergies propres peuvent s'exprimer à partir de deux nombres quantiques n_+ et n_- comme la somme des énergies propres de deux oscillateurs harmoniques 1D :

$$\epsilon(n_+ n_-) = \hbar\omega_+\left(n_+ + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_-\left(n_- + \frac{1}{2}\right),\ \omega_\pm = \sqrt{\omega_0^2 + \frac{1}{4}\omega_c^2} \pm \frac{1}{2}\omega_c \tag{1.28}$$

où $\omega_c = eB/m^*$ est la fréquence cyclotron. En l'absence de champ magnétique, ces deux oscillateurs sont identiques ($\omega_+ = \omega_- = \omega_0$) et pour un champ magnétique important ($\omega_c \gg \omega_0$) on retrouve la structure des niveaux de Landau séparés par l'énergie cyclotron $\hbar\omega_+ = \hbar\omega_c$.

Il peut être commode d'exprimer les états propres correspondant $|n_+ n_-\rangle$ (états de Fock-Darwin) en coordonnées cylindriques (r, θ, z). A cause de la symétrie circulaire de l'hamiltonien on peut séparer le mouvement angulaire du mouvement radial. La fonction d'onde d'un électron peut alors s'écrire sous la forme :

$$\phi_{nm}(r, \theta) = \psi_m(\theta) R_{nm}(r) \tag{1.29}$$

où la dépendance angulaire est décrite par la fonction

$$\psi_m(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta} \tag{1.30}$$

fonction propre de la projection de l'opérateur moment cinétique avec la valeur propre m. La dépendance radiale s'écrit :

$$R_{nm}(r) = \sqrt{2}/l_0 \sqrt{\frac{n_r!}{(n_r + |m|)!}} \left(\frac{r}{l_0}\right)^{|m|} exp\left[-\frac{r^2}{2l_0^2}\right] \mathcal{L}_{n_r}^{|m|}\left(\frac{r^2}{l_0^2}\right) \tag{1.31}$$

Dans cette expression $\mathcal{L}_{n_r}^{|m|}$ est un polynôme de Laguerre, $n = 0, 1, \ldots$ est le nombre quantique principal, $m = -n, -n+2, \ldots, n-2, n$ est le nombre quantique azimutal, $n_r = (n - |m|)$ et :

$$l_0 = \frac{l_B}{(1+4\frac{\omega_0^2}{\omega_c^2})^{1/4}} \tag{1.32}$$

avec $l_B = \sqrt{\hbar/(m^*\omega_c)}$ la longueur magnétique, est une longueur de localisation effective. Les paires de nombres quantiques (n,m) et (n_+,n_-) sont reliées par $n = n_- + n_+$ et $m = n_- - n_+$. Les énergies propres sous champ magnétique, exprimées à partir de ces nouveaux nombres quantiques (n,m), deviennent

$$\epsilon(n,m) = \hbar\Omega_0(n+1) - \frac{1}{2}\hbar\omega_c m; \quad \Omega_0^2 = \omega_0^2 + 1/4\omega_c^2 \tag{1.33}$$

En l'absence de champ magnétique, les états confinés présentent alors une structure en couches, que nous noterons s, p, d, *etc.*, séparées par une énergie $\hbar\omega_0$, et de dégénérescence respective 2, 4, 6, *etc.*, en prenant en compte la dégénérescence de spin. Pour chaque couche, un champ magnétique appliqué suivant l'axe z lève la dégénérescence entre les niveaux de projection de moments cinétiques orbitaux m différentes.

1.3 Les boîtes quantiques étudiées

Nous allons maintenant décrire en détail la structure des boîtes quantiques étudiées lors de ce travail. Elles sont de deux types : les boîtes générées par les fluctuations d'épaisseur d'un puits quantique étroit d'une part et des nanostructures auto-assemblées CdTe/ZnTe d'autre part.

1.3.1 Confinement induit par les fluctuations d'interfaces d'un puits quantique

Les variations d'épaisseurs d'un puits quantique, liées aux fluctuations d'interfaces, conduisent à la localisation des excitons dans des îlots présentant un faible confinement. Ces états localisés, isolés les uns des autres, peuvent être vus comme les états confinés d'une boîte quantique. Une dimension du confinement est alors définie par l'épaisseur du puits quantique et les deux autres dimensions latérales par l'extension de l'îlot au niveau des interfaces.

Les structures que nous allons étudier ici sont des puits quantiques de 10 monocouches de CdTe insérées dans des barrières $Cd_{0,72}Mg_{0,28}Te$. La croissance est réalisée par épitaxie par jets moléculaires alternés (ALE) sur un substrat $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ désorienté de 1^o autour de l'axe [100] (substrat vicinal 1^o de type C). La croissance en ALE, en exposant successivement la surface à un flux de cations puis à un flux d'anions, favorise la migration des espèces en surface, et permet une croissance par avancée de marche.

Une étude par microscopie à effet tunnel (STM) de surfaces vicinales CdTe (001) a permis la détermination de conditions de lissage efficaces pour préparer ces substrats [18] : après un lissage à 330 ^oC sous tellure, une surface vicinale 1^o de type C $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ présente des marches mono-moléculaires de 18 nm de largeur, orientées dans la direction [100]. Dans les échantillons présentés ici, une interruption de croissance sous ces conditions de lissage est réalisée sur la première interface avant la croissance du puits. Cette interface est donc bien organisée en marches d'escalier.

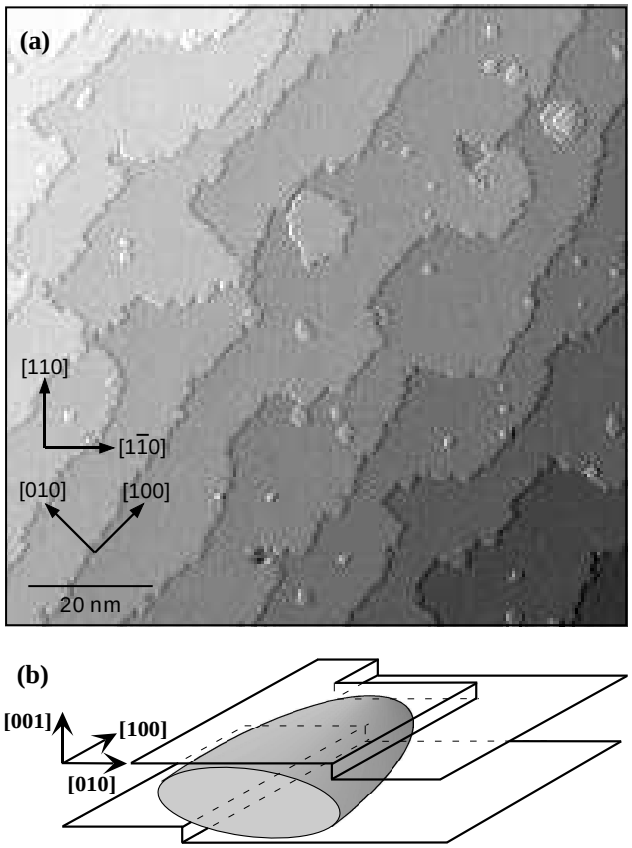


Figure 1.4 *– (a) Image STM d'une surface vicinale CdTe 1 ^oC. Cette surface est obtenue après quelques cycles d'ALE à 300^oC sur une surface lissée. La surface présente des marches mono-moléculaires orientées suivant l'axe* [100]. *(b) Illustration schématique de la localisation d'un exciton dans les fluctuations d'interface d'un puits quantique étroit.*

La figure 1.4 présente l'image STM d'une surface vicinale CdTe 1 ^{o}C après quelques cycles d'ALE sur une surface lissée : l'organisation en marches d'escalier est conservée mais devient moins régulière. Cette image doit représenter la morphologie de la seconde interface $CdTe/Cd_{0,72}Mg_{0,28}Te$. Les fluctuations d'épaisseur ainsi obtenues devraient conduire à la formation d'îlots fortement anisotropes, orientés suivant les axes [100]. La

caractérisation optique de ces structures par micro-photoluminescence sera présentée dans la suite.

1.3.2 Le système CdTe/ZnTe

La croissance épitaxiale de semiconducteurs présentant un fort désaccord de maille peut conduire, sous certaines conditions, à une transition brutale d'une croissance bidimensionnelle (2D), à une croissance mixte 2D+3D et à la formation d'îlots 3D. Ce dernier mode de croissance, appelé mode Stranski-Krastanow (SK), traduit la relaxation des contraintes emmagasinées dans la couche 2D par la formation de surfaces libres d'îlots 3D plutôt que par la formation de dislocations [19]. La taille de ces îlots est de l'ordre de quelques nanomètres. Ces îlots sont en général de grande qualité structurale et ne présentent pas de dislocations.

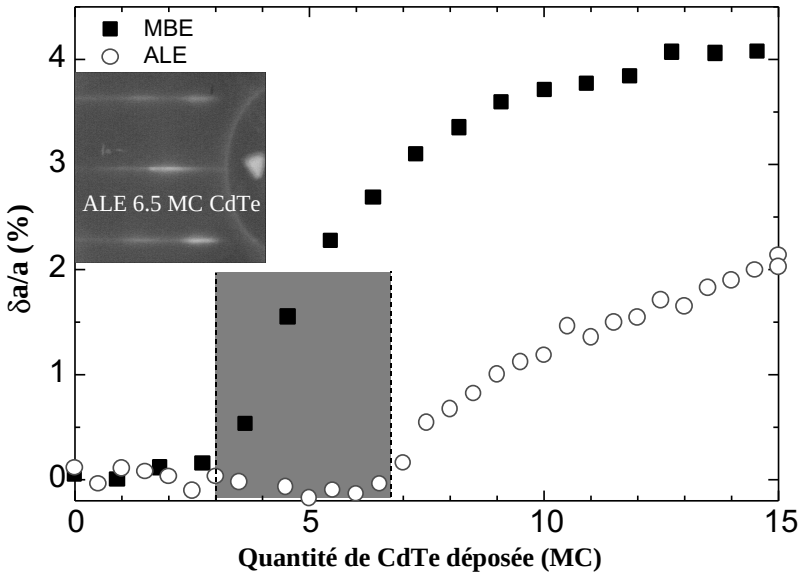


Figure 1.5 *– Variation du paramètre de maille dans le plan pendant la croissance de CdTe par MBE sous excès de Cd (carrés) et par ALE (cercles) montrant l'influence du mode de croissance sur la relaxation. L'encart présente le diagramme de RHEED après le dépôt de 6,5 MCs de CdTe par ALE. La surface grisée correspond à une région métastable en croissance par ALE (extrait de la référence [23]).*

La plupart des travaux concernant les boîtes quantiques auto-assemblées ont été menés sur les matériaux III-V comme InAs/GaAs [20] ou les matériaux IV-IV comme Si/Ge [21] pour lesquels la transition d'un mode de croissance 2D au mode Stranski-Krastranow est clairement établi. Sur ce point, les matériaux II-VI sont beaucoup moins étudiés, bien que quelques résultats sur les structures zéro-dimensionnelles à base de séléniures aient été publiés [22].

Dans ce travail nous allons nous intéresser aux propriétés optiques d'un autre système de boîtes II-VI auto-assemblées : le système CdTe sur ZnTe. La différence de paramètre de maille pour ce système, $\Delta a/a = 5,8$ %, est quasiment la même que pour InAs/GaAs et CdSe/ZnSe. On peut donc s'attendre à un mécanisme similaire de formation de boîtes lorsque l'épaisseur de la couche CdTe déposée dépasse l'épaisseur critique. Des effets de confinement OD dans des structures CdTe/ZnTe ont récemment été publiés par deux groupes : Karczewski *et al.* [24] ont mis en évidence, par l'étude du comportement de la photoluminescence en fonction de la température, un confinement zéro-dimensionnel dans des structures obtenues par MBE à haute température (420 ^{o}C), structures dans lesquelles l'interdiffusion cadmium / zinc peut jouer un rôle important pour la localisation. Terai *et al.* [25] ont réalisé des structures par épitaxie par ALE à 300 ^{o}C et ont montré leur caractère zero-dimensionnel par la dépendance en température des temps de déclin de la luminescence.

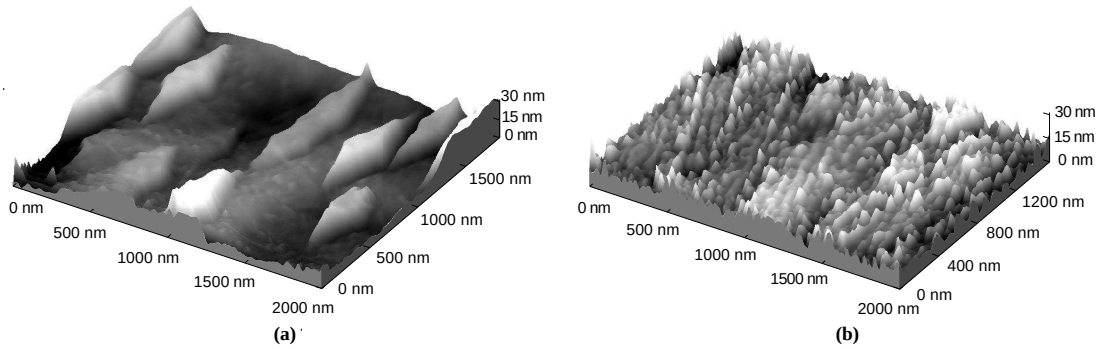


Figure 1.6 *– Image AFM sous ultra-vide d'un film de CdTe déposé par ALE, après désorption de la couche de tellure amorphe : (a) 3 MCs, (b) 6,5 MCs.*

Dans notre laboratoire, les structures sont réalisées dans un bâti MBE classique sur des substrats ZnTe nominaux (001). Après la croissance d'une couche tampon de ZnTe (≈ 2 μm), la couche active CdTe est réalisée par des cycles successifs d'ALE à une température de substrat de 280 ^{o}C. L'ALE, en plus d'optimiser la migration des espèces sur la surface, permet un contrôle parfait de l'épaisseur de CdTe déposée car ont démontre que, pour une température de substrat comprise entre 270 et 290 ^{o}C, 0,5 MCs de CdTe sont déposées à chaque cycle d'ALE [26].

Contrairement au cas du système InAs/GaAs, l'observation *in situ* par RHEED de l'évolution de la morphologie de la couche CdTe lors de la croissance par ALE ne révèle pas de transition nette vers un mode de croissance 3D avec formation d'îlots. Ici, la croissance par ALE repousse le début de la relaxation plastique (formation de dislocations pour relaxer les contraintes) [27]. Ceci est illustré sur la figure 1.5 où sont portées les variations du paramètre de maille dans le plan, mesurées *in situ* en

RHEED, pour une croissance en MBE sous excès de cadmium et pour une croissance en ALE. L'ALE, technique correspondant à la vitesse de croissance la plus lente, décale systématiquement l'épaisseur à partir de laquelle la relaxation plastique commence : on passe d'une épaisseur minimale d'environ 3 MCs en MBE à une épaisseur critique de 7 MCs en ALE.

Dans l'intervalle 3-7 MCs en croissance par ALE, l'intensité RHEED devient moins intense et plus diffuse, avec un caractère 2D moins prononcé (encart de la figure 1.5). Une telle évolution ne révèle pas une transition vers un mode de croissance Stransky-Krastanow pour lequel on s'attend plutôt à un passage brutal vers un RHEED ponctué, pour une épaisseur correspondant à la formation des premiers îlots. Cependant, entre une épaisseur d'environ 3-4 MCs et 7 MCs, début de la relaxation plastique en croissance par MBE et par ALE respectivement, la couche contrainte CdTe est dans un état métastable qui va transiter vers une morphologie en îlot si elle est soumise à une perturbation extérieure. Une légère ponctuation du diagramme RHEED lors de l'encapsulation de la couche de CdTe par les premières couches de la barrière ZnTe semble indiquer qu'une telle transition se produit [23].

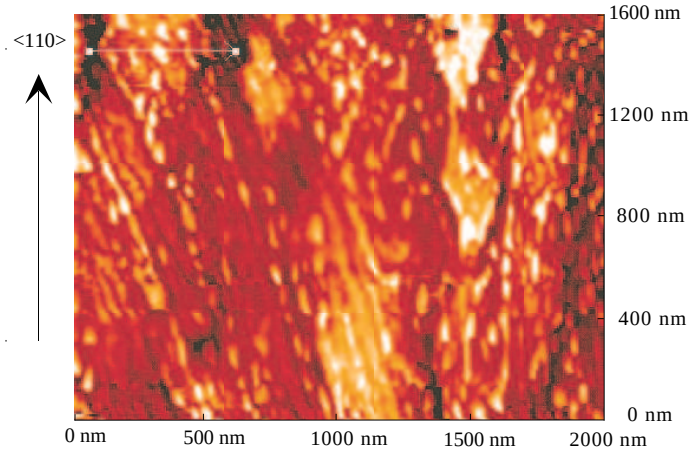


Figure 1.7 *– Image en AFM sous ultra-vide d'une surface d'un échantillon 6,5 MCs après désorption de la couche de tellure amorphe.*

Cette instabilité de la couche de CdTe contrainte a été mise en évidence par des observations en AFM sous ultra-vide. Pour ces mesures, les échantillons sont transférés dans un AFM sous ultra-vide en les protégeant par une fine couche ($\approx$ 10 nm) de tellure amorphe déposée à basse température (-15 ^{o}C) dans le bâti MBE. Après la désorption de la couche de tellure amorphe à 220 ^{o}C le diagramme RHEED d'une structure comportant 3 MCs de CdTe est celui d'un film 2D alors que pour une structure de 6,5 MCs, ce diagramme traduit une certaine rugosité en surface, attribuable à l'apparition d'îlots. Ici, c'est la couche de tellure amorphe qui joue le rôle de perturbation extérieure. Cette

transition vers une morphologie 3D est directement mise en évidence par les images AFM.

La figure 1.6 montre les images AFM des surfaces de deux échantillons obtenus par la technique ALE. Le changement de morphologie lorsque l'on passe de 3 à 6,5 MCs de CdTe est frappant : alors que l'échantillon de 3 MCs présente une surface lisse avec quelques grandes terrasses, sur la structure de 6,5 MCs une forte densité d'îlots apparaît clairement. La taille de ces îlots est typiquement de l'ordre de 4 nm de haut et 20 nm de diamètre avec une densité d'environ 2.10^{10} cm^{-2}. La figure 1.7 révèle aussi que ces îlots sont souvent anisotropes. Sur la figure 1.7 les îlots semblent préférentiellement orientés suivant l'axe $< 110 >$, mais en fait aucune direction privilégiée pour l'orientation des îlots ne peut être déduite si on analyse différentes images.

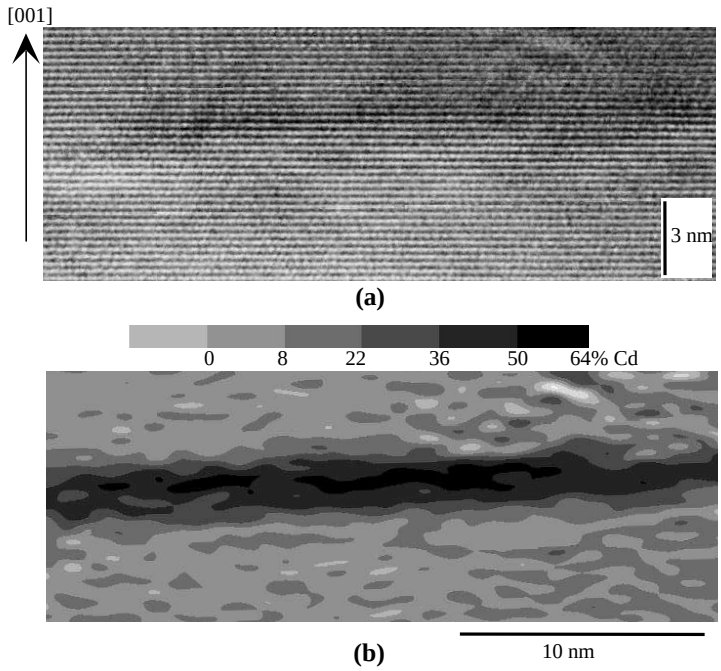


Figure 1.8 *– (a) Image en microscopie électronique en transmission à haute résolution de 6,5 MCs de CdTe encapsulées dans ZnTe. (b) Analyse de cette image en composition cationique.*

Les couches de CdTe étudiées en optique sont encapsulées dans des barrières ZnTe et n'ont pas été perturbées par du tellure amorphe. La figure 1.7 ne représente donc pas directement la structure des boîtes quantiques étudiées. La morphologie d'une couche CdTe encapsulée dans des barrières ZnTe est illustrée sur la figure 1.8. Cette figure montre une image de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) obtenue sur une section d'un échantillon 6,5 MCs de CdTe. En mesurant la

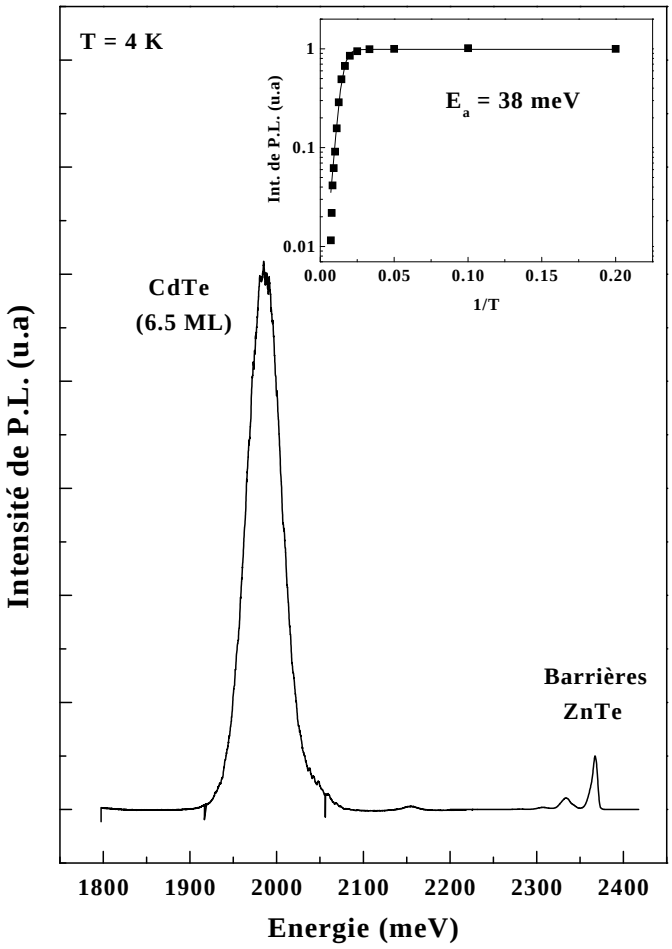


Figure 1.9 – *Luminescence (surface de* $400\ \mu m^2$*) à 4 K de 6,5 MCs de CdTe encapsulées dans des barrières ZnTe. L'encart montre la diminution de l'intensité d'émission avec l'augmentation de la température avec une énergie d'activation de* $E_a = 38\ meV$.

distorsion locale du réseau cristallin directement sur l'image HRTEM (figure 1.8.a), on peut obtenir des informations quantitatives sur le profil chimique de la couche insérée (figure 1.8.b). Le gradient dans l'échelle de gris montre l'augmentation de la concentration en cadmium en partant de 0 % pour le ZnTe pur dans les barrières, jusqu'à un maximum d'environ 70 % pour les îlots riches cadmium. Il y a donc une forte interdiffusion entre le cadmium et le zinc. L'importance de cet échange entre cations peut être due à la vitesse de croissance très lente dans la technique ALE. Il apparaît aussi clairement sur cette image l'absence de couche de mouillage entre ces zones riches cadmium, contrairement aux résultats connus sur le système InAs/GaAs. Les îlots riche en cadmium, contenant typiquement 30 % de zinc, ont une extension latérale de l'ordre de 10 nm comparable au rayon de Bohr de l'exciton dans le CdTe massif ($a_B \approx 7$ nm).

De cette analyse des images HRTEM on peut conclure que les structures CdTe/ZnTe étudiées sont constituées d'îlots quasi-bidimensionnels présentant le confinement d'un puits quantique suivant l'axe de croissance et un confinement latéral moins abrupt provenant de l'interdiffusion cadmium-zinc.

La luminescence classique à basse température (4 K) d'une structure comportant 6,5 MCs de CdTe est présentée sur la figure 1.9. Les fluctuations de taille, de forme ou de composition des îlots produisent un élargissement inhomogène important de la raie de luminescence qui présente une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 40 meV. L'augmentation de la température produit une rapide diminution de l'intensité de luminescence avec une énergie d'activation de l'ordre de 40 meV. Cette perte d'efficacité traduit la présence de mécanismes de recombinaison non radiatifs qui deviennent prédominants à températures élevées.

Conclusion

Le lissage des interfaces d'un puits quantique étroit ou la relaxation élastique des contraintes dans des structures CdTe/ZnTe conduisent à la formation d'îlots quasi-bidimensionnels pouvant confiner les porteurs. Ces d'îlots présentent une grande distribution en taille, forme ou composition, qui se traduit par un élargissement inhomogène très important des transitions excitoniques dans les expériences de spectroscopie conventionnelles. Cet élargissement inhomogène empêche l'étude des propriétés intrinsèques du confinement 0D. La mise au point d'une technique de spectroscopie résolue spatialement va nous permettre d'isoler, dans cette distribution inhomogène, la contribution de boîtes quantiques uniques.

Chapitre 2

Spectroscopie de boîtes quantiques uniques

Malgré les différentes techniques de croissance développées, les boîtes quantiques de semiconducteurs présentent toujours une grande dispersion en taille, en forme ou en composition. Comme nous l'avons vu, cette dispersion induit un élargissement inhomogène des transitions optiques qui empêche l'étude spectroscopique de la structure électroniques discrète de ces boîtes. La compréhension détaillée des propriétés physiques des boîtes nécessite l'étude d'objets quantiques isolés. Pour accéder aux propriétés intrinsèques d'une boîte unique, nous avons développé une technique de microspectroscopie.

Les spectres obtenus sur des structures à boîtes quantiques par des techniques de spectroscopie classique sont le résultat d'une moyenne sur un grand nombre de sites optiquement actifs. La micro-photoluminescence, en excitant et en recueillant la photoluminescence d'une zone réduite de l'échantillon, va nous permettre de nous affranchir de cette limitation. En excitant un petit nombre d'objets quantiques on va séparer la raie inhomogènes en une somme de pics homogènes correspondant chacun à un site isolé. On peut alors aborder l'étude d'objets uniques.

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents aspects de la mise en oeuvre expérimentale de cette technique de spectroscopie. Nous commencerons par présenter les étapes du développement d'une technique de lithographie électronique nous permettant d'atteindre, sur nos échantillons, une résolution spatiale suffisante pour l'étude de boîtes quantiques uniques. Nous présenterons ensuite le montage optique mis en place pour les mesures de micro-photoluminescence et de micro-excitation de la luminescence, sous champ magnétique et en température variable. Enfin, nous discuterons des premières informations structurales que l'on peut obtenir par cette technique expérimentale sur les échantillons présentés dans le chapitre 1.

2.1 Mise en oeuvre expérimentale de la micro-spectroscopie

2.1.1 Réalisation de masque par lithographie électronique

Les premières expériences de micro-luminescence ont été réalisées en utilisant simplement comme résolution spatiale le diamètre du spot laser obtenu par focalisation à travers un objectif de courte focale et de grande ouverture numérique. Le diamètre minimal du faisceau obtenu, donc la résolution spatiale maximale, est en théorie imposé par la diffraction. Dans la pratique, la stabilité spatiale du spot laser sur l'échantillon est capitale pour ce type d'expérience, et une résolution maximale de l'ordre du micromètre est extrêmement difficile à obtenir dans un dispositif faisant intervenir à la fois des basses températures et un champ magnétique.

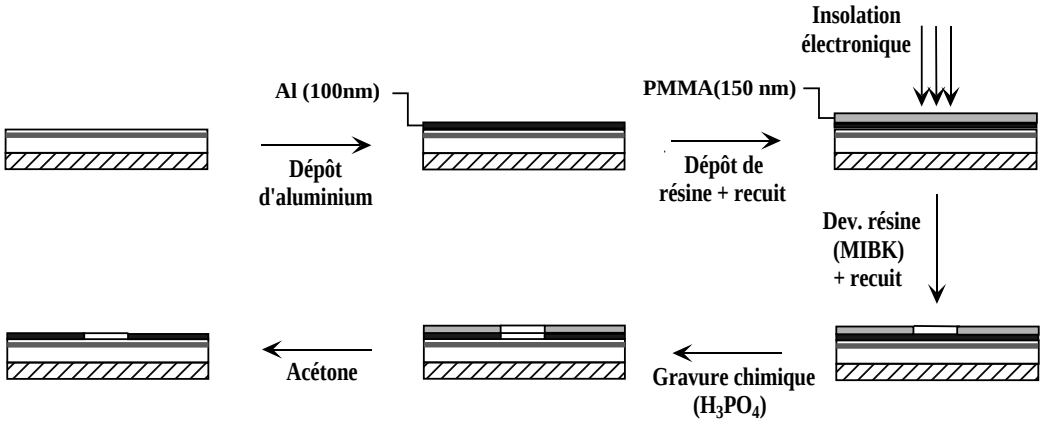


Figure 2.1 *– Illustration des étapes d'élaboration de masque pour la micro-luminescence par lithographie électronique*

Pour remédier à ces problèmes de stabilité, la zone observée ne doit plus être fixée par le montage optique mais directement matérialisée sur l'échantillon. Deux solutions techniques sont alors envisageables : on peut tout d'abord graver l'échantillon de telle manière que seuls subsistent des plots de dimensions inférieures au micromètre contenant les objets à observer, le reste de la structure étant éliminé lors de la gravure. Le désavantage de cette technique est que, pour des plots de faible dimension ($\approx$0.25 μm), les défauts et les états d'interfaces introduits par la gravure peuvent affecter les propriétés des structures étudiées, notamment si elles présentent un faible confinement (fluctuations d'interface d'un puits quantique par exemple). Nous avons choisi une méthode moins destructive, qui consiste à déposer sur l'échantillon une surface opaque dans laquelle percera des ouvertures sub-microniques. La luminescence de l'échantillon est alors excitée et détectée à travers ces ouvertures dont la surface définit la résolution spatiale du dispositif expérimental, indépendamment des réglages et de la stabilité du

montage optique. Le masque déposé en surface perturbe peu l'échantillon, et cette technique nous permettra en particulier l'étude de structures dopées par modulation. Cette technique est aussi compatible avec la réalisation de contacts électriques à la surface de l'échantillon. Ceci devrait nous permettre, dans un proche avenir, l'étude de boîtes isolées à concentration variable d'électrons.

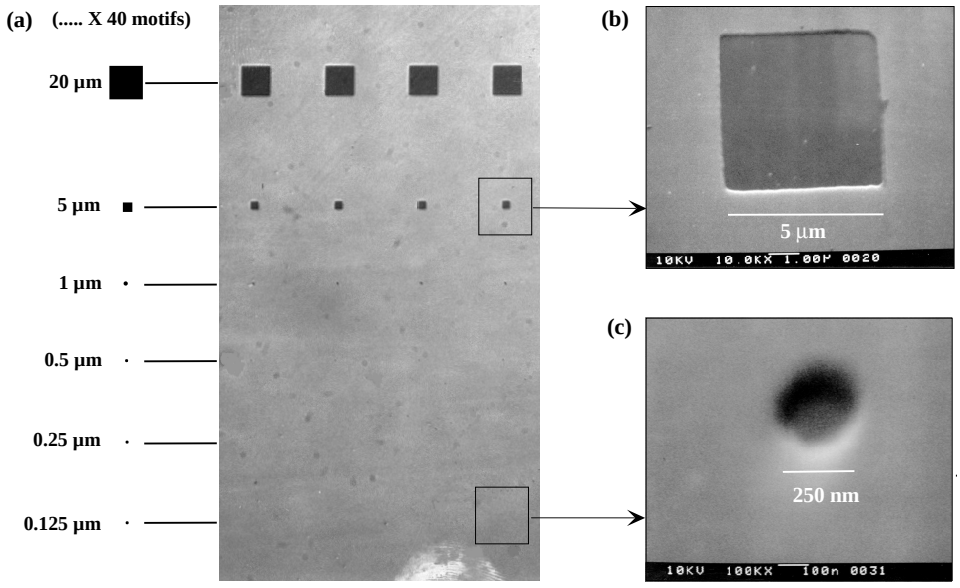


Figure 2.2 – *(a) Schéma et photographie optique d'un motif de masque utilisé pour la micro-spectroscopie. Les ouvertures sont séparées les unes des autres pour permettre une excitation indépendante. Image en microscopie électronique à balayage d'ouvertures de taille nominale 5 μm (a) et 0,125 μm, dans une couche de 100 nm d'aluminium.*

La spectroscopie avec résolution spatiale passe donc, tout d'abord, par la réalisation de masques de résolution suffisante pour l'observation d'objet uniques. Ces masques sont obtenus par lithographie électronique et attaque chimique. Les principales étapes de ce procédé sont présentées sur la figure 2.1. La première étape consiste à déposer sur la surface de l'échantillon une couche opaque. Nous avons choisi l'aluminium qui, à partir d'une épaisseur d'environ 100 nm, est opaque à nos longueurs d'onde de travail (autour de 600 nm) et qui présente une bonne adhérence sur le matériau CdTe. Ce métal présente surtout l'avantage de pouvoir être attaqué facilement par des acides faibles. Cette couche est déposée par évaporation dans un bâti à canon à électrons. Un bon vide (10^{-7} mbar) est nécessaire dans l'enceinte de dépôt pour ne pas incorporer d'oxyde dans la couche. La présence d'oxyde ralenti en effet considérablement l'attaque acide. La couche d'aluminium est ensuite recouverte de 150 nm de PMMA (PolyMethylMetAcrylate), résine positive sensible à un bombardement électronique. Après une étape

de recuit, la résine est insolée par le faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage (MEB) (Dual Stage Scanning Electron Microscope Akachi DS-130S). La position du faisceau du MEB sur la surface de l'échantillon est contrôlée par un logiciel (ELPHY) qui nous permet de définir, sur la couche de PMMA, le motif souhaité (figure 2.2). Après une optimisation des doses d'insolation qui, à cause d'effets de proximité, dépendent légèrement de la taille des motifs insolés, cette méthode d'insolation nous permet d'atteindre une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètres. La résine insolée est ensuite supprimée par un solvant (Methyl IsoButyl Ketone, MIBK), et un second recuit permet de durcir la résine restante avant l'attaque acide. Quelques minutes d'attaque dans un bain d'acide orthophosphorique permettent enfin de révéler le motif définitif dans la couche d'aluminium.

Une photographie d'un motif utilisé est présentée sur la figure 2.2. Les trous les plus larges (20 μm) permettent, lors des expériences d'optique, de repérer le motif d'étude sur l'échantillon. La taille nominale des ouvertures diminue ensuite progressivement jusqu'à 0,125 μm. Une caractérisation au MEB révèle en fait une sur-gravure des ouvertures de petite taille. Les ouvertures d'un diamètre nominal de 125 nm apparaissent, dans le meilleur des cas, comme des trous circulaires de 250 nm. Le perçage complet des trous les plus petits nécessite un temps d'attaque assez long pendant lequel une partie de la résine est aussi dissoute. Le profil de gravure qui en résulte n'est alors pas droit, mais présente une forme de cratère dont la largeur est supérieure aux dimensions nominales. La dimension latérale minimale obtenue est limitée, lors de l'attaque chimique, par les épaisseurs d'aluminium et de résine utilisées (100 nm + 150 nm). L'amélioration de cette méthode passerait donc par une diminution de ces épaisseurs, mais une épaisseur minimale de l'ordre de 100 nm de la couche de d'aluminium est nécessaire pour assurer une bonne opacité et une épaisseur minimale de résine doit être conservée pour résister à l'attaque acide. Les paramètres utilisés ici semblent donc optimaux et, comme nous le verrons dans la suite, nous permettent d'atteindre une résolution suffisante pour l'étude de boîtes quantiques isolées.

Une meilleure résolution pourrait *a priori* être obtenue en s'affranchissant de l'attaque chimique et en utilisant un procédé appelé "lift-off". Dans ce procédé utilisant une résine négative, la résine est déposée, insolée et développée avant le dépôt de la couche de métal. L'insolation électronique permet de définir des piliers de résine et le métal est ensuite déposé à la fois sur la surface de l'échantillon et au sommet des piliers. Lorsqu'on enlève la résine avec un solvant, des trous sont ouverts dans la couche métallique au niveau de chaque pilier de résine. Lors de la mise en oeuvre de cette technique sur les structures CdTe, nous nous sommes heurtés à un problème d'adhérence des piliers de résine. Les piliers qui nous intéressent, d'un diamètre de l'ordre de 100 nm et d'une hauteur de quelques centaines de nanomètres, sont très fragiles et n'adhérent pas suffisamment à la surface pour subir sans dommage toutes les étapes du processus de lithographie. La mise au point de cette méthode demande à être poursuivie notamment avec l'utilisation de promoteurs d'adhérence adéquat.

2.1.2 Dispositif optique

Un schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de micro-spectroscopie est présenté sur la figure 2.3. Deux sources d'excitation différentes sont employées : un laser argon de longueur d'onde 488 nm pour les expériences de luminescence non résonante et un laser à colorant. Ce dernier fonctionnant avec de la rhodamine 6G, est accordable en longueur d'onde entre 570 et 630 nm, et est utilisé pour les expériences d'excitation de la luminescence. Le faisceau laser d'excitation est focalisé sur la surface de l'échantillon à travers un objectif de microscope solidaire du porte-échantillon, à l'intérieur du cryostat. L'ensemble est placé au centre d'une bobine supraconductrice permettant d'appliquer un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon variant de 0 à 8 T. La luminescence émise à travers les ouvertures nanométriques est recueillie par le même objectif et est focalisée dans le plan d'un diaphragme de faible diamètre. L'image de l'ouverture est alors focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur d'un mètre de focale. Pour les réglages, la lumière d'une lampe blanche peut être injectée à travers une fibre optique, en face arrière de l'échantillon. En transmission ou en luminescence une partie du faisceau provenant de l'échantillon peut être déviée vers une caméra CCD. Cette caméra nous fournit une image de la surface de l'échantillon et du spot laser, avec une résolution de l'ordre du micromètre, ce qui nous permet de contrôler à la fois la focalisation et la position du spot par rapport aux ouvertures du masque.

Pour les expériences de micro-photoluminescence, la luminescence, recueillie à travers les ouvertures, est dispersée par un réseau 1800 traits par millimètre et détectée par une caméra CCD silicium refroidi à l'azote. La résolution spectrale du montage autour de nos longueur d'ondes d'observation (environ 600 nm) est de 70 μeV. Pour les expériences d'excitation de la luminescence (PLE), afin d'avoir un taux de rejection suffisant pour extraire le faible signal de luminescence de la lumière parasite du laser d'excitation, le signal dispersé par le premier monochromateur est injecté dans un second monochromateur d'un mètre de focale, puis détecté par un photomultiplicateur à cathode GaAs refroidi par un module Peltier. Le photomultiplicateur est couplé à un amplificateur à détection synchrone et à un système d'acquisition.

L'excitation se fait dans la polarisation linéaire fournie par les lasers. Pour ne pas introduire de taux de polarisation linéaire parasite dans la détection, la lame séparatrice utilisée pour l'injection du faisceau laser ne fait qu'un angle de quelques degrés avec l'axe du montage optique. Pour s'affranchir aussi du taux de polarisation linéaire introduit par le réseau du monochromateur, les analyses de polarisation linéaire se font avec un polariseur linéaire et une lame $\lambda/4$, afin d'injecter dans le monochromateur un signal en polarisation circulaire. L'analyse des polarisations circulaires sous champ magnétique se fait à l'aide d'une lame $\lambda/4$ et d'un polariseur linéaire.

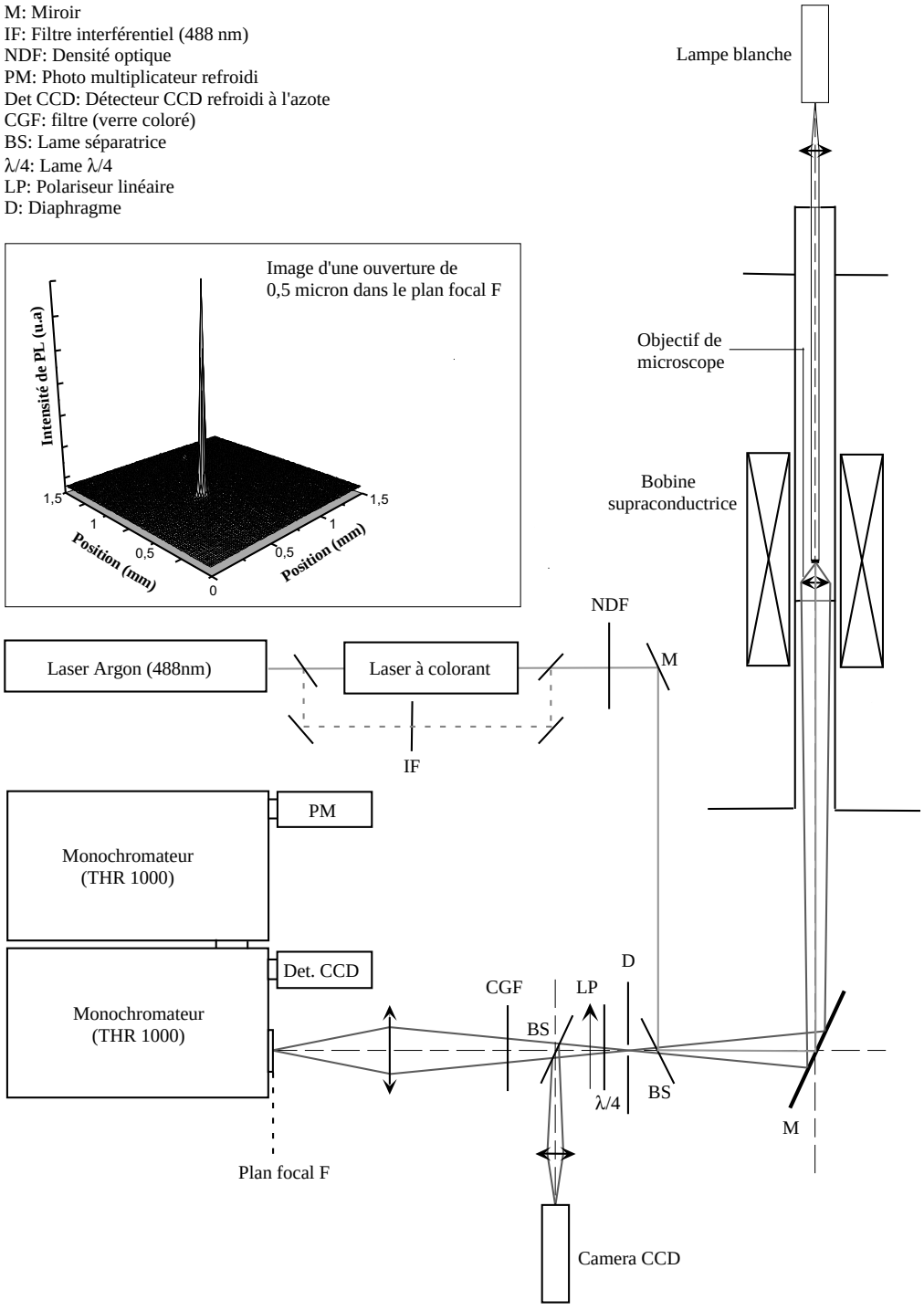


Figure 2.3 – *Schéma du montage de micro-spectroscopie à basse température et sous champ magnétique.*

2.2 Etude optique de boîtes quantiques uniques

La technique de micro-spectroscopie que nous avons mis au point a été utilisée pour l'étude d'excitons localisés dans les fluctuations d'interfaces d'un puits quantique étroit et pour l'étude de boîtes CdTe/ZnTe. Commençons par analyser la structure globale des spectres de micro-photoluminescence obtenus.

2.2.1 Localisation par les fluctuations d'interface d'un puits quantique.

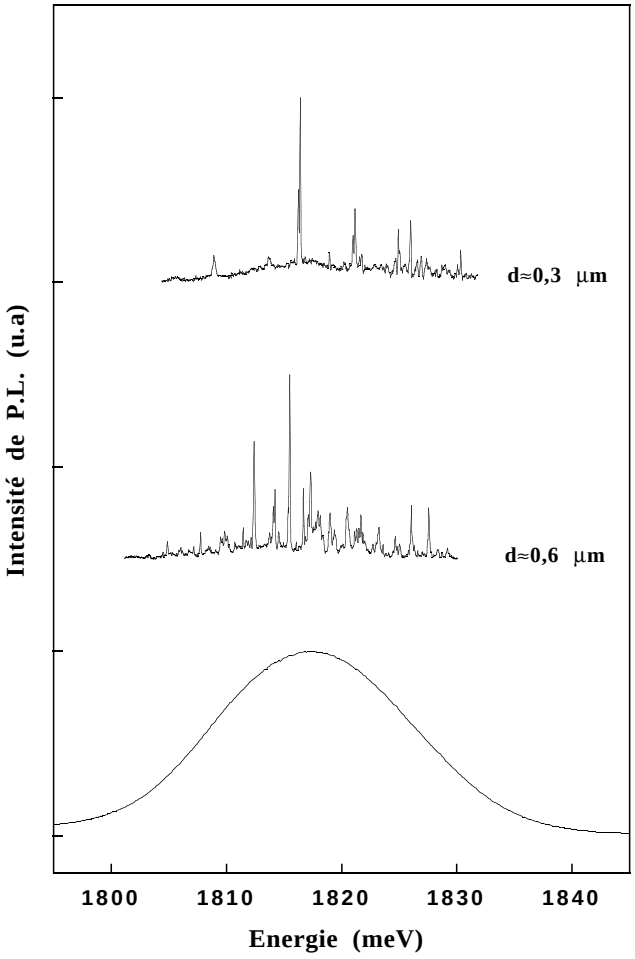


Figure 2.4 *– Spectres de luminescence d'un puits quantique lissé CdTe/CdMgTe de 10 MCs obtenus à travers des ouvertures de diamètres d différents.*

La figure 2.4 présente l'évolution des spectres de luminescence avec la diminution de la surface sondée sur un puits quantique lissé CdTe/$Cd_{0,72}Mg_{0,28}$Te de 10 MCs. La

photoluminescence conventionnelle présente un élargissement inhomogène important de la raie excitonique. Cet élargissement provient de la recombinaison des excitons dans un grand nombre de centres de localisation d'énergies légèrement différentes. Lorsque l'on augmente la résolution spatiale, la raie inhomogène se scinde en une série de pics fins d'une largeur à mi-hauteur de l'ordre de la centaine de μeV, et le nombre de pics diminue avec la diminution du diamètre de l'ouverture. Ce comportement montre directement la présence de centres de localisation des excitons distribués de manière aléatoire dans le puits quantique CdTe. A faible puissance d'excitation (environ 1 W.cm^{-2}) les pics correspondant à la recombinaison d'un exciton dans des îlots uniques peuvent être isolés les uns des autres.

2.2.2 Confinement dans les boîtes CdTe/ZnTe

Les spectres de micro-luminescence obtenus sur des structures CdTe/ZnTe de 4 MCs et 6,5 MCs sont présentés sur la figure 2.5. La densité et la nature des centres de localisation semblent assez différentes pour ces deux structures. Pour des ouvertures de surface comparables, la structure de 6,5 MCs présente une densité de pics de luminescence plus faible et une distribution de ces pics sur une plus grande largeur spectrale.

Ce comportement est en accord avec les observations en UHV-AFM qui mettent en évidence la formation d'îlots 0D au delà d'une épaisseur de CdTe déposée de 3 à 4 MCs. Pour des structures de faibles épaisseurs ($\leq$ 4 MCs) la localisation provient principalement, comme dans le cas précédent d'un puits quantique lissé, de fluctuations d'interface qui conduisent à une forte densité de pics excitoniques. Au-delà de cette épaisseur ($\approx$ 4 MCs), la couche de CdTe se réorganise pour minimiser son énergie en formant des îlots riches Cd. La taille de ces îlots augmente et leur densité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de CdTe déposée. Néanmoins, au-delà de 7 MCs des dislocations apparaissent. Cela se traduit en optique par une diminution brutale puis une disparition complète de l'intensité de luminescence intégrée. Une épaisseur de CdTe déposée d'environ 6 ou 7 MCs semble un bon compromis pour obtenir des structures présentant une densité d'îlots assez faible, permettant les études par micro-spectroscopie, et ne comportant pas encore trop de défauts structuraux qui détérioreraient la luminescence. Dans la suite, toutes les études porteront sur des structures de 6,5 MCs.

A faible puissance d'excitation chaque pic de luminescence correspond à la recombinaison d'un seul exciton dans une boîte unique. Avec cette hypothèse, du nombre de pics excitoniques observés à travers des ouvertures de diamètres différents, on déduit une densité de boîtes optiquement actives de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} pour les structures de 6,5 MCs. Cette densité va nous permettre d'isoler la luminescence de boîtes uniques dans les ouvertures de diamètre les plus faibles.

Cette technique de spectroscopie nous permet donc de nous affranchir des problèmes liés à l'inhomogénéité des structures. Les largeurs de raies mesurées dans les expériences

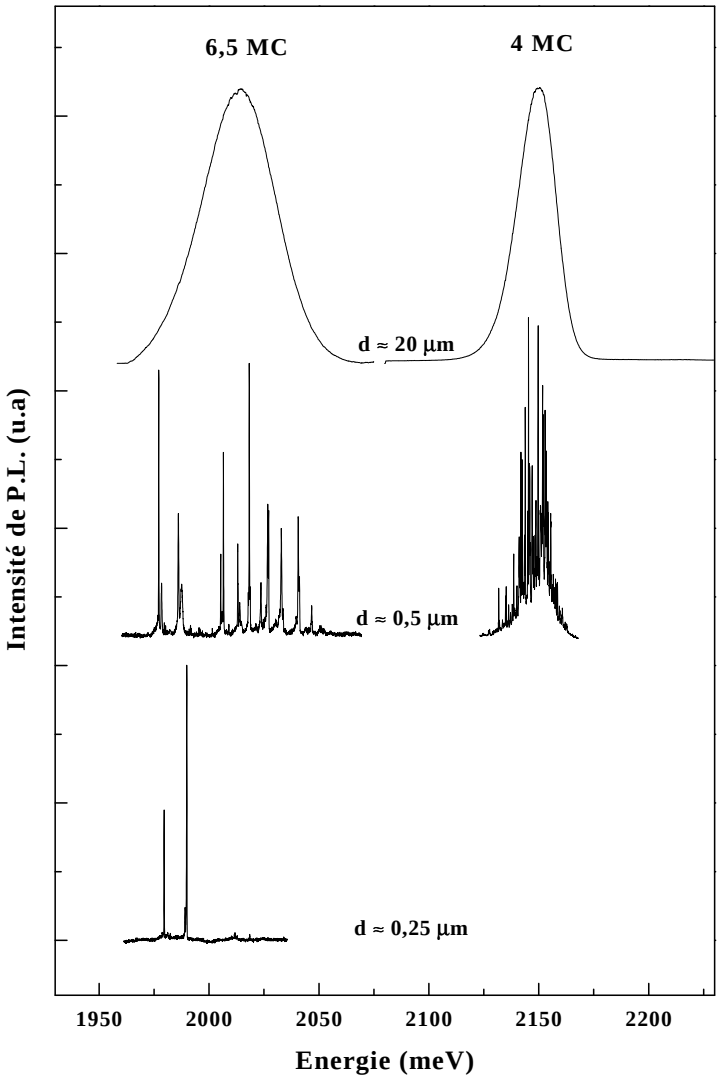


Figure 2.5 – *Spectres de luminescence de structures $CdTe/ZnTe$ de 4 MC et 6,5 MC obtenus à travers des ouvertures de diamètre décroissant.*

de micro-luminescence correspondent-elles pour autant aux largeurs homogènes des transitions ?

2.2.3 Elargissement inhomogène induit par des fluctuations locales de champ électrique.

Dans les structures CdTe/ZnTe, les largeurs de raies mesurées en micro-photoluminescence varient de boîte à boîte, et sont généralement comprises entre environ 100 μeV et 250 μeV. Ce résultat est illustré sur la figure 2.6 qui montre, dans une même

plage d'énergie, la luminescence de deux boîtes présentant des largeurs de raies très différentes. Les largeurs de raie les plus faibles (100 μeV) sont limitées par la résolution du dispositif expérimental. Les largeurs les plus grandes reflètent, quant à elles, le véritable élargissement des transitions. A basse température (5 K) l'élargissement homogène des transitions est quasi exclusivement lié à leur durée de vie radiative. Les variations de largeurs observées reflètent-elles alors directement des variations de durée de vie radiative ?

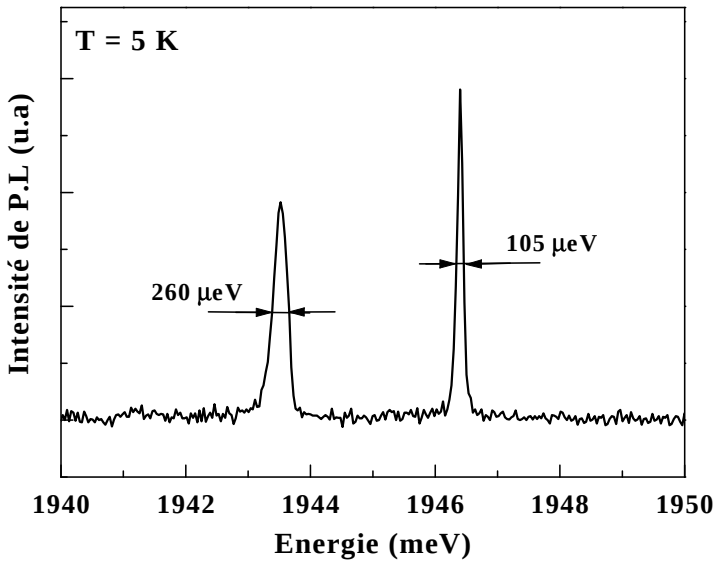


Figure 2.6 *– Spectre de luminescence de deux boîtes quantiques différentes, à basse température (5 K), montrant la dispersion des largeurs de raies mesurées.*

La figure 2.7 présente une série de spectres de photoluminescence d'une boîte quantique individuelle enregistrés successivement, avec un temps d'intégration très court (0.5 s). Pour cette boîte particulière, des fluctuations temporelles de l'énergie d'émission sont clairement observées dans une échelle de temps de l'ordre de 0.5 s. Ce temps correspond à la durée d'intégration minimale permettant l'acquisition d'un spectre. Des décalages réversibles d'environ 100 μeV sont observés, et l'amplitude ainsi que la fréquence des fluctuations augmentent avec la puissance d'excitation (figure 2.7).

