



HAL
open science

Ecrantage du champ piezo-electrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe: etude dynamique

Eric Vanelle

► **To cite this version:**

Eric Vanelle. Ecrantage du champ piezo-electrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe: etude dynamique. Physique [physics]. Université Joseph Fourier, 1995. Français. NNT : . tel-03197413

HAL Id: tel-03197413

<https://theses.hal.science/tel-03197413v1>

Submitted on 13 Apr 2021

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

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

THESE

présentée par

Eric VANELLE

Pour obtenir le titre de Docteur
de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et du 30 Mars 1992)

Spécialité **PHYSIQUE**

**ECRANTAGE DU CHAMP PIEZO-ELECTRIQUE DANS LES
PUITS QUANTIQUES CdTe/CdMnTe: ETUDE DYNAMIQUE**

soutenue le 15 novembre 1995 devant la commission d'examen:

MM.

M. ZIGONE
M. BROUSSEAU
B. DEVEAUD
A. ALEXANDROU
J. MASSIES
R. ROMESTAIN

Président
Rapporteur
Rapporteur

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université
Joseph Fourier - Grenoble I (Unité de Recherche associée au CNRS)

*« Il n'y a pas de solutions,
parce qu'il n'y a pas de problèmes »*

E. Mounier

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie Physique et je remercie M. Yves Merle d'Aubigné de m'avoir accueilli dans le groupe Optique du Solide, et d'avoir eu la patience de lire une des premières épreuves de ce mémoire.

M. Michel Zigone m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et je l'en remercie. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. Max Brousseau et M. Benoit Deveaud qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs, ainsi qu'à Me. Antigoni Alexandrou et M. Jean Massies qui ont accepté de juger ce travail.

Le sujet de cette thèse m'a été proposé par Robert Romestain, qui m'a encadré durant ces trois années. Je tiens à le remercier très sincèrement pour ses innombrables conseils et la qualité de la formation que j'ai reçue. Je lui suis enfin très reconnaissant pour la patience qu'il a su montrer lors de la rédaction de ce mémoire, durant laquelle nous avons redécouvert les joies du travail en « 3-8 »!

Dominique Block a montré un intérêt constant et constructif pour ce travail, qui lui doit beaucoup; qu'il en soit ici chaleureusement remercié. Les longues nuits que nous avons passées ensemble dans la salle de manip furent des plus agréables, bien que nos divergences d'appréciation sur la qualité des films que nous voyions nous aient parfois conduits à quelque peu oublier nos spectres!

Joël Cibert a souvent subi les morsures du froid de l'hiver Grenoblois dans ses trajets entre le CENG et le Laboratoire de Spectrométrie Physique dans le seul but de discuter des derniers résultats obtenus. Je lui suis très reconnaissant pour l'intérêt qu'il a porté pour ces travaux et pour la qualité des échantillons qu'il a réalisés. Notre réunion avec Robert dans le poste de garde du CENG est un souvenir qui me fera rire encore longtemps!

Le Si Dang m'a laissé utiliser de nombreuses fois son banc de caractérisation, sans se douter des risques encourus par son matériel... Le premier soir où j'ai ainsi dû éteindre les 245 appareils que j'avais mis en route dans un élan boulimique parfaitement incompréhensible, restera longtemps gravé dans ma mémoire. Qu'il soit ici remercié pour sa disponibilité et sa patience.

Guy Fishman m'a permis de réaliser un vieux rêve d'enfant... qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance! En effet durant de nombreuses années l'image du chercheur se confondait pour moi avec celle d'un Monsieur à grande barbe, armé d'un stylo et d'une gomme, déboulant parfois hors de son bureau en disant: « J'en ai eu la peau! ». Guy a eu la peau de beaucoup de choses, qui m'ont été très utiles, durant ces trois années. Merci pour nos nombreuses et éclairantes discussions, ...et vogue la galère!

Régis André a eu la patience de m'expliquer les méandres des puits quantiques piézo-électriques au commencement de ma thèse qu'il en soit ici remercié. Je voudrais profiter de l'occasion pour me permettre le conseil suivant: si tu veux cesser de te casser deux ou trois pieds chaque année, le meilleur moyen est encore d'arrêter la montagne; c'est dangereux et il fait froid!

André Wasiela m'a, à maintes reprises, sauvé la vie quand j'oubliais de me munir de l'indispensable briquet bic, sans lequel le bonheur du fumeur est impossible. Merci André et merci pour m'avoir laissé travailler sur ta manip une journée de septembre, les résultats en furent tout à fait passionnants.