Un tel comportement a été récemment observé sur d'autres systèmes de boîtes épitaxiées [28, 29] et a été attribué par S.A. Empedocles *et al.* [30], dans le cas des nanocristaux, à un effet Stark des excitons confinés induit par les fluctuations d'un champ électrique local. Sous une excitation continue, les porteurs générés peuvent se piéger sur des défauts au voisinage de la boîte et créer un champ électrique local qui va fluctuer dans le temps, lorsque les porteurs sont dépiégés. L'échelle de temps de ces fluctuations est reliée au temps de capture des porteurs ; ce temps dépend de la profondeur du

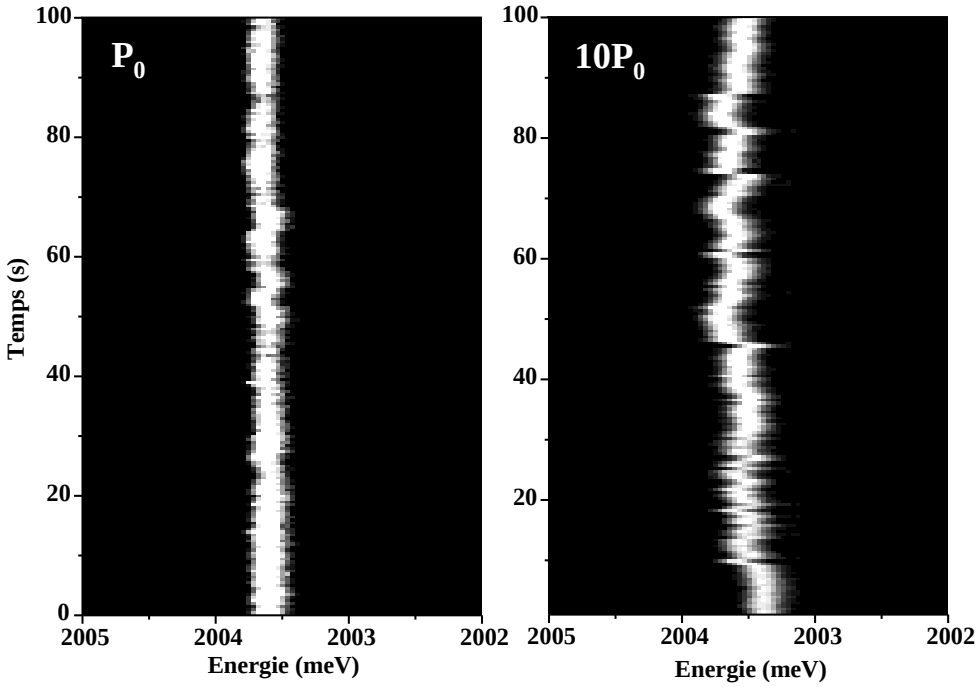


Figure 2.7 – *Evolution temporelle de la position en énergie de l'émission d'une boîte quantique pour deux puissances d'excitation différentes P_0 et 10 P_0 ($P_0 \approx 100\ W.cm^{-2}$). Chaque graphe consiste en une série de 200 spectres enregistrés successivement avec un temps d'intégration de 0,5 s.*

piége et de la diffusion par les phonons. Dans notre structure, des fluctuations abruptes sont observées à l'échelle de la seconde, mais, pour des porteurs faiblement piégés, les fluctuations plus rapides et ne sont pas résolues par notre montage expérimental. Les dislocations peuvent être à l'origine de ces fluctuations. Des boîtes au voisinage de ces piéges présentent des fluctuations d'énergie significatives alors que dans des zones exemptes de dislocations, elles ne sont affectées que par les porteurs libres.

Ces fluctuations d'énergie des transitions influent sur les largeurs de raie enregistrées : pendant l'acquisition, les différentes positions énergétiques de la raie homogène induisent une augmentation de la largeur à mi-hauteur effectivement mesurée. La distribution des largeurs de raie mesurées reflète alors directement les propriétés inhomogènes du milieu environnant les boîtes.

L'origine de ces fluctuations sera discutée plus en détail dans le chapitre 5, lorsque nous analyserons l'influence du champ électrique local sur les énergie de liaison de l'exciton, du biexciton et de l'exciton chargé. Dans la suite, nous allons étudier des boîtes présentant des raies de luminescence très fines, pour lesquelles ces fluctuations d'énergie ne sont pas directement observées avec notre résolution expérimentale.

Conclusion

La mise au point d'une technique de spectroscopie résolue spatialement nous a permis d'isoler dans une distribution inhomogène la luminescence de boîtes quantiques uniques. Grâce à cette technique nous allons pouvoir aborder l'étude des propriétés optiques intrinsèques des boîtes quantiques.

Chapitre 3

Elargissement homogène dans une boîte quantique unique

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'élargissement des transitions optiques dans des boîtes quantiques *individuelles*. Nous commencerons par rappeler dans une première partie les différents mécanismes responsables de l'élargissement des transitions optiques entre deux états discrets, afin d'introduire la notion de *déphasage pur*. Après un rappel des propriétés optiques de l'exciton dans un semiconducteur, nous ferons un bilan des résultats de la littérature concernant cet élargissement dans les boîtes quantiques.

Dans une deuxième partie nous analyserons les largeurs de raie et la dynamique des excitons dans des boîtes quantiques uniques à basse température. Enfin, nous étudierons l'évolution en fonction de la température des profils de raies d'émission d'un exciton confiné. Cela nous permettra de mettre en évidence un couplage entre l'exciton et les phonons acoustiques de basse énergie, et de faire un lien direct entre cette interaction et la notion de *déphasage pur*.

3.1 Elargissement homogène et temps de déphasage

3.1.1 Elargissement homogène d'un système à deux niveaux

Considérons un système à deux niveaux dans son état excité, couplé au continuum des états du champ électromagnétique du vide. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, le couplage peut être décrit par l'hamiltonien perturbatif $H_{AF} = -\mathbf{d}.\mathbf{E}$.

L'évolution d'un état excité soumis à cette perturbation est décrit par la règle d'or de Fermi, qui donne la probabilité pour le système de passer de façon irréversible de l'état discret (dipôle excité et champ dans son état fondamental) vers un état du continuum (dipôle dans son état fondamental et un photon). Cette évolution irréversible de l'état discret vers un état du continuum de l'espace libre, avec un temps caractéristique τ_r,

se traduit par un *élargissement radiatif* de la transition Γ_r [31]. Cet élargissement Γ_r est donné par le produit de l'élément de matrice de transition par la densité des états accessibles :

$$\Gamma_r = \frac{\hbar}{\tau_r} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|\mathbf{d}.\mathbf{E}|i\rangle|^2\rho(\omega_0) \tag{3.1}$$

En introduisant $g(\omega_0) = \rho(\omega_0)/\nu = \omega_0^2/\pi^2c^3$ la densité d'état, par unité de volume, des états du champ dans l'espace libre, $E_0 = \sqrt{\hbar\omega_0/2\epsilon_0\nu}$ l'amplitude du champ électrique et $d = \sqrt{1/3}|\langle f|e\eta.\mathbf{r}|i\rangle|$ la moyenne angulaire du moment dipolaire, on obtient la relation [32] :

$$\Gamma_r = \frac{\hbar}{\tau_r} = \frac{d^2\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0 c^3} \tag{3.2}$$

Tout phénomène autre que la recombinaison radiative entraînant une diminution de population de l'état excité va aussi se traduire par une augmentation de la largeur homogène. La largeur homogène associée au déclin de population total $\Gamma_1 = \hbar/T_1$ est alors la somme de l'élargissement radiatif Γ_r et non radiatif Γ_{nr} :

$$\Gamma_1 = \Gamma_r + \Gamma_{nr} \tag{3.3}$$

L'état électronique du système considéré peut aussi être soumis à des collisions *élastiques* aléatoires qui, sans introduire de perte de population, vont entraîner une perte de phase. Ce sont par exemple les collisions entre atomes dans un gaz, ou, comme nous le verrons dans la suite, l'interaction avec les phonons dans un solide cristallin. Le champ électromagnétique dû à la recombinaison de l'état excité devient alors, dans ces conditions :

$$E(t) = E_0 Cos(\omega_0 t + \phi_m(t)) \tag{3.4}$$

où la phase $\phi_m(t)$ suit un processus aléatoire. La distribution spectrale de l'intensité de la lumière émise dans un tel processus, ou forme de raie $g(\omega)$, est donnée par la transformée de Fourier :

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau \tag{3.5}$$

où $g_1(\tau)$ est le degré de cohérence du premier ordre du champ électrique définit par :

$$g_1(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} E^*(t)E(t+\tau)dt / \int_{-\infty}^{+\infty} E^*(t)E(t)dt = G_1(\tau)/G_1(0) \tag{3.6}$$

$G_1(\tau)$ étant la fonction d'autocorrélation du champ électrique. Ce résultat est connu en théorie statistique de la lumière sous le nom de *théorème de Wiener-Kintchine* [33, 34].

En supposant que les collisions subies par le système sont décrites par un processus poissonnien, caractérisé par un temps moyen entre les chocs τ_{coll} (*i.e.* la phase du champ électrique est une variable aléatoire suivant une loi de Poisson), la fonction d'autocorrélation (3.6) devient :

$$g_1(\tau) = e^{-i\omega_0\tau} e^{-\tau/\tau_{coll}} \tag{3.7}$$

La distribution spectrale donnée par la transformée de Fourier (3.5) est alors une simple lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Gamma_2 = 2\hbar/\tau_{coll}$. Cette perte de phase se traduisant par un élargissement supplémentaire qui n'est pas relié à un déclin de population du niveau est appelé *déphasage pur*.

Tenant compte des élargissements liés à la durée de vie finie et des collisions *élastiques*, l'élargissement homogène total est alors :

$$\Gamma = \hbar \left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{2}{\tau_{coll}} \right) \tag{3.8}$$

Si le processus d'interaction ne peut plus être décrit par un simple temps caractéristique τ_{coll}, la forme de raie va dévier du profil lorentzien habituel, et on ne pourra plus définir un élargissement homogène Γ_2. Cette déviation du profil de raie lorentzien est par exemple observé pour les transitions du sodium soumis à des collisions avec des atomes de gaz rares [35]. Le profil non-lorentzien observé est expliqué dans ce cas en tenant compte de la durée finie des collisions. Nous verrons comment, dans le cas d'un cristal semiconducteur, l'interaction avec les phonons peut, elle aussi, conduire à un profil non-lorentzien.

3.1.2 Propriétés optiques de l'exciton.

Nous allons dans cette partie nous intéresser à l'élargissement radiatif dans une boîte quantique. Nous commencerons par rappeler brièvement les propriétés de l'exciton dans le semiconducteur massif puis, comme les boîtes quantiques que nous étudions sont obtenues par l'introduction d'un confinement latéral dans un système 2D, nous analyserons l'influence d'un confinement bidimensionnel sur les propriétés optiques de l'exciton. Enfin, nous verrons comment le confinement latéral contrôle la durée de vie radiative d'un exciton localisé.

L'exciton : approche intuitive

Lorsqu'un semiconducteur à gap direct est éclairé par une lumière dont l'énergie est proche de celle du gap, des paires électron-trou sont générées. Si les électrons et les trous n'interagissaient pas, seuls des photons ayant une énergie supérieure au gap pourraient être absorbés. L'interaction coulombienne entre porteurs abaisse l'énergie de ces excitations élémentaires à cause de la formation d'un état lié : l'exciton.

L'image la plus simple d'un exciton dans un semiconducteur est une paire électron-trou corrélée par l'interaction coulombienne. C'est un système à deux particules, de masse m_e^* et m_h^*, décrit par une équation de Schrödinger similaire à celle de l'atome d'hydrogène. Le mouvement relatif de l'électron et du trou est alors décrit par une fonction d'onde de type hydrogénoïde $\varphi^{3d}(r)$, et le centre de masse des deux particules se déplace dans le cristal comme un état délocalisé, de vecteur d'onde total $\mathbf{k}_{ex}$. L'énergie de l'exciton est alors définie par le nombre quantique principal n :

$$E_{ex}(n, \mathbf{k}_{ex}) = E_{gap} - \frac{Ry^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{ex}^2}{2M^*}; n = 1, 2, 3, \cdots \tag{3.9}$$

où $M^* = m_e^* + m_h^*$ est la masse effective de l'exciton, et Ry^* son Rydberg effectif :

$$Ry^* = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2\hbar^2} = Ry\frac{\mu}{m_0}\frac{1}{\epsilon^2} \tag{3.10}$$

Ry=13,6 meV étant le Rydberg de l'atome d'hydrogène, $\mu = (m_e^* m_h^*)/(m_e^* + m_h^*)$ la masse réduite des deux particules et ϵ_r la constante diélectrique statique du semiconducteur. Pour CdTe, $\mu \approx 0,084 \times m_0$, $\epsilon_r \approx 10,6$ et on obtient Ry^* ≈10 meV.

La fonction d'onde de l'état fondamental de l'exciton est une fonction hydrogénoïde $1s$ multipliée par une onde plane décrivant le mouvement du centre de masse :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_{ex}\mathbf{R}}.\varphi^{3d}(r);\ \varphi^{3d}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi(a_B^*)^3}} e^{-\frac{r}{a_B^*}} \tag{3.11}$$

où V est le volume de l'échantillon et a_B^* le rayon de Bohr effectif de l'exciton qui est la distance moyenne entre l'électron et le trou :

$$a_B^* = a_B\frac{m_0}{\mu}\epsilon = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \tag{3.12}$$

$a_B = 0,529\ \mathring{A}$ est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène. Pour CdTe on obtient $a_B^* \approx 70\ \mathring{A}$, valeur très supérieure à la distance inter-atomique. Ceci justifie à posteriori la description de l'écrantage électrostatique par une constante diélectrique macroscopique ϵ_r. Ce type d'exciton, délocalisé sur un grand nombre de mailles élémentaires, est appelé exciton de Wannier.

En plus du décalage en énergie de l'excitation élémentaire du cristal, la corrélation électron-trou augmente le recouvrement des fonctions d'onde, donc la force d'oscillateur. Dans l'approximation dipolaire, l'élément de matrice décrivant le couplage de l'exciton avec un mode du champ électromagnétique de vecteur d'onde $\mathbf{k}_{ph}$, s'écrit :

$$\langle \Psi_0 | H_{ex-ph} | \Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \rangle = -\frac{e}{m_0} \langle \Psi_0 | \mathbf{A}.\mathbf{P} | \Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \rangle = -\frac{eA_0}{m_0} M_\eta \varphi^{3d}(0) \delta_{\mathbf{k}_{ex},\mathbf{k}_{ph}} \qquad (3.13)$$

$\mathbf{A} = \eta.A_0 exp(-i\mathbf{k}_{ph}.\mathbf{r})$ étant le potentiel vecteur du champ électromagnétique et M_η l'élément de matrice de transition bande à bande pour l'ensemble du volume de l'échantillon et pour une direction de polarisation η. L'élément de matrice 3.13 est non nul uniquement si $\mathbf{k}_{ex} = \mathbf{k}_{ph}$, ce qui correspond à la conservation de la quantité de mouvement imposée par l'invariance par translation dans les trois directions de l'espace. La force d'oscillateur par unité de volume associée à cette transition s'écrit alors :

$$f_{ex}^{3d} = \frac{2}{m_0 \hbar \omega_0} |M_\eta|^2 |\varphi^{3d}(0)|^2 \qquad (3.14)$$

$|\varphi^{3d}(0)|^2 = 1/(\pi (a_B^*)^3)$ décrivant la probabilité, par unité de volume, de trouver l'électron et le trou en une même position de l'espace.

L'exciton bidimensionnel

Le confinement de l'électron et du trou dans le plan d'un puits quantique renforce leur interaction coulombienne et affecte leur mouvement relatif. Par rapport au matériau 3D, les deux particules sont plus proches l'une de l'autre, ce qui se traduit par une augmentation de leur énergie de liaison. Dans la limite d'une structure strictement 2D (puits infini d'épaisseur nulle), le mouvement relatif de l'électron et du trou est décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde à deux dimensions et les énergies de transition deviennent :

$$E_{ex}(n, k\|) = E_0 - Ry^* \frac{1}{(n-1/2)^2} + \frac{\hbar^2 k_\|^2}{2M_\|^*}; \; n = 1, 2, 3, \cdots \qquad (3.15)$$

où $M_\|^* = m_{e\|}^* + m_{h\|}^*$ est la masse du mouvement du centre de masse dans le plan du puits. L'énergie de liaison du niveau fondamental de l'exciton est multipliée par 4, par rapport au cas tridimensionnel, ce qui correspond à un rayon de Bohr effectif $a_{2d} = a_B^*/2$. Cette limite n'est jamais atteinte dans un système réel, et il existe en fait une valeur optimale de l'épaisseur du puits L_z pour laquelle l'énergie de liaison de l'exciton est maximale, et cette épaisseur dépend de la profondeur du puits.

Comme dans le cas tridimensionnel, la description de l'exciton passe par la séparation du mouvement du centre de masse et du mouvement relatif des deux particules. La fonction d'onde de l'exciton $\Psi(\mathbf{R}_{\|}, \rho, z_e, z_h)$ peut donc se décomposer en deux parties indépendantes : une fonction qui décrit le mouvement libre du centre de masse dans le plan de la couche, et une fonction des variables ρ, z_e et z_h décrivant le mouvement relatif de l'électron et du trou dans le plan du puits et leurs confinements suivant l'axe de croissance. Pour un puits suffisamment étroit, on peut négliger la corrélation du mouvement électron-trou suivant z et séparer les variables du mouvement dans le plan de la couche ($\rho = |\mathbf{r}_{e\|} - \mathbf{r}_{h\|}|$) et dans la direction de croissance (z_e et z_h). Le mouvement relatif est alors décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde purement 2D caractérisée par un paramètre variationnel a_{2d} fixé par l'interaction coulombienne et le confinement suivant z. On choisit alors, pour l'état fondamental 1s de l'exciton, une fonction d'essai de la forme :

$$\Psi(\mathbf{R}_{\|}, \rho, z_e, z_h) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_{\|}\mathbf{R}_{\|}} . \varphi^{2d}(\rho)\chi_e(z_e)\chi_h(z_h);\ \varphi^{2d}(\rho) = \sqrt{\frac{2}{\pi a_{2d}^2}} e^{-\rho/a_{2d}} \qquad (3.16)$$

où a_{2d} décrit la distance moyenne électron-trou dans le plan de la couche et $\chi_e(z)$ et $\chi_h(z)$ représentent le confinement des particules par le potentiel du puits quantique.

Un exciton, avec un vecteur d'onde $\mathbf{k}_{\|}$ dans le plan du puits, peut se coupler, par interaction dipolaire, aux modes de photons $\mathbf{k}_{ph} = (k_{\|}, k_z)$ avec le même vecteur d'onde dans le plan et toutes les valeurs de k_z possibles. On peut ainsi définir pour l'exciton 2D un taux de recombinaison radiatif qu'on peut calculer en utilisant la règle d'or de Fermi, à partir de l'interaction dipolaire $-(e/m_0)\mathbf{A}.\mathbf{p}$. L'état initial correspond à un exciton dans le cristal sans photon et l'état final correspond au cristal dans l'état fondamental avec un photon. L'expression du taux de recombinaison radiatif dépend du vecteur d'onde $\mathbf{k}_{\|}$ et de la direction de polarisation η de l'exciton. Seuls les excitons avec $k_{\|} < \kappa$, où $\kappa = n\omega_0/c$ est le module du vecteur d'onde du photon à l'énergie d'émission de l'exciton, peuvent se recombiner radiativement [36, 37]. Au-delà de ce vecteur d'onde les excitons ne sont plus radiatifs.

Il est intéressant d'exprimer le taux de recombinaison radiatif en fonction de la force d'oscillateur par unité de surface. D'après l'équation (3.14), la force d'oscillateur de la transition excitonique dépend fortement du degré de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. La restriction du mouvement relatif électron-trou liée au confinement conduit alors à une augmentation de la probabilité de recombinaison excitonique. La force d'oscillateur, par unité de surface, d'un exciton dans un puits quantique, pour une polarisation dans le plan du puits devient alors [16] :

$$f_{xy} = \frac{2}{m_0\hbar\omega_0} |M_{xy}|^2 |\varphi^{2d}(0)|^2 \left| \int \chi_e(z_e)\chi_h(z_h)dz \right|^2 \qquad (3.17)$$

Cette force d'oscillateur augmente avec la diminution du rayon de Bohr effectif de l'exciton quasi-bidimensionnel a_{2d}. Pour un exciton transverse (η dans le plan du puits et $\eta \perp \mathbf{k}_{||}$), le taux de recombinaison radiatif s'écrit [37] :

$$\Gamma_T(k_{||}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\pi}{n}\frac{e^2}{m_0 c} f_{xy} \frac{\kappa^2}{\sqrt{\kappa^2 - k_{||}^2}} \tag{3.18}$$

où n est l'indice de réfraction du matériau. Cette expression n'est valable que pour $k_{||} < \kappa$; au-delà de cette limite, $\Gamma_T(k_{||}) = 0$.

Au sommet de bande, en $k_{||} = 0$, l'élargissement radiatif de la transition devient :

$$\hbar\Gamma_{0,||} = \hbar\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\pi}{n}\frac{e^2}{m_0 c} f_{xy} \tag{3.19}$$

L'expression (3.19) pour l'élargissement homogène n'est valable qu'à T=0 K lorsque la recombinaison de l'exciton se produit exclusivement pour $k_{||} = 0$. Lorsque la température augmente, il faut tenir compte de la thermalisation due aux collisions avec les phonons acoustiques, qui changent le vecteur d'onde des excitons sans changer la population d'exciton. Le taux de déclin radiatif est alors donné par la moyenne thermique de (3.18). Les deux énergies caractéristiques qui vont fixer l'effet de la thermalisation sont d'une part l'énergie thermique $k_B T$ et d'autre part l'énergie cinétique maximale des excitons qui peuvent se recombiner radiativement $E_c = \hbar^2\kappa^2/2M$. Cette énergie correspond à une température d'environ 1 K. Cela signifie que pour $T \gg 1$ K seule une petite fraction des excitons occupe les états $k_{||} < \kappa$ optiquement actifs. En effectuant une moyenne sur la distribution de Boltzman décrivant la population d'exciton on obtient [16] :

$$\hbar\Gamma_{||}(T) \approx 4\frac{\hbar^2\kappa^2}{2Mk_B T}\hbar\Gamma_{0||} \tag{3.20}$$

La durée de vie radiative augmente alors linéairement avec la température.

De la même manière, nous allons voir que la localisation de l'exciton, en mélangeant des états de $k_{||}$ différents, va fortement influencer la durée de vie radiative.

Durée de vie radiative d'un exciton localisé.

Pour analyser l'influence du confinement sur la durée de vie radiative d'un exciton, nous allons considérer une boîte quantique obtenue par l'introduction d'un confinement latéral dans un puits quantique. Une méthode couramment utilisée pour décrire ce type d'objet est de considérer que le confinement latéral n'affecte que le mouvement du centre de masse, le mouvement relatif électron-trou restant imposé par le potentiel du puits

quantique. Pour une distribution gaussienne du mouvement du centre de masse, la fonction d'onde de l'exciton s'écrit :

$$\Psi_{ex}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{\xi}{\sqrt{\pi}} e^{-R_{\|}^2 \xi^2/2} . \varphi^{2d}(\rho) . \chi_e(z_e) \chi_h(z_h) \tag{3.21}$$

où $1/\xi$ (ξ) est la distance de localisation du mouvement du centre de masse dans l'espace réel (réciproque). La relation entre $1/\xi$ et la taille géométrique de la boîte quantique passe par une connaissance et une description détaillée du potentiel de confinement et ne sera pas abordée ici.

L'exciton localisé est alors une superposition d'excitons libres radiatifs avec $k_{\|} < \kappa$ et d'excitons libres non radiatif avec $k_{\|} > \kappa$. Par cette superposition, le potentiel de confinement latéral induit une augmentation de la durée de vie radiative de l'exciton localisé par rapport à celle de l'exciton libre. Le taux de recombinaison radiatif d'un exciton lourd localisé, décrit par une telle fonction d'onde, a été calculé par D.S. Citrin [36, 38] :

$$\Gamma_{loc}(\xi) = \frac{1}{2} H\left(\frac{\kappa}{\xi}\right) \Gamma_{0,\|} \tag{3.22}$$

avec :

$$H(\mu) = \left[(2\mu - \frac{1}{\mu}) D(\mu) + 1\right]; \quad D(\mu) = e^{-\mu^2} \int_0^{\mu} e^{t^2} dt \tag{3.23}$$

Pour un îlot très étendu ξ tend vers zéro, $H(\mu) \sim 2$, et on retrouve la durée de vie radiative d'un exciton libre en $k_{\|} = 0$. Si l'extension latérale du potentiel de confinement diminue ($1/\xi \to 0$), μ devient faible et dans la limite $\mu \to 0$ nous avons $H(\mu) \sim (8/3)\mu^2$ et

$$\Gamma_{loc}(\xi) \approx \frac{4}{3} \frac{\kappa^2}{\xi^2} \Gamma_{0,\|} \tag{3.24}$$

ξ^{-2} peut alors être interprété comme une surface de cohérence de la fonction d'onde de l'exciton [16]. Cette surface augmente avec l'extension du potentiel de confinement et ceci entraîne une diminution de la durée de vie radiative. En prenant $\hbar\Gamma_{0,\|}$ =75 μeV, valeur obtenue pour un puits CdTe/$Cd_{0,82}Zn_{0,18}$Te de 18 $\AA$ [39], et pour un paramètre de localisation $1/\xi$=5 nm on obtient $\hbar\Gamma_{loc} \approx$2,5 μeV (figure 3.1), soit une durée de vie radiative $\tau_r \approx$250 ps.

Pour des îlots dont l'extension latérale est inférieure au rayon de Bohr de l'exciton dans le puits, le mouvement relatif électron-trou est comprimé, donc la force d'oscillateur amplifiée. Ceci vient compenser en partie l'augmentation de la durée de vie liée à la diminution de la surface de cohérence.

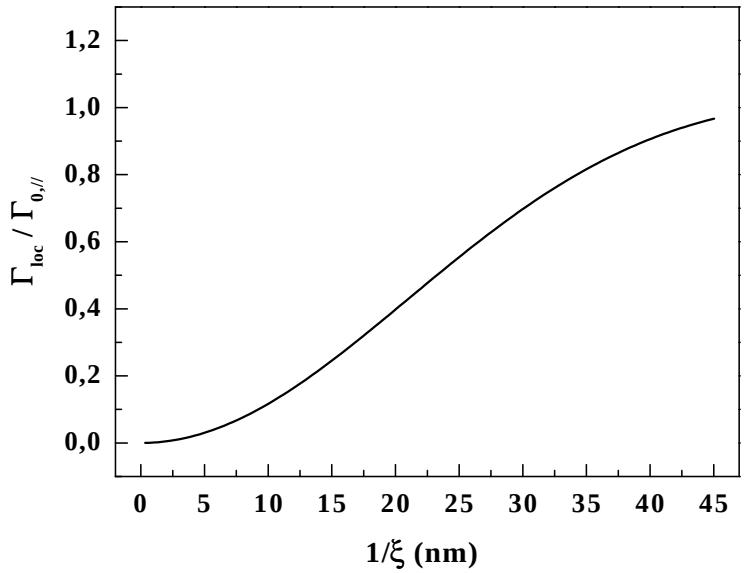


Figure 3.1 – *Taux de recombinaison radiatif pour un exciton localisé, en fonction du paramètre de localisation* $1/\xi$. *Le calcul est effectué avec* $\hbar\omega_0 = 2\ eV$, $n = 3$ *et pour les structures* $CdTe/ZnTe$, $\hbar\Gamma_{0,||} \approx 75\mu eV$.

3.1.3 Déphasage pur de l'exciton dans une boîte quantique.

La largeur homogène associée à la recombinaison d'un exciton localisé a été directement étudiée pour la première fois par D. Gammon *et al.* [40]. Ces auteurs interprètent l'augmentation avec la température de la largeur de raie en terme de déclin de population. Le déclin de population implique à la fois les recombinaisons radiatives et le transfert des excitons vers des états excités, transfert induit par l'interaction *inélastique* avec les phonons du volume.

Du fait de la discrétisation des niveaux d'énergies et de l'absence de phonons acoustiques ayant l'énergie nécessaire pour permettre les transitions entres états discrets, les boîtes quantiques sont supposées être peu sensibles à l'interaction *inélastique* avec les phonons acoustiques : c'est l'effet *bottle-neck*. Cependant, des études antérieures de boîtes quantiques individuelles ont montré la persistance d'un déphasage important malgré cet effet *bottle-neck* [42]. De plus, des mesures simultanées de temps de déphasage et de temps de déclin de population pour des excitons localisés dans des puits quantiques étroits [41] ont montrées l'existence d'une composante du déphasage qui n'est pas liée à une diminution de population : c'est le *déphasage pur*.

La figures 3.2 présente l'évolution avec la température de ces deux composantes pour des excitons localisés dans des puits quantiques GaAs/AlGaAs. A basse température, l'élargissement homogène est principalement lié au déclin de population par recombinai-

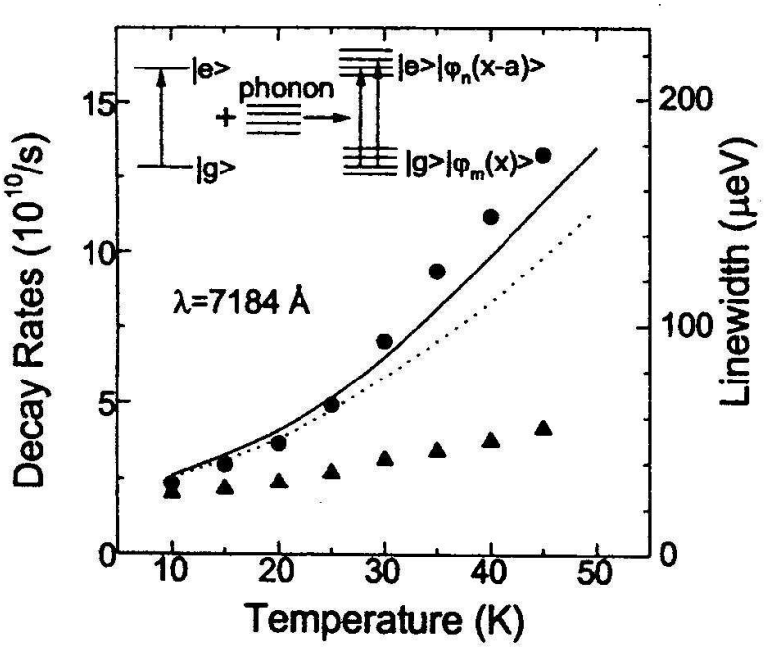


Figure 3.2 – *Taux de déphasage (cercle) et taux de déclin (triangle) pour des excitons localisés dans un puits étroit GaAs. L'encart montre le continuum d'état résultant du couplage entre le niveau excitonique discret et le continuum des phonons acoustiques. Les transitions entre les différents états de ce continuum sont responsables du déphasage pur. D'après la référence [41].*

sons radiatives. Lorsque que la température augmente, les collisions *inélastiques* avec les phonons acoustiques introduisent une contribution supplémentaire au déclin de population, qui reste limitée par la nature discrète des états accessibles. A température élevée (>30 K), le taux de déphase devient nettement supérieur au taux de déclin indiquant une contribution dominante du *déphasage pur*, *i.e.* un déclin de la cohérence *sans perte de population mesurable*. X. Fan *et al.* [41] suggèrent que ce déphasage supplémentaire provient de l'interaction *élastique* de l'exciton confiné avec les phonons acoustiques de faible énergie. Il est ici représenté, phénoménologiquement, pour une population de boîtes quantiques, par une perte de phase supplémentaire proportionnelle au temps, ce qui revient à supposer pour la raie homogène de la transition un profil lorentzien.

Nous verrons lors de l'étude de la luminescence de boîtes uniques CdTe/ZnTe en fonction de la température, que le couplage avec les phonons acoustiques conduit à une raie homogène qui dévie fortement du profil lorentzien habituel considéré ici par X. Fan *et al.*.

Après ces quelques rappels théoriques sur les propriétés dynamiques de l'exciton localisé et cette courte introduction à la notion de déphasage pur, nous allons nous

consacrer à l'analyse de l'élargissement des transitions optiques des boîtes CdTe/ZnTe. Nous commencerons par une étude des temps de déclin de la luminescence avant de nous intéresser au couplage entre un exciton localisé et les phonons acoustiques de faible énergie.

3.2 Luminescence résolue en temps de boîtes quantiques uniques

Cette section est consacrée à l'étude du comportement temporel des excitons localisés dans les structures CdTe/ZnTe. Pour remonter à la dynamique des excitons confinés, la luminescence d'une boîte quantique isolée est excitée par une impulsion laser d'environ 200 fs produite par un laser titane saphir mode bloqué, pompé par un laser argon continu. L'énergie de cette impulsion est doublée par un cristal non linéaire, afin d'obtenir des photons d'environ 3.2 eV, permettant de générer des porteurs dans les barrières ZnTe. Les photons émis sont analysés par un monochromateur de focale 40 cm, et détectés par une "streak camera" synchronisée avec la source d'excitation. La résolution temporelle de l'ensemble du système de détection est d'environ 3 ps.

Après une excitation par une impulsion laser, l'intensité de luminescence croît avec un temps caractéristique de la relaxation de l'état excité vers le niveau observé, puis décroît avec un temps caractéristique de la durée de vie du niveau qui émet. Pour déterminer ces temps caractéristiques, l'évolution temporelle de la luminescence est ajustée par la différence de deux exponentielles correspondant à la relaxation et à l'émission d'un système à trois niveaux. Pour une excitation non résonnante, comme ce sera le cas dans nos expériences, un grand nombre d'états sont en fait compris entre le niveau excité par l'impulsion laser et le niveau fondamental de la boîte où se fait la détection. Les équations dynamiques qui décrivent la relaxation sont alors bien plus complexes que celles d'un simple système à trois niveaux. Néanmoins, ajuster les courbes par une fonction bi-exponentielle permet de déterminer un temps caractéristique de cette relaxation (τ_m) ainsi que la durée de vie du niveau fondamental (τ_d).

Un exemple de spectres de micro-luminescence est présenté sur la figure 3.3. Malgré la faible dispersion spectrale du dispositif expérimental, l'observation de la luminescence à faible puissance d'excitation à travers des ouvertures dans le masque opaque d'environ 0,5 μm de diamètre permet d'isoler la contribution de boîtes individuelles. L'enregistrement de l'évolution temporelle des différents pics dans les spectres de micro-luminescence va nous permettre de remonter à la dynamique dans chacune de ces boîtes quantiques.

Les temps de déclin mesurés varient selon le pic de luminescence étudié, mais restent compris entre environ 150 ps et 300 ps. Cette variation est due à la dispersion en taille

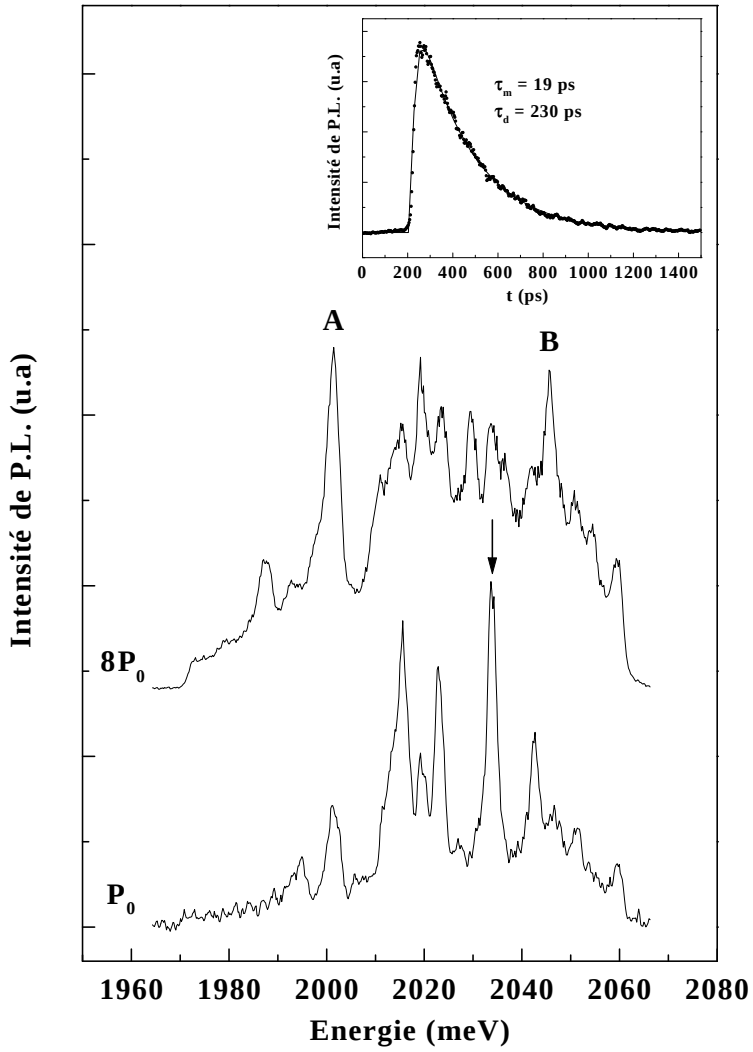


Figure 3.3 – *Spectres de luminescence intégrés temporellement, obtenus à 8 K à travers une ouverture d'environ 0.5 μm pour deux puissances d'excitation différentes ($P_0 \approx 10\ W.cm^{-2}$). L'encart montre l'évolution temporelle de l'intensité de luminescence de la raie repérée par la flèche ; l'ajustement est réalisé avec une fonction bi-exponentielle.*

des îlots. En effet, comme nous l'avons détaillé dans le paragraphe précédent, le temps de vie radiatif d'un exciton localisé est inversement proportionnel à la surface couverte par le mouvement de son centre de masse. Cette extension est imposée ici par les dimensions latérales du potentiel de confinement, qui fluctuent d'un îlot à l'autre.

La distribution de ces valeurs est portée sur la figure 3.4 qui présente l'évolution des temps de déclin (τ_d) et des temps de montée (τ_m) pour différentes boîtes en fonction de leur énergie d'émission. Une tendance générale apparaît sur cette figure : les temps

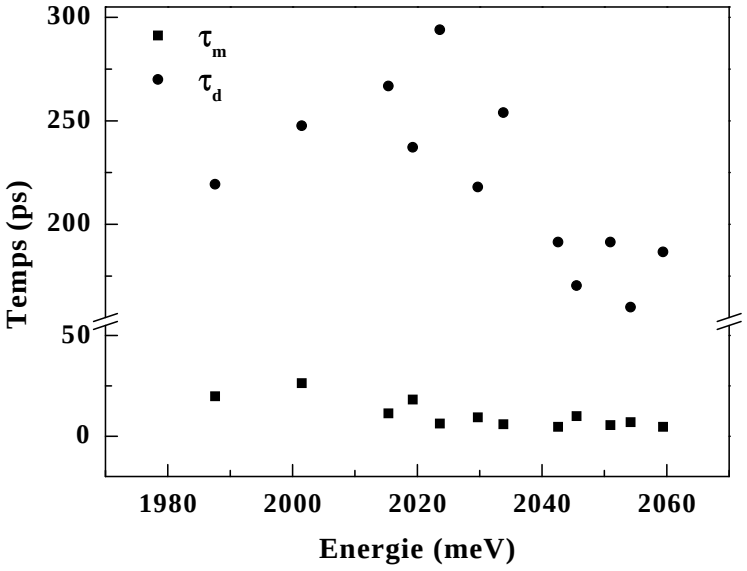


Figure 3.4 – *Temps de déclin et temps de monté des spectres temporels de boîtes quantiques individuelles en fonction de leur énergie d'émission.*

de montée, compris entre 5 ps et 25 ps, augmentent avec la diminution de l'énergie d'émission. Cette évolution correspond au transfert de population des états localisés de plus haute énergie vers les états de basse énergie.

Simultanément une grande dispersion des temps de déclin est observée. Cela provient du fait que l'énergie d'émission d'une boîte n'est pas seulement liée à son extension latérale mais aussi à sa composition en zinc. Deux îlots de même taille auront des énergies d'émissions différentes si leur composition varie légèrement, alors que cette variation affecte très peu la durée de vie radiative, qui reste principalement imposée par l'extension latérale de la fonction d'onde.

Malgré cette dispersion, une tendance générale se dégage : lorsque la puissance d'excitation augmente (voir la figure 3.3), les pics de luminescence qui apparaissent sur le flanc haute énergie de la distribution ont une durée de vie plus courte. Ces transitions correspondent soit à une recombinaison à partir des états excités, comme nous le verrons dans le chapitre 6, soit à des recombinaisons impliquant des excitons faiblement localisés dans des îlots peu profonds. Dans ce dernier cas, leur fonction d'onde très étendue expliquerait les faibles durées de vie mesurées.

Les pics à haute énergie, qui possèdent les temps de déclin les plus courts ($\approx$150 ps), présentent aussi une évolution temporelle qui n'est plus mono-exponentielle. Ce comportement est présenté sur la figure 3.5 dans le cas du pic noté B sur la figure 3.3. Sur cet exemple, le temps de déclin diminue de manière continue, de 155 ps aux temps

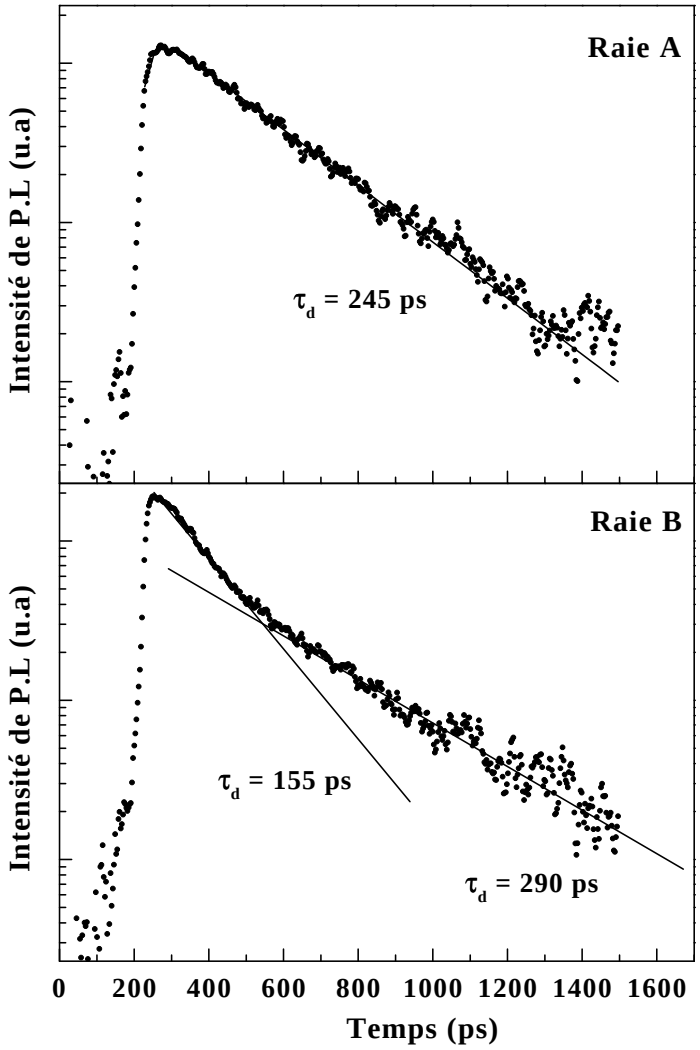


Figure 3.5 – *Evolution temporelle de la photoluminescence provenant de deux boîtes quantiques différentes, à basse énergie (raie A sur la figure 3.3) et à haute énergie (raie B sur la figure 3.3), dans la distribution inhomogène.*

courts jusqu'à 290 ps aux temps longs. Cela semble indiquer l'existence d'un réservoir de population qui apporte progressivement sa contribution aux temps longs. Ce réservoir de population peut avoir deux origines : les excitons non radiatifs stockés sur les états $J_z = \pm 2$, repoussés à environ 1 meV au-dessous des états radiatifs $J_z = \pm 1$ par l'interaction d'échange électron-trou, et le transfert de population entre îlots avec un temps caractéristique assez long.

L'observation de ce comportement non-mono-exponentiel sur les états à haute énergie seulement semble suggérer qu'il s'agit préférentiellement d'un transfert de population

entre îlots, transfert qui serait ici favorisé par un confinement faible et des barrières tunnel entre îlots pas trop élevées.

Dans tous les cas, les temps de déclin mesurés correspondent à un élargissement Γ_1 d'environ 5 μeV, soit une valeur inférieure d'un ordre de grandeur à la résolution spectrale de notre système expérimental. Nous verrons que malgré cette limitation, l'étude de l'évolution en fonction de la température des profils de raie d'émission, va nous permettre d'identifier les mécanismes responsable de l'élargissement d'une raie homogène.

3.3 Couplage avec les phonons acoustiques de faible énergie

3.3.1 Dépendance en température de l'élargissement homogène

La figure 3.6 présente l'évolution en fonction de la température des spectres de luminescence d'une boîte quantique unique normés par leurs intensités intégrées. Lorsqu'on augmente la température, le pic d'émission se décale vers le rouge en suivant le gap des matériaux et son intensité diminue avec, ici, une énergie d'activation d'environ 13 meV. Cette diminution d'intensité provient de l'activation de processus non radiatifs avec la température. La principale contribution à ces processus non radiatifs est l'éjection des porteurs confinés vers des états délocalisés dans la couche de CdTe. Cet éjection peut être modélisée de manière simple par un temps de déclin non radiatif dépendant de la température :

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = \Gamma_0 exp(-E_a/k_B T) \tag{3.25}$$

où E_a est la barrière que doit franchir le porteur éjecté et $1/\Gamma_0$ la durée de vie non-radiative à haute température. A cause du faible décalage des bandes de valence de CdTe et ZnTe, ce sont principalement les trous qui vont contribuer au déclin de population avec la température.

La principale caractéristique de ces spectres, dont nous discuterons en détail dans la suite, est la dépendance en température de la forme de raie. A 5 K, le pic d'émission présente un profil lorentzien avec une largeur à mi-hauteur de 180 μeV. De manière surprenante, en augmentant la température, la forme de raie de luminescence s'écarte du profil lorentzien habituel : une bande large apparaît de chaque coté de la raie centrale.

Comme nous le verrons dans la suite, nous allons attribuer le pic central à la transition excitonique zéro-phonon et les bandes latérales à la recombinaison d'états mixtes exciton-phonon. A haute température, le pic zéro-phonon disparaît dans les bandes latérales. Ainsi, la largeur à mi-hauteur de la raie homogène (figure 3.7), paramètre usuel de mesure du taux de déphasage, présente un comportement singulier : à basse

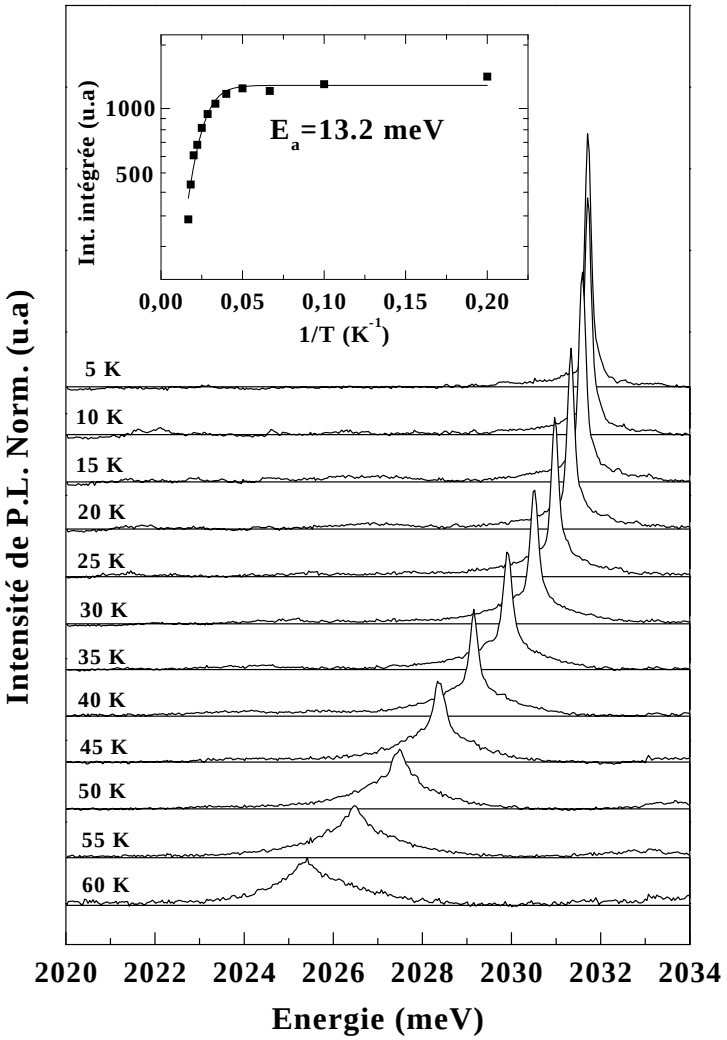


Figure 3.6 – *Spectres de luminescence d'une boîte quantique individuelle normés par leurs intensités intégrées, pour différentes températures variant de* $5K$ *à* $60K$*. L'encart montre l'évolution de l'intensité intégrée en fonction de la température. L'ajustement donne une énergie d'activation de* 13.2 *meV*.

température, elle correspond à la largeur de la transition zéro-phonon. Cette largeur augmente lentement jusqu'à 30 K, puis, au-dessus de 30 K inclut une contribution des bandes latérales et augmente brutalement (voir l'encart de la figure 3.7).

Considérons d'abord le pic zéro-phonon. L'élargissement habituel lié au déclin de population peut expliquer la faible augmentation de la largeur de raie en-dessous de 30 K. Ce déclin de population est dû à la recombinaison radiative et aux transitions vers des états excités liées aux collisions inélastiques avec les phonons acoustiques. Alors que pour un exciton localisé, la durée de vie radiative est constante en première

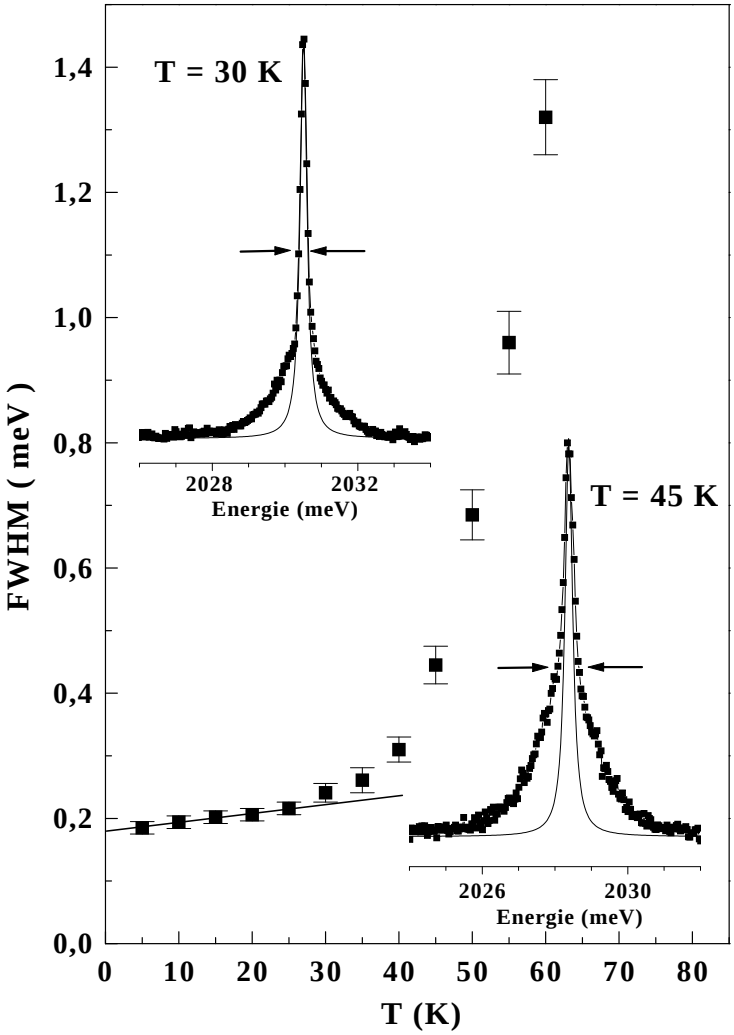


Figure 3.7 – *Dépendance en température de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de luminescence (en haut à gauche à 30 K et en bas à droite à 45 K. La forme de raie dévie fortement du profil de raie lorentzien (lignes pleines) et les bandes latérales qui apparaissent autour du pic central définissent progressivement la largeur à mi-hauteur.*

approximation, la diffusion par les phonons acoustiques augmente avec la température, élargissant ainsi la transition. Dans un puits quantique 2D où un continuum d'états excités est accessible, cet élargissement est linéaire avec la température. Dans une boîte quantique, à cause de l'absence d'états finaux ayant l'énergie convenable, le déclin de population induit par les phonons acoustiques est réduit et un élargissement thermique plus faible est attendu. L'élargissement thermique mesuré en-dessous de 30 K, environ 1.5 μeV.K^{-1} est inférieur a la valeur de 3.5 μeV.K^{-1} publiée pour un puits quantique CdTe/$Cd_{0,82}Zn_{0,18}$Te de 18 $\AA$ [39].

3.3.2 Mélange exciton-phonons acoustiques.

Comme le montre la figure 3.8, avec l'élévation de la température, l'intensité de luminescence se distribue progressivement de la raie centrale vers les bandes latérales. L'intensité intégrée de ces bandes latérales en fonction de la température est présentée sur la figure 3.9. Pour extraire ces valeurs, nous avons soustrait à l'ensemble du spectre une composante lorentzienne correspondant à la raie centrale. Après cette procédure on voit clairement apparaître, dans l'encart de la figure 3.9, une légère dissymétrie de ces bandes latérales : la composante basse énergie est légèrement plus intense que la composante haute énergie.

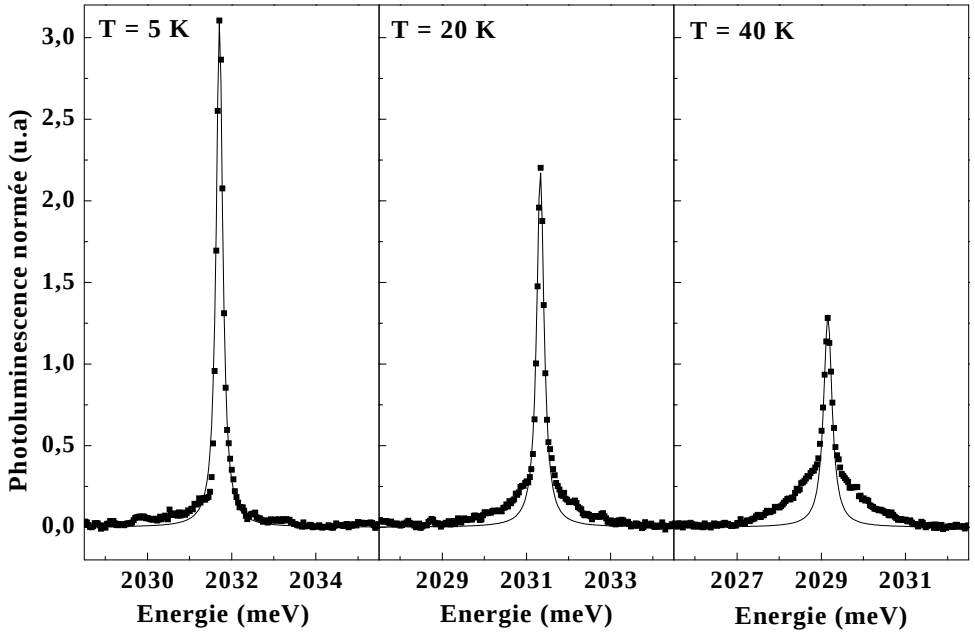


Figure 3.8 *– Evolution, avec la température, des spectres de luminescence d'une boîte individuelle. Les spectres sont normés par leur intensité intégrée et les lignes pleines correspondent à des profils lorentziens.*

Pour décrire ces bandes latérales nous allons prendre en considération le mélange du niveau discret d'exciton avec les phonons acoustiques. Pour cela nous allons étendre le modèle de Huang-Rhys [43], décrivant l'interaction d'un électron localisé avec les phonons, au système formé d'un exciton dans une boîte quantique. Dans ce modèle, l'interaction exciton-phonon n'est plus simplement traitée comme une perturbation, mais on prend en compte les nouveaux états propres résultant du couplage de l'état excitonique discret avec le continuum des phonons acoustiques. Les transitions entre ces nouveaux états propres vont donner lieu aux bandes latérales.

L'hamiltonien général décrivant l'interaction d'un exciton d'énergie E_0 avec une

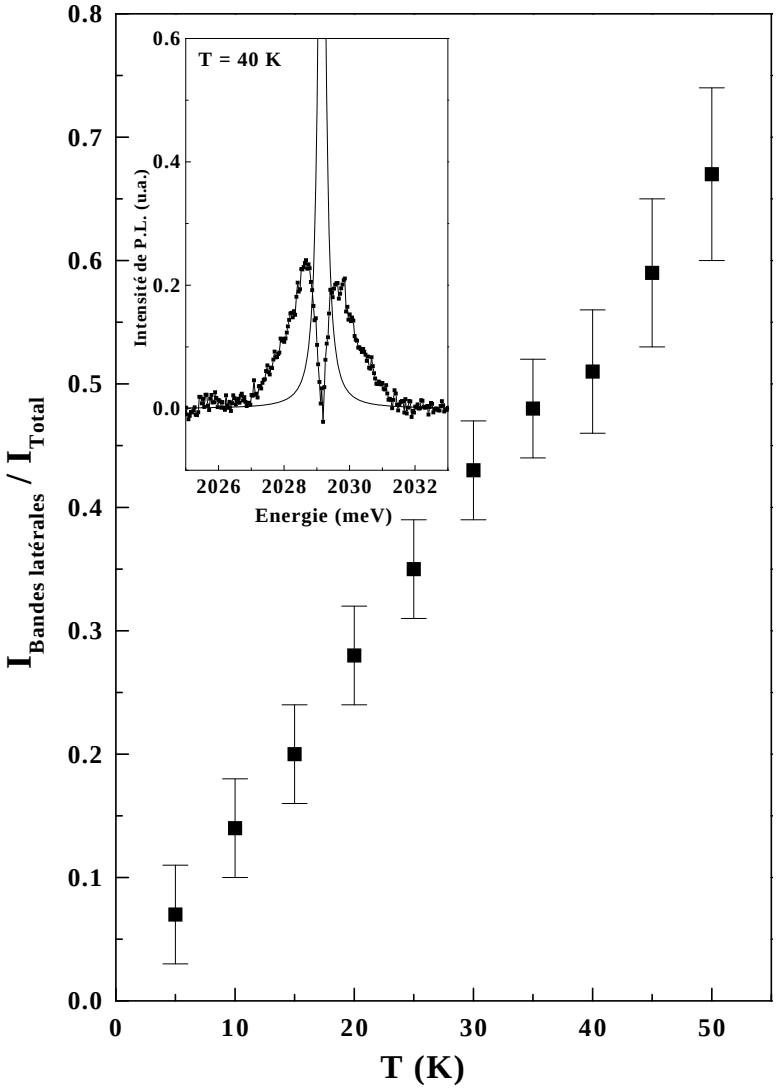


Figure 3.9 – *Evolution, en fonction de la température, de l'intensité intégrée des bandes latérales. L'encart montre la légère dissymétrie des bandes latérales.*

distribution de phonons d'énergie $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ s'écrit :

$$H = c^{\dagger}c.E_0 + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}}(b_{\mathbf{q}}^{\dagger}b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}) + c^{\dagger}c.\sum_{\mathbf{q}} M_{\mathbf{q}}(b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}) \tag{3.26}$$

où $c^{\dagger}$ et $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ (c et $b_{\mathbf{q}}$) sont respectivement les opérateurs création (annihilation) de l'exciton et du phonon de vecteur d'onde $\mathbf{q}$. Les deux premiers termes de cet hamiltonien sont les contributions de la population d'excitons et de phonons à l'énergie du système. Le dernier terme représente l'énergie d'interaction exciton-phonon, caractérisée par les

éléments de matrice $M_{\mathbf{q}}$. L'interaction ne se produit que si le niveau d'exciton est occupé (ce qui correspond à $c^{\dagger}c = 1$). Elle traduit la modification du déplacement des atomes (proportionnel à l'opérateur $(b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}})$) par la présence de l'exciton et, réciproquement, la modification de l'énergie de l'exciton par la déformation du réseau. Le niveau fondamental du système est constitué du réseau avec un bain de phonon. A cause de l'interaction exciton-phonon, l'état excité (*i.e* avec la présence d'un exciton), n'est plus un état d'exciton pur, mais plutôt un état mixte contenant une certaine proportion des modes de phonons.

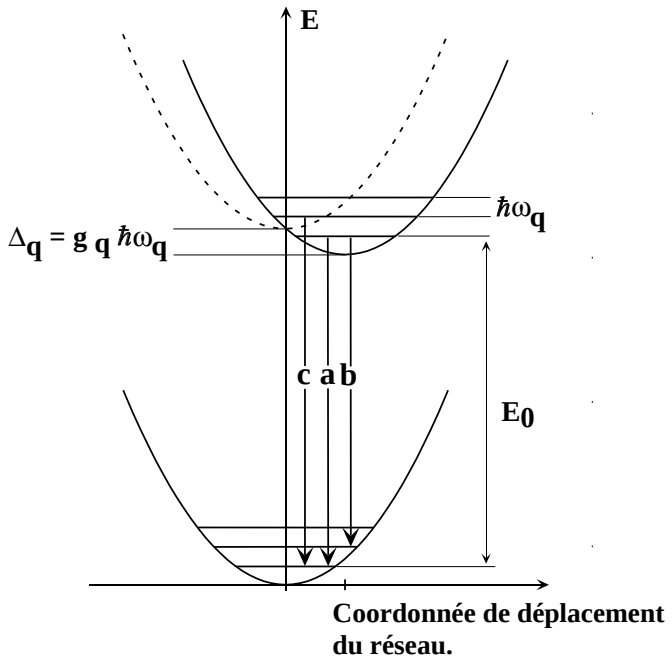


Figure 3.10 – *Energie du système exciton-phonon pour un mode de phonon* $\mathbf{q}$ *donné dans l'espace des coordonnées de configuration. Les paraboles représentent les potentiels harmoniques du réseau, dans l'état initial et dans l'état final de la transition excitonique avec (ligne pleine) et sans (ligne pointillé) le couplage exciton-phonon. Les flèches verticales a, b et c sont des exemples de processus de recombinaison à zéro-phonon, avec émission d'un phonon et absorption d'un phonon respectivement.*

Dans la mesure où les éléments non diagonaux dans la matrice $M_{\mathbf{q}}$ peuvent être négligés, l'hamiltonien 3.26 peut être diagonalisé analytiquement [43]. Cette approximation consiste à négliger le mélange du niveau fondamental avec les états excités de la boîte, et est valable pour des états localisés, lorsque l'énergie thermique $k_B T$ reste inférieure à l'écart énergétique entre les niveaux discrets de l'îlot. Le couplage entre l'exciton et chaque mode de phonon $\mathbf{q}$ change alors la position d'équilibre du réseau, et abaisse l'énergie de l'exciton par l'énergie *polaron* :

$$\Delta_{\mathbf{q}} = \frac{M_{\mathbf{q}}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} = g_{\mathbf{q}}\hbar\omega_{\mathbf{q}} \tag{3.27}$$

Cette équation définit $g_{\mathbf{q}}$ la constante de couplage de l'exciton avec le mode de phonon de vecteur d'onde $\mathbf{q}$.

En l'absence de couplage exciton-phonon (*i.e.* sans décalage de la position d'équilibre), l'exciton ne peut se recombiner qu'avec conservation du nombre de phonons. Comme le montre la figure 3.10, à cause du décalage de la position d'équilibre induit par l'interaction exciton-phonon, quand l'exciton se recombine, les transitions optiques sont maintenant autorisées entre des états possédant des valeurs différentes du nombre d'occupation de phonons ; les transitions se produisent alors avec une absorption ou une émission de phonons.

La probabilité pour que la transition implique un nombre p de phonons est donnée par [44] :

$$W_p = \left(\frac{n_{\mathbf{q}}+1}{n_{\mathbf{q}}}\right)^{\frac{p}{2}} e^{-g_i(2n_{\mathbf{q}}+1)} I_p\left[2g_{\mathbf{q}}\sqrt{n_{\mathbf{q}}\left(n_{\mathbf{q}}+1\right)}\right] \tag{3.28}$$

où $n_{\mathbf{q}} = [e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_BT} - 1]^{-1}$ est la distribution de Bose, et les fonctions $I_p(z)$ sont les fonctions de Bessel d'argument complexe. Chaque valeur de p va donner lieu à une réplique discrète d'amplitude W_p sur les flancs de la transition zéro-phonons.

L'interprétation habituelle de l'équation (3.28) est la suivante : les termes avec $p > 0$ correspondent à la création de p phonons pendant la transition optique, la raie zéro-phonon ($p = 0$) est la transition où aucun phonon n'est créé ou détruit et les transitions avec $p < 0$ correspondent à une absorption de phonons. Les processus impliquant une absorption de phonons ne sont possibles qu'à température finie lorsque des phonons sont activés thermiquement dans l'état initial. Cette interprétation ne fait cependant pas ressortir le fait que l'état fondamental et l'état excité sont constitués d'un mélange d'états de phonons avec différents nombres d'occupation [43]. Il y a une indétermination du nombre de phonons : à un certain moment, l'exciton est "entouré" d'un seul phonon alors qu'à d'autres moments il pourra être "entouré" de deux, trois ou quatre phonons, *etc.*. La probabilité de chacune de ces différentes situations est donnée par la fonction de Bessel dans l'équation (3.28).

Comme le montre la figure 3.11, lorsque la température s'élève, le spectre d'émission s'élargit. Des niveaux vibratoires de plus en plus excités (nombre d'occupation plus grand) participent aux transitions en tant qu'état de départ ou d'arrivée. Cela a deux conséquences principales : d'une part, des raies nouvelles apparaissent côté haute énergie du spectre, et d'autre part la raie sans phonon s'atténue progressivement. La force d'oscillateur de la transition se répartit progressivement sur les raies correspondant aux recombinaisons avec changement du nombre d'occupation des modes de phonons.

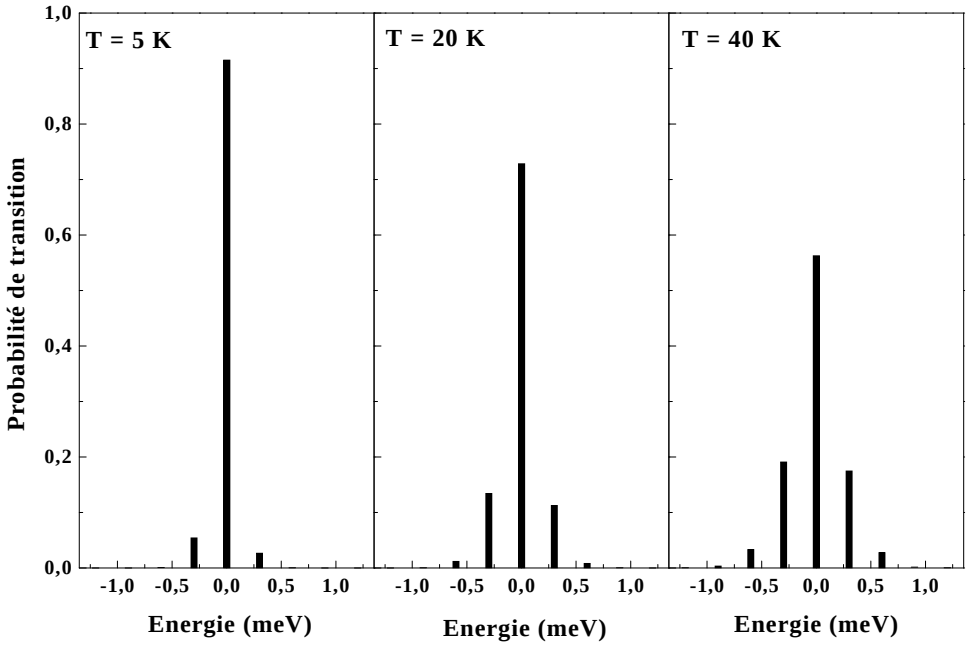


Figure 3.11 – *Evolution des spectres de luminescence lorsque la température s'élève dans le cas d'un couplage à un mode discret de phonon q avec $\hbar\omega_q = 0,3meV$ et $g_q = 0,03$.*

Dans le cas du couplage de l'exciton avec une distribution discrète de N modes q_i d'énergie $\hbar\omega_{q_i}$, le calcul des probabilités de transition conduit à la distribution spectrale [45] :

$$I(h\nu) = \sum_{p_1 \cdots p_N}^{\infty} W_{p_1} \cdots W_{p_N} \cdot \delta\left(h\nu - E_0 + p_1\hbar\omega_{q_1} + \cdots + p_N\hbar\omega_{q_N}\right) \tag{3.29}$$

où p_i est le nombre de phonons du mode q_i impliqués dans la transition optique et W_p est toujours défini par l'équation (3.28). Cette distribution spectrale s'exprime sous la forme du produit des probabilités pour que la transition optique se produise en impliquant simultanément p_i phonons de chaque mode q_i.

La constante de couplage exciton-phonon définie par (3.27) est contrôlée par les éléments de matrice d'interaction $M_{\mathbf{q}}$. Pour calculer ces éléments de matrice et les probabilités de transition nous allons faire les hypothèses suivantes. Comme l'a montré Takagahara [46], le terme d'interaction électron-phonon qui domine provient du couplage avec les phonons longitudinaux acoustiques (LA), par l'intermédiaire du potentiel de déformation. Nous allons donc négliger l'interaction avec les modes transverses acoustiques (TA) et le terme de couplage piézoélectrique. Dans les boîtes quantiques

épitaxiées comme CdTe/ZnTe, les propriétés élastiques des boîtes et de la matrice environnante n'étant pas très différentes, dans une première approximation (contrairement à la situation rencontrée pour les nanocristaux), nous allons assimiler les phonons aux modes du matériau volumique. Le spectre des phonons acoustiques est alors le spectre de Debye $\omega(\mathbf{q}) = u_s q$ où u_s est la vitesse moyenne du son pour les phonons longitudinaux acoustiques.

Avec ces approximations, et en retenant le potentiel de déformation comme unique mécanisme de couplage, l'élément de matrice d'interaction $M_{\mathbf{q}}$ entre un état d'exciton $|X_{loc}\rangle$ et un phonon acoustique de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ est donné par :

$$M_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\hbar|\mathbf{q}|}{2\rho u_s \nu_0}}\Big(D_c\langle X_{loc}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}_e}|X_{loc}\rangle - D_v\langle X_{loc}|e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}_h}|X_{loc}\rangle\Big) \tag{3.30}$$

où D_c (D_v) est le potentiel de déformation de la bande de conduction (valence), ρ la masse volumique et ν_0 le volume de quantification. Pour poursuivre l'estimation des constantes de couplage il faut maintenant avoir la fonction d'onde de l'exciton localisé.

3.3.3 Estimation du couplage exciton-phonon pour un exciton localisé quasi 2D.

Pour estimer le couplage exciton-phonon nous allons considérer un modèle de fonction d'onde simple nous permettant de mettre en évidence les principaux paramètres contrôlant l'apparition des bandes latérales. Un calcul rigoureux de l'interaction exciton-phonon devrait en fait passer par une description exacte de la fonction d'onde de l'exciton localisé, et nécessiterait une connaissance détaillée du potentiel de confinement.

Dans nos structures, le confinement est principalement imposé par le potentiel d'un puits quantique dans la direction z. Nous allons considérer, comme pour le calcul de la durée de vie radiative, que dans une première approximation, le confinement latéral n'introduit qu'une localisation du centre de masse et ne perturbe pas le mouvement relatif électron-trou imposé par le potentiel suivant z. Nous décrirons donc l'exciton localisé par la fonction d'onde d'un exciton quasi-bidimensionnel, avec une distribution gaussienne pour le mouvement du centre de masse. Cette distribution gaussienne est caractérisée par un paramètre de localisation ξ. La corrélation électron-trou quant à elle est décrite par un seul paramètre variationnel λ_0. La projection de cette fonction d'onde dans l'espace réel se met sous la forme :

$$\Psi_{loc}(r_e, r_h) = \frac{1}{\xi\sqrt{\pi}} e^{-R_{\parallel}^2/2\xi^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda_0^2}} e^{-\rho/\lambda_0} \cdot \chi_e(z_e)\chi_h(z_h) \tag{3.31}$$

Dans l'approximation d'un puits infini, les fonctions enveloppes $\chi_{e,h}(z_{e,h})$ de l'électron et du trou dans la direction z deviennent $\chi_{e,h}(z_{e,h}) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} cos(\pi z_{e,h}/L_z)$ et la fonction

d'onde (3.31) conduit à une expression analytique approchée pour l'élément de matrice (3.30). Un calcul explicite de cet élément de matrice donne [46] :

$$M_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\hbar|\mathbf{q}|}{2\rho u_s \nu_0}} \left(D_c.\Xi_e(q_{||}) - D_v.\Xi_h(q_{||})\right) .I^{\perp}(q_z).e^{-\xi^2 q_{||}^2/4} \tag{3.32}$$

où les fonctions $\Xi_e(q_{||})$ et $\Xi_h(q_{||})$ sont définies par :

$$\Xi_{e,h}(q_{||}) = \left[1 + (b_{e,h}/2)^2\right]^{-3/2} \tag{3.33}$$

avec

$$b_{e,h} = \frac{m^*_{e,h||}}{M^*_{||}} |\mathbf{q}_{||}| \lambda_0 \tag{3.34}$$

La fonction $I^{\perp}(q_z)$ qui provient de l'intégrale de recouvrement de la fonction d'onde de l'électron (du trou) avec l'onde plane des phonons acoustiques perpendiculairement au plan du puits est donnée par :

$$I^{\perp}(q_z) = \frac{2}{L_z} \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} cos^2(\pi \frac{z}{L_z}).e^{iq_z z} dz \tag{3.35}$$

Il apparaît dans l'élément de matrice (3.32) trois longueurs d'onde de coupure pour l'efficacité du couplage entre un exciton et les phonons acoustiques. Pour un phonon se propageant dans la direction z ($q_{||} = 0$), le recouvrement décrit par (3.35) devient faible pour $q_z > 2\pi/L_z$ et le couplage exciton-phonon devient négligeable. Pour un phonon dans le plan du puits ($q_z = 0$), un couplage significatif est obtenu pour $q_{||} < min(2/\xi, (2M^*_{||}/m^*_{e,h||}) \times (1/\lambda_0))$.

Ce comportement est illustré sur la figure 3.12 où sont représentées les fonctions $|\Xi_{e,h}(q_{||})|^2$, $|I^{\perp}(q_z)|^2$ et $exp(-\xi^2 q_{||}^2/2)$ telles qu'elles interviennent dans le carré du module de l'élément de matrice (3.32), introduisant les longueurs de coupures dans la constante de couplage $g(q)$. Pour un puits quantique d'épaisseur $L_z = 20$ $\AA$, un rayon de Bohr de l'exciton confiné $\lambda_0 = 40$ $\AA$ et un paramètre de localisation $\xi = 50$ $\AA$, c'est le confinement latéral dans le plan du puits qui impose le vecteur d'onde de coupure le plus faible. Si l'extension du confinement latéral augmente, on retrouve progressivement la situation d'un puits quantique où, lors de l'interaction entre exciton et phonon, la composante $\mathbf{q}_{||}$ du phonon est fixée par la conservation de l'impulsion. Si ξ diminue, c'est le rayon de Bohr λ_0 qui va maintenant imposer la valeur limite du vecteur d'onde de couplage $q_{||}$.

Comme nous avons considéré une relation de dispersion isotrope pour la bande des phonons longitudinaux acoustiques, chaque mode peut être caractérisé par le module

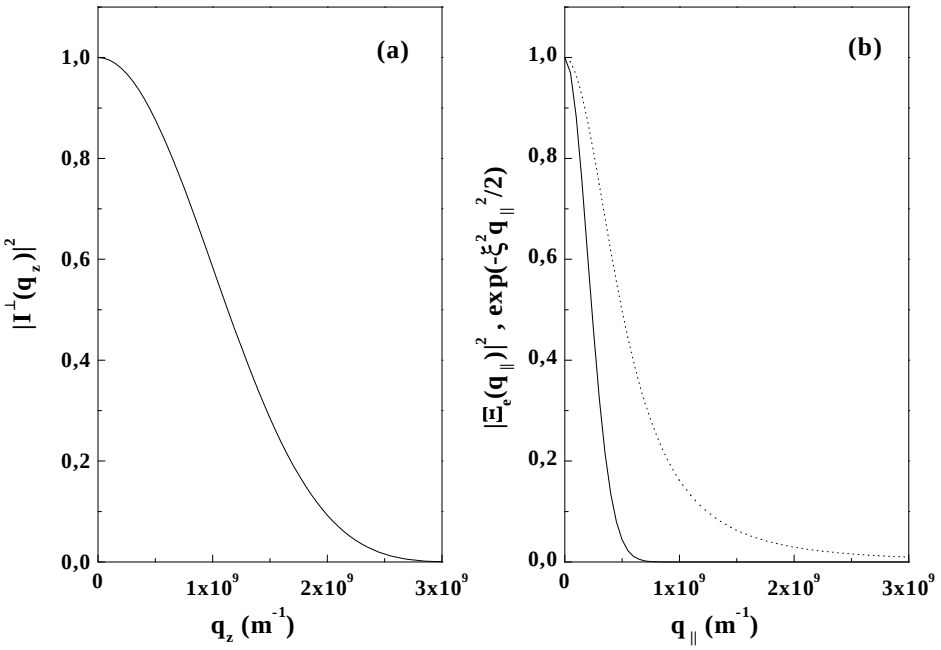


Figure 3.12 – *Probabilité d'interaction entre un exciton localisé et un phonon acoustique, de vecteur d'onde* $q = (q_z^2 + q_{||}^2)^{1/2}$. *(a) Dépendance en fonction de la composante* q_z, *pour un puits quantique infini d'épaisseur* $L_z = 20$ *Å. (b) Dépendance en fonction de la composante* $q_{||}$ *pour un paramètre de localisation* $\xi = 5$ *nm (ligne pleine). Pour le calcul de* $|\Xi_{e,h}(q_{||})|^2$ *(ligne pointillée) nous avons pris* $m^*_{e||} = 0,096\ m_0$, $m^*_{h||} = 0,159\ m_0$ *et* $\lambda_0 = 40$ *Å.*

q de son vecteur d'onde, ou, de manière équivalente, par son énergie $\hbar\omega_q$. Nous pouvons alors définir $g(q)$, la constante de couplage exciton-phonon intégrée sur toutes les directions de $\mathbf{q}$. L'extension latérale du potentiel de confinement et le rayon de Bohr de l'exciton confiné restant toujours grands devant l'épaisseur du puits quantique, dans l'intégration angulaire de $M_{\mathbf{q}}$, on peut considérer que $|I^{\perp}(q_z)|^2 \approx |I^{\perp}(0)|^2 = 1$. Cela revient à faire l'approximation d'un puits infiniment étroit ($L_z \to 0$). Cette approximation est justifiée tant que le vecteur d'onde de coupure q_{zc} dans la direction q_z, imposé par l'épaisseur du puits, reste grand devant la coupure fixée dans le plan par le confinement latéral ou le rayon de Bohr. On se limite alors à l'étude du couplage avec des phonons de vecteur d'onde $q \ll q_{zc}$. Sur la figure 3.13, $g(q)$ est représenté, pour différentes valeurs du paramètre de localisation ξ, et pour la situation limite d'une boîte infiniment plate. Les paramètres utilisés dans le calcul sont $D_c = -5$ eV, $D_v = 1$ eV [47], $\rho = 5,51$ g.cm^{-3}, $u_s = 4 \times 10^3$ m.s^{-1} [48], et $\lambda_0 = 42$ *Å* (déterminé par un calcul variationnel (annexe A)).

La figure 3.13 montre les principales caractéristiques de cette constante de couplage $g(q)$ [49] : le vecteur d'onde q des phonons qui peuvent interagir de manière signifi-

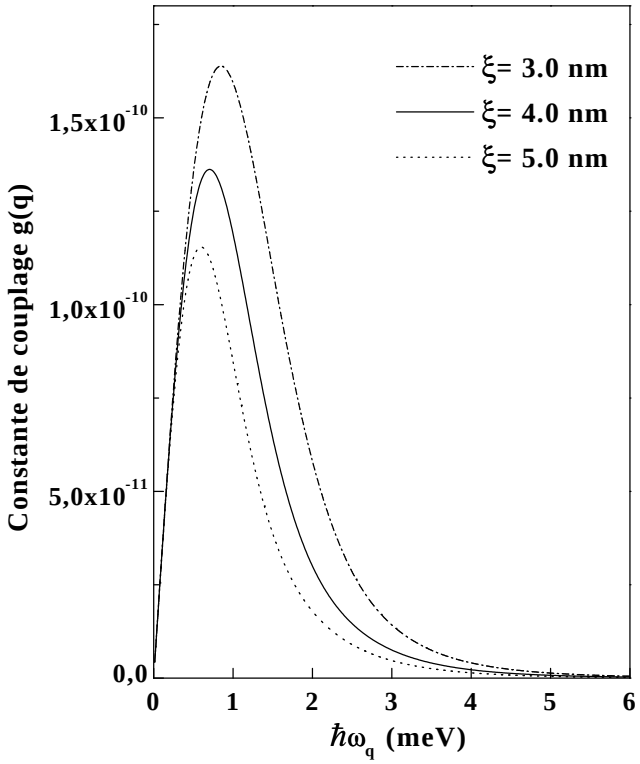


Figure 3.13 – *Constante de couplage $g(q)$ en fonction de l'énergie des phonons $\hbar\omega_q = \hbar u_s q$, pour différentes valeurs du paramètre de localisation ξ de l'exciton.*

cative avec l'exciton localisé est limité à environ deux fois l'inverse de la longueur de localisation, avec un couplage maximum pour $q \approx 1/\xi$. Les phonons ayant une énergie supérieure à environ $2 \times \hbar u_s/\xi$ (≈ 2 meV dans notre cas) ne contribuent que très peu au déphasage de l'exciton. Cela signifie que, pour des boîtes quantiques très grandes, les bandes latérales induites par le couplage exciton-phonon rétrécissent et sont progressivement masquées par la largeur du pic zéro-phonon. De plus, la constante de couplage $g(q)$ diminue avec l'augmentation du paramètre de localisation ξ. Ces effets vont empêcher l'observation de ces bandes exciton-phonon pour des boîtes quantiques ayant une grande extension latérale.

Dans la référence [50], la largeur de la raie d'émission dans des nanocristaux était calculée en utilisant un seul mode effectif de phonon pour décrire la bande des phonons acoustiques confinés. Cette approximation est trop grossière pour décrire la forme de raie que nous observons. Nous allons décrire le continuum des phonons acoustiques par une distribution de N modes effectifs de phonons q_i, chaque mode q_i représentant une bande de phonons acoustiques effectivement couplés avec une constante de couplage g_{q_i} définie par :

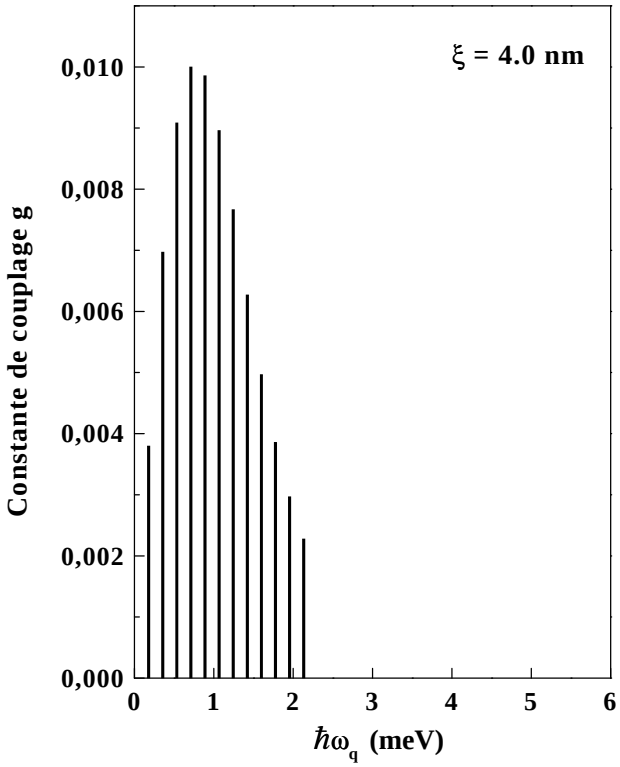


Figure 3.14 – *Constante de couplage g de chaque mode de la distribution effective de phonon en fonction de l'énergie du mode, pour un paramètre de localisation $\xi = 4$ nm.*

$$g_{q_i} = \int_{q_i - \frac{\delta q}{2}}^{q_i + \frac{\delta q}{2}} g(q) dq \tag{3.36}$$

où δq est le pas de discrétisation choisi. Dans cette description multi-modes discrets, le coefficient de couplage intégré $g = \sum_i g_{q_i}$ est conservé. La discrétisation, effectuée avec un pas $\delta q = 6,75 \times 10^7\ m^{-1}$ (soit $\delta E \approx 200\ \mu eV$) et $N = 12$ modes effectifs, est présentée sur la figure 3.14.

Finalement, pour obtenir la vraie forme de raie nous devons remplacer les répliques phonons discrètes (fonction δ dans l'équation 3.29), liées au couplage avec chaque mode effectif, par des raies lorentziennes reflétant l'élargissement de la raie zéro-phonon par le déclin de population.

La figure 3.15 présente l'évolution avec la température des spectres ainsi calculés. Dans ce calcul, seules les transitions à 0, 1 ou 2 phonons effectifs sont prises en compte dans la sommation de l'équation (3.29). Un bon accord est trouvé entre les formes de raies expérimentales (figure 3.11) et les spectres calculés, pour un paramètre de localisation $\xi = 4$ nm. Dans ce cas l'amplitude relative et la forme de la bande exciton-

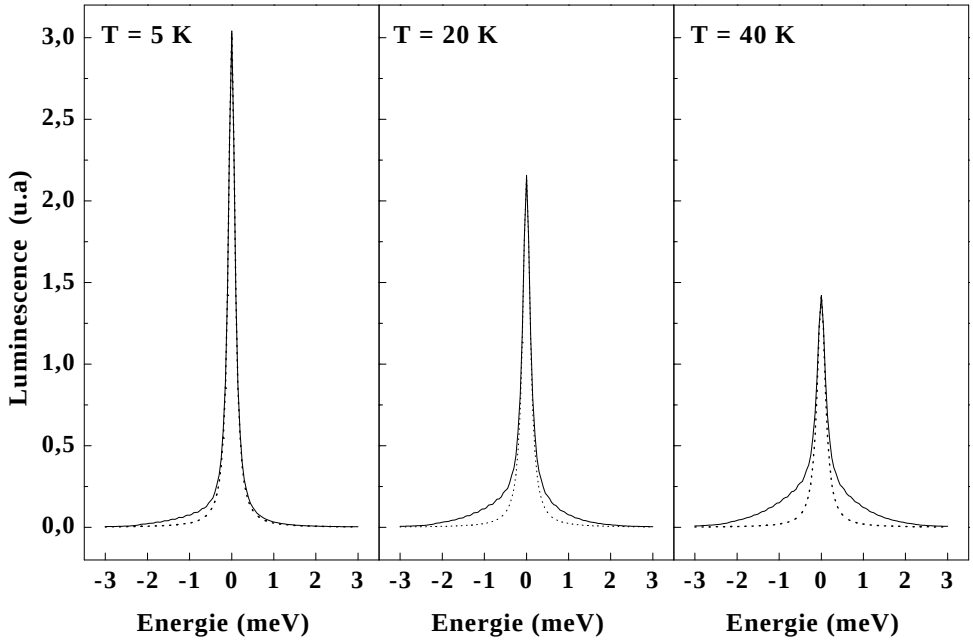


Figure 3.15 – *Spectres de luminescence calculés pour un paramètres de localisation $\xi = 4$ nm. Les lignes pointillées correspondent à des profils lorentziens.*

phonon sont en bon accord avec les spectres expérimentaux, pour des températures inférieures à environ 45 K. A plus haute température, le couplage exciton-phonon semble sous-estimé.

Le modèle simple que nous avons développé ne prétend pas donner une description exacte du couplage exciton-phonon, mais il nous permet de comprendre la physique de ce mécanisme et nous donne des ordres de grandeur. Ainsi, le couplage exciton-phonon acoustique est principalement limité par l'extension latérale de l'exciton dans la couche de CdTe et les bandes exciton-phonon observées correspondent à des dimensions d'îlots de l'ordre de 10 nm, en accord avec les dimensions déduites des images TEM des structures.

Un modèle plus rigoureux passerait par une description détaillée des potentiels de confinement et une représentation précise des fonctions d'onde. D'autre part, les transitions optiques impliquant plus de deux phonons peuvent avoir une probabilité non négligeable à haute température, et les termes non diagonaux de la matrice $M_{\mathbf{q}}$ ne sont plus négligeables lorsque l'énergie thermique se rapproche de l'écart énergétique entre niveaux confinés.

Conclusion.

A basse température (≈5 K), l'élargissement homogène des transitions excitoniques dans une boîte quantique est contrôlé par le déclin de population. Dès que la température augmente, des états mixtes exciton-phonon acoustique peuvent se recombiner avec un changement du nombre d'occupation des modes de phonon, ce qui donne lieu à l'apparition d'une bande large entourant la raie zéro-phonon. Cet élargissement se superpose au déphasage provenant du déclin de population ; c'est le *déphasage pur*. La dépendance en température des profils de raie montre sans ambiguïté que, dans notre cas, la description du déphasage pur par un terme supplémentaire de perte de phase linéaire n'est plus valable. La prise en compte du mélange exciton-phonon semble être une bonne méthode pour décrire les profils de raie observés.

Chapitre 4

Structure fine d'un exciton confiné

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit un exciton dans l'approximation de la masse effective comme un système hydrogénoïde. Ceci conduit à un spectre d'énergie sous la forme d'une série d'états discrets en dessous du continuum d'absorption. Ce modèle, bien que contenant les principaux effets physiques mis en jeux, ne prend en compte que le terme direct de l'énergie coulombienne et ne permet pas de décrire l'influence du terme d'échange. Ce dernier peut devenir important si l'on s'intéresse à la structure interne de l'exciton, en particulier dans une boîte quantique où le confinement des fonctions d'onde dans les trois directions de l'espace accroît la probabilité de trouver l'électron et le trou en un même point de l'espace.

Un spectre typique de micro-luminescence obtenu sur une structure CdTe/ZnTe de 6,5 MCs à travers une ouverture de diamètre 0,5 μm, est présenté sur la figure 4.1 ; π_x et π_y correspondent à deux directions de polarisation orthogonales. La plupart des pics de luminescence de ce spectre présentent une structure de doublet polarisé linéairement dans deux directions orthogonales. Des dédoublements allant jusqu'à quelques centaines de μeV sont observés. La description intuitive de l'exciton que nous avons faite jusqu'à présent ne nous permet pas de comprendre un tel spectre d'émission.

Nous allons donc détailler, dans une première partie, la théorie générale des excitons de Wannier en insistant sur le rôle joué par les termes d'énergie d'échange. Nous analyserons ensuite l'influence de la symétrie du potentiel de confinement, en prenant en compte la structure de bande complète du semiconducteur. Enfin, des mesures de magnéto-optique nous permettrons d'analyser la structure fine complète d'un exciton confiné.

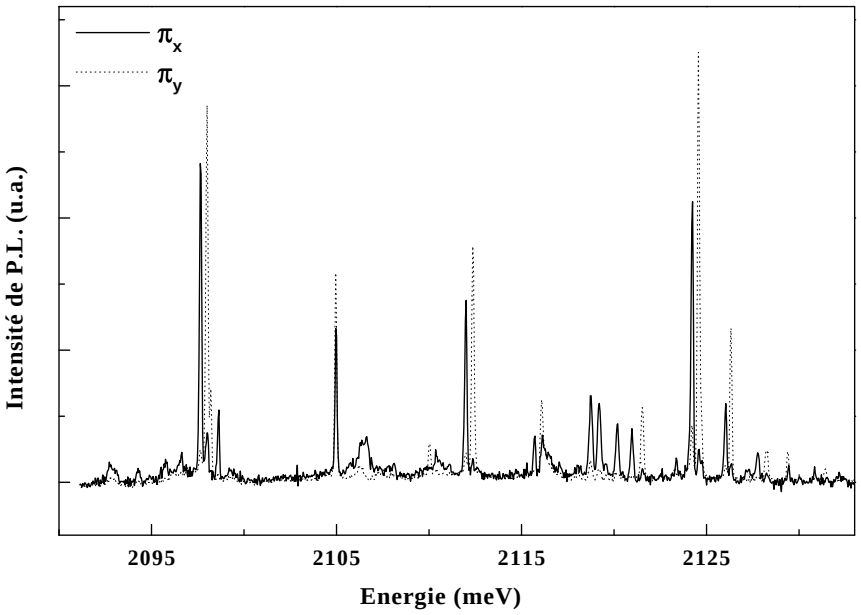


Figure 4.1 *– Spectres de micro-luminescence enregistrés à 4 K à travers une ouverture de diamètre 0,5 μm, dans deux directions de polarisation linéaire orthogonales.*

4.1 Théorie générale de l'exciton.

4.1.1 Interaction d'échange dans l'approximation de la masse effective.

Un exciton est une excitation de l'ensemble du cristal qui correspond à la création d'un état lié formé d'un électron et d'un trou. Il peut être construit à partir des états des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence.

Afin de décrire l'ensemble des propriétés de l'exciton, nous devons partir de l'hamiltonien le plus général décrivant les états à N électrons du cristal semiconducteur :

$$H = \sum_i (\frac{p_i^2}{2m_0} - \sum_\nu \frac{Z_\nu e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\nu|}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{4.1}$$

Cet hamiltonien contient, en plus de l'interaction électrostatique des électrons avec les noyaux chargés positivement, un terme d'interaction électron-électron. Dans l'approximation de Hartree-Fock, l'état fondamental de ce système à N électrons est représenté par le déterminant de Slater :

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1...\mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{v,\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{v,\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{v,\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{v,\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \tag{4.2}$$

Les fonctions $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, n désignant la bande d'énergie considérée (c pour la bande de conduction et v pour la bande de valence), décrivent les états de Bloch, solutions du problème à un électron.

Un état excité de ce système est donné par une configuration où un électron est excité dans un état de la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. Une excitation élémentaire du semiconducteur peut alors être décrite par une fonction d'onde de la forme :

$$\Psi_{\mathbf{k}_c,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}_1...\mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{v,\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{v,\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{c,\mathbf{k}_c}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{c,\mathbf{k}_c}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{v,\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{v,\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \tag{4.3}$$

C'est un déterminant de Slater dans lequel une fonction de Bloch de la bande de valence $\phi_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r})$ est absente et a été remplacée par $\phi_{c,\mathbf{k}_c}(\mathbf{r})$, fonction de Bloch d'un électron de la bande de conduction.

Si l'on tient compte de l'interaction coulombienne, un exciton est formé d'une combinaison linéaire de toutes les excitations élémentaires décrites par (4.3). La fonction d'onde de l'exciton est alors décomposée sur le sous-espace des fonctions de Slater (4.3) et l'on cherche une solution de la forme :

$$\Psi_{\mathbf{k}_{ex}} = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}_{ex}}(\mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{ex}/2,\mathbf{k}-\mathbf{k}_{ex}/2} \tag{4.4}$$

Dans cette expression, les vecteurs d'onde de l'électron et du trou sont respectivement $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_c = \mathbf{k}+\mathbf{k}_{ex}/2$ et $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_v = -(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{ex}/2)$, $\mathbf{k}_{ex} = \mathbf{k}_e+\mathbf{k}_h$ étant le vecteur d'onde de Bloch de l'exciton décrivant le mouvement du centre de masse de la paire électron-trou. Le vecteur $\mathbf{k}_{ex}$ est une constante du mouvement qui est conservée lors d'une transition optique et joue ici le rôle d'un paramètre. En particulier, ce vecteur est nul pour un exciton optiquement actif dans un matériau à gap direct. $A_{\mathbf{k}_{ex}}(\mathbf{k})$ correspond à la transformée de Fourier de la fonction enveloppe de l'exciton dans l'espace réel $\Psi_{\mathbf{k}_{ex}}(\mathbf{r})$.

Les éléments de matrice de l'hamiltonien à N électrons (4.1) entre les états de base (4.3) rentrant dans la décomposition d'un exciton de vecteur d'onde $\mathbf{k}_{ex}$ sont [16] :

$$\begin{aligned}\langle\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{ex}/2,\mathbf{k}-\mathbf{k}_{ex}/2}|H|\Psi_{\mathbf{k}'+\mathbf{k}_{ex}/2,\mathbf{k}'-\mathbf{k}_{ex}/2}\rangle &= \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle \\ &+ (E_c(\mathbf{k}+\mathbf{k}_{ex}/2) - E_v(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{ex}/2))\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \\ &+ J(\mathbf{k},\mathbf{k}') + V_c(\mathbf{k},\mathbf{k}') \qquad (4.5)\end{aligned}$$

Le premier terme du second membre correspond à l'énergie du système dans l'état fondamental et $E_c(\mathbf{k})$, $E_v(\mathbf{k})$ correspondent respectivement à l'énergie de l'électron dans la bande de conduction et du trou dans la bande de valence. Les termes $J(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ et $V_c(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ qui apparaissent de manière formelle dans le calcul de cet élément de matrice correspondent respectivement à l'énergie d'échange et à l'énergie d'interaction coulombienne directe, et sont donnés par :

$$J(\mathbf{k},\mathbf{k}') = \langle\phi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{k}_{ex}/2}(r_1).\phi_{v,\mathbf{k}'-\mathbf{k}_{ex}/2}(r_2)|\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}|\phi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{k}_{ex}/2}(r1).\phi_{c,\mathbf{k}'+\mathbf{k}_{ex}/2}(r_2)\rangle \qquad (4.6)$$

$$V_c(\mathbf{k},\mathbf{k}') = -\langle\phi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{k}_{ex}/2}(r_1).\phi_{v,\mathbf{k}'-\mathbf{k}_{ex}/2}(r_2)|\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}|\phi_{c,\mathbf{k}'+\mathbf{k}_{ex}/2}(r_1).\phi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{k}_{ex}/2}(r_2)\rangle \qquad (4.7)$$

Dans l'approximation de la masse effective, chacun de ces termes peut être considérablement simplifié. Le premier et le second terme de (4.5) décrivant l'énergie potentielle et l'énergie cinétique des porteurs se réduit à :

$$E_g + \frac{\hbar^2(k+k_{ex}/2)^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2(k-k_{ex}/2)^2}{2m_h^*} \qquad (4.8)$$

où m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou. Dans le même contexte, l'hamiltonien décrivant le potentiel de Coulomb direct (4.7) s'écrit, dans l'espace réciproque :

$$V_c(\mathbf{k}'_e,\mathbf{k}'_h,\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{4\pi e^2}{\epsilon_r|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \qquad (4.9)$$

où $\mathbf{k} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ et $\mathbf{k}' = \mathbf{k}'_e + \mathbf{k}'_h$ sont les vecteurs d'onde du centre de masse des deux quasi-particules. L'écrantage du potentiel d'interaction est introduit ici par ϵ_r, la constante diélectrique statique du matériau.

Avec ces approximations et en négligeant l'interaction d'échange (4.6) qui, pour le semiconducteur massif ou pour un puits quantique, n'apporte qu'une faible correction

aux niveaux d'énergie, la description d'une excitation élémentaire dans un semiconducteur, bien qu'étant à la base un problème à N corps, se réduit à l'étude d'un système à deux particules de masses m_e^* et m_h^* en interaction coulombienne. Le mouvement relatif de l'électron et du trou est alors décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde, et leur centre de masse se déplace dans le cristal comme un état délocalisé de vecteur d'onde total $\mathbf{k}_{ex}$. On retrouve la description intuitive de l'exciton que nous avions donnée dans le chapitre précédent.

La description théorique du terme d'échange électron-trou (4.6) a été largement développé par Bir et Pikus [51]. Selon leur procédure, l'hamiltonien décrivant l'interaction d'échange est décomposé en une partie analytique, encore appelée *interaction courte portée* et une partie non-analytique appelée *interaction longue portée*. Dans la suite, nous ne ferons pas de différence entre les dénominations non-analytique et longue portée ou analytique et courte portée.

Dans la base des états excités à deux particules (4.3), un développement limité de l'interaction longue portée de l'hamiltonien d'échange conduit à [52, 53] :

$$J^{l.r}(\mathbf{k}'_e, \mathbf{k}'_h, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{\epsilon_b m_0^2 E_g^2} \frac{(\mathbf{k}.\mathbf{p}_{m,n})(\mathbf{k}.\mathbf{p}_{m,n})^*}{k^2} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \tag{4.10}$$

m_0 est la masse de l'électron libre, E_g est le gap du matériau, ϵ_b est la constante diélectrique à la longueur d'onde de la transition excitonique, e la charge de l'électron et nous notons toujours $\mathbf{k} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ et $\mathbf{k}' = \mathbf{k}'_e + \mathbf{k}'_h$. $\mathbf{p}_{m,n}$ représente l'élément de matrice de l'impulsion calculé entre les états de Bloch au sommet des bandes m et n. On remarque alors que, puisque les règles de sélection des transitions optiques sont imposées par les éléments de matrice de l'opérateur impulsion (équation 1.15), l'interaction d'échange longue portée n'affecte que les états qui sont optiquement actifs dans l'approximation dipolaire. Ce terme ne mélange que des états d'exciton ayant le même vecteur d'onde ($\mathbf{k} = \mathbf{k}'$) et, comme nous le verrons dans la suite, contrairement à l'interaction courte portée, il est sensible à la fonction enveloppe des états considérés.

Dans l'approximation conduisant à (4.10), l'énergie d'échange longue portée se met sous la forme d'une interaction dipôle-dipôle entre les moments dipolaires des excitons. L'effet de l'interaction d'échange longue portée sur la structure d'un exciton peut être considéré comme provenant du champ électrique dépolarisant induit par le dipôle électrique que forme l'exciton [54]. Les auteurs de la référence [55] montrent de manière formelle que calculer les niveaux d'énergies d'un exciton en prenant en compte la dépendance en $\mathbf{k}_{ex}$ de l'interaction d'échange est équivalent à considérer l'interaction de l'exciton avec le champ électromagnétique statique induit par la réponse du milieu à son moment dipolaire.

Le terme courte portée de l'hamiltonien d'échange, qui lui est indépendant de $\mathbf{k}$, peut se mettre sous la forme [53] :

$$J^{s.r}(\mathbf{k}'_e, \mathbf{k}'_h, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) = a_0^3 S_{cv} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \tag{4.11}$$

où a_0^3 est le volume d'une cellule élémentaire et S_{cv} une *constante d'échange* ne dépendant que des bandes considérées, par l'intermédiaire des fonctions de Bloch en $k = 0$ [51]. La valeur du paramètre S_{cv}, caractéristique de la structure de bande du matériau, va contrôler la structure fine de l'exciton en $\mathbf{k} = 0$.

Nous allons nous intéresser dans la suite à l'influence des termes correctifs (4.10) et (4.11) sur les niveaux d'énergie de l'exciton. Nous commencerons par présenter la structure de l'exciton dans le semiconducteur volumique puis nous analyserons quels peuvent être les effets du confinement sur ces termes d'échange.

4.1.2 Interaction d'échange pour un exciton 3D

En prenant en compte le spin des particules, l'état fondamental 1s de l'exciton dans un semiconducteur massif présentant la structure blende (groupe de symétrie T_d) est constitué de huit paires provenant de la combinaison d'électrons $s = \pm 1/2$ et de trous des bandes $\Gamma 6$ et $\Gamma 8$. Quatre combinaisons sont associées à la bande de trous légers ($J_{h,z} = \pm 1/2$) et quatre combinaisons à la bande de trous lourds ($J_{h,z} = \pm 3/2$).

Interaction d'échange courte portée

La dégénérescence de ces états d'exciton en $k_{ex} = 0$ est levée par le terme d'échange courte porté $J^{s.r}$. En symétrie sphérique, ce terme peut être décrit par un hamiltonien effectif de la forme [53] :

$$J^{s.r}(\mathbf{k}'_e, \mathbf{k}'_h, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) = -\frac{2}{3} \epsilon_{exch} a_0^3 (\sigma.\mathbf{J}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \tag{4.12}$$

où σ est la matrice de Pauli décrivant le spin 1/2 des électrons, $\mathbf{J}$ est la matrice décrivant le moment cinétique 3/2 des trous et ϵ_{exch} la *constante d'échange* du matériau volumique. Cet hamiltonien est diagonal, sur la base des états propres de J^2, J_z, et lève la dégénérescence entre un état de dégénérescence cinq, non optiquement actif et ayant un moment cinétique total $J = 2$, et un état optiquement actif de moment cinétique total $J = 1$ trois fois dégénéré [56]. La séparation énergétique entre ces deux groupes d'états dans le matériau volumique $\hbar\omega_{ST}^{3d}$ peut s'exprimer en fonction du rayon de Bohr de l'exciton libre a_B^* :

$$\hbar\omega_{ST}^{3d} = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{a_0}{a_B^*} \right)^3 \epsilon_{exch} \tag{4.13}$$

Cette séparation vaut environ 0,07 meV pour CdTe et 0,28 meV pour ZnTe [57]. Ces valeurs nous serviront de références pour étudier les effets du confinement sur les énergies d'échange.

En toute rigueur, pour tenir compte de la réduction de symétrie liée à la symétrie tétraédrique du matériau, il faut introduire dans l'hamiltonien effectif (4.12) des termes d'ordre supérieur. A partir de considérations de symétrie [7] on peut montrer que l'interaction d'échange courte portée peut être décrite dans une structure blende par un hamiltonien général de la forme [58] :

$$J^{s.r} = \delta_0^{s.r}(\sigma.\mathbf{J}) + \sum_{i=x,y,z} b_i(\sigma_i.J_i^3) \tag{4.14}$$

Le premier terme est valable en symétrie sphérique seulement. Le terme cubique prend en compte les effets de la réduction de la symétrie sur les énergies propres et la dégénérescence des états d'excitons. Dans le matériau volumique on a $b_x = b_y = b_z$ et le terme cubique supplémentaire autorise en particulier la levée de dégénérescence des deux états d'excitons lourds $|2,2\rangle = |\downarrow,-3/2\rangle$ et $|2,-2\rangle = |\uparrow,3/2\rangle$ qui sont alors couplés par une énergie $\delta_1^{s.r} = 3/4(b_x+b_y)$. Ce dédoublement n'a jamais été mesuré pour un exciton libre et le terme cubique est généralement négligé devant le terme linéaire. Nous l'introduisons ici dans un soucis de généralité, pour pouvoir analyser dans la suite l'influence qu'il pourrait avoir sur les niveaux d'excitons dans une boîte quantique.

Interaction d'échange longue portée

L'interaction d'échange à longue portée n'affecte que les états optiquement actifs. Pour une direction de $\mathbf{k}_{ex}$ donnée, les états optiquement actifs se décomposent en un état longitudinal électrique (LE) avec $\mathbf{p} \parallel \mathbf{k}_{ex}$ et deux états transverses électriques (TE) avec $\mathbf{p} \perp \mathbf{k}_{ex}$. L'énergie apportée par le terme d'échange longue portée aux excitons transverses et longitudinaux est donnée respectivement par [54] :

$$\begin{aligned}
\langle J_T^{l.r}(k_{ex})\rangle &= -\frac{1}{3}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{4\pi}{\epsilon_b}|\varphi^{3d}(0)|^2(\frac{\hbar e P_{cv}}{m_0 E_g})^2 \\
\langle J_L^{l.r}(k_{ex})\rangle &= \frac{2}{3}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{4\pi}{\epsilon_b}|\varphi^{3d}(0)|^2(\frac{\hbar e P_{cv}}{m_0 E_g})^2
\end{aligned} \tag{4.15}$$

où $\varphi^{3d}(\rho)$ est la fonction enveloppe du mouvement relatif électron-trou dans le matériau volumique et $P_{cv} = \sum_{m,n}|\mathbf{p}_{m,n}|^2$, $\mathbf{p}_{m,n}$ étant toujours l'élément de matrice de l'opérateur impulsion, entre les différents états de Bloch m et n en sommet de bande. Le terme d'échange longue portée n'affecte pas l'énergie moyenne des états optiquement actifs, mais sépare les excitons transverses et l'exciton longitudinal d'une énergie $\hbar\omega_{LT}^{3d}$ définie par :

$$\hbar\omega_{LT}^{3d} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\pi a_B^{*3}}\frac{4\pi}{\epsilon_b}\left(\frac{\hbar e P_{cv}}{m_0 E_g}\right)^2 \tag{4.16}$$

où l'on a pris $|\varphi^{3d}(0)|^2 = 1/(\pi a_B^{*3})$, a_B^* étant le rayon de Bohr de l'exciton libre. Le dédoublement longitudinal-transverse dans CdTe volumique a été estimé à 0,65 meV par des mesures de diffusion Brillouin résonantes [59].

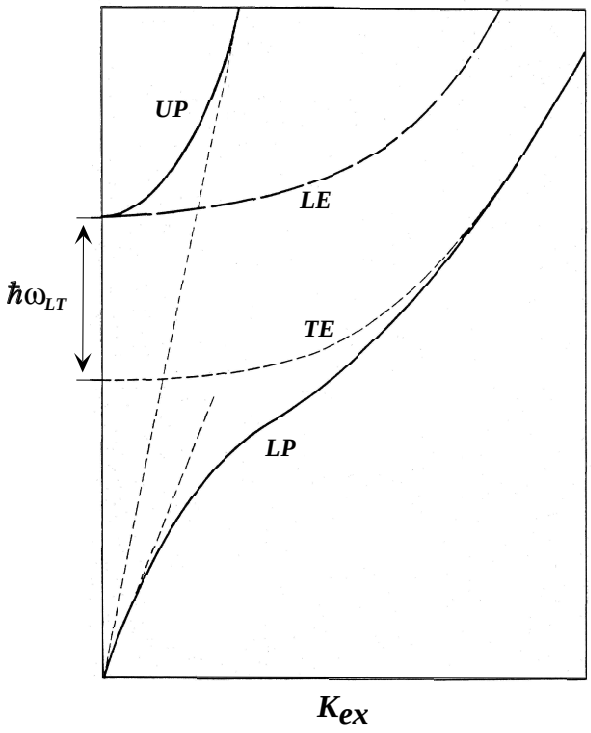


Figure 4.2 – *Représentation schématique de la relation dispersion des polaritons et de l'exciton longitudinal. Les courbes de dispersion de l'exciton transverse et du photon non couplés sont en pointillés.*

Le résultat (4.15), qui donne l'énergie d'échange longue portée, ne peut cependant pas décrire l'énergie des excitons en $k_{ex} = 0$. Pour obtenir la structure réelle des états d'exciton il faut aussi prendre en compte la modification de leur énergie due au couplage avec les modes du champ électromagnétique : c'est la formation des polaritons excitoniques. Cet effet est présenté schématiquement sur la figure 4.2 qui montre les courbes de dispersion des excitons LE et TE et des polaritons résultant du couplage de l'exciton transverse électrique avec un mode de photon (polariton haute énergie UP et polariton basse énergie LP). A $k_{ex} = 0$, l'interaction avec le champ électromagnétique décale l'énergie de l'exciton transverse d'une quantité exactement égale à $\hbar\omega_{LT}^{3d}$. Le polariton haute énergie (UP) coïncide alors avec l'exciton longitudinal, la dégénérescence des excitons optiquement actifs est restaurée et il n'y a plus de distinction entre exciton

longitudinal et exciton transverse.

De ces considérations, il découle une relation directe entre le dédoublement longitudinal-transverse et la force d'oscillateur de la transition excitonique [54] :

$$\hbar\omega_{LT}^{3d} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{2\pi}{\epsilon_b}\frac{\hbar e^2}{m_0\omega_0}f_{ex}^{3d} \tag{4.17}$$

où $\hbar\omega_0$ est l'énergie de la transition excitonique et f_{ex}^{3d} sa force d'oscillateur par unité de volume.

Pour $k_{ex} \gg \kappa = \sqrt{\epsilon_r}\omega_0/c$, vecteur d'onde des photons à l'énergie d'émission de l'exciton, le couplage avec le champ électromagnétique est négligeable et on retrouve le dédoublement entre exciton longitudinal et transverse imposé par l'interaction d'échange longue portée. Par contre, pour décrire rigoureusement le comportement des excitons ayant un vecteur d'onde voisin de zéro il faudra tenir compte de la formation des polaritons.