Robert Legras a eu la gentillesse de me pardonner d'avoir un jour oublié de rebrancher la bouteille d'Hélium sur le gazo, et d'avoir ainsi mis en danger la vie de la moitié de la ville. Je tiens à le remercier chaleureusement pour ses nombreux conseils et sa disponibilité de tous les instants, ainsi que pour le travail qu'il a réalisé sur le cryostat à température variable.

Fernand Madéore a eu la gentillesse de s'intéresser à mes problèmes de fusibles, de motos et d'électronique, en me pardonnant régulièrement de ne pas lui rendre son dégrippant ou ces clefs et pinces. Merci pour ta patience!

Irina a égayé la première année de mon séjour dans le laboratoire en m'acceptant dans le bureau qu'elle occupait avec Pierre Edel (voir rubrique correspondante). Son sourire radieux illuminait chaque matin d'une touche de fraîcheur et de blondeur irremplaçable. « Mais un jour elle prit la clef des champs/ En me laissant à l'âme un mal funeste/ Et toutes les herbes de la Saint Jean/ N'ont pas pu me guérir de cette peste » (G. Brassens). Si tu ne rougis pas avec ça... je jette l'éponge!

Pierre Edel ne me pardonnera sans doute jamais d'avoir transformé le bureau qu'il occupait avant de partir à l'IUT de manière quasi-permanente, en un endroit enfumé où le poumon s'étiole. Accepte néanmoins mes plates excuses, et je te promets que le jour où j'arrêterai de fumer, la dernière sera en ton honneur.

Jean Claude Vial partage avec moi la passion des discussions « animées » et je déplore que l'Université n'autorise plus les thésards à participer aux repas des seniors à un tarif décent; cela nous aurait permis de discuter plus longuement... de ce problème!

Michel Chamel a sué sang et eau pour que le YLF donne sa pleine mesure, et même si nous n'avons jamais eu l'occasion de travailler ensemble, je le remercie pour le travail précieux qu'il a effectué sur ce laser... et pour sa gentillesse!

André Nahmani se fait trop rare au laboratoire, accaparé qu'il est par l'IUT. Cette absence pèse d'un lourd poids dans le coeur des membres du groupe OPSO, bien que nous soyons tous ici persuadés qu'il a bel et bien tenté sciemment d'apprendre le parachute à sa femme... sans parachute.

Sabine Domingues a éclairé de son sourire les couloirs d'OPSO... et nous quitte, elle aussi, pour rejoindre la direction. Snif. Saches néanmoins que ta dernière coiffure te va très bien quoique tu puisses en dire!

Merci aussi à Antigoni Alexandrou et Jean Pierre Likforman pour leur accueil à l'ENSTA, et pour le plaisir que j'ai eu à travailler avec eux.

Yann Genuist m'a donné un grand coup de main pour polir certains échantillons et je lui en suis fort reconnaissant.

Il serait injuste d'oublier Gilles qui me supporte stoïquement bureau 106 depuis un an, Patrick que j'ai eu le plaisir de retrouver en thèse après l'avoir connu pendant mon stage de

DEA, Luc qui me fait l'offense de soutenir sa thèse deux jours après mon départ du labo juste pour m'empêcher de me goinfrer à son pot et Olivier à qui je souhaite bon courage pour sa dernière année (6 ans déjà!). Mention toute spéciale à Pascale qui a lu les 203 pages de ce manuscrit à seule fin d'en débusquer les 14587 fautes d'orthographe (chapeau et merci encore), Eric dont l'amitié m'est précieuse (bien qu'il lui manque 50 bon cm³ pour être à la hauteur), Gilles (un autre) qui ne perd rien pour attendre... et Nathalie (quoique bon).

Merci à mes parents qui m'ont permis d'arriver jusque là ainsi qu'à M. Phillip. Morris et M. Luigi Lavazza qui m'ont soutenu sans jamais faillir. Il est enfin une thèse qui aurait dû être écrite à l'heure qu'il est, qui ne le sera jamais et que j'aurais eu énormément de plaisir à lire... salut à toi.