4.1.3 Interaction d'échange dans un puits quantique

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre 1, les contraintes biaxiales dans le plan d'un puits quantique, ainsi que le confinement, dédoublent la bande de valence supérieure en une bande de trous lourds, caractérisée par une projection du moment cinétique $J_{h,z} = \pm 3/2$, et une bande de trous légers, avec $J_{h,z} = \pm 1/2$. A basse température, seule la bande de trous lourds est peuplée. De plus, les corrections à l'énergie des excitons que nous allons considérer dans la suite, provenant de l'énergie Zeeman ou de l'énergie d'échange, seront en général très inférieures au dédoublement entre trous lourds et trous légers. Nous allons donc nous intéresser, dans une première approche, au sous-espace de excitons lourds et négliger le mélange avec les excitons légers induit par le confinement ou, dans une moindre mesure, par l'interaction d'échange. Même dans cette situation où les structures de la bande de valence et de la bande de conduction sont simples, les niveaux d'énergie des excitons sont toujours dégénérés. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'influence des termes d'échange sur le niveau fondamental de l'énergie de l'exciton lourd.

Interaction d'échange courte portée

En l'absence d'interaction d'échange ou de champ magnétique, le niveau fondamental $e1-hh1$ d'un exciton lourd est quatre fois dégénéré et est caractérisé par un moment cinétique $J_z = S_{e,z} + J_{h,z} = \pm 1, \pm 2$ avec $S_{e,z} = \pm 1/2$ et $J_{h,z} = \pm 3/2$. Comme pour le matériau volumique, le terme linéaire $(\sigma.J)$ de l'hamiltonien d'échange à courte portée lève la dégénérescence entre les états d'excitons lourds optiquement actifs ($J_z = \pm 1$) et

les états d'excitons lourds non optiquement actifs ($J_z = \pm 2$). Dans un puit quantique ce dédoublement est donné par [54] :

$$\hbar\omega_{ST}^{2d} = \hbar\omega_{ST}^{3d} \frac{|\varphi^{2d}(0)|^2}{|\varphi^{3d}(0)|^2} I \tag{4.18}$$

avec

$$I = \int |\chi_e(z)\chi_h(z)|^2 dz \tag{4.19}$$

où $\varphi^{2d}(\rho)$ est la fonction d'onde décrivant la corrélation de l'électron et du trou dans le plan du puit quantique, et $\chi_{e(h)}(z)$ est la fonction enveloppe des électrons (trous) suivant l'axe de croissance z. Le confinement se traduit alors par une amplification du dédoublement singulet-triplet par un facteur :

$$\gamma = \frac{|\varphi^{2d}(0)|^2}{|\varphi^{3d}(0)|^2} I \tag{4.20}$$

qui représente l'augmentation de la probabilité de trouver l'électron et le trou à une même position de l'espace.

Le passage du groupe ponctuel T_d du semiconducteur volumique au groupe D_{2d} du puits quantique impose $b_x = b_y \neq b_z$ dans le terme cubique de l'hamiltonien (4.14). Ce dernier apporte une contribution supplémentaire $27/8 b_z$ au dédoublement singulet-triplet et couple les deux états non optiquement actifs $J_z = \pm 2$ avec une énergie $\delta_1^{s.r} = 3/4(b_x + b_y)$ [60, 61].

Interaction d'échange longue portée

La relation (4.17) donnant le lien direct entre la force d'oscillateur et le dédoublement longitudinal-transverse est valable aussi bien pour un exciton 3D que pour un exciton 2D dans un puits quantique. On s'attend alors à une augmentation de l'énergie d'échange à longue portée avec l'augmentation de la force d'oscillateur résultant du confinement suivant z.

D'après les règles de sélection pour les transitions inter-bandes décrites dans le chapitre 1, les excitons lourds ne se couplent qu'aux modes du champ dont la polarisation est parallèle au plan du puits quantique. Pour $k_{ex} \neq 0$, les deux excitons lourds optiquement actifs peuvent se décomposer en un mode transverse, ayant un moment dipolaire dans le plan du puits quantique perpendiculaire à $\mathbf{k}_{ex}$, et un mode longitudinal ayant un moment dipolaire parallèle à $\mathbf{k}_{ex}$. Comme pour un exciton volumique, le terme d'interaction d'échange longue portée augmente l'énergie du mode longitudinal

par rapport au mode transverse. Le dédoublement longitudinal-transverse ainsi obtenu, qui correspond au terme longue portée de l'énergie d'échange, est donné par [54] :

$$\hbar\omega_{LT}^{2d} = \hbar\omega_{LT}^{3d}\frac{|\varphi^{2d}(0)|^2}{|\varphi^{3d}(0)|^2}k_{ex}P(k_{ex}) \tag{4.21}$$

avec

$$P(k_{ex}) = \int\int \chi_e^*(z)\chi_h(z)\chi_h^*(z')\chi_e(z')e^{-k_{ex}|z-z'|}dzdz' \tag{4.22}$$

Pour $k_{ex} \gg \kappa$, $P(k_{ex})$ tend vers I/k_{ex}, où I est l'intégrale de recouvrement (4.19), et l'énergie d'échange longue portée est alors celle de l'exciton du matériau volumique multipliée par le facteur d'amplification γ (relation (4.20)). Par contre, pour $k_{ex} \ll \kappa$ le dédoublement longitudinal-transverse tend linéairement vers zéro avec k_{ex} et, comme pour l'exciton 3D, l'interaction d'échange à longue portée ne lève pas la dégénérescence des états optiquement actifs à $k_{ex} = 0$. La seule levée de dégénérescence observée est due au terme d'interaction à courte portée, qui impose le dédoublement entre deux états optiquement actifs $J_z = \pm 1$ et deux états non optiquement actifs $J_z = \pm 2$.

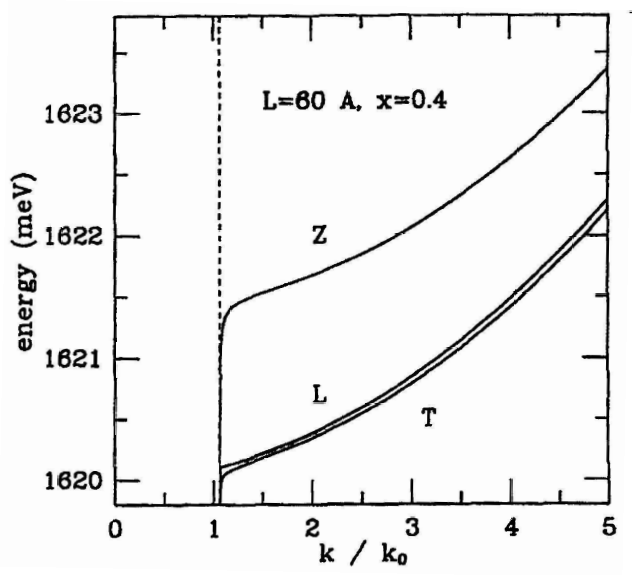


Figure 4.3 – *Courbes de dispersion des polaritons associées aux excitons légers dans un puits quantique $GaAs/Al_{0,4}Ga_{0,6}As$ de 60 Å. La ligne pointillée correspond à la courbe de dispersion des photons. D'après la référence [54].*

Cependant, comme pour l'exciton volumique, la relation (4.21) ne donne pas accès directement à la courbe de dispersion des excitons longitudinaux et transverses. Pour cela, il faudrait là encore tenir compte du couplage avec le champ électromagnétique

qui modifie l'énergie des excitons pour $k_{ex} < \kappa$. Un exemple de courbe de dispersion complète pour un exciton léger confiné dans un puits quantique GaAs/AlGaAs est présenté sur la figure 4.3. La notion d'excitons transverses (T et Z) et longitudinal (L) n'a de sens que pour $k_{ex} > \kappa$. Pour $k_{ex} < \kappa$, la courbe de dispersion de l'exciton longitudinal s'arrête et celles des excitons transverses rejoignent la courbe de dispersion des photons [54].

Nous allons voir dans la suite quelle peut être l'influence d'un confinement latéral dans le plan d'un puits quantique sur l'énergie d'échange.

4.2 Interaction d'échange électron-trou dans une boîte quantique

Nous allons analyser dans cette partie les effets des termes d'interaction d'échange sur les niveaux d'énergie d'un exciton confiné dans une boîte quantique. Les boîtes quantiques CdTe obtenues sur ZnTe étant à priori fortement contraintes, nous allons considérer, dans une première approximation, que les transitions observées correspondent à la recombinaison d'excitons lourds purs. Puis, nous verrons comment le couplage avec les excitons légers, induit à la fois par le mélange de la bande de valence et l'interaction d'échange, vient perturber ces transitions.

4.2.1 Dédoublement singulet triplet

La figure 4.4 présente le spectre de photoluminescence d'une boîte quantique individuelle à basse température (4 K) pour deux champs magnétiques. En champ nul et pour une faible puissance d'excitation, le spectre d'émission est formé de deux raies d'intensité très différentes. Par analogie avec la structure de l'exciton lourd dans un puits quantique, la raie haute énergie est attribuée à la recombinaison des excitons optiquement actifs $|\pm 1\rangle$ et la raie d'intensité plus faible, à basse énergie, à l'émission sur les états non-optiquement actifs $|\pm 2\rangle$.

L'attribution du pic basse énergie aux états non optiquement actifs est confirmée par l'évolution du spectre sous champ magnétique. Sous un champ magnétique appliqué suivant l'axe de croissance, les états $|\pm 2\rangle$ sont dédoublés par une énergie Zeeman et gagnent progressivement de la force d'oscillateur en se mélangeant avec les états $|\pm 1\rangle$. La séquence de polarisation circulaire observée pour les états non-radiatifs étant inversée par rapport à celle des états optiquement actifs, leur identification dans un spectre de micro-photoluminescence ne présente aucune ambiguïté. Ce mélange sous champ magnétique ainsi que la polarisation circulaire qui en résulte, seront discutés dans la suite, lorsque nous présenterons en détail les propriétés magnéto-optiques des excitons confinés.

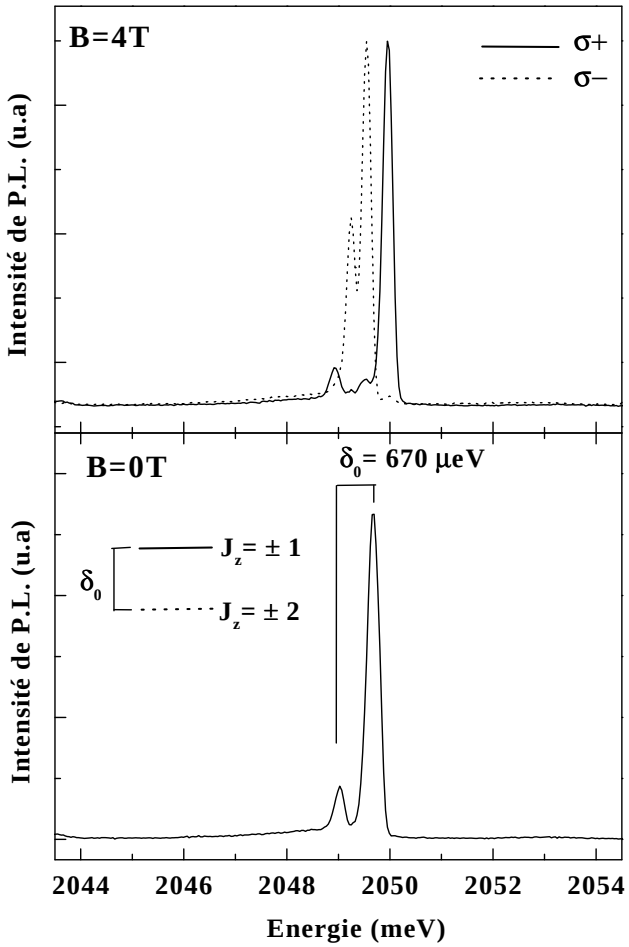


Figure 4.4 – *Spectre d'émission d'un exciton confiné dans une boîte quantique en champ magnétique nul et sous un champ magnétique de 4 T appliqué suivant l'axe de croissance* $\langle 001 \rangle$. *Les spectres sous champ magnétique sont enregistrés en polarisation circulaire.*

Cette contribution des états non-radiatifs, en champ magnétique nul, n'est observée que sur un petit nombre d'îlots et pour de faibles puissances d'excitation. Si l'on se restreint au sous-espace des excitons lourds, les états $|\pm 2\rangle$ sont non radiatifs dans l'approximation dipolaire, car aucun photon émis ou absorbé ne peut avoir une projection de son moment cinétique égale à ± 2. L'observation de ces états en champ nul ne peut donc provenir que d'un mélange des excitons lourds et légers. Ce mélange sera plus marqué si la séparation énergétique entre les niveaux de trous lourds et de trous légers est faible. L'écart énergétique entre trous lourds et trous légers diminue avec la diminution des contraintes biaxiales exercées sur l'îlot. Une relaxation inhomogène des contraintes lors de la croissance permet donc de comprendre que la contribution des états non radiatifs ne soit pas observée de manière équivalente sur l'ensemble des îlots.

Pour un îlot fortement contraint, le mélange de bandes est absent et les états $|\pm 2\rangle$ restent non-optiquement actifs. Dans un îlot faiblement contraint, le mélange de bandes de valence va donner aux états d'excitons lourds $|\pm 2\rangle$ une légère force d'oscillateur. Dans nos expériences où l'excitation se fait dans les barrières en lumière polarisée linéairement, la population d'excitons qui relaxent sur le niveau fondamental de l'exciton lourd n'est pas polarisée et le taux de génération des excitons est alors indépendant de leur spin. On va donc créer en proportions égales des excitons $|\pm 1\rangle$ et des excitons $|\pm 2\rangle$. Malgré la faiblesse de la force d'oscillateur des états $|\pm 2\rangle$, leur contribution à la luminescence peut devenir importante si le taux de transition entre les différents états de spin (renversement de spin des états $|\pm 2\rangle$ vers les états $|\pm 1\rangle$) est inférieur à leur taux de recombinaison radiatif. Une telle diminution de la relaxation de spin est attendue dans une boîte quantique où une transition des états $|\pm 2\rangle$ vers les états $|\pm 1\rangle$ nécessite en plus d'un renversement des spins un échange d'énergie important (dans notre cas environ 1 meV) avec le réseau [62].

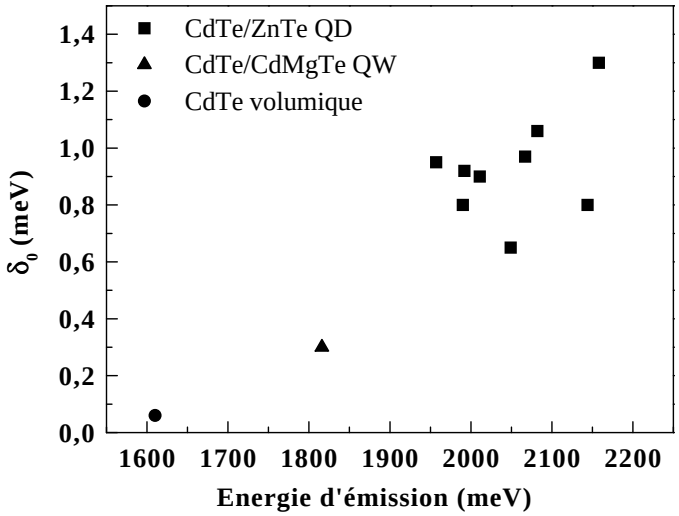


Figure 4.5 *– Evolution du dédoublement singulet-triplet δ_0 en fonction de l'énergie d'émission, pour un exciton libre dans CdTe [57], pour un exciton dans un puits quantique CdTe/CdMgTe [63] et pour des boîtes quantiques CdTe/ZnTe.*

L'observation en champ nul des états non-radiatifs permet une mesure directe du terme d'interaction d'échange responsable de la levée de dégénérescence entre les excitons $J_z = \pm 1$ et $J_z \pm 2$. L'écart énergétique entre les états $J_z = \pm 1$ et $J_z \pm 2$ sera noté δ_0. L'évolution de cette énergie d'échange δ_0 dans les boîtes CdTe/ZnTe en fonction de l'énergie d'émission de l'exciton est présentée sur la figure 4.5. Le terme d'échange courte portée pour CdTe volumique $\hbar\omega_{ST}^{3d} = 0,07$ meV [57] et la valeur du dédoublement singulet-triplet obtenue dans un puits quantique CdTe/CdMgTe [63] sont aussi indiqués sur cette figure. Bien que la tendance soit à une augmentation du dédoublement avec

l'énergie d'émission, aucune corrélation directe entre ces deux paramètres ne peut être établie dans le cas des boîtes CdTe/ZnTe. Cela provient vraisemblablement du fait qu'en plus des fluctuations de taille ou de forme des îlots, les boîtes présentent aussi de fortes fluctuations de contraintes ou de composition en zinc, qui ne permettent pas d'établir de liens directs entre l'énergie d'émission et le confinement. Deux boîtes de même dimension peuvent avoir une énergie d'émission très différente si leur composition en zinc varie légèrement. La position des pics de luminescence n'est donc pas le bon paramètre pour décrire le confinement.

En moyenne, le dédoublement obtenue dans les boîtes quantiques ($\delta_0 \approx 0,9$ meV) est supérieur de plus d'un ordre de grandeur à la valeur pour l'exciton libre dans CdTe volumique ($0,07$ meV). Nous avons vu que pour un exciton dans le matériau massif où pour un exciton dans un puits quantique, ce dédoublement était uniquement dû au terme courte portée de l'interaction d'échange. Le terme longue portée, quant à lui, n'affectait que les états optiquement actifs et provoquait le dédoublement longitudinal transverse. Qu'en est-il dans une boîte quantique ?

Interaction d'échange courte portée

Regardons tout d'abord quel est l'effet du confinement sur l'énergie d'échange courte portée. Comme dans le cas d'un puits quantique, le confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace se traduit par une amplification de cette énergie d'échange par un facteur décrivant l'augmentation de la probabilité de trouver l'électron et le trou en un même point. Dans le cas d'une boîte quantique, le terme d'échange courte portée s'écrit [64, 65] :

$$\delta_0^{s.r} = \hbar\omega_{ST}^{3d} \frac{1}{|\varphi^{3d}(0)|^2} \int |\Psi(\mathbf{r},\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} \tag{4.23}$$

où $\Psi_{ex}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ est la fonction d'onde de l'exciton confiné.

Afin d'estimer l'ordre de grandeur de l'accroissement du terme d'échange courte portée dans une boîte quantique, nous avons calculé $\delta_0^{s.r}$ en prenant pour l'exciton une fonction enveloppe de la forme :

$$\Psi_{ex}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = G(\mathbf{R})\varphi^{2d}(\rho)\chi_e(z_e)\chi_h(z_h) \tag{4.24}$$

où φ^{2d}, χ_e et χ_h sont les fonctions qui caractérisent l'état d'un exciton libre dans un puits quantique idéal et $G(\mathbf{R})$ décrit le confinement du centre de masse de l'exciton par un potentiel latéral dans le plan du puits. Cette fonction d'onde néglige l'influence du confinement latéral sur le mouvement relatif de l'électron et du trou devant l'effet du confinement suivant z. En supposant un confinement latéral parabolique isotrope, le

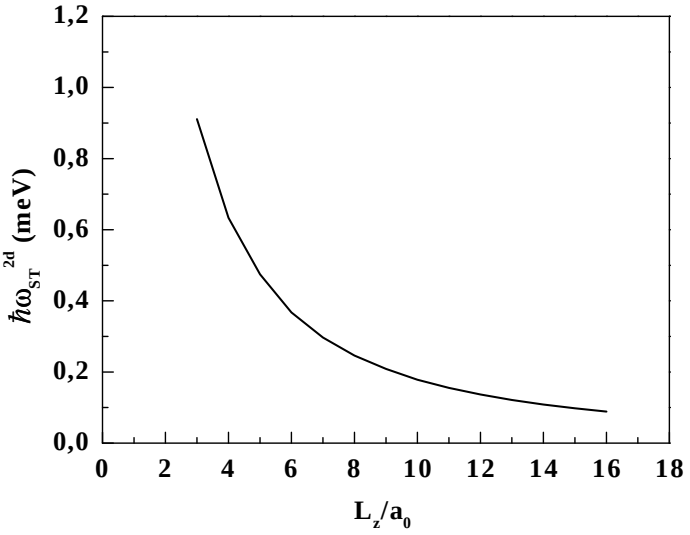


Figure 4.6 – *Evolution de l'énergie d'échange courte portée, calculée à partir de l'expression 4.18, en fonction de l'épaisseur L_z d'un puits quantique CdTe infini.*

mouvement du centre de masse dans le niveau fondamental est représenté par une fonction gaussienne caractérisée par un paramètre de localisation ξ. Cela revient à considérer l'exciton confiné comme la superposition linéaire d'excitons purement bidimensionnels, la contribution de chaque exciton de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ dans cette combinaison linéaire étant fixée par la composante de la transformée de Fourier à deux dimensions :

$$\widehat{G}(\mathbf{q}) = \int \frac{d\mathbf{R}}{2\pi} e^{i\mathbf{q}.\mathbf{R}} G(\mathbf{R}) = \int_0^\infty R J_0(qR) G(R) dR \tag{4.25}$$

où la seconde expression, valable seulement en symétrie cylindrique, fait intervenir la fonction de Bessel J_0.

Le terme d'interaction d'échange courte portée étant indépendant de $\mathbf{k}_{ex}$, la localisation du centre de masse décrite par la fonction d'onde (4.24) n'affecte pas le dédoublement singulet-triplet. Dans ce cas, l'énergie d'échange est imposée par le confinement du puits quantique. L'évolution de cette énergie d'interaction en fonction de l'épaisseur d'un puits quantique infini est présentée sur la figure 4.6. Le mouvement relatif de l'électron et du trou est ici représenté par un seul paramètre variationnel (annexe A), et la valeur du terme d'échange pour l'exciton libre est celle de CdTe volumique ($\hbar\omega_{ST}^{3d} = 0.07$ meV). Etant donné la simplicité de la fonction d'onde utilisée et l'incertitude sur la valeur expérimentale de $\hbar\omega_{ST}^{3d}$ dans CdTe, ce calcul ne donne qu'une approche qualitative de l'énergie d'échange en fonction du confinement. Pour un puits de 6 MCs on s'attend cependant à un dédoublement d'environ 400 μeV, soit déjà une augmentation d'un ordre de grandeur par rapport au CdTe volumique. Une description

plus précise devrait tenir compte des détails de la géométrie du potentiel et de l'influence du confinement latéral sur la corrélation électron-trou. La composition en zinc des îlots, en augmentant la valeur de $\hbar\omega_{ST}^{3d}$, peut aussi avoir une influence importante sur les dédoublements mesurés.

Interaction d'échange longue portée

Contrairement à ce qui est présenté dans les références [66, 67] où l'augmentation du dédoublement singulet-triplet dans une boîte quantique est uniquement attribuée à une amplification du terme courte portée par le confinement, une détermination précise de ce dédoublement doit aussi tenir compte du terme longue portée de l'interaction d'échange [53]. La raison en est la suivante : pour un exciton optiquement actif dans un puits quantique, l'énergie d'interaction longue portée est nulle pour $k_{ex} \leq \kappa = (\omega_0/c)\sqrt{\epsilon_b}$. Par contre, un exciton localisé, décrit par la fonction d'onde (4.24), est une superposition linéaire d'excitons dont certains ont un module de leur vecteur d'onde $k_{ex} > \kappa$ pour lesquels le terme longue portée n'est pas négligeable. Il en résulte une augmentation de l'énergie de l'état confiné comparable au dédoublement longitudinal-transverse observé dans un puits quantique pour les grandes valeurs de k_{ex}.

Pour estimer cette contribution dans le cas des excitons lourds, il est commode de décomposer l'hamiltonien d'échange sur la base des excitations électron-trou de la forme :

$$|\nu, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|J_z = +1, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h\rangle \pm |J_z = -1, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h\rangle) \tag{4.26}$$

qui sont des états optiquement actifs dans la polarisation linéaire $\mathbf{e} \parallel \nu$ ($\nu = \mathbf{x}, \mathbf{y}$) dans le plan du puits quantique. Dans cette nouvelle base, l'élément de matrice regroupant à la fois l'interaction d'échange à longue portée et le couplage avec l'ensemble des modes du champ électromagnétique s'écrit [52] :

$$\Sigma(\nu', \mathbf{k}'_e, \mathbf{k}'_h; \nu, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) = \frac{i}{S}\frac{\hbar\omega_{LT}^{3d}}{|\varphi^{3d}(0)|^2}\frac{q_{\nu'}q_\nu - \kappa^2\delta_{\nu,\nu'}}{\sqrt{\kappa^2 - q^2}}P(-i\sqrt{\kappa^2 - q^2})\delta_{\mathbf{k}'_e+\mathbf{k}'_h,\mathbf{k}_e+\mathbf{k}_h} \tag{4.27}$$

où $\mathbf{q} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$, $P(\alpha)$ est défini par l'équation (4.22), S est la surface de l'échantillon et $\kappa = (\omega_0/c)\sqrt{\epsilon_b}$ est le vecteur d'onde du photon à la longueur d'onde d'émission de l'exciton. La renormalisation de l'énergie de l'exciton confiné est alors donnée par la somme des contributions de chaque exciton libre entrant dans la superposition linéaire (4.24). Pour un exciton confiné par un potentiel isotrope dans le plan du puits, cette énergie est donnée par :

$$\delta_0^{l,r} = \frac{1}{2}\hbar\omega_{LT}^{3d}\frac{|\varphi^{2d}(0)|^2}{|\varphi^{3d}(0)|^2}\frac{1}{S}\sum_q \frac{q^2-2\kappa^2}{\sqrt{q^2-\kappa^2}}\widehat{G}^2(q)P(\sqrt{q^2-\kappa^2}) \tag{4.28}$$

où $\widehat{G}(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier à deux dimensions de la fonction enveloppe $G(\mathbf{R})$ décrivant le mouvement de l'exciton dans le plan du puits. La sommation dans (4.28) s'effectue pour $q > \kappa$.

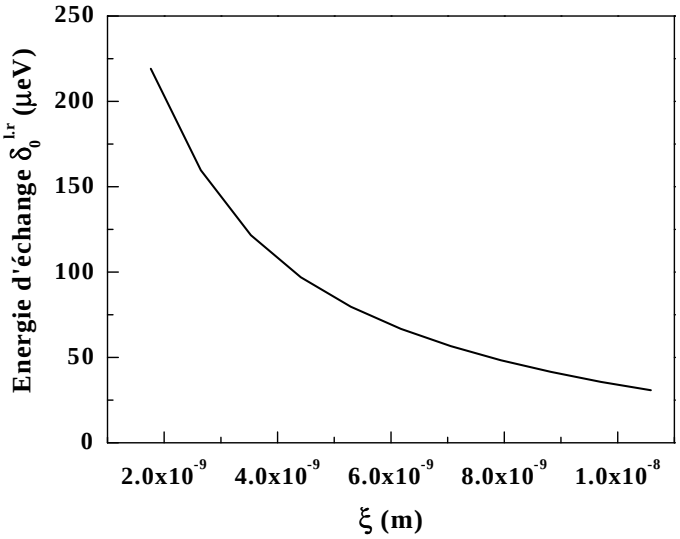


Figure 4.7 – *Energie d'échange longue portée $\delta_0^{l,r}$ en fonction de la longueur de localisation ξ, calculée à partir de l'expression 4.28.*

La figure 4.7 montre l'évolution de la contribution du terme longue portée $\delta_0^{l,r}$ en fonction du paramètre de localisation ξ. La corrélation électron-trou dans le plan du puits et l'intégrale $P(\alpha)$ sont estimés pour un puits CdTe infini de 6 MCs. Pour une longueur de localisation ξ =4 nm cette estimation prévoit une contribution d'environ 110 μeV. Cette valeur est loin d'être négligeable devant le terme d'échange courte portée et doit donc être prise en compte dans l'estimation du dédoublement singulet-triplet d'une boîte quantique.

La valeur $\delta_0 = \delta_0^{s,r} + \delta_0^{l,r}$, obtenue avec ce modèle simple, reste inférieure d'environ 50 % aux valeurs expérimentales mesurées dans les boîtes CdTe/ZnTe. Cela provient principalement de la sous-estimation du confinement latéral par la fonction d'onde (4.24) mais aussi du choix des valeurs des paramètres $\hbar\omega_{LT}^{3d}$ et $\hbar\omega_{ST}^{3d}$ qui, pour un îlot contenant une forte concentration en zinc, peuvent être supérieures aux valeurs expérimentales pour l'exciton libre dans CdTe volumique.

Même s'il ne permet pas de prévoir de manière quantitative le dédoublement mesuré, ce modèle permet de révéler de manière simple le rôle joué par le terme d'échange longue

portée dans le dédoublement singulet-triplet. Nous allons voir maintenant quelle est l'influence de ce terme sur la structure des excitons lourds radiatifs confinés dans un potentiel anisotrope.

4.2.2 Interaction d'échange dans une boîte quantique anisotrope

La figure 4.8 présente les spectres de luminescence en champ magnétique nul de trois boîtes quantiques différentes. La luminescence de ces boîtes présente une structure de doublet constituée de deux pics polarisés linéairement dans deux directions orthogonales. Le dédoublement observé, usuellement noté δ_2, variant de zéro à quelques centaines de μeV, est du même ordre de grandeur que les termes d'énergie d'échange observés dans le matériau volumique ou dans un puits quantique. On peut donc penser que cette levée de dégénérescence supplémentaire, observée dans une boîte quantique, a aussi la même origine.

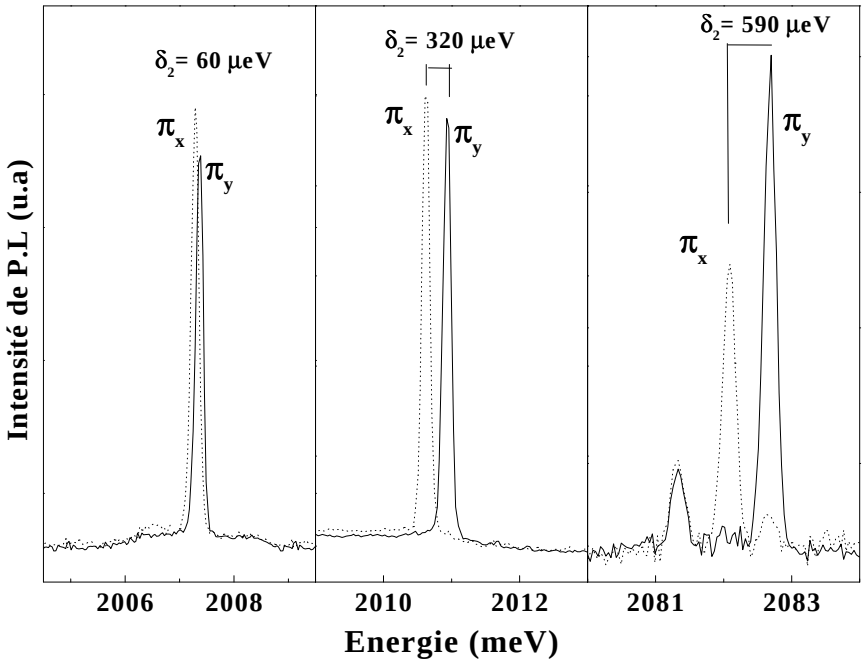


Figure 4.8 – *Spectres de photoluminescence de trois boîtes quantiques différentes, présentant un dédoublement des états optiquement actifs. π_x et π_y correspondent à deux directions de polarisation linéaire orthogonales.*

Interaction d'échange courte portée

Analysons tout d'abord quelle peut être l'influence de l'hamiltonien d'échange courte portée (4.14) sur les états d'excitons lourds $J_z = \pm 1$ localisés dans un potentiel anisotrope. Le confinement de l'exciton dans un potentiel isotrope qui conserve la symétrie D_{2d} du puit quantique ne modifie pas la forme de l'hamiltonien (4.14), et la distribution des niveaux de l'exciton est conservée. Si le potentiel de confinement présente au moins deux axes non équivalents dans le plan du puits, la symétrie du système sera réduite. Pour une symétrie D_2 ou C_{2v} les coefficients b_i du terme cubique de l'hamiltonien effectif (4.14) sont différents et la levée de dégénérescence des états optiquement actifs est alors permise. Les nouveaux états propres sont les combinaisons linéaires, symétriques et antisymétriques, des états $|\pm 1\rangle$. Ces deux états sont optiquement actifs en polarisation linéaire suivant deux directions orthogonales. L'émission de la boîte quantique sera alors polarisée linéairement et dédoublée avec un écartement en énergie $\delta_2^{s.r} = 3/4(b_x - b_y)$.

L'hamiltonien d'échange courte portée, projeté dans le sous-espace des excitons lourds ($|\uparrow, \frac{3}{2}\rangle$, $|\uparrow, -\frac{3}{2}\rangle$, $|\downarrow, \frac{3}{2}\rangle$, $|\downarrow, -\frac{3}{2}\rangle$), est alors de la forme [68, 69, 66] :

$$J^{s.r} = \begin{bmatrix} -\delta_0^{s.r} & 0 & 0 & \delta_1^{s.r}/2 \\ 0 & 0 & \delta_2^{s.r}/2 & 0 \\ 0 & \delta_2^{s.r}/2 & 0 & 0 \\ \delta_1^{s.r}/2 & 0 & 0 & -\delta_0^{s.r} \end{bmatrix} \tag{4.29}$$

le niveau d'énergie du doublet radiatif étant pris comme origine. Cependant, jusqu'à présent aucun résultat expérimental ne vient confirmer l'existence d'un dédoublement $\delta_1^{s.r}$ des états non radiatifs dans un matériau volumique ou dans un puits quantique. Dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe où nous avons observé, en champ magnétique nul, une luminescence des états $J_z = \pm 2$, les états non radiatifs ne présentent pas de dédoublement mesurable, avec la résolution de notre dispositif expérimental, ni des propriétés particulières de polarisation. Même pour une boîte qui présente un très grand dédoublement des niveaux radiatifs ($\delta_2 = 590$ μeV sur la figure 4.8), les états $J_z = \pm 2$ restent dégénérés. Dans nos structures, on peut donc estimer que l'énergie d'échange courte portée $\delta_1^{s.r} = 3/4(b_x + b_y)$ reste toujours inférieure à environ 30 μeV, on a donc $b_x = b_y \leq 15$ μeV. Le terme lié à l'anisotropie $\delta_2^{s.r} = 3/4(b_x - b_y)$ ne peut alors qu'être inférieur à 15 μeV et n'est en aucun cas responsable des dédoublements mesurés. Le dédoublement des états radiatifs ne peut donc provenir que du terme longue portée de l'interaction d'échange qui, étant proportionnel à la force d'oscillateur, ne va pas affecter les états non optiquement actifs.

Interaction d'échange longue portée

Dans un puits quantique, le terme d'échange longue portée est nul pour $k_{ex} = 0$. Dans un îlot isotrope, l'exciton confiné étant formé d'une combinaison linéaire d'états avec $k_{ex} \neq 0$, nous avons montré que ce terme augmente l'énergie des excitons $J_z = \pm 1$ par rapport à celle des excitons non radiatifs $J_z = \pm 2$. Si maintenant l'exciton est confiné dans un îlot présentant une anisotropie dans le plan du puits quantique, nous allons voir que le terme d'échange longue portée va introduire une différence d'énergie entre les combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques (4.26) des états d'excitons lourds $J_z = \pm 1$.

La contribution du terme d'échange longue portée à la levée de dégénérescence de ces deux nouveaux états propres $|x\rangle$ et $|y\rangle$ peut être évaluée à partir de l'hamiltonien (4.27). En prenant une fonction d'onde du type (4.24), le dédoublement $\delta_2^{l,r}$ est donné par [52] :

$$\delta_2^{l,r} = E_x - E_y = \hbar\omega_{LT}^{3d} \frac{|\varphi^{2d}(0)|^2}{|\varphi^{3d}(0)|^2} \frac{1}{S} \sum_q \frac{q_x^2 - q_y^2}{\sqrt{q^2 - \kappa^2}} \widehat{G}_x^2(q_x) \widehat{G}_y^2(q_y) P(\sqrt{q^2 - \kappa^2}) \qquad (4.30)$$

où l'on fait l'hypothèse de la séparabilité des variables, en prenant comme fonction enveloppe $G(R) = G_x(X)G_y(Y)$.

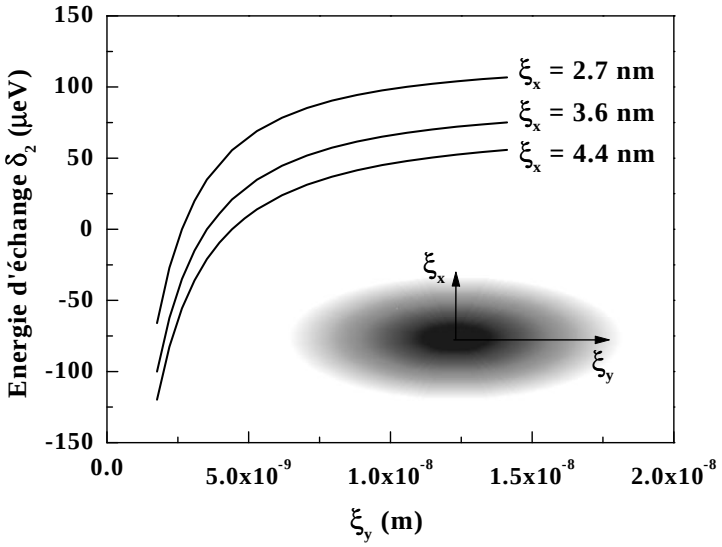


Figure 4.9 – *Dédoublement des excitons lourds radiatifs dans un potentiel parabolique anisotrope, pour trois valeurs différentes de la longueur de localisation ξ_x.*

Pour évaluer δ_2, on choisit de décrire le potentiel de confinement par un potentiel parabolique anisotrope, caractérisé par deux longueurs de localisation ξ_x et ξ_y. Le mouvement du centre de masse dans une direction ν est alors représenté par la fonction :

$$\widehat{G}_\nu(q_\nu) = \frac{\sqrt{\xi_\nu}}{\pi^{1/4}} exp(-\frac{q_\nu^2 \xi_\nu^2}{2}) \tag{4.31}$$

L'évolution de l'énergie $\delta_2^{l,r}$ en fonction du paramètre ξ_y pour différentes valeurs du paramètre ξ_x fixées est présentée sur la figure 4.9. On constate que le dédoublement des états optiquement actifs augmente avec l'anisotropie du potentiel de confinement, caractérisée par le rapport ξ_x/ξ_y de l'extension des fonctions d'ondes dans les directions x et y. Il s'annule pour $\xi_x = \xi_y$ lorsqu'on retrouve une symétrie circulaire dans le plan (x, y). Lorsque ξ_y tend vers l'infini, on rejoint la situation purement 1D ou le dédoublement est fixé par le confinement suivant x. Cette valeur limite augmente avec la diminution des dimensions caractéristiques du potentiel suivant x.

Ce modèle simple qui nous donne bien la tendance de l'évolution de δ_2 en fonction du confinement ne nous permet cependant pas de reproduire l'ensemble des dédoublements observés. En effet, les dédoublements calculés restent inférieurs à une centaine de μeV et ce quelle que soit l'anisotropie spatiale ξ_x/ξ_y, alors que des dédoublements allant jusqu'à 600 μeV ont été mesurés pour certains îlots. Il semble donc que les distributions gaussiennes choisies pour décrire le mouvement du centre de masse sous-estiment, dans certains cas, les effets du confinement latéral.

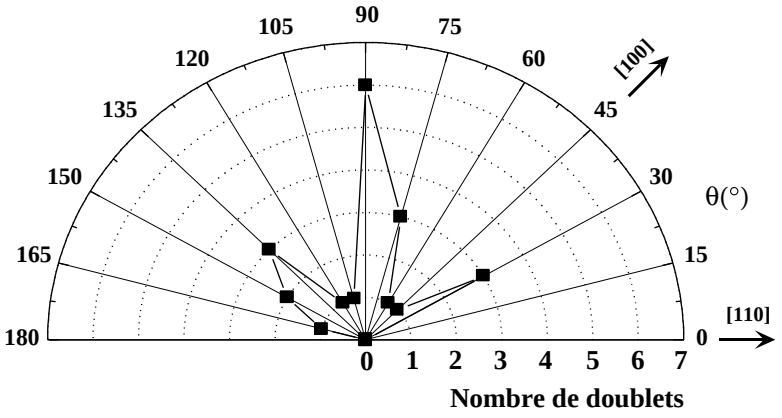


Figure 4.10 *– Direction de polarisation linéaire pour 22 boîtes présentant une structure de doublet. θ représente l'angle entre la direction de polarisation de la composante haute énergie du doublet et un bord clivé de l'échantillon ([110] ou [1$\bar{1}$0]). Les points correspondent au nombre de doublets pour lesquels la polarisation est observée dans un angle de 15^o autour de $\theta = 15^o, 30^o, 45^o$, etc..*

L'analyse fine de la luminescence des excitons confinés nous renseigne donc sur les propriétés structurales des boîtes. L'observation d'un dédoublement des états optiquement actifs traduit une anisotropie du potentiel de confinement. A l'opposé, un exciton

qui ne présente pas de propriétés particulières de polarisation en champ nul est confiné dans un îlot ayant une symétrie circulaire dans le plan du puits. Pour un îlot anisotrope, la valeur du dédoublement observé nous renseigne sur son degré d'anisotropie, alors que les directions de polarisation nous donnent l'orientation des axes principaux du potentiel de confinement.

La distribution des directions de polarisation mesurées pour différents îlots en différents points d'un même échantillon est présentée sur la figure 4.10. Les directions de polarisation sont mesurées par rapport à un axe de clivage de l'échantillon, c'est-à-dire l'axe cristallographique [110] ou [1$\bar{1}$0]. Contrairement à ce qui a été récemment publié pour les systèmes à base de CdSe [70] ou GaAs [67], dans nos échantillons, les îlots ne présentent pas d'orientation nettement marquées, mais la direction $\langle 110 \rangle$ semble légèrement privilégiée.

4.3 Propriétés magnéto-optiques d'un exciton confiné

4.3.1 Boîtes quantiques contraintes isotropes et anisotropes.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution, sous champ magnétique, de la luminescence de boîtes CdTe/ZnTe ne présentant pas, en champ nul, d'émission sur les états non radiatifs. Les boîtes de ce type sont vraisemblablement fortement contraintes, et donc peu affectées par le mélange de bande de valence, mélange qui rend observable les états $|\pm 2\rangle$. Nous allons comparer deux cas limites présentés sur la figure 4.11 : un îlot parfaitement isotrope ne présentant pas de polarisation en champ nul (a), et un îlot fortement anisotrope avec un dédoublement d'échange de 320 μeV (b).

Pour une boîte isotrope (a), un champ magnétique appliqué suivant l'axe de croissance en configuration de Faraday, lève la dégénérescence de l'exciton radiatif. La luminescence d'une boîte isotrope se répartit alors sur deux pics polarisés circulairement. L'écart entre les composantes évolue linéairement avec le champ magnétique, et même pour des champs magnétiques faibles, l'émission est parfaitement polarisée circulairement.

Simultanément, le dédoublement observé pour la boîte anisotrope (b) augmente progressivement et la polarisation de chaque composante passe progressivement d'une polarisation purement linéaire en champ nul à une polarisation purement circulaire à 8 T. A faible champ magnétique, l'émission de la boîte anisotrope garde un important taux de polarisation linéaire et le dédoublement dévie clairement de l'évolution linéaire observée dans le cas isotrope (a). A environ 4 T, on peut aussi remarquer l'apparition d'une composante supplémentaire (repérée par une flèche), de faible intensité, sur le flanc basse énergie du spectre. Ce pic a la même polarisation ($\sigma-$) que la composante basse énergie du doublet. Ce pic supplémentaire se rapproche du doublet et son intensité augmente progressivement avec le champ magnétique. Comme nous le verrons dans la

suite, cette raie de luminescence correspond à l'une des composantes de l'exciton non-radiatif qui gagne progressivement de la force d'oscillateur en se mélangeant avec des états radiatifs. Ce mélange est probablement dû à un léger écart du champ magnétique par rapport à l'axe de symétrie de l'îlot.

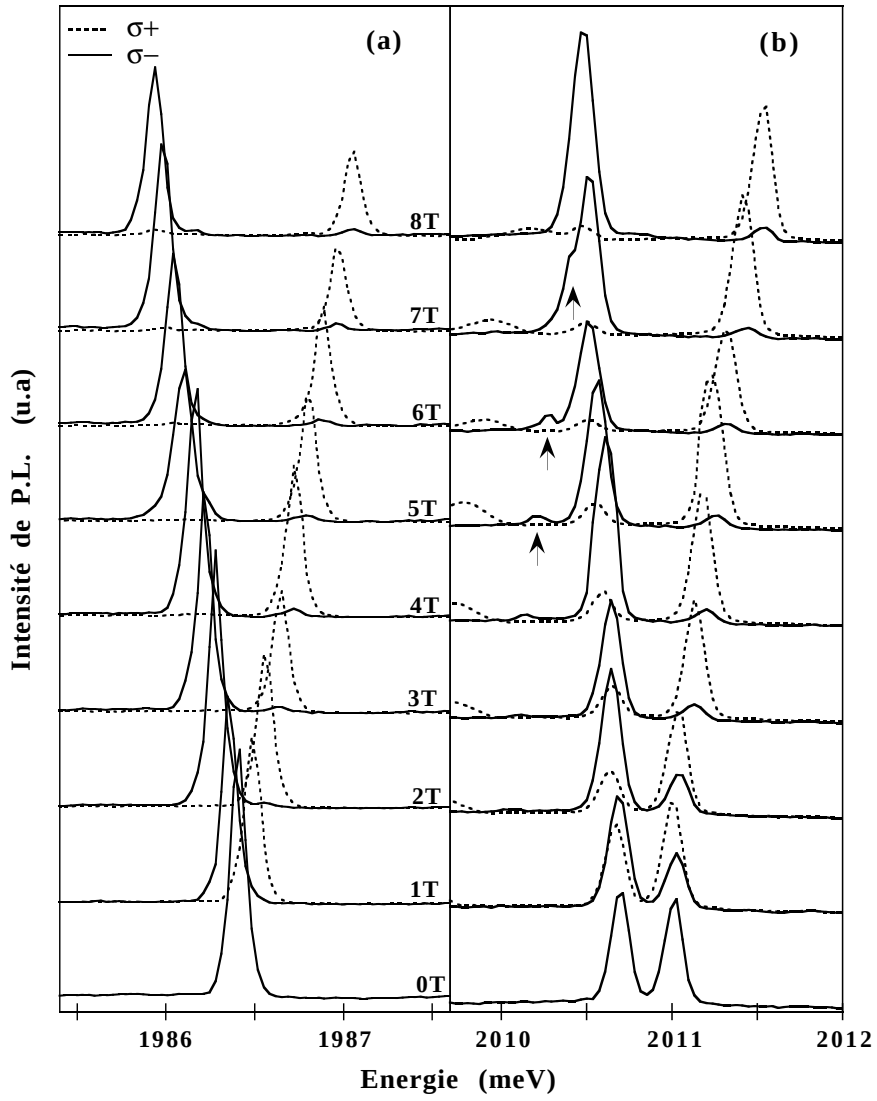


Figure 4.11 *– Spectres de luminescence d'une boîte quantique isotrope (a) et d'une boîte quantique anisotrope (b), sous champ magnétique variant de 0 T à 8 T. Les spectres sont enregistrés en polarisation circulaire $\sigma+$ (pointillés) et $\sigma-$ (ligne pleine). Les flèches indiquent l'apparition, sous champ magnétique, d'une contribution liée aux états non radiatifs.*

L'hamiltonien décrivant le couplage d'un exciton avec le champ magnétique et prenant en compte les effets d'une éventuelle baisse de symétrie s'écrit, dans sa forme la

plus générale [60] :

$$H_Z = \mu_B \sum_{i=x,y,z} g_{e,i}\sigma_{e,i}B_i - 2\mu_B \sum_{i=x,y,z} (\kappa_i J_{h,i} + q_i J_{h,i}^3)B_i \tag{4.32}$$

Dans cette expression, μ_B est le magnéton de Bohr, $\sigma_{e,i}$ sont les matrices de Pauli, $J_{h,i}$ sont les matrices décrivant le moment cinétique 3/2 des trous et $g_{e,i}$, κ_i, q_i sont respectivement les constantes Zeeman pour l'électron et le trou.

Pour un champ magnétique appliqué en configuration de Faraday (suivant l'axe de croissance), seuls les termes en B_z subsistent et l'hamiltonien décrivant la structure complète d'un exciton lourd, incluant à la fois l'énergie Zeeman et les différents termes d'énergie d'échange s'écrit, sur la base $(|\uparrow,\frac{3}{2}\rangle, |\uparrow,-\frac{3}{2}\rangle, |\downarrow,\frac{3}{2}\rangle, |\downarrow,-\frac{3}{2}\rangle)$:

$$\begin{bmatrix} -\delta_0 + \frac{1}{2}g_{Xd}\mu_B B_z & 0 & 0 & \delta_1/2 \\ 0 & \frac{1}{2}g_{Xb}\mu_B B_z & \delta_2/2 & 0 \\ 0 & \delta_2^*/2 & -\frac{1}{2}g_{Xb}\mu_B B_z & 0 \\ \delta_1^*/2 & 0 & 0 & -\delta_0 - \frac{1}{2}g_{Xd}\mu_B B_z \end{bmatrix} \tag{4.33}$$

où δ_i sont les énergies d'échange introduites dans le paragraphe précédent, $g_{Xd} = g_{e,z} - 3g_{h,z}$ et $g_{Xb} = g_{e,z} + 3g_{h,z}$ sont respectivement les facteurs g effectifs de l'exciton lourd non radiatif et radiatif, $g_{h,z} = 6\kappa_z + 27/2q_z$ étant le facteur de Landé des trous lourds.

L'application d'un champ magnétique, suivant l'axe [001], sur une boîte anisotrope restaure progressivement la symétrie circulaire et, pour un champ suffisamment élevé, on retrouve les états "purs" $|\pm1\rangle$ et $|\pm2\rangle$. Ceci est clairement illustré sur la figure 4.12 qui présente le taux de polarisation circulaire des états optiquement actifs. Ce taux de polarisation reflète la symétrie des états propres de l'îlot anisotrope. Ces deux états propres $|\pm\rangle$ sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \cos\theta\,|+1\rangle + \sin\theta\,|-1\rangle \\ |-\rangle &= \cos\theta\,|-1\rangle - \sin\theta\,|+1\rangle \\ \tan 2\theta &= \frac{\delta_2}{(g_e + 3g_h)\mu_B B_z} \end{aligned} \tag{4.34}$$

Le mélange des états $|\pm1\rangle$, induit par l'interaction d'échange, est maintenant fixé par le rapport de l'énergie d'échange δ_2 liée à l'anisotropie et de l'énergie Zeeman de l'exciton radiatif $(g_e + 3g_h)\mu_B B_z$. Les états polarisés linéairement en champ nul se transforment progressivement en deux états polarisés circulairement $|\pm1\rangle$ lorsque l'énergie Zeeman domine le dédoublement d'échange. Cette approche simple rend parfaitement compte du changement de symétrie de la figure 4.12. Dans cet exemple, pour un champ d'environ 7 T, la symétrie circulaire est restaurée.

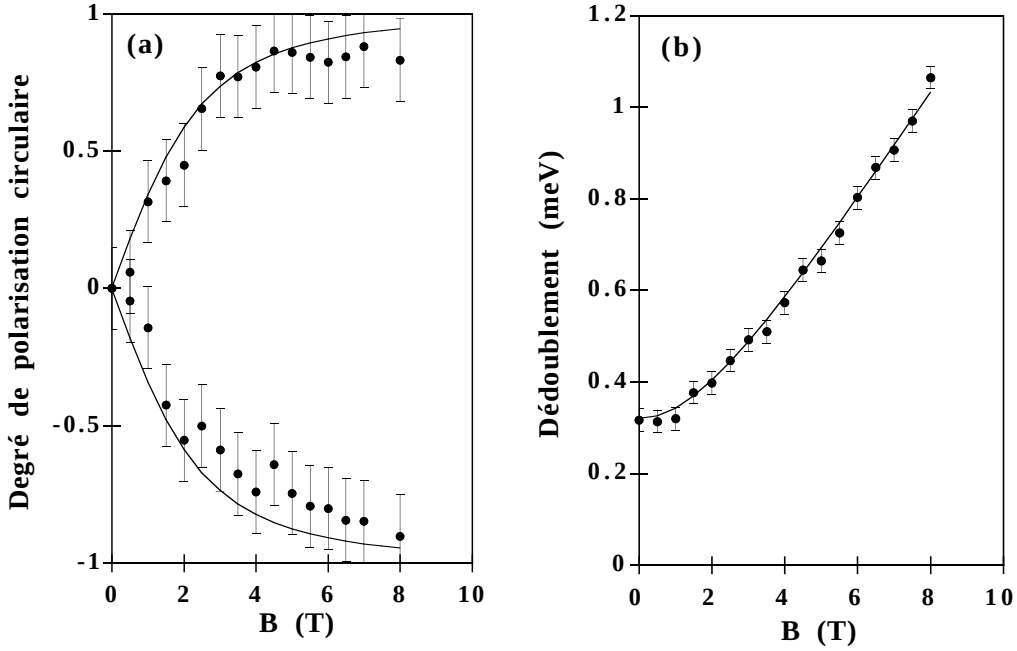


Figure 4.12 *– Evolution sous champ magnétique, du taux de polarisation circulaire de la luminescence $(I_{\sigma+} - I_{\sigma-})/(I_{\sigma+} + I_{\sigma-})$ (a), et du dédoublement entre les états optiquement actifs (b) pour une boîte quantique anisotrope.*

Dans cette approche, l'énergie des états $|\pm\rangle$ est simplement donnée par :

$$\Delta E_b = E_+ - E_- = \sqrt{\delta_2^2 + ((g_e + 3g_h)\mu_B B_z)^2} \tag{4.35}$$

Ce dédoublement ΔE_b augmente quadratiquement en champ faible, puis linéairement à fort champ, quand les états propres deviennent les états purs $|\pm 1\rangle$. La dépendance en champ de ce dédoublement pour la boîte anisotrope est présentée sur la figure 4.12. La déviation, par rapport à l'évolution linéaire, est bien reproduite en prenant pour le facteur g de l'exciton $g = (g_e + 3g_h) = -2,12$ et l'énergie d'échange $\delta_2 = 320$ μeV mesurée en champ nul.

4.3.2 Mélange des états radiatifs et non-radiatifs sous champ magnétique.

Potentiel de confinement isotrope.