PLAN DU MEMOIRE

<i>Introduction générale.....</i>	<i>p.1</i>
<i>Chapitre I: Propriétés et caractérisation des puits quantiques CdTe/CdMnTe hors excitation</i>	<i>p.4</i>
<i>A) Les matériaux utilisés</i>	<i>p.4</i>
<i>A-1) Le CdTe</i>	
<i>A-1-1) Structure Cristallographique</i>	
<i>A-1-2) Le gap</i>	
<i>A-1-3) Le paramètre de maille</i>	
<i>A-2) Le CdMnTe</i>	
<i>A-2-1) Le gap</i>	
<i>A-2-2) Le paramètre de maille</i>	
<i>B) Les puits quantiques CdTe/CdMnTe:réalisation et généralités</i>	<i>p.8</i>
<i>B-1) Réalisation</i>	
<i>B-2) Répartition de la différence de gap</i>	
<i>B-3) Schématisation de la structure</i>	
<i>C) Effets des contraintes</i>	<i>p.11</i>
<i>C-1) Introduction</i>	
<i>C-2) Effet sur la structure de bande</i>	
<i>C-3) Où l'on voit apparaître le champ piézo-électrique</i>	
<i>C-3-1) Formalisme</i>	
<i>C-3-2) Influence sur la structure de bande</i>	
<i>D) Influence et valeurs typiques des différents paramètres</i>	<i>p.20</i>
<i>D-1) Les barrières</i>	
<i>D-2) La valeur du champ piézo-électrique et le coefficient e_{14}</i>	
<i>D-3) La largeur des puits</i>	
<i>E) Où l'on tient compte de la température</i>	<i>p.26</i>
<i>E-1) Influence sur les constantes élastiques</i>	
<i>E-2) Influence sur le gap</i>	
<i>F) Conclusion</i>	<i>p.29</i>
<i>Références du chapitre I</i>	<i>p.30</i>

Chapitre II: Modélisation théorique des Puits Quantiques piézo-électriques en présence de porteurs	p.32
A) Préliminaires	p.33
A-1) Définition des masses utilisées	
A-1-1) Masses dans la direction z	
A-1-2) Masses dans le plan des couches	
A-2) Définition des fonctions enveloppe utilisées	
A-2-1) Cas des porteurs libres	
A-2-2) Cas des excitons	
A-3) Notion de force d'oscillateur	
A-3-1) Cas des porteurs libres	
A-3-2) Cas des excitons	
B) Cas des paires libres: calcul de Hartree	p.41
B-1) Modélisation	
B-1-1) Principe	
B-1-2) Hypothèses	
B-2) Résultats	
B-2-1) Evolution du potentiel	
B-2-2) Evolution du gap	
B-2-3) Evolution de la force d'oscillateur	
C) Cas des excitons	p.48
C-1) L'équation de Schrödinger dans le cas excitonique	
C-2) Description et justification de la méthode utilisée	
C-3) Résolution	
C-4) Energie de liaison de l'exciton	
C-5) Discussion sur la force d'oscillateur	
C-6) Conclusion	
D) Détermination du rapport nombre d'excitons-nombre total de paires	p.60
E) Influence du dopage résiduel	p.66
E-1) Introduction-définition	
E-2) Quel type de dopage?	
E-3) Définition du modèle utilisé	
E-4) Mise en équation	
E-5) Résultats	
E-5-1) Puits non-excités	
E-5-2) Les puits sous excitation	
E-6) Conclusion	
F) Conclusion générale	p.76
Références du chapitre II	p.77

Chapitre III: Etude expérimentale de simples puits quantiques piézo-électriques sous excitation	p.80
A) Méthode expérimentale	p.81
A-1) Principe	
A-2) Banc de mesure: comptage de photon unique	
A-2-1) Enregistrement d'un spectre de luminescence à un temps donné	
A-2-2) Origine et correction des non-linéarités	
A-2-3) Evolution temporelle à énergie constante	
A-3) Méthodologie	
B) Spectres bruts: exploitation	p.88
B-1) Evolution temporelle à énergie constante	
B-2) Spectre en énergie à un temps fixé	
B-2-1) Expériences à la température de l'hélium	
B-2-2) Expériences à la température de l'azote	
B-2-3) Conclusion sur l'étude des spectres de luminescence	
B-2-4) Evolution de l'intensité intégrée en fonction du temps	
B-2-5) Evolution du gap excitonique et de la largeur à mi-hauteur des spectres en fonction de l'intensité intégrée	
B-2-6) Conclusion des évolutions présentées	
C) Confrontation théorie-expérience: modélisation	p.103
C-1) Introduction	
C-2) Détermination du nombre d'excitons radiatifs	
C-3) Expression de l'intensité intégrée excitonique théorique	
D) Confrontation théorie-expérience: résultats	p.105
D-1) Principe	
D-2) Résultat pour l'expérience à la température de l'azote	
D-3) Résultats pour les expériences à la température de l'hélium	
D-4) Conclusion provisoire	
E) Discussion générale	p.114
E-1) Distribution Boltzmannienne des excitons	
E-2) Evolutions temporelles des porteurs	
E-3) Etude de la largeur en fonction de la température	
E-4) Evolution de la largeur en fonction de la densité	
E-5) Le polaron magnétique	
F) Conclusion	p.122
Annexe au chapitre III: structure des échantillons étudiés.....	p.123
Références du chapitre III	p.124

Chapitre IV: Absorption dans les multi-puits quantiques piézo-électriques.....	p.125
A) Structure des échantillons.....	p.126
B) Dispositif expérimental.....	p.127
B-1) Principe	
B-2) Précautions de manipulation	
C) Résultats expérimentaux.....	p.132
C-1) Dépendance temporelle	
C-1-1) Temps courts	
C-1-2) Temps longs	
C-2) Dépendance en puissance	
D) Structure de bande des multi-puits quantiques piézo-électriques.....	p.138
D-1) Position du problème	
D-2) Description théorique de la structure de bande	
D-2-1) Principe du modèle	
D-2-2) Calcul de la densité de charge	
D-2-3) Prise en compte de la surface	
D-3) Résultats	
D-3-1) Cas où le dopage résiduel est négligé	
D-3-2) Où l'on tient compte du dopage résiduel	
D-4) Application expérimentale: étude du champ de surface	
D-4-1) Etude d'un double puits quantique piézo-électrique	
D-4-2) Etude d'un échantillon à 8 puits quantiques	
D-5) Conclusion	
E) Absorption dans les multi-puits quantiques piézo-électrique: simulation.....	p.155
E-1) Absorption par un puits quantiques piézo-électrique hors excitation	
E-1-1) Préliminaire	
E-1-2) Calcul de l'absorption dans un cas purement 2D	
E-1-3) Cas piézo-électrique	
E-2) Passage au multi-puits quantique	
E-2-1) Introduction	
E-2-2) Premiers résultats	
E-3) Evolution en fonction de la densité de paires	
E-3-1) Première approche	
E-3-2) Où l'on tient compte des inhomogénéités	
E-3-2-1) Aspect gaussien des faisceaux test et pompe	
E-3-2-2) Effet de la largeur de la raie excitonique	
E-3-3) Comparaison à l'expérience	
E-3-3-1) Discussion générale	
E-3-3-2) Rapport entre puissance de pompe et densité de paires	
E-3-3-3) Absorption non-prise en compte vers 1600-1605 meV	
F) Conclusion.....	p.173
Références du chapitre IV.....	p.175

Chapitre V: Etude des phénomènes à N-corps.....	p.176
A) Plasma d'électrons purement 2D.....	p.176
A-1) Introduction	
A-2) Principe	
A-3) La formule de Lindhard	
A-3-1) Le cas des petits q	
A-3-2) Cas général	
A-4) L'approximation du pôle plasmon	
A-5) Expression des énergies de trou de Coulomb et d'échange écranté	
B) Le cas du plasma électrons trou.....	p.186
C) Cas pseudo-2D et formalisme finalement utilisé.....	p.186
C-1) Mise en équation définitive	
C-2) Résultats	
D) La place des excitons dans les phénomènes à N-corps.....	p.191
D-1) Le cas des systèmes non-piézo-électriques	
D-2) Passage au cas piézo-électrique	
E) Confrontation à l'expérience.....	p.194
E-1) Expériences à la température de l'hélium	
E-2) Expérience à la température de l'azote sur le M482V	
F) Conclusion.....	p.196
Références du chapitre V.....	p.199
Conclusion générale.....	p.201

INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt principal des composés semi-conducteurs II-VI est la très large gamme spectrale dans laquelle ils peuvent émettre ou absorber de la lumière:

- l'infrarouge lointain pour CdHgTe
- le visible pour CdTe, ZnTe ou encore ZnSe
- l'ultraviolet pour MnTe ou ZnS

Cette polyvalence en fait d'excellents candidats pour l'élaboration de dispositifs optoélectroniques divers, que ce soit dans la création de nouvelles sources (diodes laser bleu-vert pour l'enregistrement optique), ou que ce soit en traitement du signal (interrupteur et bistable optiques ultra-rapides).