Pour les boîtes quantiques présentant un mélange de bande de valence suffisant pour permettre l'observation des états $|\pm 2\rangle$ en champ nul, un champ magnétique appliqué suivant l'axe de croissance [001] permet de résoudre la structure fine complète

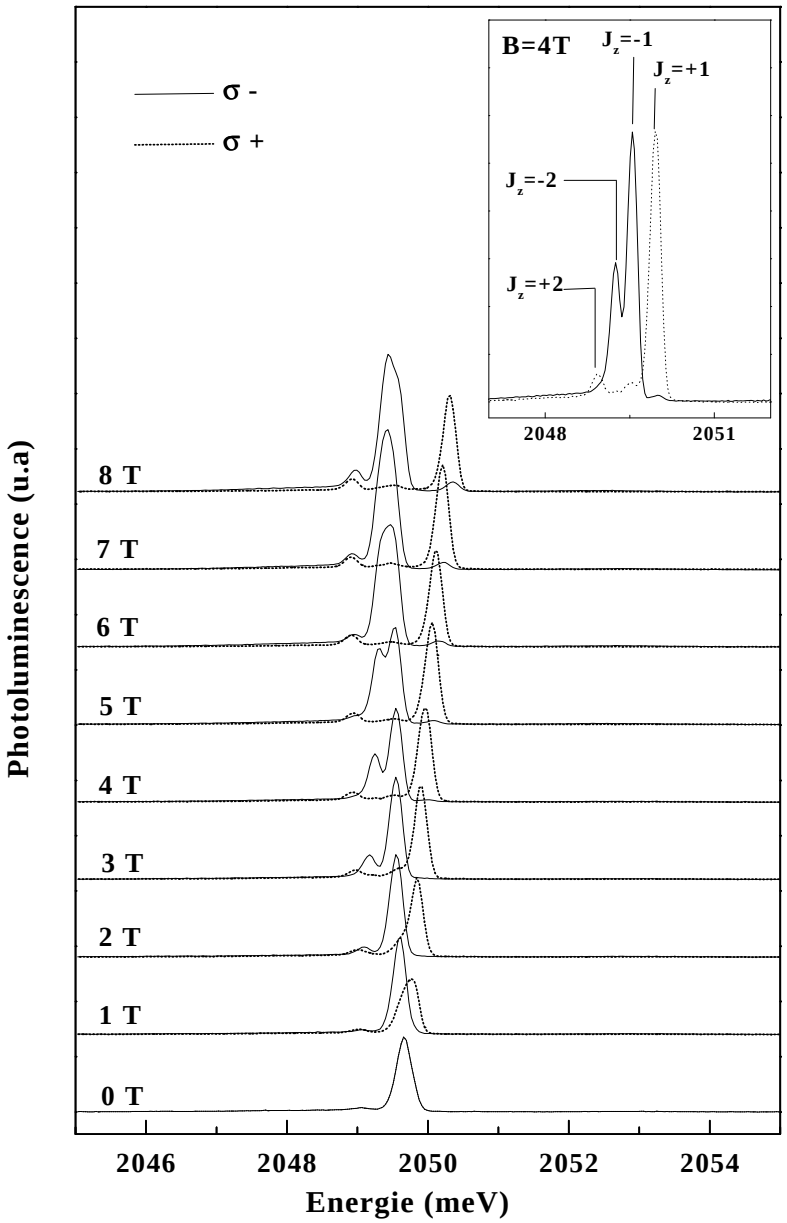


Figure 4.13 – *Evolution des spectres de photoluminescence d'une boîte quantique isotrope, pour un champ magnétique appliqué suivant* [001] *variant de* 0 T *à* 8 T. *La contribution des états non optiquement actifs* $|\pm 2\rangle$ *prend progressivement de l'importance sur le flanc basse énergie des spectres.*

de l'exciton confiné. L'évolution, sous champ magnétique, des spectres de luminescence d'une boîte quantique isotrope est présentée sur la figure 4.13. Sous champ magnétique,

la luminescence se décompose sur quatre pics d'émission. Comme précédemment, la dépendance en champ magnétique des énergies de transition provient d'un léger décalage diamagnétique auquel s'ajoute l'énergie Zeeman correspondant à l'interaction du spin de l'exciton avec le champ. Les deux composantes à haute énergie correspondent à la recombinaison des états de moment cinétique $J_z = \pm 1$ optiquement actifs en polarisation circulaire $\sigma+$ et $\sigma-$. Les états non-radiatifs $J_z = \pm 2$, à plus basse énergie, sont eux aussi dédoublés par une énergie Zeeman, et gagnent progressivement en intensité lorsque le champ magnétique augmente. Ils apparaissent aussi en polarisation circulaire (voir l'encart de la figure 4.13) mais leur séquence de polarisation est inversée par rapport à celle des états optiquement actifs.

L'augmentation simultanée des intensités d'émission de la composante basse énergie du doublet radiatif et de la composante haute énergie du doublet non radiatif observées sur la figure 4.13 a une origine commune : le mélange d'états induit par le champ magnétique. Les états non optiquement actifs agissent comme un réservoir qui alimente les états optiquement actifs par des mécanismes de transition (renversement de spin) relativement lent. Cependant, le taux de transition entre les deux niveaux peut augmenter brutalement s'ils sont en résonance, car la transition se produit alors sans échange d'énergie avec le réseau. Cette amplification du taux de transfert donne alors lieu à une augmentation significative de l'intensité du niveau radiatif. Par ailleur, s'il existe un couplage entre les états $|\pm 1\rangle$ et les états $|\pm 2\rangle$, ce couplage sera d'autant plus important que la séparation énergétique entre ces deux états sera faible. L'augmentation avec le champ magnétique de l'intensité des états non radiatifs semble donc indiquer que les états $J_z = \pm 2$ se mélangent progressivement avec les états optiquement actifs $J_z = \pm 1$.

En magnéto-luminescence d'un cristal de symétrie blende, seuls les états d'exciton lourds de moment cinétique $J_z = \pm 1$ peuvent être observés lorsque B est appliqué suivant l'axe [001]. Comme le montre l'hamiltonien (4.33), le même comportement est attendu pour une boîte quantique isotrope. Par contre, la recombinaison des états non radiatifs est autorisée si le champ magnétique n'est plus rigoureusement orienté suivant l'axe [001]. Dans ce cas J_z n'est plus un bon nombre quantique et les états $|\pm 2\rangle$ sont mélangés avec les excitons optiquement actifs $|\pm 1\rangle$. Cela permet alors une recombinaison directe et l'observation des états $|\pm 2\rangle$ [71]. Nous devons donc attribuer le mélange observé sous champ magnétique à une légère désorientation du champ par rapport à l'axe [001], ce qui explique à la fois les séquences de polarisation et l'augmentation de l'intensité avec le champ. En effet, si on se restreint au sous-espace des excitons lourds, la composante du champ magnétique dans le plan (x, y) produit exclusivement un mélange entre les états $|+2\rangle$ et $|+1\rangle$ d'une part et entre les états $|-2\rangle$ et $|-1\rangle$ d'autre part [71]. L'état $|+2\rangle$ apparaît alors en polarisation $\sigma+$ et l'état $|-2\rangle$ en polarisation $\sigma-$, comme cela est effectivement observé sur les spectres de la figure 4.13.

Facteurs g de l'électron et du trou

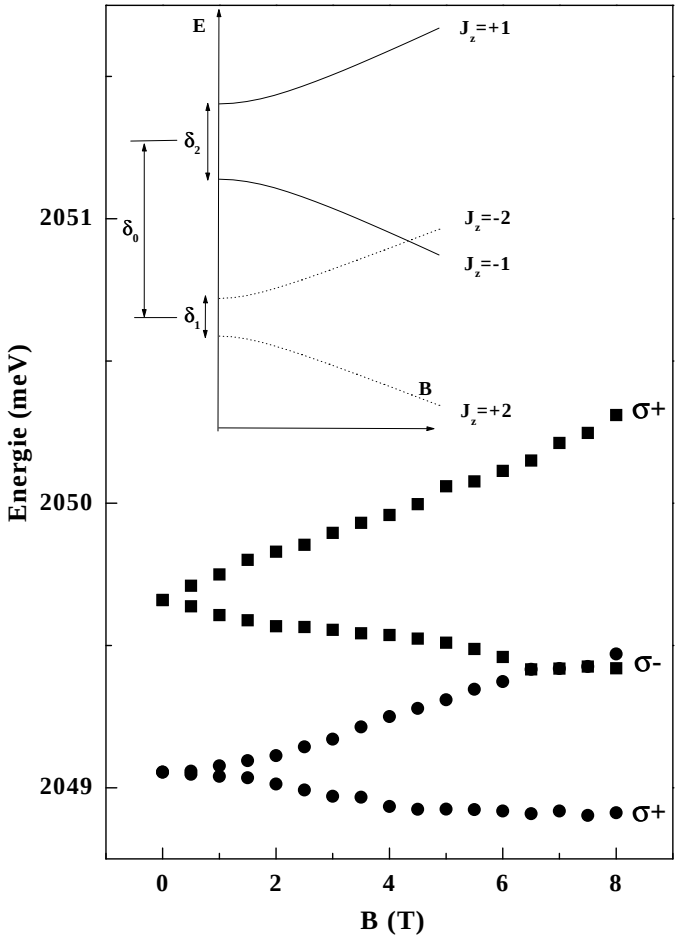


Figure 4.14 – *Dépendance, en champ magnétique, des énergies de transition de l'exciton dans une boîte isotrope. L'encart montre les niveaux d'énergie des excitons lourds en fonction du champ magnétique, pour le cas général d'une boîte de symétrie réduite.*

La mesure simultanée du dédoublement Zeeman des états $J_z = \pm 1$ et $J_z = \pm 2$ (figure 4.14) permet une détermination directe du facteur g de l'électron et du trou dans une boîte donnée. En effet, si on admet que le faible mélange entre états radiatifs et non-radiatifs n'affecte pas de manière significative les énergies propres du système, l'énergie des quatre niveaux d'exciton lourd, pour un champ magnétique appliqué suivant l'axe z, est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{\pm 1} &= \mp\frac{1}{2}\sqrt{\delta_2^2 + \left((g_e + 3g_h)\mu_B B_z\right)^2} \\ E_{\pm 2} &= -\delta_0 \pm \frac{1}{2}\sqrt{\delta_1^2 + \left((g_e - 3g_h)\mu_B B_z\right)^2} \end{aligned} \tag{4.36}$$

où le centre du doublet radiatif est choisi comme origine des énergies. Ces niveaux sont représentés dans l'encart de la figure 4.14 dans le cas d'une boîte de symétrie réduite. Après avoir soustrait le léger décalage diamagnétique, un ajustement de l'évolution des énergies d'émission en fonction du champ magnétique avec les expressions 4.36 (encart de la figure 4.15) permet une détermination précise des différents termes d'échange et des facteurs g_e et g_h.

$E_X(meV)$	1992	2011	2049	2082	2144
$\delta_0(meV)$	0,92	0,9	0,65	1,06	0,8
$\delta_2(\mu eV)$	0	320	0	610	200
$g_{e,z}$	-1,22	-1,75	-1,22	-1,66	-1,05
$g_{h,z}$	-0,12	-0,08	-0,12	-0,06	-0,13

Tableau 4.1 *– Evolution des facteurs de Landé de l'électron (g_e) et du trou (g_h) pour cinq boîtes quantiques différentes, classées en fonction de leur énergie d'émission.*

Le tableau 4.1 donne la valeur des paramètres ainsi déterminés pour cinq boîtes quantiques présentant des énergies d'émission différentes, couvrant l'ensemble de la distribution inhomogène. Les facteurs g étant déterminés par le détail de la structure de bande [72, 73], les variations observées doivent être reliées aux variations de forme, de taille, de composition ou de contraintes, responsables de la distribution très étendue des énergies d'émission. Bien qu'on ne puisse pas établir de corrélation entre les différents paramètres mesurés, il ressort quand même une tendance de ce tableau : dans les structures CdTe/ZnTe, le facteur g des trous étant voisin de zéro, le dédoublement Zeeman de l'exciton provient principalement du facteur g des électrons.

Potentiel de confinement anisotrope.

L'évolution sous champ magnétique de la luminescence d'une boîte présentant à la fois une forte anisotropie et une luminescence des états non-radiatifs en champ nul est présentée sur la figure 4.15. Le comportement sous champ magnétique est dans ce cas moins simple que pour la boîte isotrope présentée précédemment. La différence, par rapport au comportement idéal d'un exciton lourd, semble indiquer qu'ici le mélange des bandes de valence joue un rôle prépondérant : les transitions observées correspondent à la recombinaison d'états mixtes, formés d'excitons lourds et d'excitons légers.

Avec l'augmentation du champ magnétique, comme dans le cas précédent, la luminescence se distribue progressivement sur les composantes basse énergie du spectre. L'augmentation de l'intensité des états non radiatifs avec le champ magnétique est

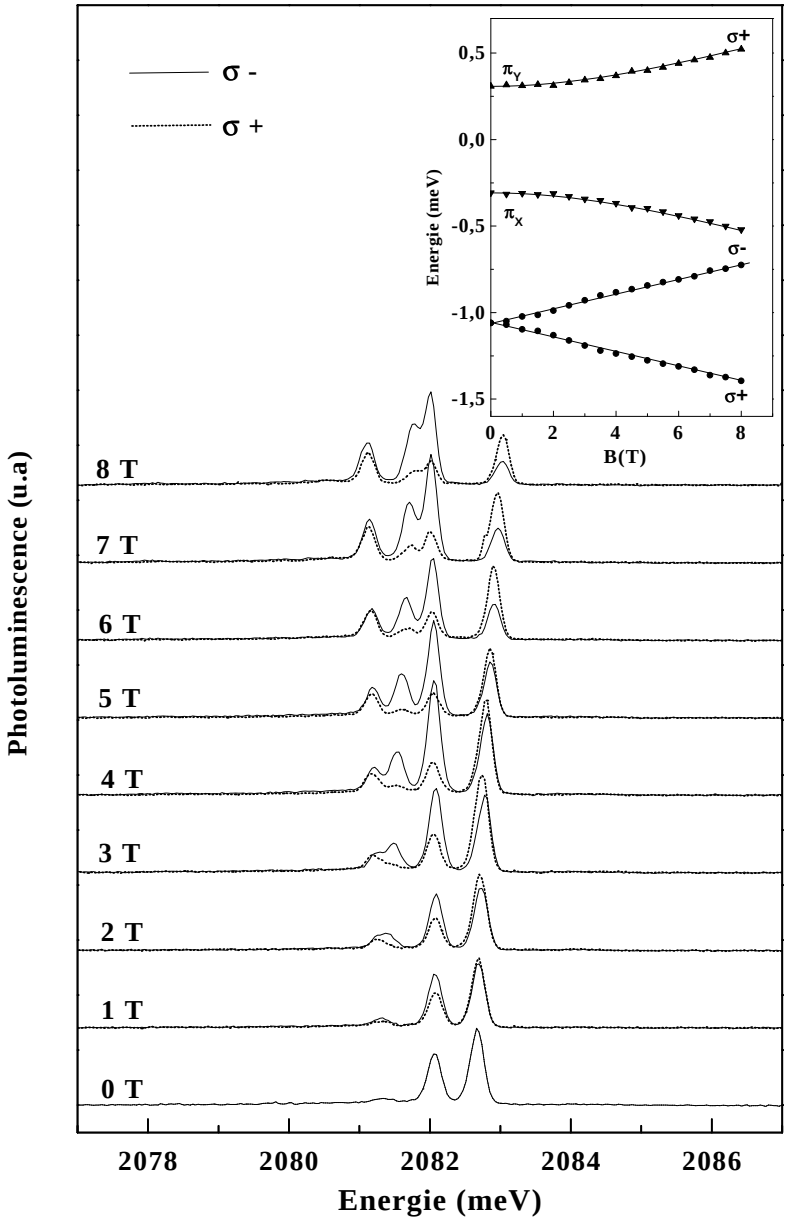


Figure 4.15 – *Evolution des spectres de luminescence d'une boîte quantique CdTe/ZnTe anisotrope, pour un champ magnétique appliqué suivant* [001] *variant de* 0 T *à* 8 T. *L'encart montre l'évolution des niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique après soustraction du décalage diamagnétique.*

nettement marquée, semblant indiquer ici aussi l'existence d'une composante non nulle du champ magnétique dans le plan de la boîte. Cette hypothèse est confirmée par les séquences de polarisation observées sous champ magnétique. Pour cette boîte fortement anisotrope, un champ magnétique de 8 T n'est pas suffisant pour rétablir complètement

les polarisations circulaires. Par contre, la polarisation observée sur les états radiatifs est parfaitement reproduite de manière symétrique par les états non radiatifs. La composante haute énergie du doublet non radiatif, majoritairement formée d'excitons $|-2\rangle$, vient se mélanger progressivement avec la composante basse énergie du doublet radiatif (majoritairement $|-1\rangle$) et prend sa polarisation $\sigma-$. Simultanément, la composante basse énergie du doublet non-radiatif est couplée à la composante haute énergie du doublet radiatif et prend elle aussi sa polarisation.

En plus de l'observation des états noirs $|\pm 2\rangle$, le mélange de bandes semble affecter les polarisations. Une légère anisotropie de polarisation linéaire est observée en champ nul et, sous champ magnétique, les taux de polarisation circulaire ne sont pas identiques pour les composantes haute énergie et basse énergie du doublet radiatif. La composante basse énergie prend rapidement une polarisation $\sigma-$ alors que la composante haute énergie garde un fort taux de polarisation linéaire jusqu'à 8 T. Nous allons voir que ces caractéristiques se retrouvent de manière encore plus marquée pour des excitons confinés dans des boîtes faiblement contraintes générées par des fluctuations d'interface d'un puits quantique étroit.

4.3.3 Excitons liés à une fluctuation d'interface d'un puits quantique

Afin de mieux analyser l'influence du mélange des niveaux de la bande de valence sur les propriétés des excitons confinés, nous allons comparer les résultats précédents aux spectres obtenus pour des excitons confinés dans les fluctuations d'interface d'un puits non contraint. Il s'agit ici d'un puits quantique CdTe/$Cd_{0.72}Mg_{0.28}$Te de 10 MCs réalisé par epitaxie par jets moléculaires alternées (ALE) sur un substrat $Cd_{0.96}Zn_{0.04}$Te (001) désorienté de 1° autour de l'axe $\langle 100\rangle$. Un lissage de chaque interface du puits réalisé lors de la croissance, conduit à la formation d'îlots fortement anisotropes, orientés suivant les axes $\langle 100\rangle$.

La différence de paramètre de maille entre le puits CdTe et le substrat $Cd_{0.96}Zn_{0.04}$Te induit des contraintes résiduelles dans le plan du puits qui vont légèrement lever la dégénérescence au sommet de la bande de valence. Le niveau fondamental sera alors en première approximation le niveau d'exciton lourd. Cependant, la séparation énergétique entre trous lourds et trous légers étant faible, le mélange de bandes induit par un confinement latéral va jouer un rôle prépondérant.

La figure 4.16 présente l'évolution, sous champ magnétique, de la luminescence d'un exciton localisé dans une fluctuation d'interface dans la structure ci-dessus. En champ nul, la luminescence de l'exciton est dédoublée avec une énergie d'échange d'environ 170 μeV, indiquant une forte anisotropie du potentiel de confinement. Les directions de polarisation linéaire sont dans ce cas à environ 35° des bords clivés de l'échantillon. Ces directions correspondent approximativement aux axes $\langle 100\rangle$ situés à 45° des axes de clivage. L'anisotropie de polarisation linéaire en champ nul, déjà observée dans certaines boîtes CdTe/ZnTe, est ici fortement marquée.

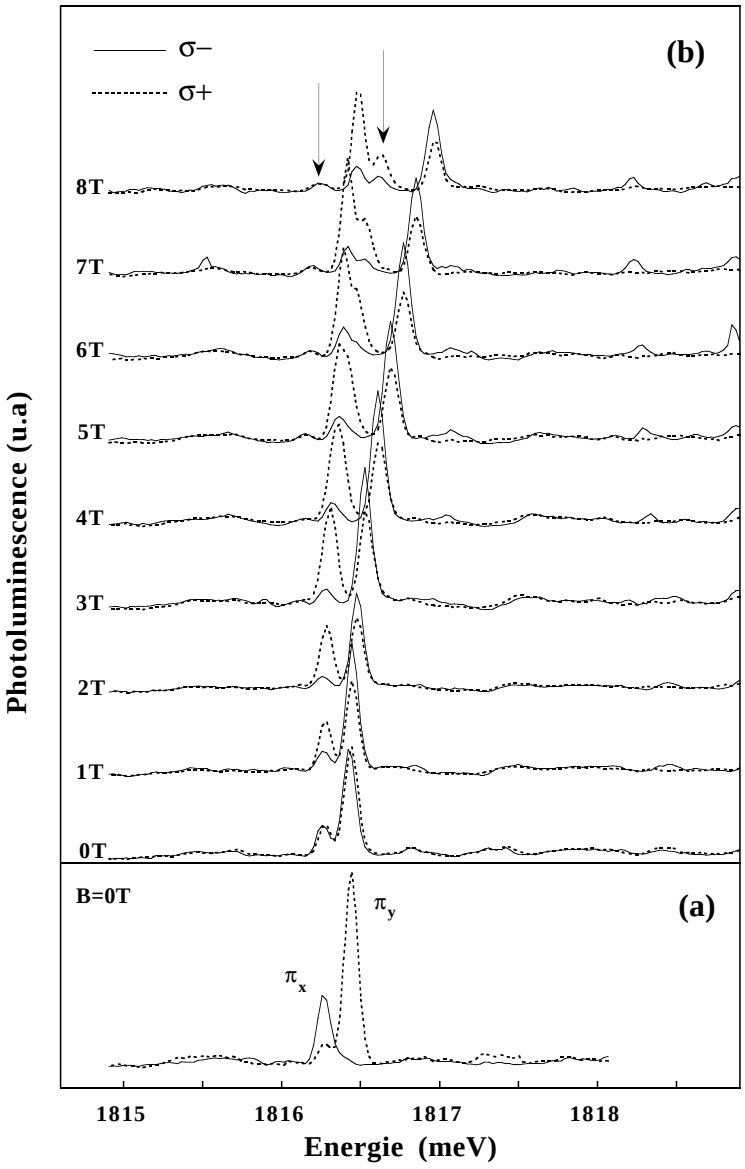


Figure 4.16 – *(a) Spectres de luminescence, enregistrés en polarisation linéaire, d'un exciton localisé dans une fluctuation d'interface d'un puit $CdTe/Cd_{0,72}Mg_{0,28}Te$. (b) Evolution de la luminescence pour un champ magnétique appliqué suivant* [001] *variant de* 0 T *à* 8 T. *Les flèches indiquent la contribution des états non optiquement actifs.*

En présence d'un champ magnétique appliqué suivant l'axe [001], on observe une évolution similaire à celle déjà obtenue sur les boîtes CdTe/ZnTe fortement anisotropes. A cause de valeurs différentes du facteur g, les polarisations sont néanmoins différentes. L'exciton présente aussi un décalage diamagnétique beaucoup plus important, montrant que sa fonction d'onde est ici plus étendue.

Pour un champ magnétique suffisamment élevé, les états non-radiatifs apparaissent sur le flanc basse énergie du spectre et gagnent progressivement de l'intensité lorsque le champ magnétique augmente. La composante basse énergie du doublet radiatif prend une polarisation circulaire et son intensité est renforcée par un transfert d'excitation à partir des états $|\pm 2\rangle$. Pour la composante haute énergie, un champ magnétique de 8 T n'est pas suffisant pour rétablir une polarisation circulaire et on observe un déséquilibre de la polarisation circulaire entre les deux composantes du doublet radiatif comparable à celui mesuré sur certaines boîtes CdTe/ZnTe anisotropes. Cette anomalie dans les polarisations sous champ magnétique, ainsi que l'anisotropie de polarisation en champ nul, trouvent vraisemblablement leur origine dans le mélange des niveaux de la bande de valence [74]. Ce mélange est induit par le confinement latéral et est rendu ici particulièrement efficace par la faible contraintes biaxiale.

Pour illustrer ces effets de mélange de niveaux, regardons plus en détail quelle est l'influence d'un couplage entre le premier niveau de trous lourds et le premier niveau de trous légers sur les transitions bande à bande dans un potentiel de confinement quelconque.

Mélange des niveaux de bande de valence et anisotropie de polarisation.

D'après Bockelmann et Bastard [74], pour un potentiel de confinement quelconque, la probabilité de transition bande à bande entre le premier niveau de la bande de conduction et le premier niveau de la bande de valence, résultant d'un mélange éventuel des bandes de trous lourds et de trous légers, est donné dans l'approximation dipolaire par :

$$\sum_{J_{e,z}=\pm\frac{1}{2}} |\langle \Psi^c_{J_{e,z}} | \epsilon.\mathbf{p} | \Psi^v \rangle|^2 = \left(\frac{m_0 P}{\hbar}\right)^2 \left(\frac{1}{2}(I^2_{\frac{3}{2}} + I^2_{-\frac{3}{2}}) + \frac{1}{6}(I^2_{\frac{1}{2}} + I^2_{-\frac{1}{2}}) - \frac{1}{\sqrt{3}}(I_{\frac{3}{2}} I_{-\frac{1}{2}} + I_{\frac{1}{2}} I_{-\frac{3}{2}}) cos(2\varphi) \right) \tag{4.37}$$

La direction de polarisation ϵ est perpendiculaire à l'axe z et fait un angle φ avec l'axe y. Dans cette expression, $P^2 = 2/m_0 |\langle s|p_x|X\rangle|^2$ est l'élément de matrice de Kane et $I_{J_{h,z}}$ est l'intégrale de recouvrement des fonctions enveloppes :

$$I_{J_{h,z}} = \langle \chi^c(r) | \chi^v_{J_{h,z}}(r) \rangle \tag{4.38}$$

$\chi^v_{J_{h,z}}$ décrivant la part de la bande de trou $J_{h,z}$ dans la fonction enveloppe du niveau fondamental de la bande de valence.

On remarque, à partir de l'équation (4.37), qu'il est nécessaire de tenir compte du couplage entre les bandes de trous lourds et de trous légers, décrit par les produits $I_{\frac{3}{2}}I_{-\frac{1}{2}}$ et $I_{\frac{1}{2}}I_{-\frac{3}{2}}$, pour faire apparaître une anisotropie de polarisation dans le plan du puits. Pour des états de trous lourds purs, le dernier terme de l'équation (4.37) est nul et la probabilité de transition est indépendante de φ. Dans un potentiel anisotrope, le taux de polarisation des transitions bande à bande est proportionnel à $(I_{\frac{3}{2}}I_{-\frac{1}{2}}+I_{\frac{1}{2}}I_{-\frac{3}{2}})$. On peut s'attendre à un résultat qualitativement similaire si on prend en compte l'interaction coulombienne.

Conclusion

L'étude, par micro-photoluminescence, de la recombinaison sur le niveau fondamental d'une boîte quantique nous a permis d'analyser l'influence d'un confinement tridimensionnel sur la structure fine d'un exciton confiné. Nous avons mis en évidence une forte augmentation de l'énergie d'échange électron-trou avec le confinement et l'effet déterminant de la symétrie du potentiel de confinement sur la structure fine. Avec la réduction de la symétrie, l'énergie d'échange longue portée lève la dégénérescence des excitons lourds optiquement actifs qui apparaissent alors en polarisation linéaire suivant les axes principaux du potentiel de confinement.

L'observation en champ nul d'une recombinaison sur les états non-radiatifs nous a permis de montrer que les termes de l'hamiltonien d'échange courte portée apparaissant dans un système de basse symétrie sont négligeables devant l'énergie d'échange longue portée. D'autre part, l'observation sous champ magnétique du dédoublement Zeeman des états radiatifs et non-radiatifs permet une mesure directe des facteur g des électrons et des trous confinés. On montre alors que, dans les boîtes CdTe/ZnTe, le dédoublement Zeeman de l'exciton est principalement imposé par le facteur g des électrons.

Finalement, pour des boîtes anisotropes et faiblement contraintes, les niveaux d'excitons lourds sont perturbés par le mélange des niveaux de la bande de valence induit par le confinement. Il apparaît alors une anisotropie de polarisation linéaire en champ nul, et un mélange des niveaux d'excitons lourds radiatifs et non-radiatifs sous champ magnétique.

Ces résultats montrent que, dans une boîte quantique, les niveaux d'énergie d'un exciton confiné sont fortement modifiés par l'interaction d'échange électron-trou. Nous allons analyser dans le chapitre suivant l'influence respective des termes d'interaction coulombienne directe et des termes d'échanges dans les complexes excitoniques.

Chapitre 5

Complexes excitoniques : biexciton et exciton chargé

Nous avons vu dans les chapitres précédents, que la création d'une paire électron-trou dans un semiconducteur conduit à la formation d'un *exciton de Wannier*. L'absorption présente alors une série de résonances en dessous du gap qui peuvent être décrites dans une première approximation par un modèle d'atome hydrogénoïde. Poursuivant l'analogie avec l'atome d'hydrogène, Lampert [75] proposa dès 1958 l'existence de complexes excitoniques. Se basant sur l'existence de la molécule de di-hydrogène H_2 et de l'ion hydrure H^-, il suggéra que des complexes excitoniques semblables pouvaient être stables : le biexciton (X_2), complexe formé de deux électrons et deux trous, et l'exciton chargé négativement (X^-), complexe formé de deux électrons et un trou.

L'étude de la molécule excitonique ou biexciton a débuté dès les années 1960 avec les premières observations expérimentales de Haynes [76] dans le silicium massif. Depuis, de nombreux travaux, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, ont suivi. Le biexciton a été identifié dans de nombreux semiconducteurs massifs, et est maintenant largement étudié dans les puits quantiques. Cependant, jusqu'à présent aucune observation du biexciton dans les semiconducteurs II-VI à base de tellure n'a été publiée.

L'étude des propriétés du biexciton, en particulier la détermination de son énergie de liaison Δ_{xx}, passe principalement par des expériences de photoluminescence à basse température. Dans une telle expérience, dans des conditions de forte excitation où une grande densité d'excitons est produite, deux processus de recombinaison entrent en jeu : la recombinaison radiative d'un exciton à l'énergie E_{ex} d'une part, et la recombinaison d'un biexciton en un exciton et un photon d'énergie $E_{ex} - \Delta_{xx}$ d'autre part. Par conséquent, les spectres de luminescence se composent de la raie excitonique à E_{ex} et, à plus basse énergie, d'une deuxième raie d'origine biexcitonique. L'écart entre ces deux composantes correspond à l'énergie de liaison du biexciton. Cette approche est bien adaptée à l'étude des systèmes homogènes comme le matériau massif ou un puits quantique. Pour les boîtes quantiques, les fluctuations en taille, forme ou composition

dans une distribution inhomogène, empêchent généralement l'observation directe des transitions exciton-biexciton. Même dans le système de boîtes quantiques InAs/GaAs où une dispersion en taille relativement faible peut être atteinte, l'élargissement homogène des transitions reste très supérieur à l'énergie de liaison du biexciton qui ne peut être observé directement dans des expériences de luminescence classiques.

La technique d'optique non linéaire du mélange à quatre ondes est alors une des voies expérimentales permettant de remonter à une valeur moyenne de l'énergie de liaison du biexciton. Le système est excité par deux impulsions femtosecondes dont la largeur spectrale couvre l'intervalle énergétique $[E_{ex} - \Delta_{xx}, E_{ex}]$. Le signal non linéaire détecté présente des battements quantiques dont la fréquence correspond à l'écart énergétique entre les deux niveaux excités du système, c'est l'énergie de liaison du biexciton [77]. Dans notre travail, la micro-photoluminescence, en donnant accès aux propriétés d'une boîte individuelle, va être une autre voie permettant de remonter directement à l'énergie de liaison, et à l'ensemble de la structure fine du biexciton confiné.

Récemment, l'intérêt pour les excitons chargés a été renouvelé par la première mise en évidence expérimentale de l'exciton chargé négativement X^- (ou trion) dans un puits quantique de CdTe par K. Kheng *et al.* [78]. Depuis, X^- a fait l'objet de nombreuses études expérimentales dans des puits de CdTe [79], de GaAs [80] et plus récemment, dans des puits de ZnSe [81]. Par contre, jusqu'à présent, aucune observation expérimentale concluante ne reporte l'existence de trions dans un semiconducteur 3D. Il apparaît donc que c'est la réduction de la dimension du système, qui en augmentant l'énergie de liaison des complexes, a permis l'observation des trions. Qu'en est-il alors de ces complexes dans une boîte quantique ? Très peu de résultats expérimentaux portent sur l'analyse des propriétés optiques d'un exciton chargé dans une boîte quantique. Il faut cependant signaler le travail récent de Warbuton *et al.* [82] qui mesurent par des expériences de micro-photoluminescence une énergie de liaison de 6 meV pour l'exciton chargé dans une boîte InAs/GaAs. Cette valeur doit être comparée à 0,9 meV, énergie de liaison de X^- dans un puits quantique GaAs de 300 $\AA$ [83]. En ce qui concerne les semiconducteurs II-VI, pour un puits CdTe de 100 $\AA$, l'énergie de liaison de X^- est 2,1 meV [79].

Nous allons, dans ce chapitre, nous intéresser à la formation de complexes excitoniques et à leurs propriétés dans des nanostructures à base de CdTe. Nous commencerons par l'étude du biexciton et nous verrons en particulier quelle peut être l'influence de la symétrie du potentiel de confinement et de l'interaction d'échange électron-trou sur la structure de la transition biexciton-exciton. Par l'étude de structures dopées par modulation, nous mettrons ensuite en évidence la formation d'excitons chargés négativement. Enfin, la présence de fluctuations de champ électrique induites par des porteurs piégés au voisinage des boîtes nous permettra d'analyser l'effet d'un champ électrique sur l'énergie de liaison de l'exciton chargé et du biexciton.

5.1 Le biexciton dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe

Avant le début de ce travail, aucune publication n'a portée sur l'observation du biexciton dans les semiconducteurs II-VI à base de tellure, que ce soit dans les matériaux massifs ou dans les puits quantiques. Nous allons voir ici que la formation d'un tel complexe est rendue possible par le confinement 0D des boîtes quantiques. Nous commencerons par analyser les mécanismes de formation du biexciton et la variation de son énergie de liaison avec le confinement. Puis, comme dans le cas de l'exciton, nous verrons quelle peut être l'influence de la géométrie du potentiel de confinement, de l'interaction d'échange électron-trou et d'un champ magnétique sur la structure fine du biexciton confiné.

5.1.1 Transition biexciton-exciton

Pour identifier dans un spectre de micro-photoluminescence les pics correspondant à une transition biexciton-exciton il faut analyser la dépendance des spectres en fonction de la puissance d'excitation. La formation du biexciton correspondant à une accumulation de deux excitons dans une même boîte quantique, une évolution non linéaire fortement marquée est attendue pour les transitions biexcitoniques. La figure 5.1 présente les spectres enregistrés à 4 K à travers une ouverture d'environ $0,25$ μm et pour une puissance d'excitation variant entre environ 1 W.cm^{-2} et 1000 W.cm^{-2}. L'excitation se fait ici hors résonance, dans les barrières ZnTe, grâce à la raie 488 nm d'un laser argon.

En général, les spectres sont extrêmement sensibles à la puissance d'excitation. Dans le cas de la figure 5.1, pour une excitation de l'ordre de 1 W.cm^{-2}, seule la transition notée X, correspondant à la recombinaison de l'exciton, apparaît dans le spectre. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, l'émission de l'exciton se décompose en deux raies, l'une à haute énergie correspondant à la recombinaison des excitons radiatifs, et l'autre, repoussée à plus basse énergie par l'interaction d'échange, correspondant à une recombinaison des excitons non-radiatifs. En augmentant la puissance d'excitation, le pic associé aux excitons non-radiatifs, disparaît progressivement au profit des excitons radiatifs et un pic supplémentaire apparaît environ 9 meV au-dessous de la transition excitonique. L'intensité de cette composante basse énergie augmente tout d'abord de manière quadratique, puis continue à augmenter alors que la contribution de l'exciton décroît progressivement. Ce comportement est très similaire à celui publié par Brunner *et al.* [84] qui l'ont interprété comme la signature de la formation du biexciton.

L'évolution des intensités de luminescence intégrées de X et X_2 est indiquée sur la figure 5.2 en fonction de la puissance d'excitation. A faible excitation, l'augmentation linéaire de l'intensité de X et l'augmentation quadratique de celle de X_2 apparaissent

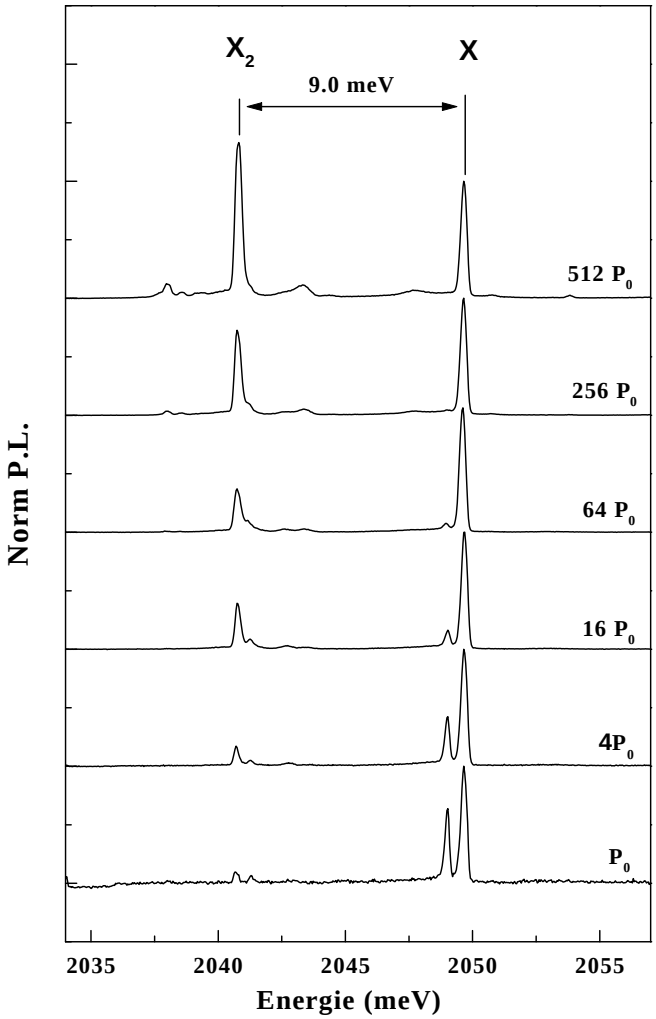


Figure 5.1 *– Evolution des spectres de luminescence d'une boîte individuelle sous une puissance d'excitation croissante.* $P_0 \approx 2\ W.cm^{-2}$ *et les spectres sont normés par l'intensité de la raie excitonique. La transition biexciton-exciton notée* X_2 *apparaît environ* $9\ meV$ *au-dessous de la raie excitonique* X*.*

clairement. Les deux composantes présentent ensuite une saturation aux fortes densités d'excitation, indiquant que la probabilité de trouver simultanément deux excitons dans la boîte étudiée se rapproche de sa valeur maximale.

Intensité de luminescence de l'exciton radiatif et de l'exciton non-radiatif.

Intéressons nous tout d'abord à l'évolution relative des intensités intégrées de l'exciton radiatif et de l'exciton non-radiatif. Le système des excitons lourds peut se schématiser, du point de vue de la dynamique des populations, comme un système à trois niveaux : un niveau d'exciton radiatif de durée de vie τ_{xb}, un niveau d'exciton

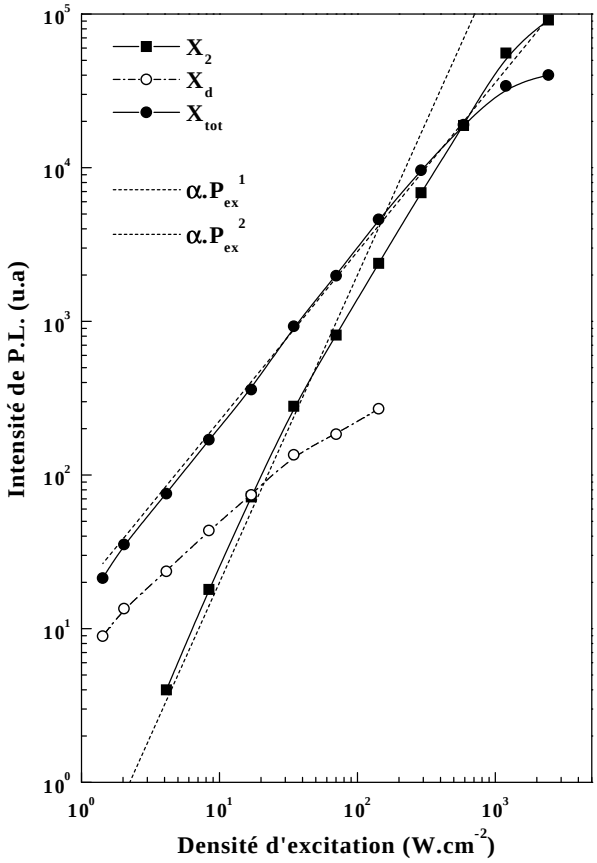


Figure 5.2 – *Intensité de luminescence intégrée d'un exciton et d'un biexciton dans une boîte quantique à 4 K en fonction de la puissance d'excitation. L'excitation est réalisée hors résonance grâce à la raie 488 nm d'un laser argon.*

non-radiatif de durée de vie τ_{xd}, et le niveau fondamental correspondant à une boîte vide. Pour être complet, il faut aussi introduire le taux de passage γ des états radiatifs $J_z = \pm 1$ vers les états non-radiatifs $J_z = \pm 2$. Dans une première approximation, on considère généralement que le transfert se produit avec absorption ou émission d'un seul phonon acoustique permettant un échange d'énergie avec le réseau. Les temps de transfert τ_{12} de $J_z = \pm 1$ vers $J_z = \pm 2$ et τ_{21} de $J_z = \pm 2$ vers $J_z = \pm 1$ ont alors la dépendance en température suivante :

$$\frac{1}{\tau_{12}} = \gamma(1 + n_B(T)); \ \frac{1}{\tau_{21}} = \gamma n_B(T) \tag{5.1}$$

où $n_B(T) = [e^{\delta_0/K_B T} - 1]^{-1}$ est la distribution de Bose décrivant la population de phonons acoustiques à l'énergie de la transition δ_0. Dans une telle description, à l'équilibre thermodynamique, le rapport des intensités de luminescence de l'exciton radiatif et de l'exciton non-radiatif est donné par :

$$\frac{I_b}{I_d} = \frac{1 + 2\gamma n_B(T)\tau_d}{1 + 2\gamma\tau_b + 2\gamma n_B(T)\tau_b} \tag{5.2}$$

Ce rapport ne dépend que de la température par l'intermédiaire de la distribution de Bose, et il est en particulier, complètement indépendant du taux de génération des excitons, ce dernier étant fixé par la puissance d'excitation. Le rapport d'intensité observé dans nos structures, qui tend vers 1 aux faibles puissances d'excitation, correspond à un taux de transfert γ quasiment nul. A basse température ($\approx$4 K) nous négligerons dans la suite ce taux de transfert devant les probabilités de recombinaison radiative.

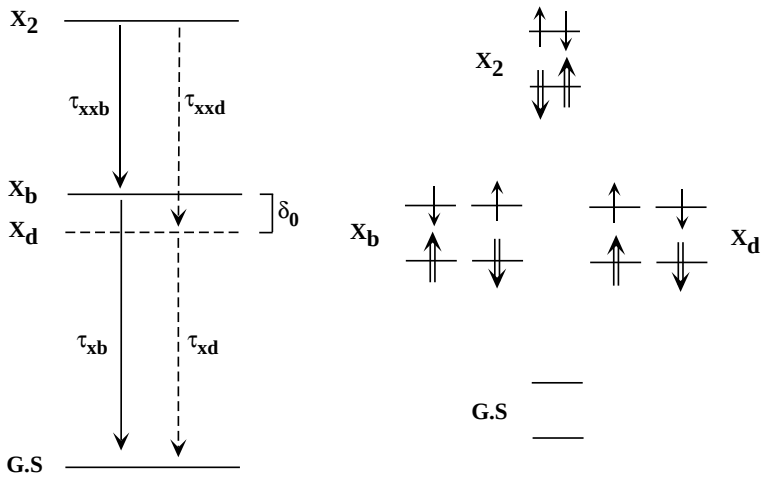


Figure 5.3 – *Schéma à quatre niveaux du système exciton-biexciton dans une boîte quantique. La figure de droite présente les différentes configurations des électrons et des trous sur le niveau fondamental, conduisant à la formation d'un niveau de biexciton et de quatre états d'excitons lourds.*

Pour comprendre l'évolution de l'intensité intégrée des excitons non-radiatifs par rapport à celle des excitons radiatifs, il faut aussi prendre en considération la formation du biexciton. La dynamique de la population des états d'exciton et de biexciton peut être modélisée par le système à quatre niveaux représenté sur la figure 5.3. Ce système à quatre niveaux est constitué du niveau fondamental (G.S.) correspondant à une boîte vide, d'un niveau à haute énergie, le biexciton X_2, et de deux niveaux intermédiaires correspondant aux doublets radiatifs (X_b) et non-radiatif (X_d) de l'exciton, séparés par l'énergie d'échange δ_0. Les intensités de luminescence des différents états d'exciton et de biexciton peuvent alors être déduites des taux d'occupation de ces niveaux. Ces taux d'occupation se calculent en résolvant simultanément les différentes équations-bilans du système qui prennent la forme :

$$\begin{aligned}
1 &= f_0 + f_{xb} + f_{xd} + f_{xx} \\
\frac{df_{xx}}{dt} &= g f_{xb} + g f_{xd} - f_{xx}\left(\frac{1}{\tau_{xxd}} + \frac{1}{\tau_{xxb}}\right) \\
\frac{df_{xb}}{dt} &= g f_0 - \frac{f_{xb}}{\tau_{xb}} + \frac{f_{xx}}{\tau_{xxb}} - g f_{xb} \\
\frac{df_{xd}}{dt} &= g f_0 - \frac{f_{xd}}{\tau_{xd}} + \frac{f_{xx}}{\tau_{xxd}} - g f_{xd} \\
\frac{df_0}{dt} &= -2g f_0 + \frac{f_{xb}}{\tau_{xb}} + \frac{f_{xd}}{\tau_{xd}}
\end{aligned} \tag{5.3}$$

où f_0, f_{xb}, f_{xd} et f_{xx} représentent respectivement la probabilité pour que la boîte soit vide, occupée par un exciton radiatif, un exciton non-radiatif ou un biexciton ; g est le taux de génération des excitons. Nos expériences étant réalisées sous excitation non résonnante en polarisation linéaire, le taux de génération des excitons est indépendant du spin et donc identique pour les excitons radiatifs et non-radiatifs. Les paramètres τ_{xb}, τ_{xd}, τ_{xxb} et τ_{xxd} sont les temps caractéristiques des différentes transitions radiatives schématisées sur la figure 5.3. A basse température nous ne tiendrons pas compte d'éventuels processus non-radiatifs pouvant aussi intervenir dans les déclins de population. Enfin, les termes gf_{xb} et gf_{xd} correspondent respectivement aux taux de formation d'un biexciton par génération d'un second exciton dans une boîte quantique contenant initialement un exciton radiatif ou un exciton non-radiatif. En résolvant ce système d'équation, on obtient en régime stationnaire les différents taux d'occupation f_i des excitons et du biexciton en fonction du taux de génération g. En tenant compte des différents temps de déclin τ_i on déduit l'amplitude de chacune des transitions $I_i = f_i/\tau_i$.

Les intensités de luminescence ainsi calculées sont représentées sur la figure 5.4. Pour reproduire qualitativement les résultats expérimentaux nous avons pris $\tau_{xb} = 2\tau_{xxb}$ =200 ps et $\tau_{xd} = 2\tau_{xxd} = 20$ ns. La durée de vie radiative prise pour l'exciton X_b correspond à l'ordre de grandeur des temps de déclin mesurés. Le rapport 2 entre la durée de vie de l'exciton et du biexciton est choisi en s'inspirant des calculs de Takagahara *et al.* [85] qui, pour une boîte sphérique de rayon R, prévoit un rapport des forces d'oscillateur d'environ 1,8 pour $R/a_B = 2$ et environ 2 pour $R/a_B = 3$. Avec ces valeurs raisonnables, le modèle à quatre niveaux reproduit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. En particulier, à basse puissance d'excitation, on retrouve bien une augmentation d'intensité linéaire pour l'exciton et quadratique pour le biexciton. Un comportement qualitativement similaire pour l'évolution de l'exciton radiatif et du biexciton serait obtenu si nous ne prenions pas en compte le niveau d'exciton non-radiatif.

Une durée de vie τ_{xd} pour l'exciton non-radiatif cent fois supérieure à la durée de vie de l'exciton radiatif permet d'expliquer de manière qualitative le rapport d'intensité

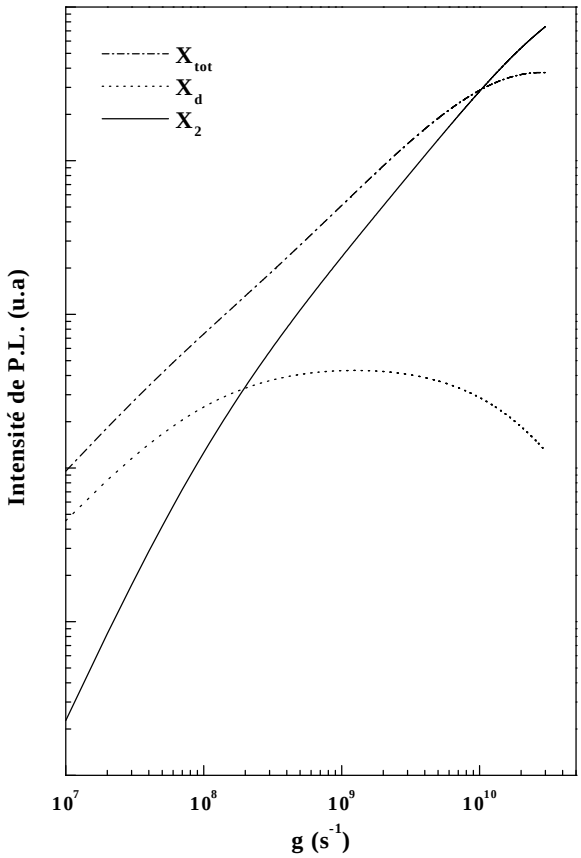


Figure 5.4 – *Intensités d'émission calculées dans le cadre du modèle à quatre niveaux présenté sur la figure 5.3 avec* $\tau_{xb} = 2\tau_{xxb} = 200\ ps$ *et* $\tau_{xd} = 2\tau_{xxd} = 20\ ns$*, en fonction du taux de génération d'exciton* g*.*

mesuré. La capture d'un second exciton dans une boîte contenant initialement un exciton non-radiatif conduit à la formation du biexciton. La recombinaison de ce biexciton se fait préférentiellement en laissant dans la boîte un exciton radiatif. La formation du biexciton à partir de deux excitons non-radiatifs et sa recombinaison en laissant un exciton radiatif agit alors comme un mécanisme qui vide le niveau des excitons non-radiatifs. Ce mécanisme est d'autant plus efficace que la durée de vie de l'exciton non-radiatif est grande car la probabilité de formation d'un biexciton est alors accrue. Avec l'augmentation de la densité d'excitation, l'intensité de l'exciton non-radiatif puis l'intensité de l'exciton radiatif diminuent progressivement au profit de la transition biexciton-exciton.

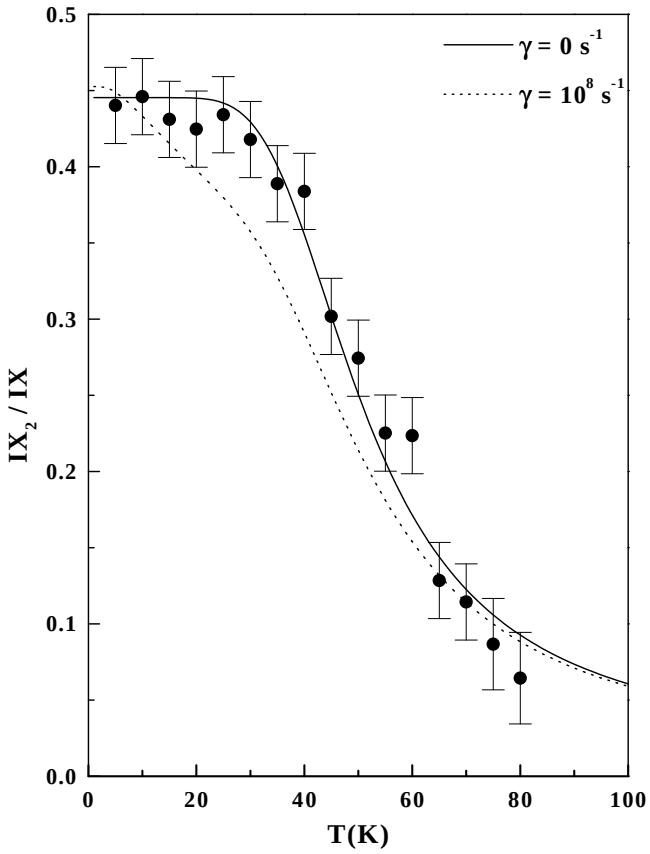


Figure 5.5 *– Evolution du rapport d'intensité des raies de l'exciton (X) et du biexciton (X_2) dans une même boîte quantique en fonction de la température. Les lignes correspondent aux rapports calculés avec un taux de transfert entre excitons radiatifs et non-radiatifs $\gamma = 0\ s^{-1}$ (ligne continue) et $\gamma = 10^8\ s^{-1}$ (pointillés).*

Dépendance en température de la transition biexciton-exciton.

Lorsque la température augmente, les recombinaisons non-radiatives vont aussi modifier les intensités des différentes raies d'émission. La principale contribution aux processus non-radiatifs provient de l'éjection thermique des porteurs confinés vers des états délocalisés dans la couche CdTe. Cet effet peut être décrit de manière simple pour l'exciton par un temps de vie non-radiatif dépendant de la température τ_{nr}. Qu'en est-il pour le biexciton ? La figure 5.5 présente l'évolution du rapport des intensités d'émission du biexciton et de l'exciton (I_{X_2}/I_X) en fonction de la température. Après une zone où il est relativement stable, ce rapport diminue brutalement à partir de 30 K. Deux effets entrent en jeu dans la diminution de l'intensité du biexciton avec la température : à basse température, les excitons se thermalisent sur le doublet non-radiatif $J_z = \pm 2$ de grande durée de vie et la formation du biexciton est efficace. Lorsque la température

augmente, le taux de transfert des excitons $J_z = \pm 2$ vers les excitons $J_z = \pm 1$ augmente et les excitons se distribuent sur les états radiatifs qui ont une probabilité de recombinaison élevée. Il est alors moins probable de former un biexciton [86]. Cependant, comme nous allons voir, cet effet est négligeable devant l'influence des recombinaisons non radiatives.

Dans une première approximation, en négligeant l'interaction exciton-exciton, la durée de vie non radiative du biexciton est deux fois plus courte que celle de l'exciton. L'introduction dans le système d'équations (5.4) de la contribution de la durée de vie non radiative et du transfert entre niveaux d'excitons décrit par les taux de transfert (5.1) conduit au rapport d'intensité I_{X_2}/I_X présenté sur la figure 5.5. Avec un dédoublement singulet-triplet $\delta_0 = 1,3$ meV mesuré à basse puissance d'excitation, l'évolution expérimentale est bien reproduite en prenant une énergie d'activation pour les processus non-radiatifs $E_a = 20$ meV, un taux de recombinaisons non radiatives $\Gamma_0 = 10^{11}$ s^{-1} (défini dans l'équation 3.25) et un taux de transfert nul entre niveaux d'excitons. L'introduction d'un taux de transfert $\gamma = 10^8$ s^{-1} conduit à une déviation importante par rapport aux résultats expérimentaux (ligne en pointillés). Cela indique l'inefficacité de ce processus dans nos structures et justifie l'hypothèse que nous avions faite précédemment en négligeant ce taux de transfert devant les processus radiatifs.

5.1.2 Energie de liaison du biexciton

Le pic excitonique correspond à la transition d'un état à un exciton vers le niveau fondamental du système : la boîte vide. Le pic du biexciton X_2 correspond à la transition de l'état fondamental à deux excitons vers un état final à un exciton. La différence d'énergie entre ces deux transitions correspond à l'énergie de liaison Δ_{xx} du biexciton. Après quelques considérations sur l'origine de l'énergie de liaison d'un biexciton, nous verrons quelle est l'évolution de cette énergie de liaison avec le potentiel de confinement dans les boîtes CdTe.

Energie d'interaction exciton-exciton : du matériau massif à la boîte quantique

Les propriétés des complexes excitoniques dépendent fortement du rapport $\sigma = m_e^*/m_h^*$ entre la masse de l'électron et celle du trou. Le biexciton est l'analogue de la molécule de di-hydrogène ou de la molécule de positronium. Dans la molécule de di-hydrogène, la masse des particules positives et négatives diffèrent fortement ($\sigma \approx 0$), alors qu'elles sont égales pour la molécule de positronium ($\sigma = 1$). Dans les semiconducteurs et dans l'approximation de la masse effective, σ peut, a priori, prendre n'importe quelle valeur. Pour une discussion complète, il suffit de se limiter à l'intervalle $\sigma \in [0, 1]$ à cause de l'invariance de l'hamiltonien par rapport à l'échange des électrons et des trous.

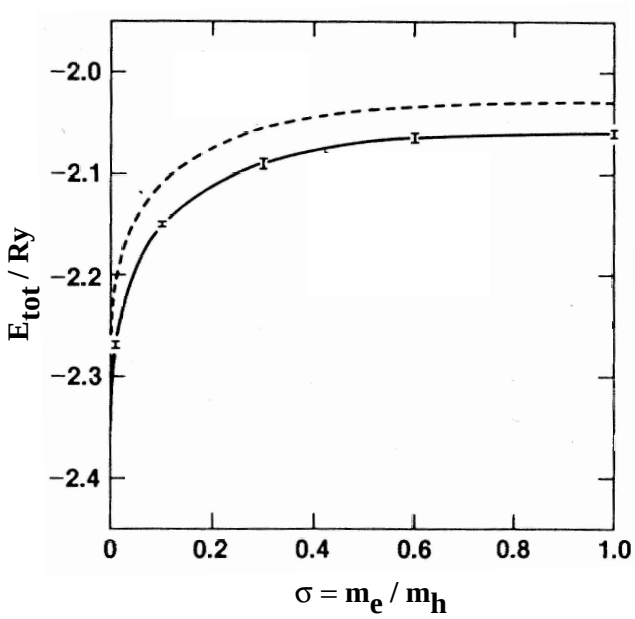


Figure 5.6 *– Energie totale d'un biexciton dans un semiconducteur massif, en unité réduite du Rydberg effectif en fonction du rapport de masse σ. La ligne continue correspond au calcul de Lee et al. [87] et la ligne pointillée au calcul de Brinkman et al. [88].*

La figure 5.6 montre l'évolution de l'énergie totale du biexciton en unité du Rydberg effectif dans un semiconducteur massif en fonction du paramètre σ [89]. En augmentant le différence entre les masses, l'énergie de liaison de la molécule augmente. Prenons par exemple les résultats du calcul de Lee *et al.* [87] dans deux cas limites : pour le positronium ($\sigma = 1$) on obtient comme énergie de liaison $0,06$ Ry et pour $\sigma = 0,01$, situation qui se rapproche du cas limite de la molécule H_2, on obtient $0,328$ Ry. Entre ces deux limites, l'énergie de liaison ($2Ry - E_{tot}$) est une fonction monotone, ce qui confirme la stabilité de la molécule pour n'importe quel rapport des masses.

Alors que pour la molécule H_2 par exemple, l'espace environnant est isotrope, invariant par translation et tridimensionnel, un biexciton dans un semiconducteur peut se trouver dans un environnement anisotrope (donné par la symétrie du cristal), dans un potentiel fluctuant (les fluctuations de composition d'un alliage par exemple) ou dans une dimensionalité réduite (limitation des degrés de liberté du mouvement dans une nanostructure). Toutes ces propriétés de l'espace environnant ont une influence importante sur l'énergie de liaison des complexes excitoniques.

Le calcul de l'énergie de liaison d'un biexciton dans une boîte quantique est un défi pour les théoriciens. Dans le matériau massif ou dans un puits quantique, un biexciton est formé par création d'une liaison exciton-exciton conduisant à une transition biexcitonique décalée vers les basses énergies par rapport à la transition de l'exciton.

Dans une boîte quantique, à cause du confinement dans les trois directions de l'espace, la situation est bien plus complexe. Dans le cas d'un confinement fort, en première approximation, l'énergie de liaison du biexciton est déterminée par l'équilibre des interactions répulsives et attractives entre les porteurs formant le complexe excitonique et ces interactions sont amplifiées par le confinement. En changeant la structure de la boîte, on change en particulier la densité de charge et les interactions seront modifiées. Pour des confinements symétriques (*i.e.* comparables pour l'électron et le trou), l'interaction attractive domine et induit une augmentation nette de l'énergie de liaison par rapport au système 2D. Dans le cas d'un confinement différent pour les électrons et les trous, une pénétration différente des fonctions d'onde dans les barrières conduit à une diminution du recouvrement dans l'élément de matrice de l'interaction coulombienne attractive. En diminuant la dimension de la boîte, les termes coulombiens répulsifs dans le biexciton augmentent alors plus rapidement que les termes attractifs, et cela peut conduire à une diminution de l'énergie de liaison avec l'augmentation du confinement.

Il est donc extrêmement difficile d'estimer l'énergie de liaison d'un biexciton dans une boîte quantique, cette énergie dépendant fortement des détails du potentiel de confinement. Dans le cas d'un système largement étudié, les boîtes InAs/GaAs par exemple, les énergies de liaison publiées varient de 3 meV [90] à -0,4 meV [86], ces différences étant dues principalement à des différences de composition en indium ou à des fluctuations de forme des boîtes.

Energie de liaison du biexciton dans une boîte quantique CdTe

Expérimentalement, l'énergie de liaison du biexciton est généralement assimilée à la différence d'énergie Δ_{xx} entre le pic d'émission de l'exciton radiatif et le pic correspondant à la transition biexciton-exciton. En fait, cette différence d'énergie est une énergie de liaison *effective* qui comprend à la fois une énergie coulombienne directe Δ^*_{xx} et une énergie d'échange $2\delta_0$. Comme le montre la figure 5.7, l'association de deux excitons radiatifs ($J_z = \pm 1$) se traduit d'abord par une diminution de $2\delta_0$ de l'énergie de l'ensemble liée à l'interaction d'échange et correspondant à la différence d'énergie entre deux excitons $J_z = \pm 1$ et deux excitons $J_z = \pm 2$. Puis l'énergie du complexe est diminuée de l'énergie de liaison proprement dite Δ^*_{xx}. L'énergie de liaison effective, déterminée expérimentalement, correspond alors à :

$$\Delta_{xx} = \Delta^*_{xx} + 2\delta_0 \tag{5.4}$$

Alors que l'interaction d'échange δ_0 est négligeable dans un puits quantique, dans le cas des boîtes, elle constitue une part importante de l'énergie de liaison biexcitonique effectivement mesurée.

Dans les structures CdTe/ZnTe qui, comme nous l'avons déjà signalé, présentent une forte inhomogénéité en taille, forme ou composition, on peut s'attendre à des va-

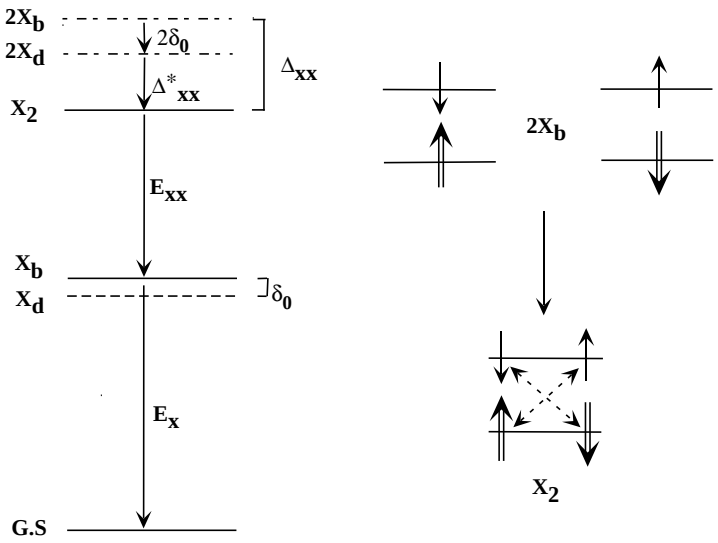


Figure 5.7 *– Illustration schématique de la formation d'un biexciton à partir de l'association de deux excitons $J_z = \pm 1$. Les termes d'interaction d'échange, qui abaissent l'énergie du système, sont matérialisés par des flèches en pointillées.*

riations significatives de Δ_{xx}. Les énergies de liaison mesurées, pour quelques boîtes, sont données sur la figure 5.8, où nous avons porté Δ_{xx} en fonction du dédoublement d'échange de l'exciton δ_0 obtenu dans la même boîte. Une corrélation entre ces deux paramètres semble apparaître. L'énergie de liaison Δ_{xx} augmente à partir d'une valeur de 7 meV, énergie de liaison d'un biexciton localisé dans une fluctuation d'interface d'un puits quantique CdTe/CdMgTe, pour atteindre 14 meV dans les boîtes CdTe/ZnTe. Simultanément, δ_0 augmente de 0,3 à 1,0 meV. Puis, l'énergie de liaison sature et commence à décroître lorsque δ_0 augmente encore.

Ce comportement est en accord qualitatif avec les prévisions théoriques. Le dédoublement δ_0 provient principalement du terme courte portée de l'interaction d'échange qui est proportionnel à la probabilité de trouver l'électron et le trou en un même point de l'espace. L'augmentation de ce dédoublement d'échange traduit donc aussi une augmentation simultanée de l'attraction coulombienne directe entre électron et trou. Il s'ensuit alors une augmentation de l'énergie de liaison du biexciton.

Cependant, l'énergie de liaison ne dépend pas seulement du bilan énergétique entre la répulsion électron-électron (trou-trou) et l'attraction électron-trou dans le niveau fondamental. Il faut aussi tenir compte des mélanges avec l'ensemble des états excités à quatre particules induits par l'interaction coulombienne. Ces mélanges reviennent à tenir compte de la réorganisation des fonctions d'ondes des différentes particules pour minimiser l'énergie du complexe.

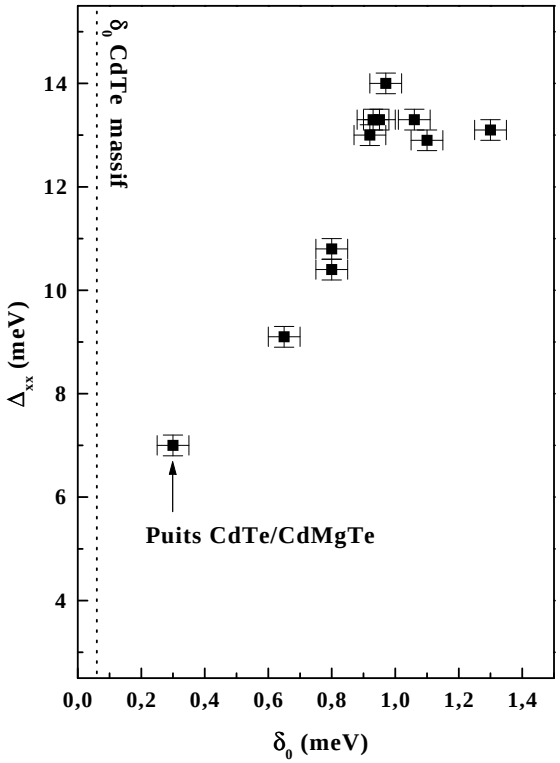


Figure 5.8 – *Energie de liaison du biexciton pour différentes boîtes quantiques, en fonction du dédoublement d'échange* δ_0.

En conséquence, avec l'augmentation du confinement, on s'attend d'abord à une augmentation de l'énergie de liaison Δ_{xx} par rapport à la situation 2D, puis éventuellement à une diminution de ce paramètre lorsque l'énergie de quantification des électrons et des trous va devenir supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton. Dans une telle situation, la répulsion électron-électron et trou-trou n'est plus compensée par la déformation des fonctions d'ondes liée au mouvement relatif des quatre particules [85].

Malgré de fortes variations, beaucoup des boîtes étudiées présentent une énergie de liaison du biexciton autour de 13 meV. Ces résultats sont confirmés par des expériences de mélange à quatre ondes, réalisées sur nos structures CdTe/ZnTe par P. Gilliot du Groupe d'Optique Non-Linéaire de l'université de Strasbourg I. Ces mesures sont réalisées sur une structure comportant dix plans de CdTe de 6,5 MCs d'épaisseur. L'échantillon est excité par deux impulsions femtosecondes dans les directions $\mathbf{k_1}$ et $\mathbf{k_2}$ et décalées l'une par rapport à l'autre d'un retard τ. Un signal de mélange d'onde est recueilli dans la direction $2\mathbf{k_2} - \mathbf{k_1}$ et intégré dans le temps. Ce signal de mélange d'onde intégré en temps (TI-FWM) fait apparaître, en fonction du retard τ entre les deux impulsions, des battements d'une période $T_b \approx 320$ fs (figure 5.9). De tels battements dans le signal de TI-FWM d'une distribution inhomogène d'îlots ont été interprétés

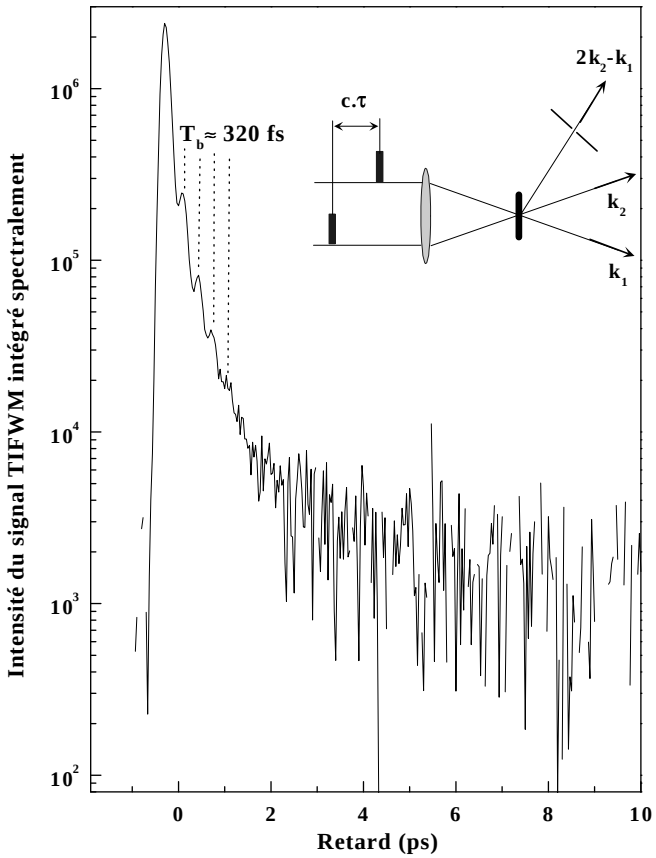


Figure 5.9 *– Signal de mélange à quatre ondes intégré en temps (TI-FWM) obtenu sur une structure CdTe/ZnTe comportant dix plans de CdTe de 6,5 MCs d'épaisseur. L'encart illustre la géométrie de l'expérience.*

par Albrecht *et al.* [91] comme la signature de la dynamique du biexciton. La période de ces battements ($\approx$ 320 fs) nous donne une énergie de liaison moyenne du biexciton d'environ 13 meV, valeur comparable à celles obtenues dans nos expériences de micro-photoluminescence.

5.1.3 Propriétés magnéto-optiques du biexciton

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés magnéto-optiques du biexciton. La figure 5.10 montre l'évolution de la luminescence d'une boîte unique CdTe/ZnTe en fonction d'un champ magnétique appliqué suivant la direction de croissance [001]. Les spectres polarisés $\sigma+$ sont donnés en pointillés et les spectres polarisés $\sigma-$ apparaissent en lignes continues. Lorsque le champ magnétique augmente, le pic de luminescence de l'exciton est dédoublé et la différence d'énergie correspond à l'énergie Zeeman. A basse énergie, les états non-radiatifs gagnent progressivement en intensité. Simultanément,

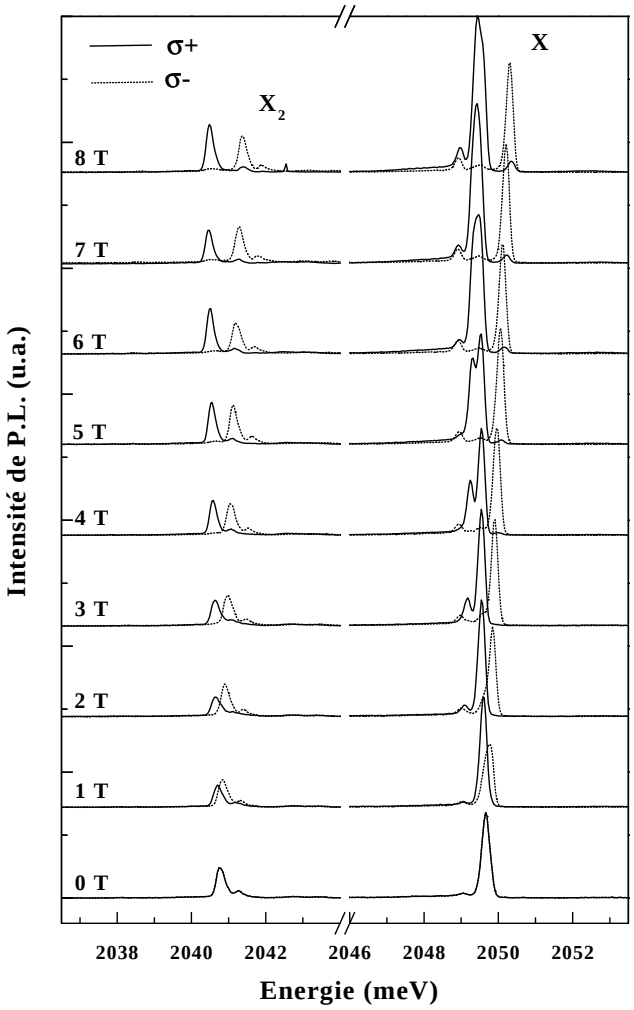


Figure 5.10 *– Evolution des spectres de luminescence d'une boîte quantique isotrope sous un champ magnétique variant de 0 T et 8 T. La transition biexciton-exciton à basse énergie reproduit la structure de la raie excitonique.*

la raie de luminescence du biexciton semble présenter le même dédoublement et la dépendance en champ magnétique de ses énergies de transition est similaire à celle de l'exciton.

La figure 5.11 montre l'énergie des pics d'émission de l'exciton et du biexciton en fonction du champ magnétique. Le centre du doublet radiatif de l'exciton, indiqué par une ligne pleine, présente un léger décalage diamagnétique. Pour un système fortement confiné, le décalage diamagnétique de l'exciton est donné dans une première approximation par [92] :

$$\Delta E_X^{dia} = \frac{e^2}{8}\left(\frac{\langle r_e^2\rangle}{m_e} + \frac{\langle r_h^2\rangle}{m_h}\right) B^2 \tag{5.5}$$

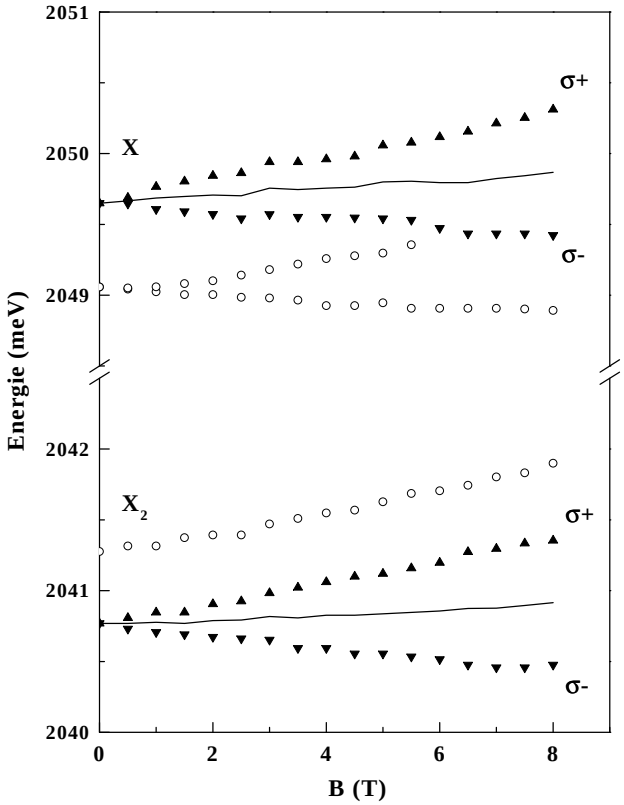


Figure 5.11 – *Energie de luminescence de l'exciton (X) et du biexciton (X_2) en fonction du champ magnétique. Les transitions sont repérées par leurs polarisations respectives. Les symboles pleins correspondent aux transition permises et les symboles vides au transitions interdites.*

où $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_h^2 \rangle$ sont les valeurs moyennes des carrés de l'extension latérale des fonctions d'onde de l'électron et du trou dans la boîte quantique. En supposant une extension identique pour l'électron et le trou, le décalage diamagnétique mesuré à 8 T correspond à une extension latérale $\sqrt{\langle r_{e,h}^2 \rangle} \approx 3,5$ nm du même ordre de grandeur que le paramètre d'extension latérale utilisé dans le chapitre 2 pour décrire le couplage exciton-phonons acoustiques. De plus ceci est en accord avec la dimension des zones riches en cadmium mesurées en microscopie électronique en transmission.

Comme on l'observe sur la figure 5.11, le décalage diamagnétique de la transition biexciton-exciton est égal au décalage diamagnétique de l'émission de l'exciton. Ce décalage est donné par la différence du décalage diamagnétique du niveau du biexciton dans l'état initial de la transition optique et du décalage du niveau de l'exciton dans l'état final. On trouve ainsi que le décalage diamagnétique du biexciton est exactement égal à deux fois le décalage de l'exciton. Ce résultat est en accord avec les estimations théoriques qui donnent pour un biexciton fortement confiné dans une boîte quantique un décalage diamagnétique :

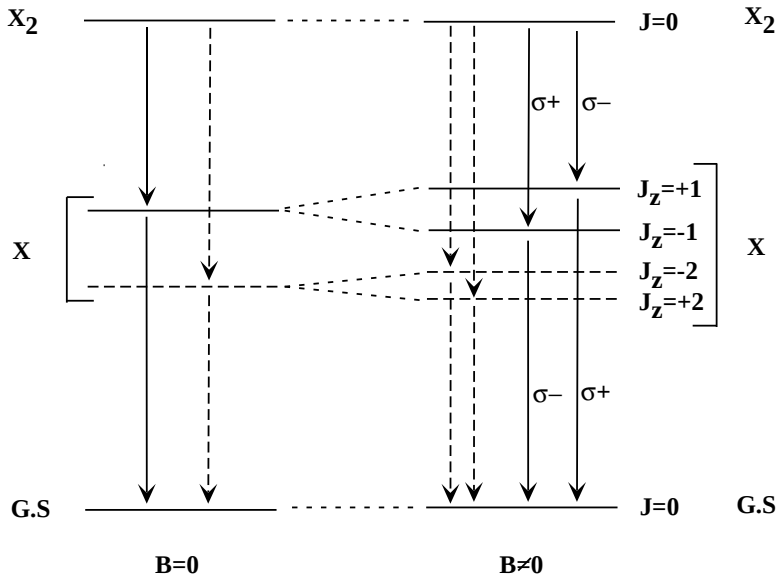


Figure 5.12 – *Schéma des transitions optiques de l'exciton et du biexciton en champ magnétique nul et sous champ magnétique. Les flêches en pointillés correspondent aux transitions associées aux états non-radiatifs.*

$$\Delta E_{X_2}^{dia} = \frac{e^2}{8}\left(\frac{\langle r_{e_1}^2\rangle}{m_e} + \frac{\langle r_{e_2}^2\rangle}{m_e} + \frac{\langle r_{h_1}^2\rangle}{m_h} + \frac{\langle r_{h_2}^2\rangle}{m_h}\right) B^2 = 2\Delta E_X^{dia} \tag{5.6}$$

On observe que le dédoublement du biexciton induit par le champ magnétique est aussi égal à celui de l'exciton. Le biexciton étant un état singulet de spin ($J = 0$), son énergie ne peut pas être directement affectée par le champ magnétique appliqué. Cependant, comme le montre la figure 5.12, l'état final de la transition biexcitonique est un exciton. Ainsi, en accord avec les résultats expérimentaux, le dédoublement de l'émission du biexciton est fixé par le dédoublement Zeeman de l'exciton. En particulier, sous excitation faible permettant l'observation des excitons non-radiatifs, une transition du biexciton vers l'état intermédiaire d'exciton $J_z = +2$ est observée sur le flanc haute énergie de l'émission du biexciton (figure 5.11).

L'intensité relative des différents pics de luminescence de l'exciton dédoublé par le champ magnétique est sensible à des effets de population. Comme nous venons de le voir, le dédoublement de la transition du biexciton reflète uniquement le dédoublement de l'exciton dans l'état final. Les intensités des transitions associées au biexciton ne peuvent donc pas être affectées par d'éventuels transferts de population. Les intensités des pics biexcitoniques traduisent donc directement les forces d'oscillateur des transitions. En particulier, l'augmentation avec le champ magnétique de l'intensité de la

composante basse énergie de l'exciton, que nous avions attribuée à un transfert d'excitation des états non-radiatifs vers les états radiatifs, ne se retrouve pas sur la transition biexcitonique.

5.2 Biexciton dans un potentiel anisotrope

Nous avons vu que la structure des transitions excitoniques dans un potentiel anisotrope était gouvernée par le terme longue portée de l'interaction d'échange. Ceci conduisait à une levée de dégénérescence des excitons radiatifs et à une polarisation linéaire des transitions. Qu'en est-il pour le biexciton ?

5.2.1 Biexciton et interaction d'échange

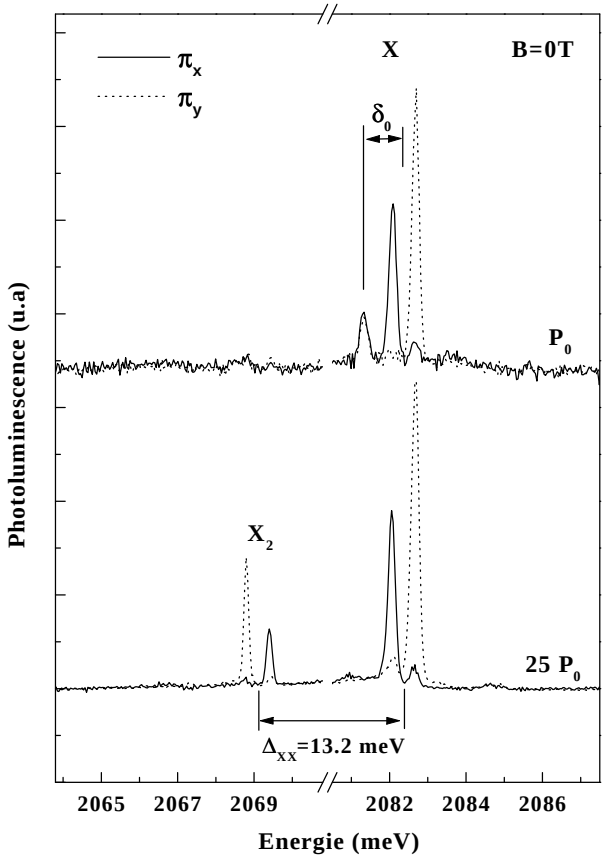


Figure 5.13 – *Spectres de luminescence polarisés linéairement d'une boîte individuelle de symétrie réduite pour deux puissances d'excitation différentes.* $P_0 \approx 2\ W.cm^{-2}$.

La figure 5.13 présente le spectre d'émission d'une boîte anisotrope pour deux puissances d'excitation différentes. Pour une faible excitation, on retrouve le spectre de

l'exciton lourd dédoublé par l'interaction d'échange, dans l'asymétrie locale du potentiel de confinement. Lorsque la puissance d'excitation est augmentée, la transition biexcitonique, caractérisée par son évolution sur-linéaire, apparaît 13.2 meV au-dessous du centre du doublet de l'exciton radiatif. La structure de cette transition reproduit de manière symétrique celle de l'exciton : le dédoublement est identique et les polarisations et les intensités s'inversent. Ceci est une indication supplémentaire confirmant l'attribution de la composante basse énergie au biexciton dans la même boîte anisotrope. Il n'existe en effet qu'une seule configuration pour le biexciton, un état singulet de spin (J=0). Il ne peut donc pas être dédoublé par l'interaction d'échange. Par contre, contrairement aux transitions associées à l'exciton, l'état final lors de la recombinaison du biexciton n'est plus l'état fondamental du système, mais un état d'exciton lourd dont la dégénérescence quatre peut être levée. Comme nous avions vu pour le biexciton sous champ magnétique, les polarisations et la structure fine de la transition sont alors contrôlées par l'état final : l'exciton.

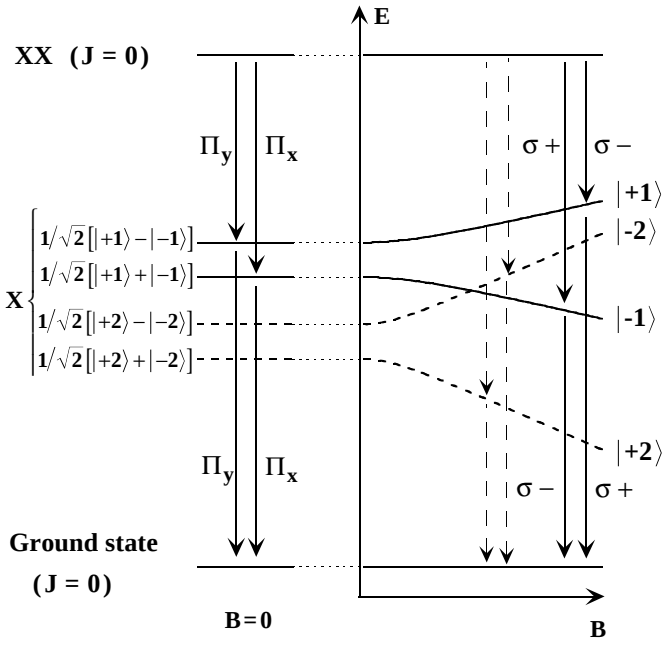


Figure 5.14 *– Schéma des transitions optiques de l'exciton et du biexciton dans une boîte quantique de symétrie réduite, en champ magnétique nul et sous champ magnétique. π_x et π_y correspondent à deux directions de polarisation linéaire orthogonales.*

Cette situation est illustrée sur la figure 5.14 où sont indiquées les transitions optiques de l'exciton et du biexciton pour une boîte quantique de symétrie réduite en champ magnétique nul et sous champ magnétique. En champ nul, les états propres de l'exciton sont les combinaisons linéaires symétriques $|\pi_x\rangle$ et antisymétriques $|\pi_y\rangle$ des

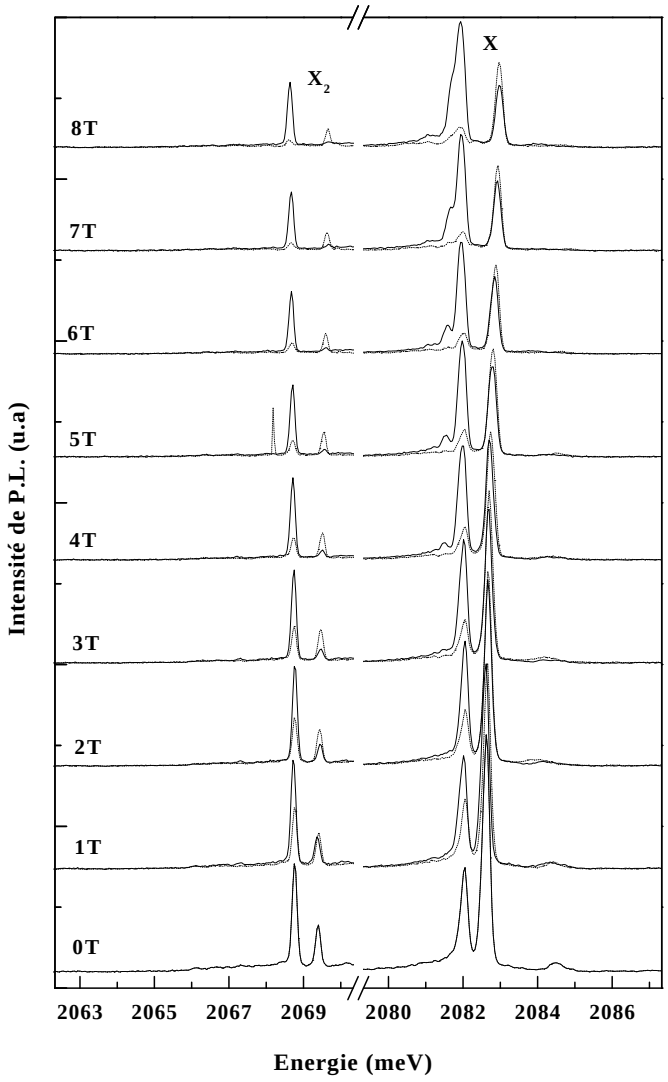


Figure 5.15 – *Evolution, sous champ magnétique, des spectres de luminescence d'une boîte quantique anisotrope faisant apparaître les transitions excitoniques et biexcitoniques.*

états $J_z = +1$ ($|\sigma+\rangle$) et $J_z = -1$ ($|\sigma-\rangle$) :

$$\begin{aligned} |\pi_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\sigma-\rangle + |\sigma+\rangle\right) \\ |\pi_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}\left(|\sigma-\rangle - |\sigma+\rangle\right) \end{aligned} \tag{5.7}$$

avec, en seconde quantification :

$$\begin{aligned} |\sigma+\rangle &= c^{\dagger}_{00\downarrow} h^{\dagger}_{00\uparrow} |0\rangle \\ |\sigma-\rangle &= c^{\dagger}_{00\uparrow} h^{\dagger}_{00\downarrow} |0\rangle \end{aligned} \tag{5.8}$$

où $c^{\dagger}_{00i}$ et $h^{\dagger}_{00i}$ sont respectivement les opérateurs création de l'électron et du trou dans le premier niveau de la boîte et $|0\rangle$ l'état fondamental du système (boîte vide). Avec les mêmes notations, on peut définir les opérateurs création de l'exciton dans les états de polarisation $|\pi_x\rangle$ et $|\pi_y\rangle$ par :

$$\begin{aligned} \pi^{\dagger}_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(c^{\dagger}_{00\uparrow} h^{\dagger}_{00\downarrow} + c^{\dagger}_{00\downarrow} h^{\dagger}_{00\uparrow} \right) \\ \pi^{\dagger}_y &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left(c^{\dagger}_{00\uparrow} h^{\dagger}_{00\downarrow} - c^{\dagger}_{00\downarrow} h^{\dagger}_{00\uparrow} \right) \end{aligned} \tag{5.9}$$

En faisant agir ces opérateurs sur les états $|\pi_x\rangle$ et $|\pi_y\rangle$ il est alors facile de montrer que seule la création de deux excitons $|\pi_x\rangle$ ou de deux excitons $|\pi_y\rangle$ peut conduire à la formation d'un biexciton dans son état fondamental :

$$|X_2\rangle = (c^{\dagger}_{00\uparrow} c^{\dagger}_{00\downarrow})(h^{\dagger}_{00\downarrow} h^{\dagger}_{00\uparrow})|0\rangle \tag{5.10}$$

La présence simultanée dans la boîte d'un exciton $|\pi_x\rangle$ et d'un exciton $|\pi_y\rangle$ est interdite par le principe d'exclusion de Pauli. Réciproquement, l'application des opérateurs annihilations π_x ou π_y sur l'état de biexciton $|X_2\rangle$ montre que la recombinaison du biexciton ne peut se faire qu'en polarisation linéaire π_x, en laissant dans la boîte un exciton $|\pi_x\rangle$, ou en polarisation linéaire π_y, en laissant dans la boîte un exciton $|\pi_y\rangle$. On justifie ainsi la séquence de polarisations linéaires de la figure 5.14 en champ magnétique nul.

Sous un champ magnétique appliqué suivant l'axe de croissance, la symétrie circulaire des états d'excitons est progressivement restaurée. Pour un champ magnétique suffisamment élevé, la transition du biexciton reproduit alors le dédoublement Zeeman de l'exciton avec des séquences de polarisation circulaire identiques (figure 5.15). Par contre, contrairement à l'exciton, l'état initial du biexciton n'étant pas dédoublé, il n'est pas affecté par des effets de population. Alors qu'ici aussi les intensités intégrées des composantes de l'exciton sont influencées par les transferts de population des états non-radiatifs vers les états radiatifs, les transitions du biexciton reflètent quant à elles directement les forces d'oscillateur. A cause de ces transferts de population entre X_d et X_b, la composante à basse énergie de l'exciton gagne rapidement en intensité avec l'augmentation du champ magnétique, alors que la différence d'intensité entre les deux composantes observée en champ nul est conservée sur la transition biexcitonique.

Nous allons maintenant voir ce que devient la structure fine de l'exciton confiné dans un potentiel anisotrope faiblement contraint, formé par les fluctuations d'épaisseur d'un puits quantique étroit.

5.2.2 Biexciton localisé dans une fluctuation d'interface d'un puits quantique faiblement contraint.

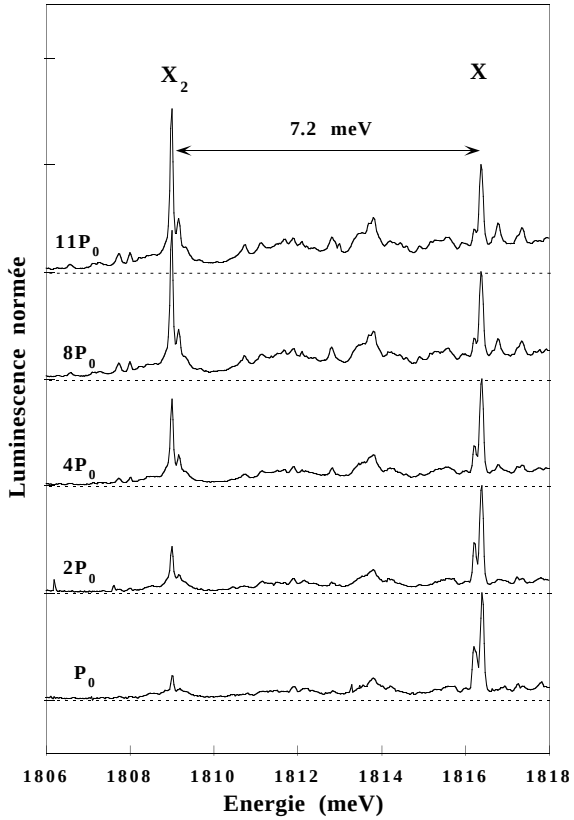


Figure 5.16 – *Spectres de luminescence d'un exciton et d'un biexciton localisés dans un îlot formé par une fluctuation d'épaisseur d'un puits quantique pour différentes puissances d'excitation. Les spectres sont enregistrés à travers une ouverture d'environ* $0,3\ \mu m$ *et* $P_0 \approx 1\ W.cm^{-2}$.

Nous avons aussi étudié la formation du biexciton dans des structures présentant un faible confinement et peu de contrainte : des îlots engendrés par les fluctuations d'interfaces dans un puits quantique étroit. La structure de ces échantillons a été décrite en détail dans le chapitre 1. Ils consistent en un puits quantique CdTe étroit réalisé sur un substrat vicinal avec lissage des interfaces, qui induit la formation d'îlots anisotropes orientés.

L'évolution, en fonction de la puissance d'excitation, de la luminescence d'un de ces îlots anisotrope est présentée sur la figure 5.16. On reconnaît, à faible puissance d'excitation, les transitions associées à l'exciton lourd dédoublé par l'interaction d'échange longue portée. Lorsqu'on augmente l'excitation, une transition supplémentaire apparaît sur le flanc basse énergie du spectre. Comme dans le cas des boîtes CdTe/ZnTe, sa struc-

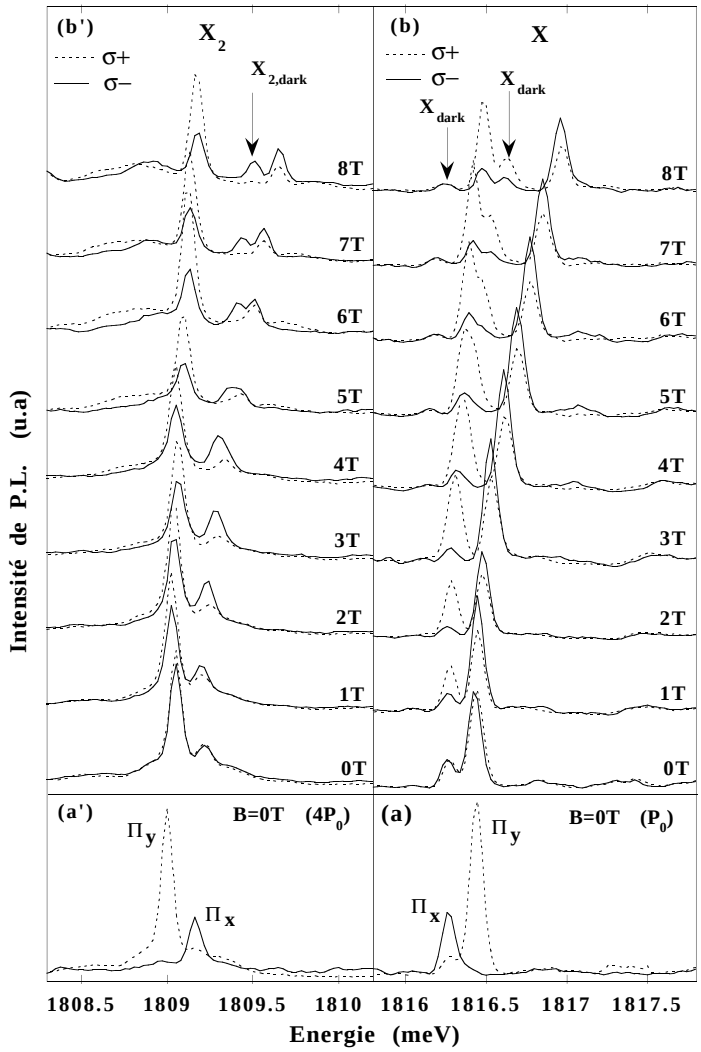


Figure 5.17 *– (a) et (a') : Spectres de luminescence d'un îlot de symétrie réduite en champ magnétique nul détectés en polarisation linéaire. (b) et (b') : Spectres de luminescences détectés en polarisation circulaire pour différents champs magnétiques variant de 0 T à 8 T. La puissance d'excitation est $P_0 \approx 1 W.cm^{-2}$ pour les spectres de l'exciton (a), (b) et $4P_0$ pour le biexciton (a') et (b').*

ture reproduit de manière symétrique celle de l'exciton, et son évolution sur-linéaire nous permet, sans ambiguïté, de l'attribuer à la transition biexciton-exciton. L'énergie de liaison effective du biexciton est ici de 7,2 meV et, à cause du faible confinement, se rapproche vraisemblablement de la valeur attendue pour un système purement 2D.

Sous champ magnétique (figure 5.17), la similitude avec les spectres obtenus pour les boîtes CdTe/ZnTe anisotropes est frappante. Les séquences de polarisation circulaire sont cependant inversées à cause d'un facteur g différent et un décalage diamagnétique

très prononcé, lié à une extension latérale des fonctions d'onde plus importante, est observé. L'anisotropie de polarisation linéaire en champ nul est ici fortement marquée et, comme précédemment, la différence d'intensité entre les deux composantes se conserve sous champ magnétique pour le biexciton, alors qu'elle disparaît complètement dans le cas de l'exciton pour lequel on observe une augmentation très nette de la composante basse énergie liée à un transfert de population. Une telle anisotropie de polarisation pour les transitions du biexciton a été observée récemment dans le système de boîtes quantiques CdS/ZnS qui présente des dédoublements d'échange de plusieurs meV [93]. Cet effet reste pour l'instant inexpliqué.

Il faut aussi remarquer qu'ici, une recombinaison du biexciton correspondant à une transition vers un état d'exciton non-radiatif est clairement observée. La force d'oscillateur de cette transition, directement révélée par le spectre d'émission du biexciton, est à 8 T comparable à la transition vers la composante basse énergie du doublet radiatif. Cette force d'oscillateur sur les états "non-radiatifs" provient vraisemblablement, comme l'anisotropie de polarisation, d'un mélange des niveaux de la bande de valence qui serait ici particulièrement privilégié par la faible levée de dégénérescence des niveaux de trous lourds et de trous légers.

5.3 Excitons chargés

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux effets de fluctuations locales de champ électrique sur les complexes excitoniques. Les raies d'émission de l'exciton, du biexciton et de l'exciton chargé négativement sont identifiées dans les spectres de microluminescence de structures dopées par modulation. L'effet Stark, résultant de fluctuations de charges piégées au voisinage des boîtes, est étudié. La corrélation parfaite des décalages énergétiques de chaque raie du spectre permet sans ambiguïté l'attribution de ces raies à une même boîte. Une analyse détaillée de la différence d'énergie entre les différentes composantes du spectre nous permettra de mettre en évidence une influence significative du champ électrique sur l'énergie de corrélation des complexes excitoniques. L'énergie de liaison du biexciton et de l'exciton chargé diminuent avec l'augmentation du champ électrique local. Cet effet est particulièrement prononcé pour l'exciton chargé qui présente un décalage vers le bleu avec l'augmentation du champ électrique.

5.3.1 Structures dopés par modulation

Les structures étudiées ici consistent toujours en 6,5 MCs de CdTe insérées dans des barrières de ZnTe. Pour introduire un excès d'électrons dans la couche de CdTe, un plan de donneurs aluminium est introduit dans la barrière côté surface après un espaceur s de 300 $\AA$. Pour obtenir une meilleure efficacité de dopage, les donneurs aluminium ne sont pas directement introduit dans la barrière ZnTe mais dans un puits

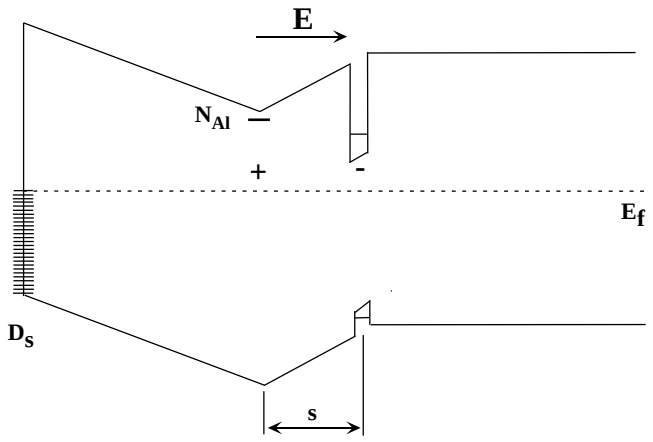


Figure 5.18 *– Diagramme de bande d'une structure CdTe/ZnTe dopée par modulation à l'équilibre électrostatique. Le cas de figure représenté correspond à une situation de dopage faible où l'ensemble des donneurs sont ionisés.*

$Cd_{0,65}Mg_{0,35}Te$ contraint de 4 MCs. Le pourcentage de magnésium choisit assure une coïncidence de la bande de conduction de l'alliage avec celle des barrières ZnTe. Les électrons des donneurs peuvent ainsi transférer dans le puits ou vers les états de surface en laissant des donneurs ionisés jusqu'à ce qu'un équilibre électrostatique soit atteint. A l'équilibre, soit l'ensemble des électrons sont transférés dans le puits quantique et la totalité des donneurs sont ionisés, soit le niveau des donneurs atteint le niveau de Fermi et on parle alors de dopage à saturation.

Le diagramme de bande de la figure 5.18 représente le potentiel d'équilibre vu par les porteurs de la structure. Un champ électrique apparaît dans l'espaceur ; il est dû au transfert de charges du plan de dopage vers le puits de CdTe. Le champ côté surface est dû au transfert de charges vers des états de surface qui fixent la position du niveau de Fermi.

Un spectre de micro-photoluminescence d'une boîte individuelle d'une structure dopée par modulation est présenté sur la figure 5.19, pour deux puissances d'excitation différentes. Lorsqu'on fait varier l'excitation, on reconnaît le spectre caractéristique de l'exciton (X_b) et du biexciton (X_2) confinés dans une même boîte quantique, avec ici une énergie de liaison effective de 13,1 meV. Le pic X_d correspond comme précédemment aux états d'excitons non-radiatifs $J_z = \pm 2$.

Une troisième raie de luminescence, notée X^*, est observée quelle que soit la puissance d'excitation, entre la transition excitonique et la transition biexcitonique. Sous un champ magnétique appliqué suivant l'axe de croissance, les trois raies sont dédoublées par l'énergie Zeeman et apparaissent en polarisation circulaire. Le spectre présenté sur la figure 5.19, enregistré à 8 T sans analyseur circulaire, donne le taux de polarisation

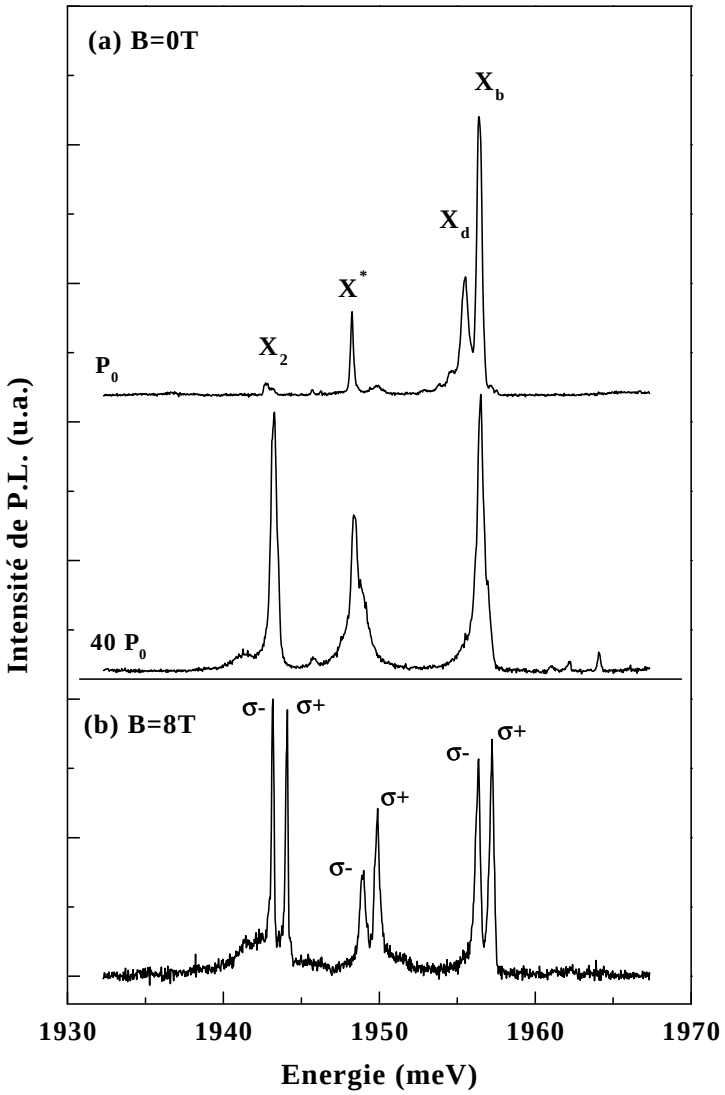


Figure 5.19 – *(a) Spectres de luminescence d'une boîte quantique individuelle pour deux puissances d'excitation P_0 et $40P_0$ ($P_0 \approx 5\ W.cm^{-2}$) à 4 K et en champ magnétique nul. (b) Spectre non polarisé obtenu à $B = 8\ T$.*

des différentes transitions. Pour cette boîte particulière, l'émission de l'exciton et du biexciton ne présentent pas de polarisation significative à 8 T. Par contre, la raie centrale X^* est clairement polarisée $\sigma+$ (composante haute énergie du doublet) avec un taux de polarisation d'environ 17 %. Ce taux de polarisation suggère que la raie X^* correspond à la recombinaison d'un exciton chargé négativement [78].

Dans une boîte occupée par un exciton chargé négativement, le niveau fondamental pour les électrons étant plein (deux électrons de spins opposés), la population des deux

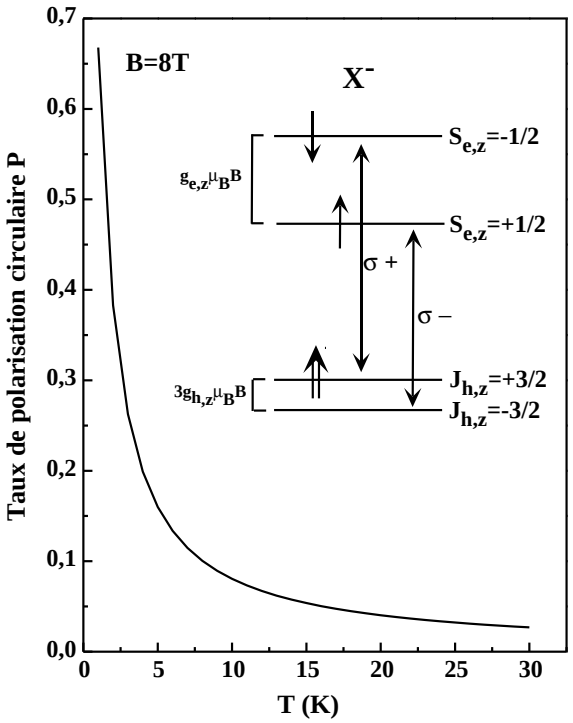


Figure 5.20 – *Taux de polarisation circulaire de l'émission de X^- à $B = 8\ T$ avec $g_h = 0,1$ (voir le texte). L'encart montre le dédoublememt Zeeman et les régles de sélection pour l'émission de X^- sous champ magnétique.*

états de spin de X^- correspond à la population des niveaux de trous. Le taux de polarisation de l'émission d'un exciton chargé négativement sous champ magnétique est alors contrôlé par la différence de population des deux niveaux de trous lourds. Il dépend donc de la température et de l'écart énergétique entre ces deux niveaux, défini par le facteur g_h et le champ magnétique :

$$P = \frac{I_{\sigma+} - I_{\sigma-}}{I_{\sigma+} + I_{\sigma-}} = th\left(\frac{\frac{3}{2}g_h\mu_B B}{k_B T}\right) \tag{5.11}$$

Le taux de polarisation ainsi calculé est représenté sur la figure 5.20 en fonction de la température pour un champ magnétique de 8 T et un facteur $g_h = 0,1$. On obtient $P \approx 17\ \%$ à 5 K et cette valeur correspond à la valeur expérimentale obtenue. Ce faible taux de polarisation est en accord avec les valeurs du facteur g_h des trous (proche de zéro) déterminées en magnéto-luminescence. L'attribution de la raie X^* à l'exciton chargé dans la même boîte sera confirmée par l'analyse des fluctuations temporelles des raies d'émission comme nous le verrons dans la suite.

L'exciton chargé se recombine de manière radiative (raie X^*) en laissant un électron

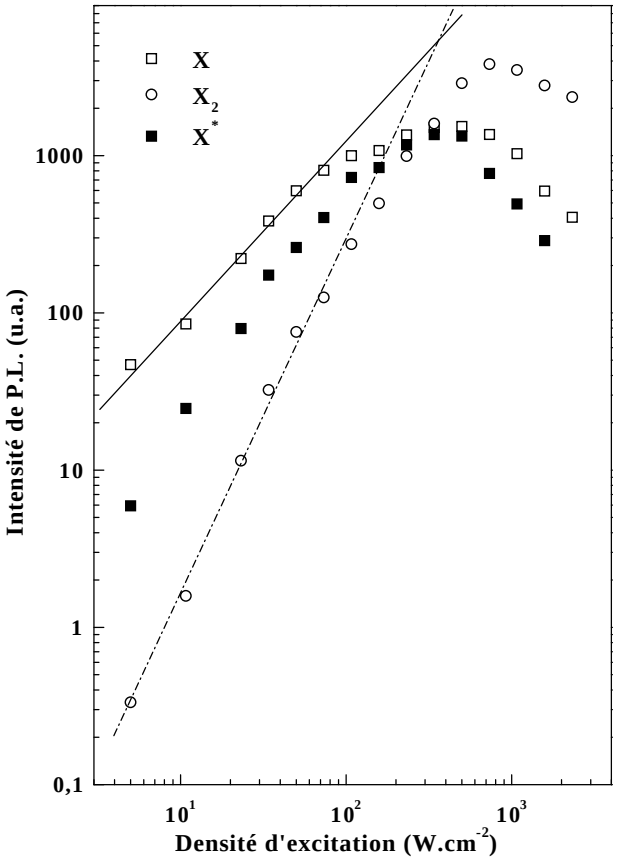


Figure 5.21 – *Evolution des intensités intégrées des raies d'émission de l'exciton (X) du biexciton (X_2) et de l'exciton chargé (X^-) en fonction de la puissance d'excitation.*

dans la boîte. La charge négative restante a une durée de vie importante puisqu'à basse température elle ne peut disparaître qu'en se recombinant avec un trou photo-créé. Ce processus est particulièrement peu probable dans une structure dopée avec des donneurs dont les propriétés sont dominées par des excitons et des électrons libres. Néanmoins, l'observation de l'exciton et du biexciton neutre montre que ce processus peut avoir lieu, et qu'un équilibre dynamique s'établit entre les espèces neutres et chargés.

Les évolutions avec la puissance d'excitation des intensités intégrées des trois raies d'émission X, X_2 et X^* sont présentées sur la figure 5.21. A basse puissance d'excitation, les raies X et X_2 présentent respectivement une évolution linéaire et quadratique caractéristique de l'exciton et du biexciton confinés. La raie X^* présente d'abord une évolution légèrement sur-linéaire à faible puissance d'excitation, puis atteint son maximum, simultanément avec X, pour $P_{ex} \approx$400 W.cm^{-2}. Elle décroît ensuite brutalement pour des puissances d'excitation élevées. La décroissance rapide de X^* à forte puissance d'excitation confirme bien que cette transition n'est pas une espèce multi-excitonique.

La légère différence entre l'évolution de X et X^* traduit une dépendance en puissance de la probabilité de trouver un électron excédentaire dans la boîte.

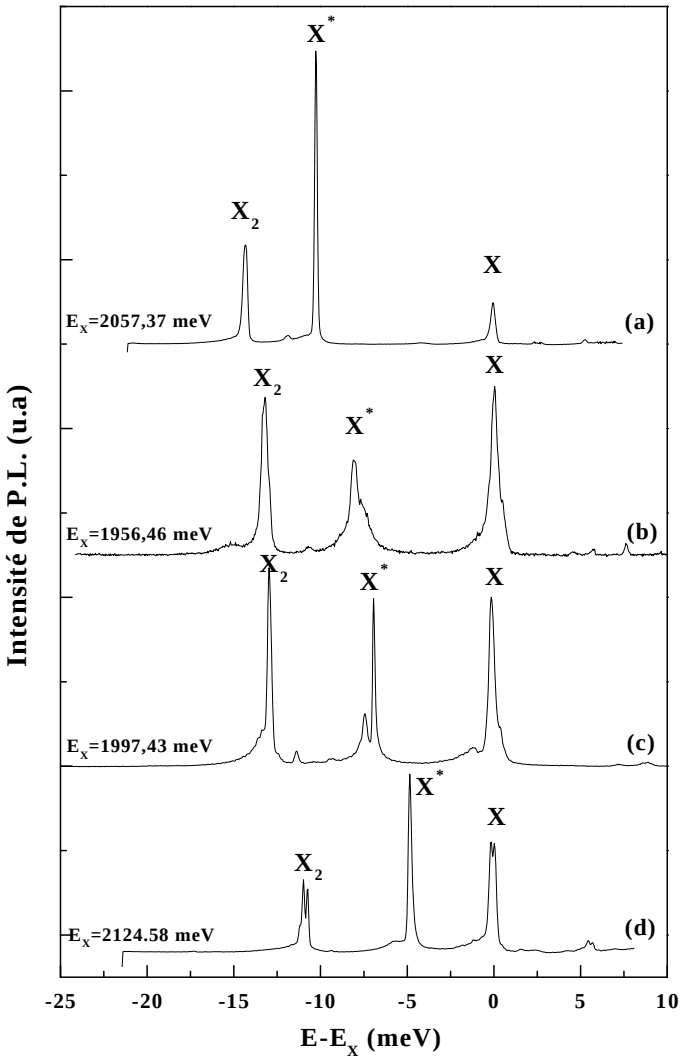


Figure 5.22 – *Spectres d'émission de quatre boîtes quantiques différentes. L'échelle en énergie est décalée afin de faire apparaître l'écart énergétique entre l'émission de l'exciton et les autres raies d'émission. Les spectres sont rangés de bas en haut par ordre croissant de l'énergie de liaison du biexciton.*

La figure 5.22 présente les spectres d'émission de différentes boîtes quantiques. L'origine des énergies est celle de l'exciton. Une corrélation entre la position des raies X_2 et la position des raies X^* apparaît clairement. L'écart énergétique entre l'émission de l'exciton X et la raie X^* est compris entre environ 5 et 10 meV et augmente de manière similaire à l'énergie de liaison du biexciton. Cette similitude de comportement entre les raies X_2 et X^* confirme que X^* correspond bien à la recombinaison d'un état formé

par interaction coulombienne. L'écart entre X et X^* est alors une mesure de l'énergie de liaison de cet état.

5.3.2 Fluctuations aléatoires de champ électrique et effet Stark quantique confiné

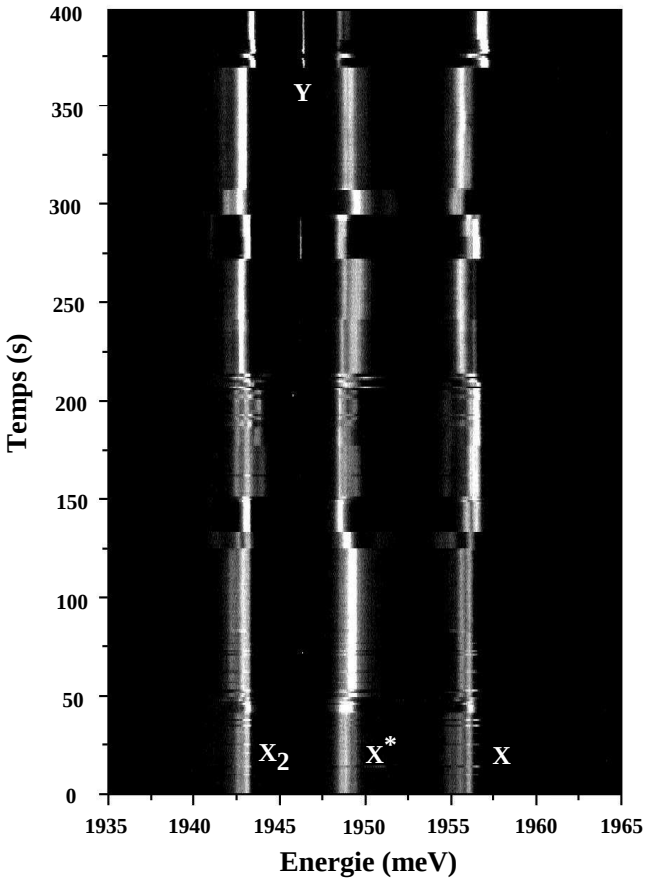


Figure 5.23 – *Evolution temporelle du spectre d'émission d'une boîte individuelle. Cette image consiste en 400 spectres enregistrés successivement avec un temps d'intégration de 1 s. Les trois raies d'émission présentent des fluctuations de position parfaitement synchrones.*

Dans les structures dopées, les positions en énergie des raies d'émission présentent souvent des fluctuations temporelles. Ces fluctuations proviennent de l'effet Stark quantique (décalage vers le rouge d'une transition optique en présence d'un champ électrique) induit par le champ électrique local de charges piégées au voisinage de la boîte. Sous excitation continue, l'état de charge de ces pièges varie de manière aléatoire, générant des fluctuations aléatoires de champ électrique. L'effet Stark quantique qui en résulte est

aussi aléatoire mais en plus, à cause de la nature locale du champ électrique impliqué, il est spécifique à chaque boîte quantique. Cela va nous fournir un outil efficace pour identifier, dans un spectre, les pics d'émissions provenant d'une même boîte quantique.

La figure 5.23 présente une séquence de spectres de micro-photoluminescence enregistrés successivement avec un temps d'intégration de 1 s. Ces spectres correspondent à la boîte dont les spectres ont été présentés sur la figure 5.19 et pour laquelle nous avions identifié les transitions de l'exciton (X), du biexciton (X_2), et de l'exciton chargé négativement (X^*). Des fluctuations temporelles des trois raies d'émission sont clairement observées. Des décalages abrupts de l'énergie d'émission de l'ordre de 1 meV se produisent avec des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde.

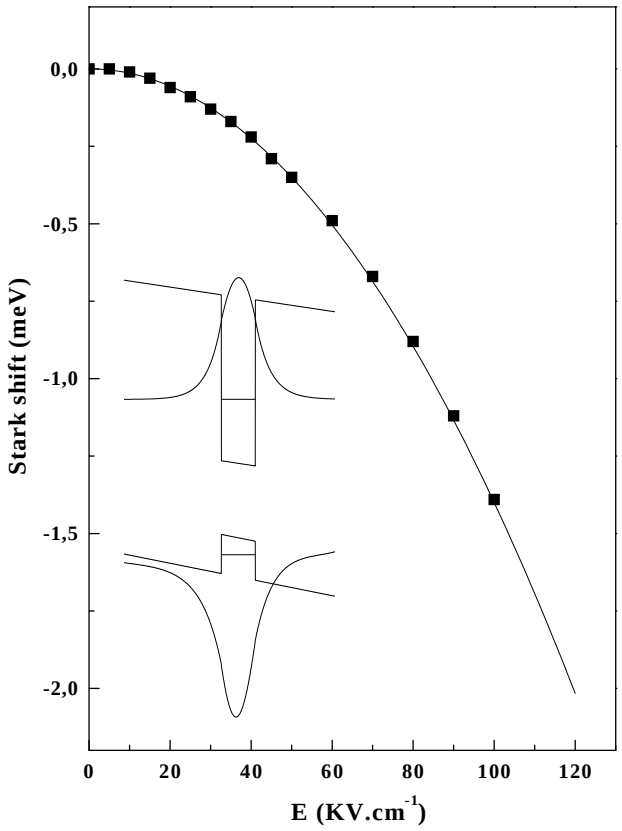


Figure 5.24 *– Décalage Stark de la transition bande à bande e1-hh1 calculé pour un puits quantique CdTe/ZnTe de 6,5 MCs sous un champ électrique appliqué suivant l'axe de croissance. L'encart montre la structure de bande et les fonctions d'onde de l'électron et du trou pour un champ électrique de* 100 $kV.cm^{-1}$.

Comme le montre la figure 5.24 la transition bande à bande $e1 - hh1$ dans un puits quantique présente un décalage quadratique vers le rouge avec l'amplitude du champ électrique appliqué. Ce comportement quadratique peut se généraliser pour différents

types de confinement et peut être aisément compris si on prend comme référence des énergies l'énergie au centre du puits. Par rapport à ce point, le potentiel électrique est antisymétrique. La variation d'énergie résultant de ce potentiel supplémentaire est donc nulle au premier ordre en perturbation, ce qui explique la variation quadratique aux faibles champs. Au second ordre, elle est négative pour le niveau fondamental d'un puits quantique, d'où le déplacement vers le rouge. Pour un champ électrique appliqué perpendiculairement à la couche CdTe, une variation de champ électrique de l'ordre de 80 kV.cm^{-1} est nécessaire pour obtenir un décalage de l'ordre de 1 meV. Une telle valeur de champ électrique peut être obtenue à environ 5 nm d'une charge localisée. Pour une même amplitude de champ électrique mais lorsque celui-ci et appliqué parallèlement à la couche de CdTe, la fonction d'onde étant plus étendue dans cette direction, le décalage Stark peut être plus important. L'observation de ces amplitudes de fluctuations révèle donc la présence de défauts pouvant piéger des porteurs dans le proche voisinage des boîtes.

Les fluctuations observées sur les trois raies de la figure 5.23 sont parfaitement corrélées. A cause de la distribution aléatoire des pièges, chaque boîte est exposée à un champ électrique local différent, l'évolution synchronisée des trois raies X, X_2 et X^* confirme alors sans ambiguïté qu'elles proviennent d'une même boîte quantique.

La corrélation des fluctuations est aussi observée pour les intensités intégrées. Les intensités intégrées des raies X et X^*, enregistrées sur une période de 250 s, sont présentées sur la figure 5.25 en connection avec les décalages énergétiques des raies. Il existe une corrélation parfaite entre les décalages énergétiques et l'intensité de photoluminescence de la raie excitonique : un décalage vers le rouge de X s'accompagne toujours d'une diminution de son intensité intégrée. Une réduction d'intensité de l'ordre de 50 % est obtenue pour un décalage maximum de 1,5 meV.

Cette forte diminution de l'intensité intégrée ne peut pas être expliquée simplement par une diminution de la force d'oscillateur induite par le champ électrique local. En effet, comme le montre la figure 5.24, un décalage de 1,5 meV correspondrait à un champ électrique de 100 kV.cm^{-1} et pour un tel champ, la modification du recouvrement des fonctions d'onde n'est pas suffisant pour expliquer une telle diminution de l'intensité.

Ces fluctuations doivent être mises en relation avec celles observées pour l'exciton chargé négativement X^*. Ici aussi une corrélation parfaite est observée : quand l'intensité intégrée de l'exciton diminue, l'intensité de la raie X^* augmente d'à peu près la même quantité. Ces variations d'intensité semblent donc provenir d'une variation de probabilité d'occupation. Pendant le temps d'intégration, la probabilité de sonder une boîte vide est proportionnelle à l'intensité de l'exciton, et la probabilité de sonder une boîte occupée par un électron excédentaire est proportionnelle à celle de la raie de l'exciton chargé. L'augmentation de l'intensité de la raie X^*, lorsque l'exciton se décale vers le rouge, correspond donc à une augmentation de la probabilité de trouver un électron dans la boîte lorsque le champ électrique local est appliqué. Ce comportement peut être

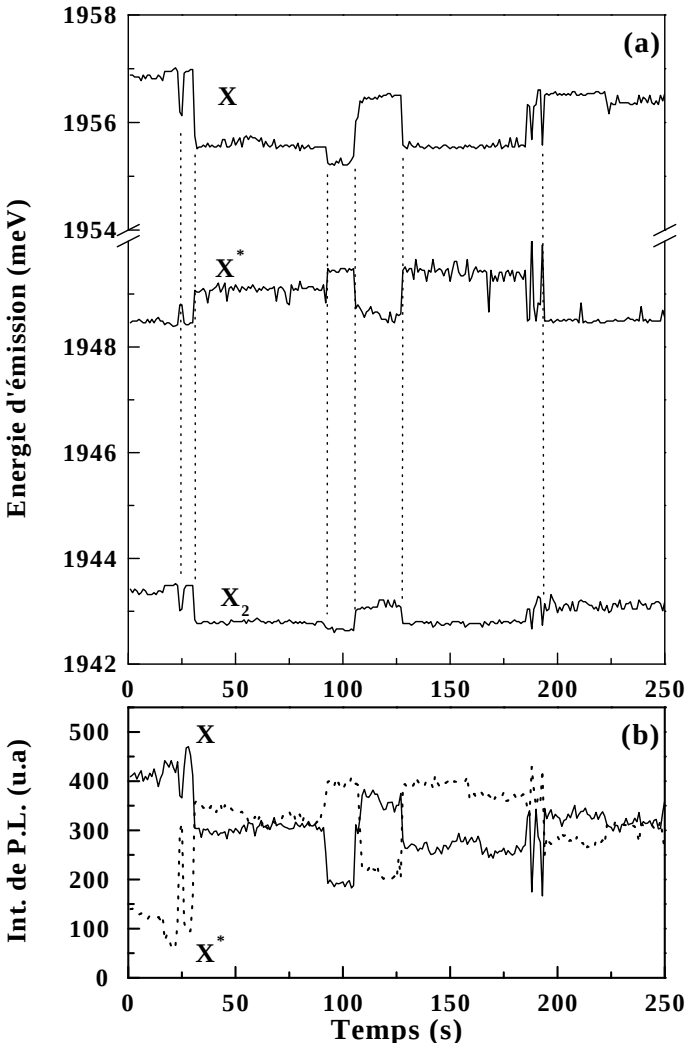


Figure 5.25 – *(a) Décalages énergétiques des raies X, X^* et X_2 en fonction du temps. (b) Evolution synchrone des intensités intégrées de la raie l'exciton (X) et de la raie de l'exciton chargé négativement (X^*).*

aisément compris si on prend en compte l'effet conjugué du plan de donneurs ionisés et des charges piégées au voisinage de la boîte. Un électron piégé au voisinage de la boîte écrante le champ électrique du plan de dopage et augmente localement le potentiel vu par les électrons dans la couche de CdTe. Cela a deux conséquences : une diminution de la probabilité de trouver un électron excédentaire dans la boîte, et une réduction de l'effet Stark sur l'exciton. Il en résulte alors une augmentation de l'intensité de la raie X et une diminution de l'intensité de la raie X^*. Ces fluctuations d'intensité de l'exciton neutre et de l'exciton chargé rappellent les extinctions aléatoires de la luminescence observées dans les nanocristaux [94]. Cependant, dans les nanocristaux, la présence

d'un électron excédentaire dans la boîte détruit complètement la luminescence par effet Auger [95] alors que dans nos structures l'énergie d'émission est simplement décalée et donne lieu à la transition de l'exciton chargé.

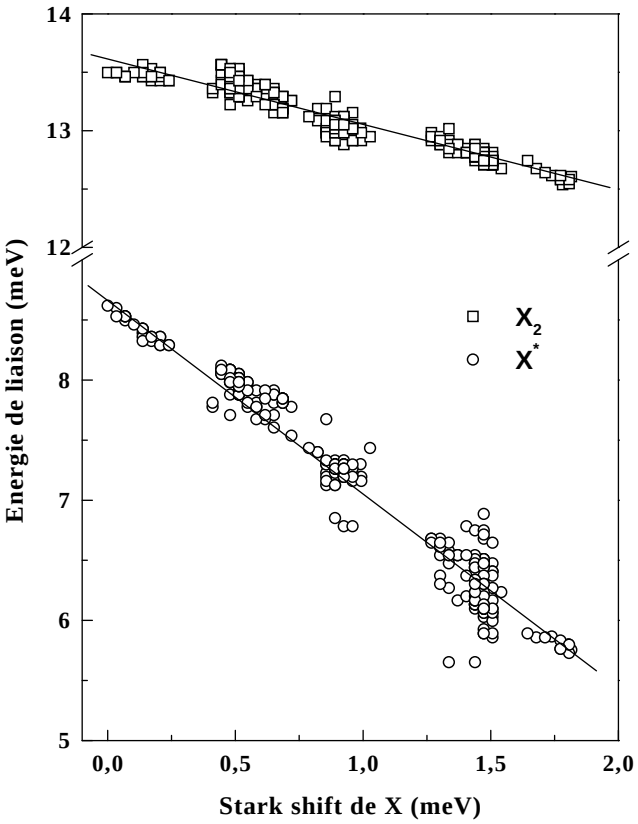


Figure 5.26 – *Energie de liaison du biexciton (X_2) et de l'exciton chargé négativement (X^*) en fonction du décalage Stark de l'exciton. Le décalage Stark de l'exciton donne une estimation du carré du champ électrique local.*

De manière surprenante, les amplitudes des décalages des raies X, X^* et X_2 ne sont pas identiques. Quand l'exciton se décale vers les basses énergies le décalage du biexciton est environ deux fois plus faible. Le comportement de l'exciton chargé est encore plus frappant : une diminution de l'énergie de l'exciton s'accompagne d'un décalage vers le bleu de la raie X^*. Le décalage vers le rouge de la transition excitonique est une mesure de l'augmentation du champ électrique local. Dans ces conditions la réduction de la séparation énergétique entre les raies X et X_2 d'une part, et les raies X et X^* d'autre part, correspondent respectivement à une diminution de l'énergie de liaison du biexciton et de l'exciton chargé.

La figure 5.26 présente l'évolution de ces énergies de liaison en fonction du décalage énergétique de l'exciton. Le décalage énergétique de l'exciton étant proportionnel au

carré du champ électrique, ce graphe nous donne une estimation de la dépendance en champ électrique des énergies de liaison des deux complexes excitoniques. Une décroissance linéaire des énergies de liaison est observée pour le biexciton et pour l'exciton chargé. La réduction des énergies de liaison semble donc environ proportionnelle au carré du champ électrique local. Cette diminution est deux fois plus importante pour l'exciton chargé que pour le biexciton. Notons qu'une réduction brutale de l'énergie de liaison de l'exciton chargé a déjà été observée dans des puits quantiques GaAs/AlGaAs faiblement dopés pour lesquels un champ électrique d'environ 10 kV.cm^{-1}, appliqué perpendiculairement au plan du puits, était suffisant pour annuler l'énergie de liaison de l'électron excédentaire [83].

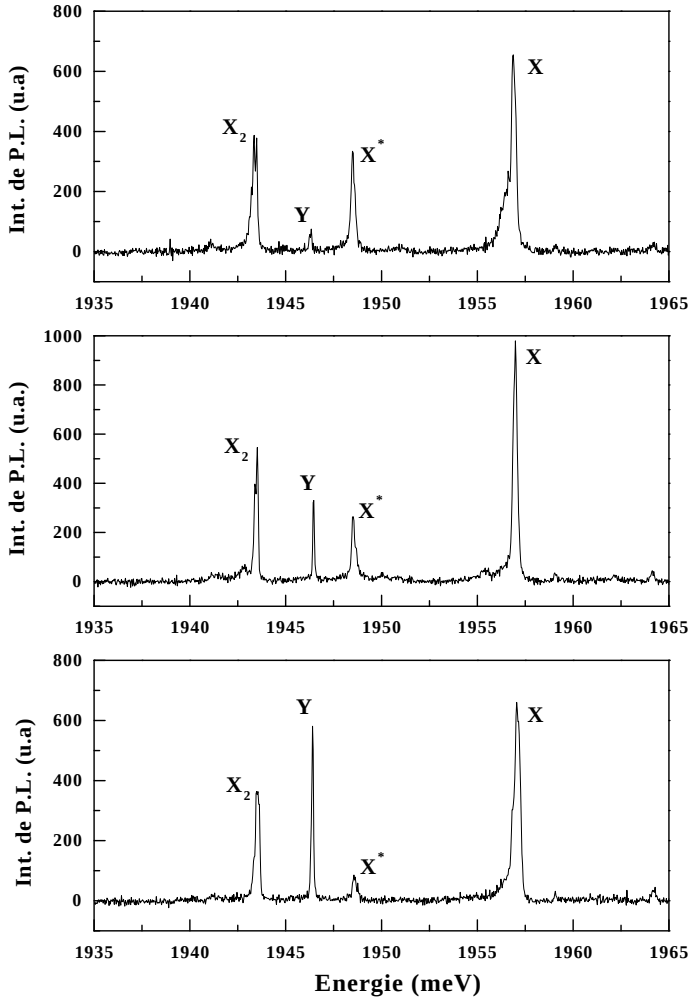


Figure 5.27 – *Spectres de micro-luminescence enregistrés à trois valeurs de champ électrique local différentes. La diminution du champ électrique local (du haut vers le bas) s'accompagne de l'apparition d'une transition supplémentaire Y à 2,15 meV au-dessous de X^*.*

Cette diminution des énergies de liaison des complexes excitoniques provient de la polarisation des fonctions d'onde des électrons et des trous suivant la direction du champ électrique. Comme les électrons et les trous sont repoussés sur les deux faces opposées de la boîte, le champ électrique augmente la séparation moyenne électron-trou (*i.e.* réduit le recouvrement de leurs fonctions d'onde) alors qu'il ne modifie pas les distances électron-électron et trou-trou. Cette séparation des fonctions d'onde diminue beaucoup les termes d'énergie coulombienne attractifs et affecte peu les termes répulsifs. Il en résulte une diminution nette de l'énergie de liaison des complexes. Cet effet semble particulièrement marqué pour l'espèce chargée pour laquelle la diminution d'énergie de liaison est plus prononcée.

Enfin, quand la transition excitonique est décalée au maximum vers les hautes énergies et que l'intensité de l'exciton chargé est faible (*i.e* à faible champ électrique), une raie supplémentaire notée Y apparaît environ 2 meV au-dessous de X^*. Comme on peut déjà l'observer sur la figure 5.23, l'apparition de cette raie est rare, mais elle est parfaitement corrélée avec l'augmentation de l'énergie de l'exciton et la diminution de l'intensité intégrée de l'exciton chargé négativement.

L'origine de cette transition n'est pas clairement établie mais comme elle n'apparaît que lorsque le champ électrique est faible et que ce cas correspond à un minimum de potentiel pour les trous dans le plan de la couche CdTe, cette raie supplémentaire Y pourrait correspondre à une transition se produisant lorsque la boîte est occupée par un trou excédentaire [96]. Quand le champ électrique local diminue, l'intensité de l'exciton chargé négativement décroît, et progressivement, la probabilité de trouver un trou excédentaire dans la boîte est favorisée. L'attribution de cette raie Y à l'exciton chargé positivement devra être confirmée par l'étude de structures dans lesquelles la concentration de porteurs pourra être modifiée de manière contrôlée [97].

Conclusion

L'évolution, en fonction de la puissance d'excitation des spectres de micro-photoluminescence nous a permis de mettre en évidence, pour la première fois, l'existence du biexciton dans des structures à base de CdTe. L'effet de l'anisotropie du potentiel de confinement et du champ magnétique sur la structure des transitions exciton-biexciton à été étudiée. L'émission du biexciton est contrôlée par l'exciton dans l'état final de la transition.

Dans des structures dopées par modulation, une transition associée à la recombinaison de l'exciton chargé négativement est identifiée, entre la transition excitonique et la transition biexcitonique. Enfin, l'analyse détaillée de l'effet Stark induit par des fluctuations de charge au voisinage des boîtes montre une forte dépendance de l'énergie de liaison des complexes excitoniques avec l'intensité du champ électrique local.

Chapitre 6

Absorption excitonique et multi-excitons

Nous avons abordé, jusqu'à présent, l'étude des propriétés de l'exciton et des complexes excitoniques dans le niveau fondamental d'une boîte quantique. Nous allons maintenant nous intéresser aux états excités dans un système 0D. La structure des états excités est accessible soit par des mesures d'absorption, soit par des mesures de luminescence sous forte excitation, dans lesquelles une émission à partir des états excités peut être observée. Dans ce deuxième type d'expérience c'est la structure des complexes à quelques particules qui est réellement sondée, et non pas directement la structure des états excités de la boîte. Les énergies des états excitoniques sont alors corrigées par une énergie de corrélation exciton-exciton ; ces corrections peuvent être importantes si l'énergie d'interaction coulombienne est comparable ou supérieure à la différence d'énergie entre états excités.

La plupart des études concernant les états excités dans des boîtes quantiques ont été réalisées sur le système InAs/GaAs. Il a été observé que des complexes à quelques particules pouvaient facilement se former dans de telles structures et conduire à l'apparition de nombreuses raies dans le spectre d'émission [98]. L'observation directe des états excités par des expériences d'absorption est beaucoup plus difficile, et très peu d'études ont pour l'instant été publiées. Dans tous les cas, aucune étude expérimentale ne fait état de l'observation d'états excités dans des boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI.

Dans notre travail, nous avons mesuré la densité d'état excitonique d'une boîte quantique individuelle par des mesures d'excitation de la photoluminescence. L'excitation de la luminescence nous a permis d'observer à la fois l'absorption des états excités d'une boîte et l'absorption des états délocalisés dans la couche de CdTe. Jusqu'à deux niveaux excités ont été observés dans certaines boîtes.

Pour des boîtes présentant des états excités, lorsqu'on augmente la puissance d'excitation, de nouvelles transitions apparaissent sur le flanc basse énergie de la transition

excitonique. Simultanément des recombinaisons, provenant des premiers niveaux excités, sont observées. Ces spectres sont caractéristiques de l'augmentation du nombre de porteurs dans la boîte, et correspondent à la recombinaison de *multi-excitons*.

Nous commencerons par rappeler dans une première partie quelle peut être la structure attendue pour les états excités dans le cas d'un potentiel de confinement parabolique 2D. Nous montrerons en particulier que, même pour un potentiel aussi simple, l'interaction coulombienne entre porteurs confinés peut conduire à une grande diversité de la distribution des états excités. Nous discuterons ensuite les spectres d'excitation de la luminescence obtenus sur les structures CdTe/ZnTe, avant d'analyser quelle est l'influence de l'accumulation des porteurs sur l'émission d'une boîte quantique unique.

6.1 Absorption excitonique dans une boîte quantique.

Afin d'analyser la structure des états excités dans nos boîtes quantiques, nous allons commencer par détailler la structure à laquelle on peut s'attendre dans le cas d'un confinement parabolique 2D. Nous discuterons ensuite les spectres d'excitation de la luminescence obtenus.

6.1.1 Les états excités dans un potentiel de confinement parabolique 2D.

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre 1, le modèle le plus simple pour décrire le confinement dans une boîte quasi-bidimensionnelle symétrique est un potentiel parabolique 2D isotrope. Dans cette approximation, les états à une particule pour les électrons et les trous peuvent être assimilés à ceux de deux oscillateurs harmoniques. Ces états $|n,m\rangle$ peuvent alors être caractérisés par l'indice de la couche n et le moment cinétique orbital des porteurs m, la dégénérescence de chaque niveau étant $n+1$. Dans la suite pour décrire ces états nous utiliserons plutôt les nombres quantiques n^+ et n^- introduits dans le chapitre 1.

L'absorption d'un photon crée une paire électron-trou de moment cinétique nul. Ces excitations élémentaires peuvent se diviser en deux classes. Tout d'abord les excitations élémentaires de la forme $c^\dagger_{n^+,n^-} h^\dagger_{n^+,n^-} |0\rangle$ (un électron dans l'état (n^+,n^-) de la bande de conduction et un trou dans l'état (n^+,n^-) de la bande de valence) pour chaque niveau $n = n^+ + n^-$. Ces excitations correspondent à des transitions optiques verticales entre états non perturbés. Comme pour l'exciton dans le matériau volumique, à cause de l'interaction coulombienne, un photon ne va pas créer individuellement chacune de ces excitations mais plutôt un état d'exciton, combinaison linéaire de la forme $\sum_{n^+}\sum_{n^-} c^\dagger_{n^+,n^-} h^\dagger_{n^+,n^-} |0\rangle$. Pour chaque couche n, de dégénérescence $n+1$, un seul état d'exciton est alors optiquement actif. Pour une couche "p" ($n=1$) c'est par exemple la combinaison linéaire symétrique des deux transitions verticales faisant intervenir les

orbitales $m = 1$ et $m = -1$ du premier niveau excité de la bande de conduction et de la bande de valence.

Comme le terme d'interaction coulombienne mélange l'ensemble des états ayant le même moment cinétique, pour être complet dans la description de l'exciton, il faut aussi introduire les autres configurations à deux particules de moment cinétique nul. Ces configurations supplémentaires correspondent à des situations où les électrons et les trous sont sur des niveaux de n différents et sont non-optiquement actives si le potentiel de confinement est identique pour les électrons et les trous. En effet, dans cette limite, le recouvrement des fonctions d'onde de paramètre n différents est nul. L'influence de ces excitations supplémentaires sur le spectre d'absorption sera d'autant plus importante que leur énergie sera proche d'une transition optiquement active.

L'absorption excitonique dans une boîte quantique parabolique a été calculée par Hawrylak *et al.* [99]. Pour une boîte à trois niveaux $n = 0, 1$ et 2, il y a six excitations élémentaires optiquement actives :

$$\begin{array}{ll} |a\rangle = c_{00}^{\dagger} h_{00}^{\dagger} |0\rangle & |d\rangle = c_{20}^{\dagger} h_{20}^{\dagger} |0\rangle \\ |b\rangle = c_{10}^{\dagger} h_{10}^{\dagger} |0\rangle & |e\rangle = c_{02}^{\dagger} h_{02}^{\dagger} |0\rangle \\ |c\rangle = c_{01}^{\dagger} h_{01}^{\dagger} |0\rangle & |f\rangle = c_{11}^{\dagger} h_{11}^{\dagger} |0\rangle \end{array} \tag{6.1}$$

et deux configurations de moment cinétique orbital nul, faisant intervenir des niveaux ayant des n différents :

$$|g\rangle = c_{00}^{\dagger} h_{11}^{\dagger} |0\rangle \qquad |h\rangle = c_{11}^{\dagger} h_{00}^{\dagger} |0\rangle \tag{6.2}$$

Un exciton dans une boîte présentant trois états liés se décompose alors sur la base de ces huit configurations à deux particules de moment cinétique orbital nul. Dans une telle base, les éléments de matrice de l'attraction coulombienne électron-trou peuvent être déterminés de manière analytique [100]. L'expression utilisée dans la suite pour le calcul de ces éléments de matrice est rappelée dans l'annexe B. Pour décrire l'effet de l'interaction coulombienne sur les états excités il suffit alors de diagonaliser l'hamiltonien complet de la paire électron-trou développé sur la base des excitations élémentaires 6.1 et 6.2.

Au premier ordre en perturbation, la probabilité $A(\hbar\omega)$ de création ou de recombinaison d'un exciton dans un processus radiatif (qui est proportionnelle à l'intensité des pics dans les spectres d'absorption ou d'émission) est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$A(\hbar\omega) = \sum_f |\langle f|\mathcal{P}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{6.3}$$

$n_e^+ n_e^- - n_h^+ n_h^-$	$\langle n_e^+ n_e^- \vert n_h^+ n_h^- \rangle$
00-00	$\frac{2l_e l_h}{l_e^2+l_h^2}$
01-01 (10-10)	$(\frac{2l_e l_h}{l_e^2+l_h^2})^2$
02-02 (20-20)	$(\frac{2l_e l_h}{l_e^2+l_h^2})^3$
11-11	$2(\frac{2l_e l_h}{l_e^2+l_h^2})^3 - \frac{2l_e l_h}{l_e^2+l_h^2}$
00-11 (11-00)	$\frac{2l_e l_h (l_e^2-l_h^2)}{(l_e^2+l_h^2)^2}$

Tableau 6.1 *– Intégrales de recouvrement des états propres de deux oscillateurs harmoniques 2D. Les états propres sont repérés par les nombres quantiques n^+, n^-.*

Ici, dans le cas de l'absorption, $|i\rangle$ décrit l'état initial du système (boîte vide), et $|f\rangle$ représente successivement les différents états finaux (un exciton dans la boîte). Les états d'exciton $|f\rangle$ sont obtenus par diagonalisation numérique de l'hamiltonien de la paire électron-trou. $\mathcal{P}$ représente l'opérateur de transition dipolaire qui, en négligeant le spin, peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{P} \propto \sum_{n_e^+, n_e^-, n_h^+, n_h^-} c^\dagger_{n_e^+ n_e^-} h^\dagger_{n_h^+ n_h^-} \langle n_e^+ n_e^- \vert n_h^+ n_h^- \rangle \tag{6.4}$$

où $c^\dagger$ et $h^\dagger$ sont les opérateurs création d'un électron et d'un trou dans un état à une particule donné. En notant $C^f_{n_e^+, n_e^-, n_h^+, n_h^-} = \langle f \vert n_e^+ n_e^-, n_h^+ n_h^- \rangle$ les coefficients du développement des états propres d'excitons $|f\rangle$ sur la base des excitations élémentaires 6.1 et 6.2, l'absorption est donnée par :

$$A(\hbar\omega) = \sum_f \left| \sum_{n_e^+, n_e^-, n_h^+, n_h^-} C^f_{n_e^+, n_e^-, n_h^+, n_h^-} \langle n_e^+ n_e^- \vert n_h^+ n_h^- \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{6.5}$$

Les intégrales de recouvrement $\langle n_e^+ n_e^- \vert n_h^+ n_h^- \rangle$ qui traduisent la probabilité de trouver l'électron et le trou en un même point dans l'état final sont simplement évaluées entre les états propres des oscillateurs harmoniques ; les résultats sont portés dans le tableau 6.1.

La figure 6.1 présente les spectres d'absorption ainsi calculés avec et sans interaction coulombienne, pour une boîte ayant deux états excités "*p*" et "*d*". Sur les spectres calculés, les pics de Dirac ont été remplacés par des raies lorentziennes pour tenir

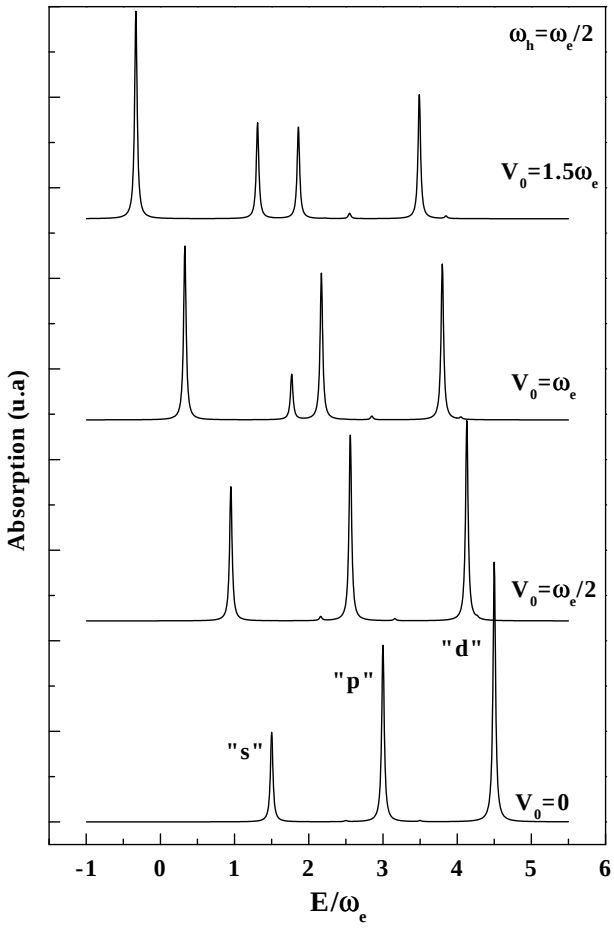


Figure 6.1 – *Spectres d'absorption d'une boîte quantique CdTe décrite par un potentiel harmonique $2D$ présentant deux états excités et vérifiant $\omega_h = \omega_e/2$. L'énergie d'interaction coulombienne V_0 varie de 0 à $1,5\omega_e$. Un profil de raie lorentzien est introduit pour tenir compte de l'élargissement homogène des transitions. Les masses utilisées dans le calcul des éléments de matrice de l'interaction coulombienne sont : $m^*_{e\|} = 0,096$, $m^*_{h\|} = 0,159$.*

compte d'un élargissement homogène des transitions. Sans interaction coulombienne les énergies des trois orbitales "s", "p", "d" sont décalées de la même quantité. Le spectre d'absorption devient plus complexe lorsque l'interaction coulombienne est prise en compte. Les spectres ont été calculés pour différentes valeurs de V_0, énergie d'interaction coulombienne directe entre un électron et un trou dans la couche "s". Cette énergie est reliée au potentiel de confinement par la relation :

$$V_0 = R_y\sqrt{2\pi}\frac{a_b}{l_{0,eh}} \tag{6.6}$$

où R_y et a_B sont respectivement le Rydberg effectif et le rayon de Bohr de l'exciton dans le matériau massif et $l^2_{0,eh} = 1/2(l^2_{0,e} + l^2_{0,h})$ une longueur de localisation effective ($l_{0,i}$ est définie par l'équation 1.32). Pour $\omega_h = \omega_e/2 = 12,5$ meV on obtient $V_0 \approx 30$ meV avec les paramètres de CdTe massif. Cette interaction coulombienne mélange les différentes excitations élémentaires et en particulier les transitions non-radiatives (6.2) avec les transitions radiatives (6.1). Il en résulte un dédoublement des états "p" et le spectre d'absorption consiste principalement en quatre raies. Ce dédoublement des états excités est un comportement purement excitonique, lié au mélange des configurations. Ces mélanges, donc les dédoublements, ne sont possible que pour des boîtes possédant au moins deux états excités, et sont absents pour les boîtes à un seul état excité. Même pour des boîtes symétriques, on peut donc s'attendre à des spectres d'absorption présentant une structure complexe si le potentiel de confinement est suffisamment important pour permettre à un deuxième état excité d'être confiné dans la boîte.

Ce modèle, utilisé par Hawrylak *et al.* pour décrire les états excités dans une boîte quantique InAs/GaAs [99], ne peut bien évidemment pas décrire les spectres d'absorption pour une boîte quelconque mais il nous montre l'influence de l'interaction coulombienne sur la structure des états excités. La déviation du potentiel réel par rapport au potentiel harmonique 2D parfait peut aussi introduire des modifications. En particulier, une anisotropie dans le plan de la boîte ou la prise en compte du couplage avec des états délocalisés (dans une couche de mouillage par exemple) vont eux aussi produire un dédoublement des états excités.

6.1.2 Excitation de la luminescence

Les spectres d'excitation de la luminescence fournissent des informations sur les états excités de la structure. Ils ont été obtenus sur les structures CdTe/ZnTe en utilisant un laser à colorant fonctionnant avec de la rhodamine 6G et accordable entre 570 nm et 630 nm. Pour réaliser le spectre d'excitation d'une boîte unique, l'énergie de détection est fixée sur l'un des pics du spectre de micro-luminescence. Pour obtenir un signal suffisant permettant le réglage des expériences d'excitation, les spectres sont réalisés à travers des ouvertures d'environ $0,5$ μm de diamètre. Même pour de telles ouvertures, la séparation énergétique des pics (de l'ordre de 5 à 10 meV) permet la sélection spectrale de l'émission de boîte quantique individuelles.

La figure 6.2 présente les spectres de micro-photoluminescence et d'excitation de la luminescence obtenus à travers une ouverture d'environ $0,5$ μm sur une structure CdTe/ZnTe de 6,5 MCs. Pour l'excitation de la luminescence, la longueur d'onde choisie est 2009 meV et on balaye la longueur d'onde d'excitation. Le spectre d'excitation fait apparaître deux composantes distinctes dans l'absorption : un pic d'absorption dominant le spectre et correspondant à un état excité de la structure étudiée, et un continuum d'absorption provenant d'états délocalisés. Cette attribution est confirmée

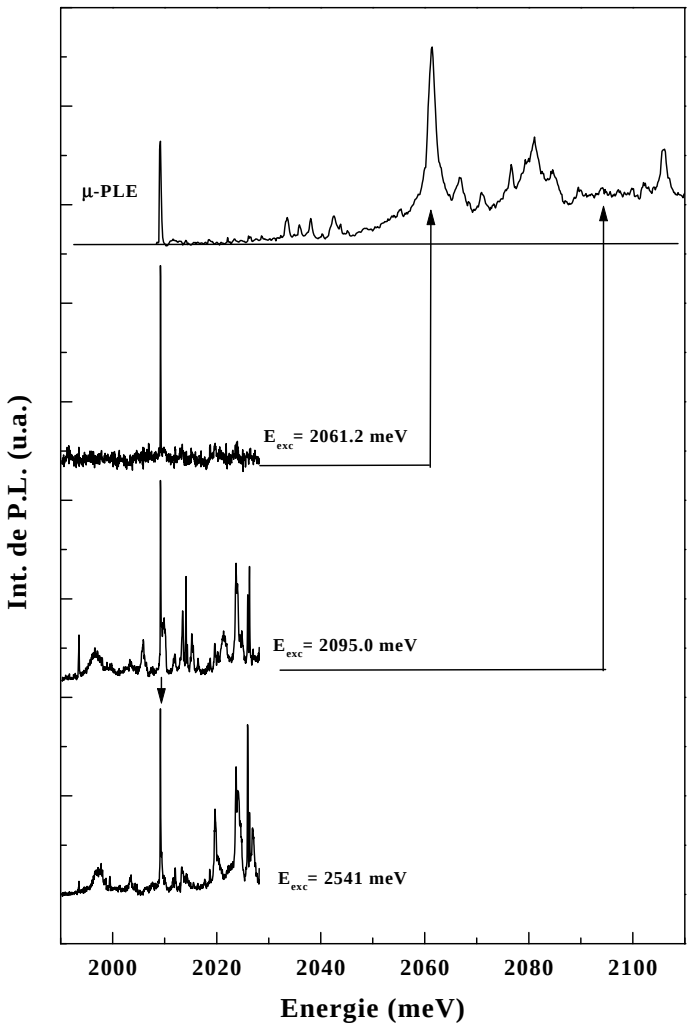


Figure 6.2 – *Spectres de micro-luminescence ($\mu - PL$) et d'excitation de la luminescence ($\mu - PLE$) obtenus à travers une ouverture de $0,5$ μm. Pour la $\mu - PLE$ la longueur d'onde de détection est indiquée par une flèche.*

par les spectres de luminescence obtenus en excitation résonnante. Lorsque l'excitation est placée sur le principal pic d'absorption, à 2061,2 meV, la luminescence n'est constituée que d'un seul pic correspond au fondamental de la boîte étudiée. Il s'agit donc d'un état qui ne peut relaxer que vers un seul niveau, c'est le premier état excité de la boîte. Si on excite à plus haute énergie dans le continuum, la majeure partie des raies observées en luminescence non résonnante apparaît dans le spectre. Cette bande d'absorption correspond donc à un continuum d'états délocalisés dans le plan de la couche CdTe, ces états délocalisés pouvant relaxer indifféremment dans un grand nombre de boîtes.

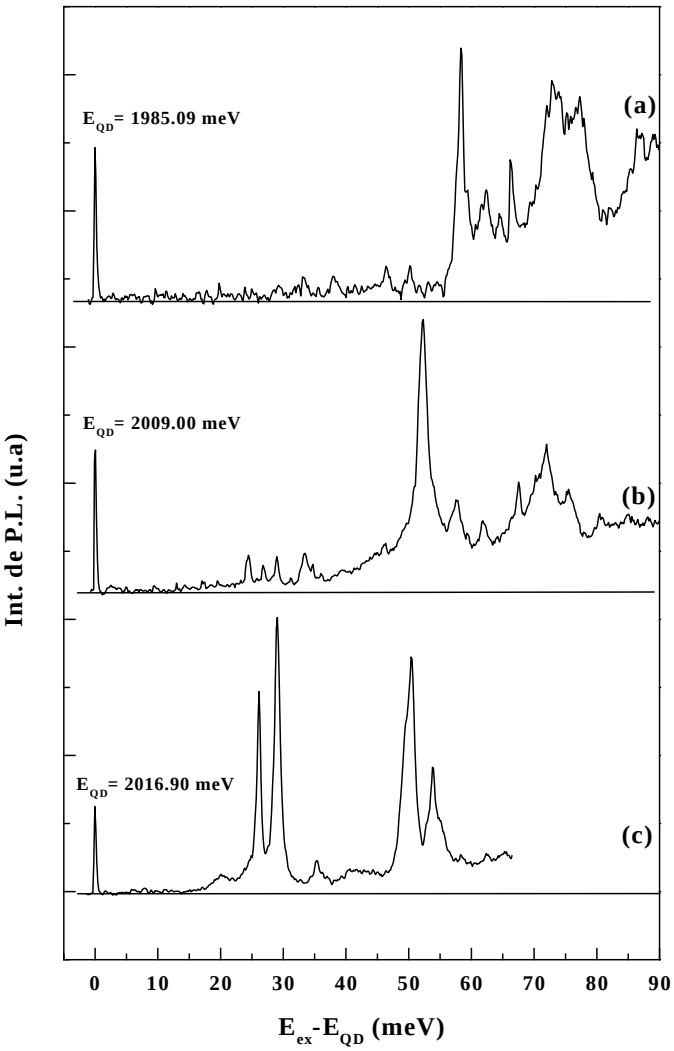


Figure 6.3 – *Spectres d'excitation de la luminescence pour trois boîtes quantiques différentes présentant* (*a*) *un seul état lié,* (*b*) *un état excité confiné et* (*c*) *deux états excités confinés.*

L'observation directe de ces états délocalisés confirme l'hypothèse que nous avions formulée pour expliquer la différence d'énergie d'activation entre un spectre de luminescence global et un spectre de micro-luminescence. Un exciton éjecté d'une boîte donnée par activation thermique peut se recombiner de manière radiative dans un îlot voisin et contribuer ainsi à la luminescence globale de l'échantillon.

La figure 6.3 présente les spectres d'excitation obtenus pour trois boîtes quantiques ayant des énergies de transition différentes. Les spectres d'absorption de ces trois boîtes présentent un point commun : à haute énergie, l'absorption prend la forme d'un continuum provenant principalement des états délocalisés. La structure des états excités

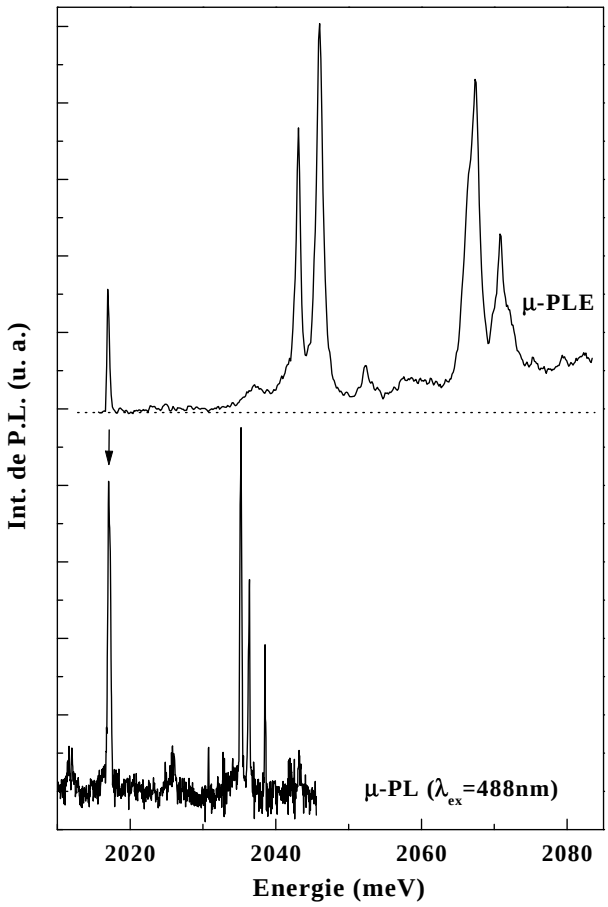


Figure 6.4 – *Spectres de photoluminescence ($\mu - PL$) et d'excitation de la photoluminescence ($\mu - PLE$) d'une boîte quantique isotrope présentant deux états excités confinés (cas (c) de la figure 6.3).*

confinés est, quant à elle, très différente d'une boîte à l'autre.

La boîte notée (a) ne présente pas, à proprement parler, d'états excités. En effet, une excitation sur le premier pic, environ 60 meV au-dessus de l'énergie de détection, conduit à la luminescence de plusieurs boîtes. Ce premier pic correspond déjà à un état délocalisé sur plusieurs boîtes, au même titre que le continuum apparaissant à plus haute énergie.

Le cas (b) correspond à une situation intermédiaire où, comme nous l'avons vu sur la figure 6.2, la boîte ne présente qu'un seul état excité confiné, et peut aussi être peuplée par excitation dans un continuum à haute énergie. Dans cette situation, le pic d'absorption du niveau excité domine la contribution des états délocalisés.

Pour la boîte (c), le spectre d'absorption fait apparaître une structure plus complexe pour les états excités. Quatre pics d'absorption correspondant à deux niveaux excités

distincts sont observés. Ces pics d'absorption écrasent complètement la contribution des états délocalisés qui n'apparaissent que faiblement à haute énergie. La luminescence du niveau fondamental de cette boîte est présentée sur la figure 6.4. Elle ne fait pas apparaître de dédoublement lié à l'interaction d'échange ni de polarisation linéaire. Cette boîte possède donc une symétrie circulaire dans le plan de la couche CdTe, et les dédoublements des états excités ne proviennent donc pas d'une éventuelle anisotropie du potentiel de confinement. Comme nous l'avons montré dans la section précédente, ce dédoublement peut provenir d'un mélange des états excités par l'interaction coulombienne [99].

Les expériences de micro-excitation de la luminescence révèlent l'ensemble de la structure électronique du système étudié. Comme le laissaient présager les images obtenues en microscopie électronique en transmission, le système est constitué de minima de potentiel (poches de forte concentration en cadmium) de différentes profondeurs et de différentes tailles, qui peuvent communiquer par l'intermédiaire d'états délocalisés dans le plan de la couche de CdTe. Bien que la plupart des boîtes ne présentent qu'un état lié (spectre (a) de la figure 6.3) certains des minima de potentiel sont suffisamment profonds et suffisamment étendus pour présenter jusqu'à deux états excités. Dans ce cas le spectre d'absorption est contrôlé par l'interaction coulombienne.

Dans une telle situation où l'énergie d'interaction coulombienne est du même ordre de grandeur que l'énergie du confinement, l'interaction coulombienne va aussi fixer la structure des complexes multi-excitoniques. Nous allons maintenant voir l'évolution des spectres d'émission lorsqu'on augmente la puissance d'excitation et lorsqu'on introduit des porteurs sur les premiers états excités.

6.2 Multi-excitons.

Dans la suite nous allons analyser les interactions entre excitons lorsqu'une boîte quantique est occupée par plus de deux paires électron-trou, donc lors de la formation de multi-excitons. Dans les structures semiconductrices présentant des structures de bande de conduction et de bande de valence simples, et ayant au moins un degré de liberté dans une direction de l'espace (matériau massif, puits quantique ou fil quantique) la formation de tels complexes n'est pas possible car la répulsion de Pauli sépare spatialement les excitons ayant les mêmes configurations de spin. Dans une boîte quantique, le potentiel de confinement dans les trois dimensions de l'espace permet cette accumulation d'excitons. Les boîtes quantiques sont alors des objets intéressants pour l'étude des phénomènes d'interaction dans les systèmes à quelques corps.

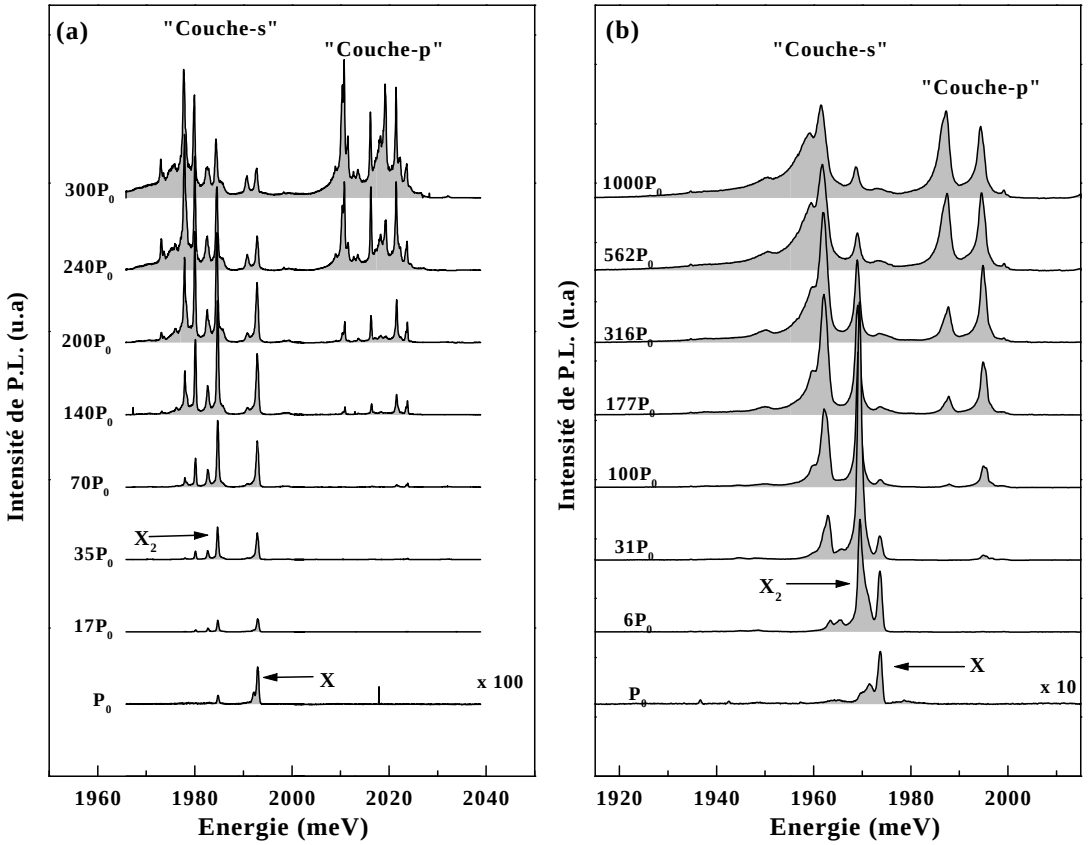


Figure 6.5 – *Evolution, avec la puissance d'excitation, des spectres de luminescence de deux boîtes quantiques différentes.*

6.2.1 Evolution des spectres de micro-luminescence avec la puissance d'excitation.

Dans une boîte quantique qui possède des états excités, lorsqu'on augmente la puissance d'excitation au-delà de la valeur pour laquelle le biexciton est observé, des raies supplémentaires apparaissent dans les spectres de luminescence. Un tel comportement est illustré sur la figure 6.5 qui montre l'évolution des spectres d'émission de deux boîtes uniques, en fonction de la puissance d'excitation. A faible puissance d'excitation, seule la recombinaison de l'exciton apparaît. Lorsque la puissance d'excitation augmente, le biexciton émerge à basse énergie, alors que l'émission de l'exciton commence à s'estomper. Pour de plus fortes puissances d'excitation, de nouvelles raies apparaissent simultanément à haute et à basse énergie, et le biexciton disparaît au profit de ces nouvelles raies.

Ces observations ne peuvent s'expliquer qu'en supposant que les niveaux fonda-

mentaux de l'électron et du trou dans la boîte sont occupés et que des porteurs supplémentaires sont introduits dans le premier état excité. A cause des interactions coulombiennes mutuelles, les porteurs du niveau fondamental et du premier niveau excité forment un complexe multi-excitonique [101].

Pour des boîtes quantiques dont l'extension latérale est comparable au rayon de Bohr de l'exciton, des calculs ont montré que les complexes excitoniques ont une structure en couche qui reflète la densité d'état à une particule [102]. Dans une première approximation, les écarts énergétiques entre les différentes raies d'émission sont donnés par les écarts énergétiques entre les états à une particule. La renormalisation des énergies par l'interaction coulombienne entre excitons est plutôt faible.

Ici, nous considérons des boîtes quantiques pour lesquelles l'énergie cinétique du confinement est comparable à l'énergie d'interaction coulombienne entre porteurs. Les énergies des états de multi-excitons sont alors fortement modifiées par l'interaction exciton-exciton. Il en résulte une structure fine et une renormalisation des énergies de transition. L'apparition d'une luminescence sur les états excités s'accompagne alors d'un décalage vers le rouge des transitions associées au niveau fondamental.

6.2.2 Spectre d'émission des multi-excitons.

La figure 6.6 présente des spectres de multi-excitons calculés (d'aprés la référence [103]). Ces spectres sont calculés pour des potentiels de confinement parabolique 2D, pour les électrons et les trous vérifiant la condition de "symétrie cachée" : ces potentiels sont tels que $m_e\omega_e = m_h\omega_h$, de sorte que les fonctions d'onde des électrons et des trous sont identiques. Des fonctions d'onde identiques pour les électrons et les trous entraînent l'égalité entre un certain nombre d'éléments de matrice de l'interaction coulombienne et des intégrales de recouvrement nulles entre les fonctions d'onde de nombre quantique orbital différent. C'est le potentiel de confinement le plus symétrique que l'on puisse utiliser pour décrire des boîtes quasi-2D. Ce potentiel conduit à des spectres d'émission des multi-excitons relativement simple faisant apparaître les grands principes de l'interaction exciton-exciton conduisant à la formation des complexes. Toute déviation par rapport aux symétries de ce potentiel induit de nouvelles transitions permises et conduit à des spectres d'émission beaucoup plus complexes. Nous allons analyser l'évolution, en fonction de la puissance d'excitation des spectres d'émission présentés sur la figure 6.7, en parallèle avec ces prévisions théoriques.

Dans une boîte quasi 2D de symétrie cylindrique, le premier état excité peut être occupé par quatre porteurs à cause de la dégénérescence du moment cinétique orbital et de la dégénérescence de spin. De l'évolution avec la puissance d'excitation du spectre de luminescence, on peut estimer le nombre moyen d'excitons qui occupent la boîte.

Pour une ou deux paires électron-trou les porteurs occupent le niveau fondamental des états à une particule conduisant à l'émission de l'exciton et du biexciton. Comme

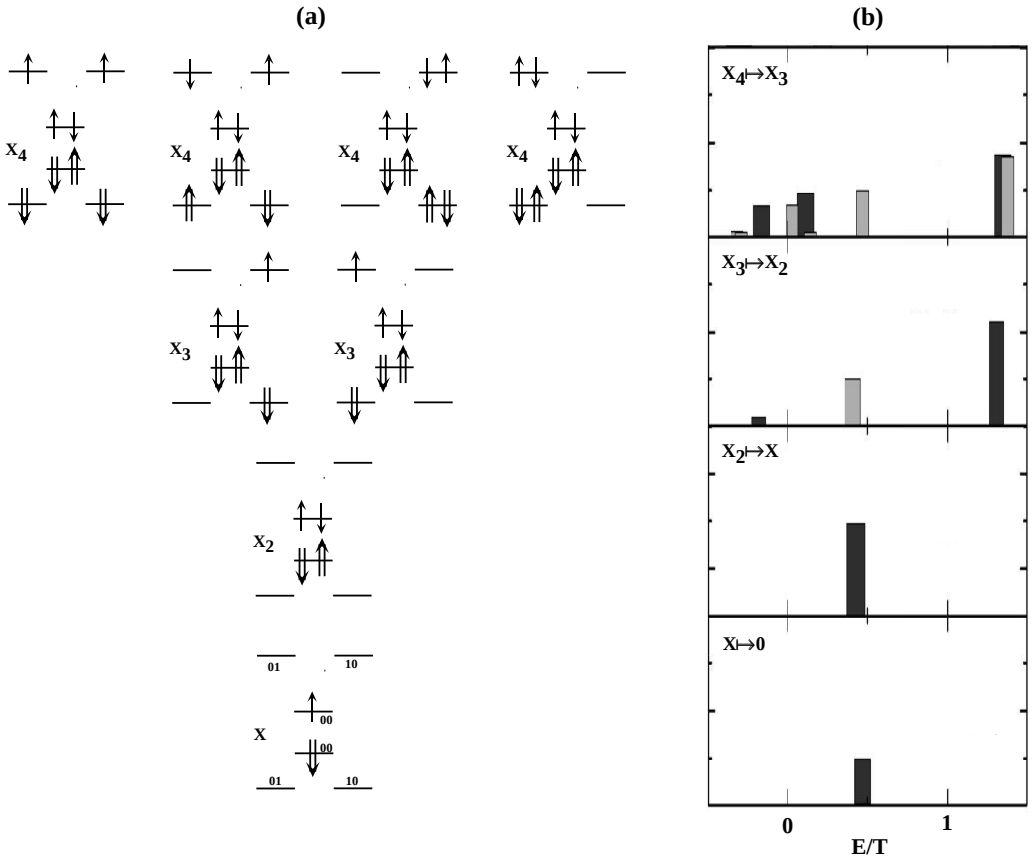


Figure 6.6 – *(a) Configurations du niveau fondamental des complexes à 1, 2, 3 et 4 excitons. (b) Spectres d'émission de multi-exciton calculés. D'après la référence [103].*

nous en avons discuté dans le chapitre 5, à cause de l'interaction attractive exciton-exciton et de l'interaction d'échange dans l'état singulet du biexciton, l'énergie E_{X_2} du biexciton est plus faible que l'énergie de deux excitons $2E_X$.

Avec deux porteurs de spins opposés, le niveau fondamental des électrons et des trous est totalement occupé. Quand une paire électron-trou supplémentaire est créée dans la boîte, le principe de Pauli interdit la relaxation de ces porteurs vers le niveau fondamental et les force à rester sur le premier niveau excité. Le niveau fondamental du complexe à trois exciton X_3 consiste donc en deux électrons et deux trous dans le niveau fondamental ("s") et un électron et un trou sur le premier niveau excité ("p"). Comme indiqué sur la figure 6.6, il y a deux configurations possibles pour ce niveau fondamental [103] $c^\dagger_{01\uparrow}h^\dagger_{01\downarrow}|X_2\rangle$ et $c^\dagger_{10\uparrow}h^\dagger_{10\downarrow}|X_2\rangle$, la paire électron-trou supplémentaire pouvant être dans l'un ou l'autre des états "p". Le terme d'interaction coulombienne $V_{eh}^{pp,scat} = \langle 01,01|V_{eh}|10,10\rangle$ mélange les deux configurations (01)(01) et (10)(10). $V_{eh}^{pp,scat}$ se calcule à partir de l'expression analytique rappelée dans l'annexe

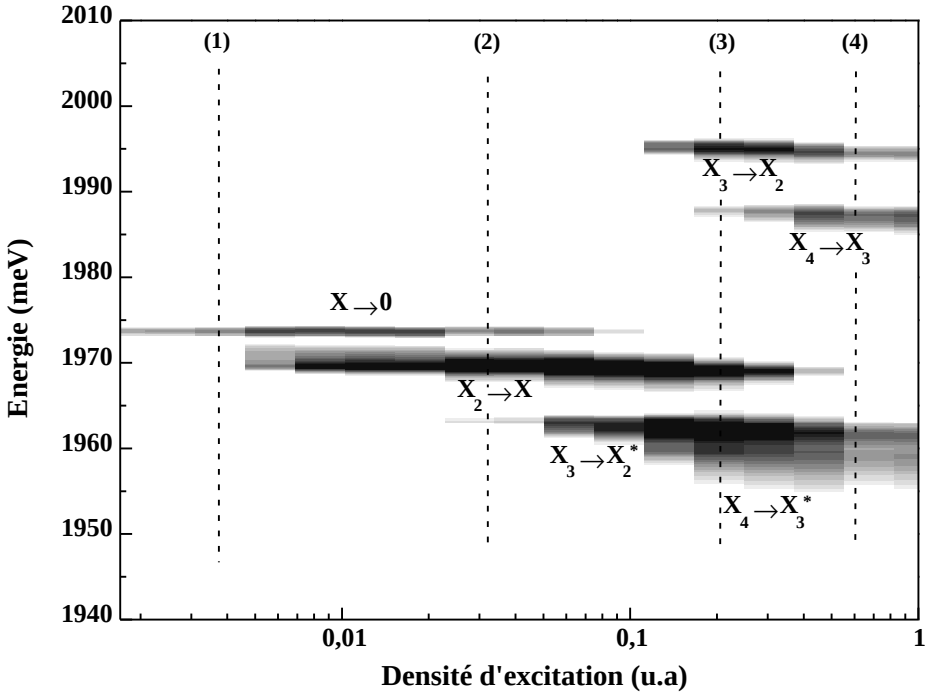


Figure 6.7 – *Variation de l'intensité d'émission (niveaux de gris) de la boîte quantique (b) de la figure 6.5 en fonction de la puissance d'excitation et de l'énergie. Les régions sombres correspondent à une forte intensité d'émission.*

B. Seule la combinaison linéaire symétrique résultant de ce mélange est optiquement active. Dans l'approximation d'un confinement parabolique 2D et au premier ordre en perturbation son énergie est donnée par :

$$E_{X_3} = 2T - (V_{ee}^{sp,x} + V_{hh}^{sp,x}) - V_{eh}^{pp,d} + 2(V_{ee}^{sp,d} + V_{hh}^{sp,d} - 2V_{eh}^{sp,d}) - V_{eh}^{pp,scat} + E_{X_2} \quad (6.7)$$

Dans le premier terme $T = \hbar(\omega_e + \omega_h)$ est l'énergie de confinement, le second terme correspond à l'énergie d'échange de l'électron (trou) de la couche "p" avec l'électron (trou) de même spin du niveau fondamental complet, le troisième terme est l'énergie coulombienne directe entre un électron et un trou de la même orbitale de la couche "p" et le quatrième terme fait le bilan de l'attraction et de la répulsion coulombienne entre porteurs des couches "s" et "p". L'énergie de l'ensemble est diminuée par le terme de mélange $V_{eh}^{pp,scat}$.

Les éléments de matrice de l'interaction coulombienne directe et de l'interaction d'échange électron-électron (trou-trou) pour les premiers niveaux "s" et "p" sont indiqués dans les tableaux 6.2 et 6.3 respectivement.

$n_i^+ n_i^- - n_j^+ n_j^-$	V_{ij}^d
00-00	1
00-01 (00-10)	$\frac{3}{4}$
01-01 (10-10)	$\frac{11}{16}$

Tableau 6.2 – *Termes d'énergie coulombienne directe entre deux électrons (trous)* $|n_i^+ n_i^-\rangle$ *et* $|n_i^+ n_i^-\rangle$ *exprimés en unité de* V_0.

$n_i^+ n_i^- - n_j^+ n_j^-$	V_{ij}^x
00-01 (00-10)	$\frac{1}{4}$
01-10 (10-01)	$\frac{3}{16}$

Tableau 6.3 – *Termes d'énergie d'échange entre deux électrons (trous)* $|n_i^+ n_i^-\rangle$ *et* $|n_i^+ n_i^-\rangle$ *exprimés en unité de* V_0.

Seules les transitions optiques entre des états de même nombre quantique ont une force d'oscillateur notable. En conséquence X_3 a deux chemins de recombinaison radiative privilégiés : tout d'abord la recombinaison d'une paire électron-trou dans le premier état excité (couche "p") peut se produire, laissant dans la boîte comme état final l'état fondamental du biexciton X_2. Cette transition est responsable de la première composante haute énergie ($X_3 \rightarrow X_2$) dans le spectre de luminescence lorsqu'on augmente la puissance d'excitation. Une paire électron-trou sur le niveau fondamental peut aussi se recombiner, en laissant comme état final un état de biexciton excité X_2^*, qui consiste en une paire électron-trou dans le niveau fondamental et une paire électron-trou dans le premier niveau excité. Cette transition correspond à la raie basse énergie $X_3 \rightarrow X_2^*$ sur la figure 6.7. Le niveau fondamental de X_2^* est un état triplet avec deux électrons (trous) de même spin, l'un dans la couche "s" et l'autre dans la couche "p". Comme pour X_3 il existe pour ce niveau deux configurations, mélangées par le terme d'interaction coulombienne $V_{eh}^{pp,scat}$. L'énergie de la combinaison symétrique (état fondamental de X_2^*) est donnée par :

$$E_{X_2^*} = 2T - (V_{ee}^{sp,x} + V_{hh}^{sp,x}) + (V_{ee}^{sp,d} + V_{hh}^{sp,d} - 2V_{eh}^{sp,d}) - V_{eh}^{pp,d} - V_{eh}^{pp,scat} + E_X \quad (6.8)$$

L'énergie de la paire électron-trou dans la couche "p" (2T) est ici abaissée par l'interaction d'échange entre porteurs de même spin des couches "s" et "p" (deuxième terme),

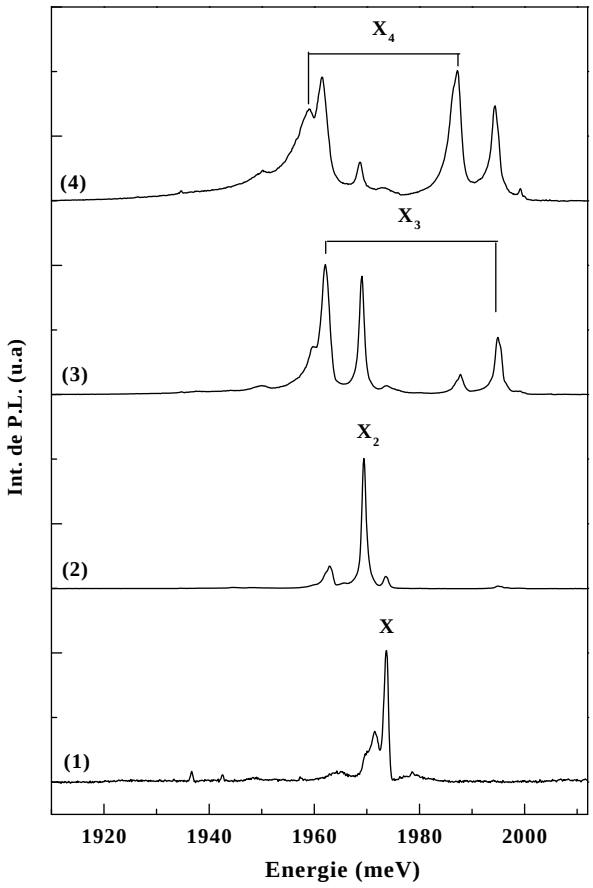


Figure 6.8 – *Spectres de photo-luminescence d'une boîte quantique unique pour différentes puissances d'excitation correspondant aux lignes pointillées sur la figure 6.7. Pour plus de clarté les spectres sont décalés et normés.*

par le bilan des termes coulombien directs (troisième et quatrième termes) et par le terme de mélange $V_{eh}^{pp,scat}$.

L'addition d'un quatrième exciton, c'est-à-dire la création d'une paire électron-trou supplémentaire dans le premier état excité, conduit à la formation dans la couche "p" de l'équivalent d'un biexciton. En symétrie cylindrique la couche "p" est quatre fois dégénérée. L'électron supplémentaire va donc pouvoir occuper différentes positions. Tout d'abord, il peut occuper un état avec un spin différent du troisième électron déjà présent (il remplit donc les conditions du principe d'exclusion de Pauli) mais avec, soit le même moment cinétique orbital, soit un moment cinétique orbital opposé. Cela conduit aux trois configurations singulets présentées sur la figure 6.6 [103]. Dans ces configurations, les deux électrons dans l'état excité peuvent être très proche l'un de l'autre, conduisant à une forte répulsion électron-électron, ce qui augmente l'énergie de ces états. Le quatrième électron peut aussi occuper un état de même spin mais

avec un moment cinétique orbital différent, c'est l'état triplet $(c^{\dagger}_{10\uparrow}h^{\dagger}_{10\downarrow})(c^{\dagger}_{01\uparrow}h^{\dagger}_{01\downarrow})|X_2\rangle$. Dans cette configuration le principe d'exclusion de Pauli empêche les deux électrons (trous) de se rapprocher et la répulsion électron-électron (trou-trou) est alors plus faible que dans le cas précédent. Cette configuration électronique est donc la plus favorable énergiquement, elle constitue le niveau fondamental de X_4 alors que les états avec deux électrons de spin opposés dans l'état "p" forment des complexes excités X_4^* à plus haute énergie. La différence d'énergie entre ces deux configurations correspond à l'énergie d'échange dans la couche "p" $V_{ee}^{pp,x} + V_{hh}^{pp,x}$. L'énergie du niveau fondamental de X_4, l'état triplet, est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{X_4} &= 2(2T - (V_{ee}^{sp,x} + V_{hh}^{sp,x}) - V_{eh}^{pp,d} + 2(V_{ee}^{sp,d} + V_{hh}^{sp,d} - 2V_{eh}^{sp,d})) \\ &\quad -(V_{ee}^{pp,x} + V_{hh}^{pp,x}) + E_{X_2} \end{aligned} \tag{6.9}$$

où, par rapport à la situation rencontrée pour X_3, l'énergie des deux paires électron-trou dans la couche "p" est rabaissée par leur interaction d'échange $V_{ee}^{pp,x} + V_{hh}^{pp,x}$.

Comme pour X_3, la recombinaison d'un complexe à quatre excitons peut se faire, soit à partir de la première couche excitée, soit à partir du niveau fondamental. La recombinaison à partir de la couche "p" ($X_4 \rightarrow X_3$) laisse, dans la boîte, X_3 dans son état fondamental. La recombinaison à partir de la couche "s" se fait vers des états correspondant à des configurations excitées du complexe à trois excitons. Ces transitions donnent lieu à une bande large notée $X_4 \rightarrow X_3^*$ légèrement décalées vers les basses énergies par rapport à la recombinaison $X_3 \rightarrow X_2^*$.

Toujours dans un modèle parabolique simple et au premier ordre en perturbation, la différence d'énergie entre les transitions $X_4 \rightarrow X_3$ et $X_3 \rightarrow X_2$

$$E(X_4 \rightarrow X_3) - E(X_3 \rightarrow X_2) = 2V_{eh}^{pp,scat} - (V_{ee}^{pp,x} + V_{hh}^{pp,x}) \tag{6.10}$$

nous donne accès au bilan entre l'énergie d'échange dans la couche "p" et l'énergie de couplage de deux excitons dans la couche "p". Cette différence serait nulle pour une boîte quantique parfaitement symétrique (confinement identique pour les électrons et les trous) [103]. De la même manière, la différence d'énergie entre les transitions $X_3 \rightarrow X_2^*$ et $X_2 \rightarrow X$

$$E(X_3 \rightarrow X_2^*) - E(X_2 \rightarrow X) = (V_{ee}^{sp,d} + V_{hh}^{sp,d}) - 2V_{eh}^{sp,d} \tag{6.11}$$

correspond au bilan de l'interaction coulombienne attractive et répulsive entre électrons et trous des couches "s" et "p". Ce bilan serait aussi nul pour des interactions symétriques.

L'analyse détaillée de l'intensité des différentes composantes des spectres en fonction de la puissance d'excitation peut aussi nous renseigner sur la nature des complexes

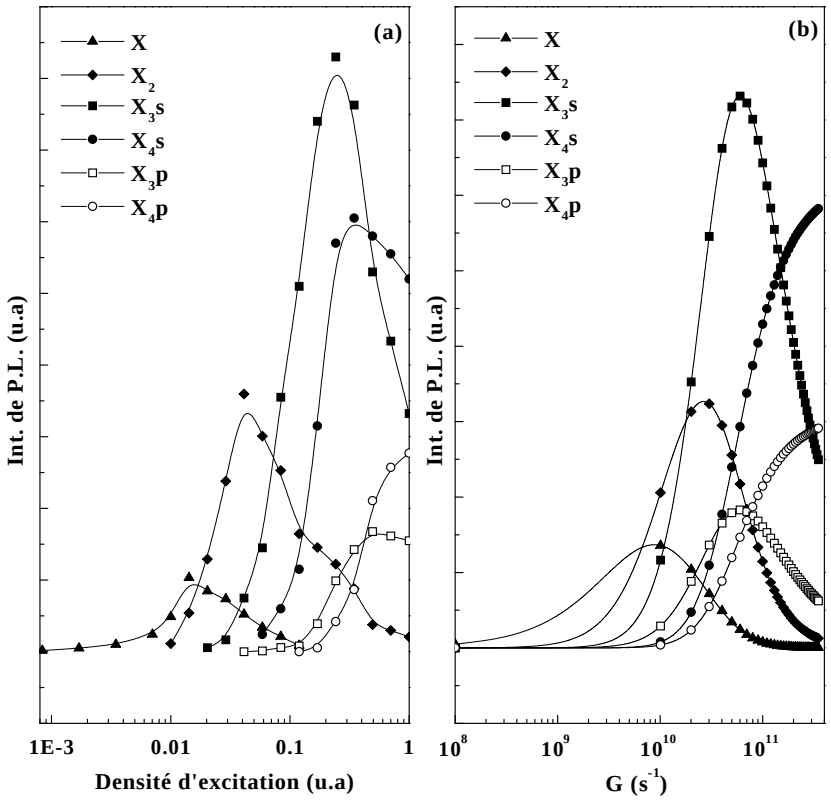


Figure 6.9 – *Comparaison entre les intensités d'émission mesurées (a) et calculées (b) pour les différents complexes excitoniques en fonction de la puissance d'excitation. Les temps de vie radiatifs utilisés pour le calcul sont :* $\tau_1 = 280\ ps$, $\tau_2 = 140\ ps$, $\tau_{3,s} = 20\ ps$, $\tau_{3,p} = 80\ ps$, $\tau_{4,s} = 160\ ps$ *et* $\tau_{4,p} = 320\ ps$.

étudiés. La figure 6.9 présente l'évolution des intensités intégrées des différentes raies d'émission qui apparaissent sur la figure 6.8 en fonction de la puissance d'excitation. A chaque instant un seul complexe excitonique bien déterminé peut être présent dans la boîte. Nous noterons n_i $(0 < n_i < 1)$ la probabilité de trouver dans la boîte le complexe à i excitons. Par exemple n_0 est la probabilité d'avoir une boîte vide et n_2 la probabilité de trouver un biexciton dans la boîte. Si on suppose que la relaxation des multiexcitons vers leur état fondamental est toujours beaucoup plus rapide que leur temps de déclin, l'évolution temporelle du système des multi-excitons sous excitation continue est décrite par les équations bilans suivantes [104] :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = g_i - \frac{n_i}{\tau_i} + \frac{n_{i+1}}{\tau_{i+1}} - g_{i+1} \tag{6.12}$$

où τ_i est la durée de vie radiative du complexe à i excitons et g_i son taux de génération. Le dernier terme de l'équation 6.12 décrit la diminution de population du complexe à i

excitons lorsqu'un exciton photo-créé supplémentaire vient former un complexe à $i+1$ excitons. Le taux de génération du complexe à i excitons peut s'écrire :

$$g_i = n_{i-1}G \tag{6.13}$$

où G est le taux de génération des excitons, paramètre proportionnel à la puissance d'excitation. Le taux de génération du complexe à i excitons dépend linéairement de la probabilité que la boîte soit occupée par $i-1$ excitons. Ce système d'équations peut être résolu analytiquement et les intensités d'émission obtenues sont comparées aux résultats expérimentaux sur la figure 6.9. D'après les mesures de temps de déclin nous estimons la durée de vie de l'exciton τ_1 à 280 ps et la durée de vie radiative du biexciton est fixée à $\tau_2 = \tau_1/2 = 140$ ps. A partir de ces deux valeurs on peut déterminer les ordres de grandeur des durées de vie de chacun des spectres d'émission. Pour reproduire de manière qualitative l'évolution relative des intensités mesurées, nous avons pris $\tau_{3,s} = 20$ ps, $\tau_{3,p} = 80$ ps, $\tau_{4,s} = 160$ ps et $\tau_{4,p} = 320$ ps. Ce modèle très simple fait bien apparaître comment la valeur relative des durées de vie des transitions permet l'observation simultanées de l'émission des différents complexes.

Conclusion

Les expériences d'excitation de la luminescence nous ont permis de mettre en évidence la présence, dans certains îlots, d'états excités. Pour ces îlots, l'émission à partir de complexes multi-excitoniques est observée à forte puissance d'excitation. Les spectres obtenus, que ce soit pour l'excitation de la luminescence ou les muti-excitons, sont cependant très différents d'un îlots à l'autre, traduisant la dispersion en taille, forme ou composition de ces îlots.

Pour accéder directement à l'interaction exciton-exciton conduisant à la formation des complexes excitoniques, il serait intéressant d'avoir à la fois, pour un même îlot, le spectre d'excitation et le spectre d'émission des multi-excitons. Malheureusement, les expériences de micro-PLE, nécessitant un signal assez important pour les réglages ne peuvent être réalisées qu'à travers des ouvertures de diamètre important (0,5 à 1 μm). Les spectres de micro-photoluminescence contiennent alors la contribution d'un nombre trop important de boîtes, et il est impossible d'identifier l'émission des multi-excitons sous forte excitation. Une telle expérience, permettant d'avoir accès à la fois à l'absorption excitonique et aux spectres de multi-excitons, reste à mettre en place.

Conclusion

L'étude des propriétés optiques intrinsèques des boîtes quantiques se heurte au problème de l'inhomogénéité des objets réalisés par des techniques de croissance auto-assemblée. La spectroscopie avec résolution spatiale, en permettant l'observation d'objets uniques, est une méthode efficace pour s'affranchir de ces problèmes. Dans ce travail, nous avons effectué une étude complète des propriétés optiques de boîtes quantiques uniques à base de CdTe.

La première partie de ce travail a consisté en la mise au point d'une technique de spectroscopie permettant l'étude de boîtes quantique uniques. La lithographie électronique nous a permis la réalisation de masques présentant des ouvertures sub-microniques. L'observation de la luminescence à travers ces ouvertures permet de sélectionner des boîtes quantiques uniques et d'étudier leurs transitions optiques.

Le confinement d'un exciton dans un îlot de faible extension latérale conduit à un mélange d'un état excitonique discret avec le continuum d'état des phonons acoustiques de faible énergie. Ce couplage exciton-phonon modifie l'évolution, en fonction de la température, des spectres de luminescence, avec l'apparition progressive de bandes latérales. Celles-ci correspondent à des transitions optiques accompagnées de changement du nombre d'occupation des modes de phonon.

L'influence de l'interaction d'échange sur la structure de l'exciton a été analysée. Le terme courte portée de l'interaction d'échange, responsable dans le matériau massif du dédoublement entre un niveau d'exciton radiatif et un niveau d'exciton non-radiatif, est fortement amplifié par le confinement. L'interaction longue portée, combinée avec l'anisotropie du potentiel de confinement, conduit à un dédoublement du niveau radiatif de l'exciton ; ce niveau apparaît alors en polarisation linéaire suivant deux directions orthogonales correspondant aux axes principaux du potentiel de confinement anisotrope. Les directions de polarisations et la valeur du dédoublement nous donnent respectivement l'orientation et une estimation du facteur de forme de l'îlot anisotrope.

L'accumulation des porteurs dans une boîte quantique conduit à la formation de complexes excitoniques. Les propriétés du biexciton dans une boîte unique ont été étudiées. En particulier, nous avons montré l'influence de la formation du biexciton sur l'intensité relative des raies d'émission de l'exciton radiatif et de l'exciton non-radiatif.

La formation et la recombinaison du biexciton joue le rôle d'un chemin de recombinaison pour l'exciton non-radiatif, qui va disparaître d'autant plus rapidement que sa durée de vie radiative est grande. Les propriétés de polarisation du biexciton en champ nul et sous champ magnétique montre que l'état de biexciton n'est pas affecté par l'interaction d'échange ou le champ magnétique, et que sa structure fine est imposée par l'exciton dans l'état final de la transition biexciton-exciton.

Dans les structures dopées par modulation, nous avons identifié la contribution provenant de la recombinaison d'un exciton chargé négativement. Sous l'effet du champ électrique local de charges piégées au voisinage des boîtes, les raies d'émission de l'exciton, du biexciton et de l'exciton chargé négativement présentent des fluctuations aléatoires liées à l'effet Stark quantique. L'analyse détaillée de ces fluctuations nous a permis de mettre en évidence une forte sensibilité de l'énergie de liaison des complexes excitoniques à l'amplitude du champ électrique.

Enfin, une étude des états excités dans des boîtes quantiques individuelles a été entreprise. Les expériences d'excitation de la luminescence mettent en évidence une grande diversité d'états excités d'une boîte quantique à l'autre, traduisant directement l'inhomogénéité de structure des boîtes. Sous forte puissance d'excitation, une émission à partir des états excités est observée ; elle correspond à la formation de multi-excitons.

La poursuite de ce travail s'oriente actuellement vers l'étude de structures dopées par modulation, à concentration d'électrons variable. L'insertion de la zone active (plan de boîtes et plan de dopage) dans une structure Schottky ou une structure PIN devrait permettre de moduler le nombre de porteurs dans les boîtes, et ainsi d'analyser par micro-luminescence, l'interaction entre un trou photogénéré et N électrons confinés dans une boîte.

Annexe A

Exciton dans un puits quantique

La description de l'exciton dans un puits quantique passe par la séparation du mouvement du centre de masse et du mouvement relatif des deux particules. La fonction d'onde de l'exciton $\Psi(\mathbf{R}_{\|}, \rho, z_e, z_h)$ peut donc se décomposer en deux partie indépendantes : d'une part, une fonction qui décrit le mouvement libre du centre de masse dans le plan de la couche, et d'autre part une fonction des variables ρ, z_e et z_h décrivant le mouvement relatif de l'électron et du trou dans le plan du puits et leurs confinements suivant l'axe de croissance. Pour un puits suffisamment étroit, on peut négliger la corrélation du mouvement électron-trou suivant z et séparer les variables du mouvement dans le plan $\rho = |\mathbf{r}_{e\|} - \mathbf{r}_{h\|}|$ et dans la direction de croissance (z_e et z_h). Le mouvement relatif est alors décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde purement 2D, caractérisée par un paramètre variationnel a_{2d} fixé par l'interaction coulombienne et le confinement suivant z. On choisit alors, pour l'état fondamental $1s$ de l'exciton, une fonction d'essai de la forme :

$$\Psi(\mathbf{R}_{\|}, \rho, z_e, z_h) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_{\|}\mathbf{R}_{\|}}.\varphi^{2d}(\rho)\chi_e(z_e)\chi_h(z_h); \quad \varphi^{2d}(\rho) = \sqrt{\frac{2}{\pi a_{2d}^2}} e^{-\rho/a_{2d}} \qquad \text{(A.1)}$$

où a_{2d} décrit la distance moyenne électron-trou dans le plan de la couche et $\chi_e(z)$ et $\chi_h(z)$ représentent le confinement des particules par le potentiel du puits quantique.

L'équation de Schrödinger décrivant le mouvement relatif des deux particules s'écrit alors :

$$(H_e + H_h + H_{\|})\varphi^{2d}(\rho)\chi_e(z_e)\chi_h(z_h) = E.\varphi^{2d}(\rho)\chi_e(z_e)\chi_h(z_h) \qquad \text{(A.2)}$$

avec

$$H_e = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + V_e(z_e) \tag{A.3}$$

l'hamiltonien de l'électron confiné dans le puits quantique,

$$H_h = \frac{p^2}{2m_{hz}^*} + V_h(z_h) \tag{A.4}$$

l'hamiltonien du trou confiné dans le puits quantique, et

$$H_{\|} = \frac{p_{\|}^2}{2\mu_{\|}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0\sqrt{\rho^2 + Z^2}} \tag{A.5}$$

l'hamiltonien de la particule réduite dont le mouvement dans le plan est décrit par ρ et paramétré par $Z = |z_e - z_h|$.

En intégrant l'équation A.1 sur z_e, z_h et ρ on obtient :

$$E = E_e + E_h + E_{1s} \tag{A.6}$$

où E_{1s} représente l'énergie de liaison de la paire électron-trou, chacune des particules ayant comme énergie de confinement E_e et E_h. Cette énergie de liaison E_{1s} est donnée, pour un puits infini, par :

$$\begin{aligned} E_{1s} &= \frac{\hbar^2}{2\mu_{\|}\lambda^2} - \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} \frac{2}{L_z} cos^2\left(\frac{\pi}{L_z} z_e\right) dz_e \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} \frac{2}{L_z} cos^2\left(\frac{\pi}{L_z} z_h\right) dz_h \\ &\times \int_0^{+\infty} 2\pi\rho d\rho \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \frac{2}{\pi} \frac{1}{a_{2d}^2} e^{-\frac{2\rho}{\lambda}} \end{aligned} \tag{A.7}$$

a_{2d} est alors la valeur du paramètre variationnel λ pour laquelle l'énergie de liaison de l'exciton $|E_{1s}|$ est maximum. En posant :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{\mu_{\|}e^2} \tag{A.8}$$

$$R_0 = \frac{\mu_{\|}e^4}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2\hbar^2} = \frac{1}{a_0^2}\frac{\hbar^2}{2\mu_{\|}} \tag{A.9}$$

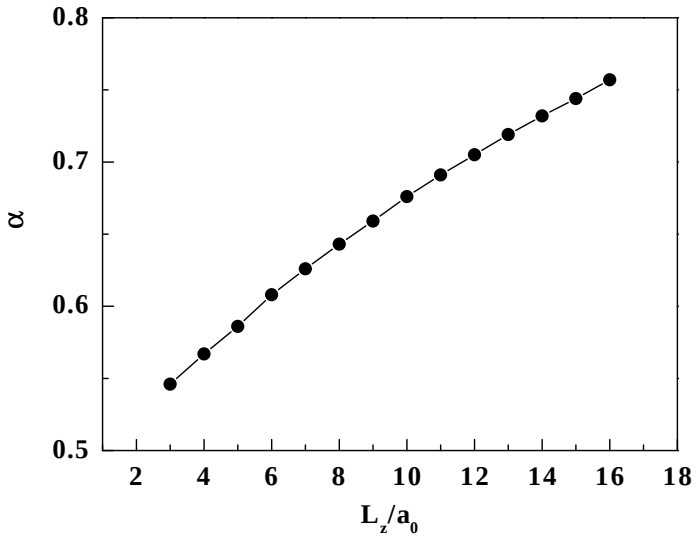
et en introduisant les coordonnées réduites :

$$u = \frac{\rho}{a_0}; \quad v = \frac{z}{a_0}; \quad \alpha = \frac{\lambda}{a_0}; \quad b_0 = \frac{L_z}{2a_0} \tag{A.10}$$

l'énergie de liaison de l'exciton devient :

$$\begin{aligned} \frac{E_{1s}}{R_0} &= \frac{1}{\alpha^2} - \left(\frac{2a_0}{L_z}\right)^2 \int_{-b_0}^{b_0} cos^2\left(\frac{\pi}{L_z} a_0 v_e\right) dv_e \int_{-b_0}^{b_0} cos^2\left(\frac{\pi}{L_z} a_0 v_h\right) dv_h \\ &\times \int_0^{+\infty} \frac{8}{\alpha^2} \frac{u}{\sqrt{u^2 + (v_e - v_h)^2}} e^{-\frac{2u}{\alpha}} du \end{aligned} \tag{A.11}$$

Il suffit alors de minimiser cette expression par rapport au paramètre α. L'évolution du paramètre α ainsi obtenu en fonction de l'épaisseur du puits quantique L_z est présentée sur la figure ci-dessous.



Annexe B

Eléments de matrice d'interaction coulombienne

Sur la base des excitations élémentaires électron-trou $|n_e^+ n_e^-, n_h^+ n_h^-\rangle$, les éléments de matrice de l'interaction coulombienne entre électrons et trous dans un potentiel de confinement parabolique 2D isotrope peuvent s'exprimer sous forme [100] :

$$
\begin{aligned}
&\langle N_e^+ N_e^-, N_h^+ N_h^- | V_{eh} | n_e^+ n_e^-, n_h^+ n_h^- \rangle \\
&= \frac{-V_0 \delta_{L,l} (-1)^{S_e+s_e}}{\sqrt{N_e^+! N_e^-! N_h^+! N_h^-! n_e^+! n_e^-! n_h^+! n_h^-!}} \left(\sqrt{\frac{\Lambda_{eh}}{\Lambda_e}}\right)^{S_e+s_e} \left(\sqrt{\frac{\Lambda_{eh}}{\Lambda_h}}\right)^{S_h+s_h} \\
&\times \sum_{p_e=0}^{min(N_e^+,n_e^+)} p_e! \sum_{q_e=0}^{min(N_e^-,n_e^-)} q_e! \sum_{p_h=0}^{min(N_h^+,n_h^+)} p_h! \sum_{q_h=0}^{min(N_h^-,n_h^-)} q_h! \\
&\times \binom{N_e^+}{p_e} \binom{n_e^+}{p_e} \binom{N_e^-}{q_e} \binom{n_e^+}{q_e} \binom{N_h^+}{p_h} \binom{n_h^+}{p_h} \binom{N_h^-}{q_h} \binom{n_h^-}{q_h} \\
&\times \left(\frac{\Lambda_e}{\Lambda_{eh}}\right)^{p_e+q_e} \left(\frac{\Lambda_h}{\Lambda_{eh}}\right)^{p_h+q_h} \left(-\frac{1}{2}\right)^p \frac{\Gamma(p+1/2)}{\sqrt{2\pi}}
\end{aligned}
$$

avec :

$l = l_e + l_h$ $(L = L_e + L_h)$

$V_0 = \sqrt{2\pi} R_y^* a_B^* / l_{0,eh}$

$l_{0,eh}^2 = 1/2(l_{0,e}^2 + l_{0,h}^2)$

$l_{0,i} = l_B/(1 + 4\omega_i^2/\omega_c^2)^{1/4}$ (l_B est la longueur magnétique)

$\Lambda_i^2 = 1 + 4\omega_i^2/\omega_c^2$ $(i = e, h)$

$2\Lambda_{eh}^{-1} = \Lambda_e^{-1} + \Lambda_h^{-1}$

$$p = N_e^+ + n_e^- + N_h^- + n_h^+ - p_e - q_e - p_h - q_h$$

$$s_i = n_i^+ + n_i^- \ (S_i = N_i^+ + N_i^-)$$

Bibliographie

[1] M.A. Reed, R.T. Bate, K. Bradshaw, W.M. Duncan, W.M. Frensley, J.W. Lee, et H.D. Smith, *J. Vacuum Sci. Technol. B* (1986), vol. **4**, p. 358.

[2] J.M. Gérard, *Confined Electrons and Photons*, p. 357. Plenum Press, New York, 1995.

[3] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, et A. Imamoglu, *Science* (2000), vol. **290**, p. 2282.

[4] D. Loss et D.P. Di Vincenzo, *Phys. Rev. A* (1998), vol. **57**, p. 120.

[5] A. Imamoglu, D.D. Awschalom, G. Burkard, D.P. Di Vincenzo, D. Loss, M. Sherwin, et A. Small, *Phys. Rev. Lett.* (1999), vol. **83**, p. 4204.

[6] F. Troiani, U. Hohenester, et E. Molinari, *Phys. Rev. B* (2000), vol. **62**, p. R2263.

[7] J.M. Luttinger, *Phys. Rev.* (1956), vol. **102**, p. 1030.

[8] V.A. Taygai, O.V. Snitko, V.N. Bondarenko, N.I. Vitrikhovskii, V.B. Popov, et A.N. Krasiko, *Sov. Phys. Solid State* (1974), vol. **16**, p. 885.

[9] J.M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Aleysson, R. Langer, et G. Feuillet, *J. Appl. Phys.* (1996), vol. **64**, p. 6257.

[10] P. Peyla, *Effets excitoniques dans les multipuits quantiques II-VI de CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe sous perturbations.* Thése de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, 1992.

[11] M. Zigone, H. Roux-Buisson, H. Tuffigo, N. Magnea, et H. Mariette, *Semicod. Sci. and Techn.* (1991), vol. **6**, p. 454.

[12] D.G. Thomas, *J. Appl. Phys.* (1961), vol. **32**, p. 2298.

[13] R.D. Greenough et S.B. Palmer, *J. Phys* (1973), vol. **D6**, p. 586.

[14] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures.* Les Ulis : Les editions de physique, 1988.

[15] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Laloe, *Mécanique Quantique.* Paris : Herman, 1973.

[16] L.C. Andreani, *Confined Electrons and Photons*, p. 57. Plenum Press, New York, 1995.

[17] J. Song et S.E. Ulloa, *Phys. Rev. B* (1995), vol. **52**, p. 9015.

[18] D. Martrou, J. Eymery, et N. Magnea, *Phys. Rev. Lett.* (1999), vol. **83**, p. 2366.

[19] D. Bimberg, M. Grundman, et N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures.* Chichester : Wiley, 1999.

[20] J.Y Marzin, J.M. Gérard, A. Israel, D. Barrier, et G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* (1994), vol. **73**, p. 716.

[21] J. Tersoff et F.K. Legoues, *Phys. Rev. Lett.* (1994), vol. **72**, p. 3570.

[22] M. Lowisch, M. Rabe, B. Stegermann, F. Henneberger, M. Grundmann, V. Turck, et D. Bimberg, *Phys. Rev. B* (1996), vol. **54**, p. R11074.

[23] L. Marsal, *Elaboration et caractérisation de nano-structures auto-organisées de semiconducteurs II-VI.* Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2001.

[24] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, et J. Kossut, *Appl. Phys. Lett.* (1999), vol. **74**, p. 3011.

[25] Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, T. Okuno, et Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* (1998), vol. **73**, p. 3757.

[26] J.M. Hartmann, G. Feuillet, M. Charleux, et H. Mariette, *J. Appl. Phys.* (1996), vol. **79**, p. 3035.

[27] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J.L. Rouvière, et H. Mariette, *J. Appl. Phys.* (2001), vol. A paraître.

[28] H.D. Robinson et B.B. Goldberg, *Phys. Rev. B* (2000), vol. **61**, p. R5086.

[29] J. Seufert, R. Weigand, G. Bacher, T. Kummel, A. Forchel, K. Leornardi, et D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* (2000), vol. **76**, p. 1872.

[30] S.A. Empedocles, D.J. Norris, et M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* (1996), vol. **77**, p. 3873.

[31] J.M. Raimond et S. Haroche, *Confined Electrons and Photons.* Plenum Press, New York, 1995.

[32] Y. Nambu H. Yokoyama et T. Kawakami, *Confined Electrons and Photons*, p. 427. Plenum Press, New York, 1995.

[33] E.L. O'Neill, *Introduction to Statistical Optics.* Palo Alto : Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1963.

[34] E. Rosencher et B. Vinter, *Optoélectronique.* Paris Milan Barcelone : Masson, 1998.

[35] R.E. Walkup, A. Spielfiedel, et D.E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* (1980), vol. **45**, p. 986.

[36] D.S. Citrin, *Phys. Rev. B* (1993), vol. **47**, p. 3832.

[37] L.C. Andreani, *Solid State Commun.* (1991), vol. **77**, p. 641.

[38] D.S. Citrin, *Superlattices and Microstructures* (1993), vol. **13**, p. 303.

[39] E.J. Mayer, N.T. Pelekanos, J. Kuhl, N. Magnea, et H. Mariette, *Phys. Rev. B* (1995), vol. **51**, p. 17263.

[40] D. Gammon, E.S. Snow, B.V. Shanabrook, D.S. Katzer, et D. Park, *Science* (1996), vol. **273**, p. 87.

[41] X. Fan, T. Takagahara, J.E. Cunninghan, et H. Wang, *Solid State Commun.* (198), vol. **108**, p. 857.

[42] K. Ota, N. Usami, et Y. Shiraki, *Physica E* (1998), vol. **2**, p. 573.

[43] C.B. Duke et G.D. Mahan, *Phys. Rev.* (1965), vol. **139**, p. A1965.

[44] G.D. Mahan, *Many-Particles Physics.* New York : Plenum Press, second ed., 1990.

[45] M. Brousseau, *Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs.* Les Ulis : Les Editions de Physique, 1988.

[46] T. Takagahara, *Phys. Rev. B* (1985), vol. **31**, p. 6552.

[47] C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* (1989), vol. **39**, p. 1871.

[48] S. Rudin, T.L. Reinecke, et B. Segall, *Phys. Rev. B* (1990), vol. **42**, p. 11218.

[49] T. Takagahara, *Phys. Rev. B* (1999), vol. **60**, p. 2638.

[50] X.Q. Li et Y. Arakawa, *Phys. Rev. B* (1999), vol. **60**, p. 1915.

[51] G.E. Pikus et G.L. Bir, *Sov. Phys. JETP* (1971), vol. **33**, p. 108.

[52] S.V. Gupalov, E.L. Ivchenko, et A.V. Kavokin, *JETP* (1998), vol. **33**, p. 388.

[53] S.V. Gupalov et E.L. Ivchenko, *J. Crystal Growth* (1998), vol. **184/185**, p. 393.

[54] L.C. Andreani et F. Bassani, *Phys. Rev. B* (1990), vol. **41**, p. 7536.

[55] K. Ehara et K. Cho, *Solid State Commun.* (1982), vol. **44**, p. 453.

[56] K. Cho, S. Suga, W. Dreybrodt, et F. Willmann, *Phys. Rev. B* (1975), vol. **11**, p. 1512.

[57] W. Wardzynski et M. Suffczynski, *Solid State Commun.* (1972), vol. **10**, p. 417.

[58] U. Rossler, S. Jorda, et D. Broido, *Solid State Commun.* (1990), vol. **73**, p. 209.

[59] J.C. Merle, R. Sooryakumar, et M. Cardona, *Phys. Rev. B* (1984), vol. **30**, p. 3261.

[60] H.W. van Kesteren, E.C. Cosman, W.A.J.A. van der Poel, et C.T. Foxon, *Phys. Rev. B* (1990), vol. **41**, p. 5283.

[61] E. Blackwood, M.J. Snelling, R.T. Harley, S.R. Andrews, et C.T. Foxon, *Phys. Rev. B* (1994), vol. **50**, p. 14246.

[62] W. Heller et U. Bockelmann, *Phys. Rev. B* (1997), vol. **55**, p. R4871.

[63] L. Besombes, K. Kheng, et D. Martrou, *Phys. Rev. Lett.* (2000), vol. **85**, p. 425.

[64] R. Romestain et G. Fishman, *Phys. Rev. B* (1994), vol. **49**, p. 1774.

[65] T. Takagahara, *Phys. Rev. B* (1993), vol. **47**, p. 4569.

[66] J. Puls, M. Rabe, H.J. Wunsche, et F. Henneberger, *Phys. Rev. B* (1999), vol. **60**, p. R16303.

[67] M. Bayer, A. Kuther, A. Forchel, A. Gorbunov, V.B. Timofeev, F. Schafer, J.P. Reithmaier, T.L. Reinecke, et S.N. Walck, *Phys. Rev. Lett.* (1999), vol. **82**, p. 1748.

[68] E.L. Ivchenko, *Phys. Stat. Sol. (a)* (1997), vol. **164**, p. 487.

[69] M.Z. Maialle, E.A. de Andrada e Silva, et L.J.Sham, *Phys. Rev. B* (1993), vol. **47**, p. 15776.

[70] V.D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kummel, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonardi, et D. Hommel, *Phys. Rev. Lett.* (1999), vol. **82**, p. 1780.

[71] A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, et M. Bawendi, *Phys. Rev. B* (1996), vol. **54**, p. 4843.

[72] M. Bayer, V.B. Timofeev, T. Gutbrod, A. Forchel, R. Steffen, et J. Oshinowo, *Phys. Rev. B* (1995), vol. **52**, p. R11623.

[73] E.L. Ivchenko et A.A. Kiselev, *JETP Lett.* (1998), vol. **67**, p. 43.

[74] U. Bockelmann et G. Bastard, *Phys. Rev. B* (1992), vol. **45**, p. 1688.

[75] M.A. Lampert, *Phys. Rev. Lett.* (1958), vol. **1**, p. 450.

[76] J.R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* (1966), vol. **17**, p. 860.

[77] F. Gindele, U. Woggon, W. Langbein, J.M. Hvan, K. Leonardi, D. Hommel, et H. Selke, *Phys. Rev. B* (1999), vol. **60**, p. 8773.

[78] K. Kheng, R.T. Cox, Y. Merle d'Aubigné, F. Bassani, K. Saminadayar, et S. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.* (1993), vol. **71**, p. 1752.

[79] V. Huard, R.T. Cox, K. Saminadayar, A. Arnoult, et S. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.* (2000), vol. **84**, p. 187.

[80] G. Finkelstein et I. Bar Joseph, *Il Nuevo Cimento* (1995), vol. **17D**, p. 1239.

[81] G.V. Astakhov, *Phys. Rev. B* (1999), vol. **60**, p. R8485.

[82] R.J. Warburton, C. Schaflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J.M. Garcia, W. Schoenfeld, et P.M. Petroff, *Nature* (2000), vol. **405**, p. 926.

[83] A.J. Shields, F.M. Bolton, M.Y. Simmons, M. Pepper, et D.A. Ritchie, *Phys. Rev. B* (1997), vol. **55**, p. R1970.

[84] K. Brunner, G. Abstreiter, G. Bohm, G. Trankle, et G. Weimann, *Phys. Rev. Lett.* (1994), vol. **73**, p. 1138.

[85] T. Takagahara, *Phys. Rev. B* (1989), vol. **39**, p. 10206.

[86] L. Landin, M.E. Pistol, C. Pryor, M. Persson, L. Samuelson, et M. Miller, *Phys. Rev. B* (1999), vol. **60**, p. 16640.

[87] M.A. Lee, P. Vashishta, et R.K. Kalia, *Phys. Rev. Lett.* (1983), vol. **51**, p. 2422.

[88] W.F. Brinkman, T.M. Rice, et B. Bell, *Phys. Rev. B* (1973), vol. **8**, p. 1570.

[89] O. Heller, *Biexcitons piégés dans des défauts d'interface et capture des excitons dans des puits quantiques.* Thèse de l'Université Paris VI, 1997.

[90] A. Kuther, M. Bayer, A. Forchel, A. Gorbunov, V.B. Timofeev, F. Schafer, et J.P. Reithmaier, *Phys. Rev. B* (1998), vol. **58**, p. R7508.

[91] T.F. Albrecht, K. Bott, T. Meier, A. Schulze, M. Koch, S.T. Cundiff, J. Feldmann, W. Stolz, P.Thomas, S.W. Kock, et E.O. Gobel, *Phys. Rev. B* (1996), vol. **54**, p. 4436.

[92] S.N. Walck et T.L. Reinecke, *Phys. Rev. B* (1998), vol. **57**, p. 9088.

[93] K. Hild, D. Miller, W. Langbein, U. Woggon, M. Hetterich, et C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol.* (2001), vol. **224**, p. 379.

[94] R.G. Neuhauser, K.T. Shimizu, W.K. Woo, S.A. Empedocles, et M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* (2000), vol. **85**, p. 3301.

[95] Al.L. Efros et M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* (1997), vol. **78**, p. 1110.

[96] L. Landin, M.S. Miller, M.E. Pistol, C.E. Pryor, et L. Samuelson, *Science* (1998), vol. **280**, p. 262.

[97] F.Findeis, M. Baier, A. Zrenner, M. Bichler, G. Abstreiter, U. Hohnester, et E. Molinari, *Phys. Rev. B* (2001), vol. **63**, p. 121309(R).

[98] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, D. Spektor, J.M. Garcia, et P.M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* (1998), vol. **80**, p. 4991.

[99] P. Hawrylack, G.A. Narvaez, M. Bayer, et A. Forchel, *Phys. Rev. Lett.* (2000), vol. **85**, p. 389.

[100] A. Wojs et P. Hawrylack, *Phys. Rev. B* (1995), vol. **51**, p. 10880.

[101] M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylack, S. Fafard, et A. Forchel, *Nature* (2000), vol. **405**, p. 923.

[102] S. Raymond, S. Fafard, P.J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylack, S. Charbonneau, D. Leonard, R. Leon, P.M. Petroff, et J.L. Merz, *Phys. Rev. B* (1996), vol. **54**, p. 11548.

[103] P. Hawrylack, *Phys. Rev. B* (1999), vol. **60**, p. 5597.

[104] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, J.M. Garcia, et P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* (2000), vol. **61**, p. 11009.

Résumé

Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI.

La mise au point d'une technique de spectroscopie avec une très haute résolution spatiale (environ 250 nm) nous a permis d'étudier les propriétés optiques de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI. L'analyse de la dépendance en température des raies d'émission de boîtes uniques a permis de mettre en évidence et de modéliser le mécanisme d'élargissement des transitions optiques par le couplage de l'état discret de l'exciton avec le continuum des états de phonons acoustiques. L'influence de l'interaction d'échange électron-trou sur la structure d'un exciton confiné est analysée en détail. L'interaction d'échange longue portée, combinée à l'anisotropie du potentiel de confinement, conduit à un dédoublement du niveau radiatif de l'exciton qui émet alors en polarisation linéaire suivant deux directions orthogonales. L'accumulation des porteurs dans une boîte quantique conduit à la formation de complexes excitoniques. Une étude détaillée des transitions optiques associées au biexciton est présentée. On montre que la structure fine et les propriétés de polarisation du biexciton sont imposées par l'exciton dans l'état intermédiaire de la recombinaison. Dans des structures dopées par modulation, la recombinaison d'un exciton chargé négativement est identifiée dans les spectres de micro-luminescence. L'analyse détaillée de fluctuations de l'énergie d'émission de l'exciton, du biexciton et de l'exciton chargé, liées à la présence d'un champ électrique local fluctuant, nous a permis de mettre en évidence une forte diminution de l'énergie de liaison des complexes excitoniques avec l'augmentation du champ électrique. Enfin, une étude des états excités dans des boîtes uniques a été entreprise. Les expériences d'excitation de la luminescence permettent d'observer directement la présence d'états excités dans certaines boîtes. Sous forte puissance d'excitation, une émission à partir de ces états excités est observée ; elle correspond à la recombinaison de multi-excitons.

Mots-clés: Boîtes quantiques uniques, semiconducteurs II-VI, interaction d'échange, couplage exciton-phonons, complexes excitoniques, micro-spectroscopie.