Les progrès récents de l'épitaxie par jet moléculaire ont permis la réalisation d'hétérostructures (puits quantiques simples, multi-puits quantiques et super-réseaux) de très bonne qualité, et, ainsi, le développement rapide des axes de recherche précédemment évoqués. Les composés semi-conducteurs II-VI, par rapport à leurs cousins III-V, présentent de plus des particularités qui ont permis l'émergence de nouveaux problèmes et effets physiques très intéressants. On peut citer entre autres:

- la grande stabilité des excitons liée à une énergie de liaison élevée (de l'ordre de la dizaine de meV dans les puits quantiques) permet leur étude dans de bonnes conditions.
- les propriétés magnétiques du manganèse permettent l'apparition dans les structures à base de CdMnTe d'effets originaux (Zeeman géant, Polarons magnétiques...).
- les grandes différences de paramètres de maille (de l'ordre du pour-cent) entre les divers composants de la famille II-VI obligent à une optimisation très pointue des paramètres liés à la croissance des hétérostructures et, par là même, à une meilleure compréhension de ses mécanismes.

Cette dernière caractéristique a de nombreuses conséquences sur la structure des puits quantiques, et est à la base du travail présenté dans ce mémoire. Nous en reparlerons plus en détail dans la suite de cette introduction générale.

Le groupe Optique du Solide, du Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble, s'est très tôt lancé dans l'étude de cette famille de semi-conducteur en s'efforçant d'en couvrir les principaux thèmes de recherche, et il a été fondé, en collaboration avec le Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble (CENG), une équipe mixte chargée de la réalisation par épitaxie par jet moléculaire des échantillons nécessaires à ces études. Cette complémentarité a permis de rapides progrès tant au niveau de la croissance que de la caractérisation au sens le plus général de ces structures à composés semi-conducteurs II-VI.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans l'ensemble des recherches menées au laboratoire depuis plus de cinq ans sur les origines et les implications de l'apparition d'un effet piézo-électrique dans certains puits quantiques II-VI. L'objectif à long terme est la réalisation d'interrupteurs tout optique ultra-rapides, et, comme nous le verrons, l'étude de propriétés plus fondamentales liées ou mises en valeurs par ce champ électrique permanent.

L'origine de cet effet tient à la différence de paramètre de maille entre le constituant des barrières et celui du puits proprement dit: dans le cas que nous avons étudié, le CdMnTe et le CdTe. Lorsque l'épitaxie est dite cohérente, le CdTe, qui constitue le puits quantique, croît sur le CdMnTe en adaptant son paramètre de maille à ce dernier. Le puits est ainsi contraint. Lorsque de plus la croissance se déroule le long d'un axe polaire de la structure Blende de Zinc dans laquelle cristallise le CdTe, il y a apparition d'un champ piézo-électrique de l'ordre de $1 \text{ mV}/\text{Å}$ (soit 10^7 V/m). Un premier travail de thèse [réf. 1] a permis d'optimiser la croissance de ces échantillons, un second [réf. 2] de les caractériser optiquement sous faible excitation, le présent travail se propose quant à lui de les étudier sous forte excitation. Il est en effet possible, dans ces conditions, « d'écranter » le champ piézo-électrique par porteurs photo-crées et ainsi de déplacer les spectres d'absorption ou d'émission du puits quantique, première pierre d'un interrupteur optique. Le terme « écranter » signifie ici que le champ piézo-électrique sera en partie compensé par le champ électrostatique créé par les porteurs libres.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une description de nos échantillons dans leur état fondamental.

Le second présente une étude théorique de l'effet d'une densité de porteurs sur un simple puits quantique. Elle nous permettra d'une part d'optimiser les paramètres des échantillons que nous allons étudier expérimentalement, et d'autre part d'élaborer un modèle original permettant de corréler les déplacements que nous espérons observer expérimentalement en luminescence, à un écrantage du champ piézo-électrique. Notons que cette étude théorique ne

tient pas compte des phénomènes à N-corps qui ont pour effet de modifier l'énergie des particules sous très fortes densités.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux de luminescence en temps résolu obtenu sur des simples puits quantiques, ainsi que la confrontation à la théorie.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude en temps résolu de l'absorption de multi-puits quantiques. Nous nous sommes ici intéressés à l'effet sur le spectre d'absorption de l'écrantage du champ piézo-électrique par porteurs photo-crées, ainsi qu'à la dynamique d'apparition de cet écrantage. Ce travail n'a été possible qu'avec la collaboration du Laboratoire d'Optique Appliqué de l'E.N.S.T.A. où les expériences ont été réalisées. Une modélisation des spectres obtenus est présentée, et permet, en liaison avec le chapitre précédent d'avoir une vision globale de la dynamique et de l'amplitude de l'écrantage.

Le cinquième et dernier chapitre se propose d'étudier un peu plus en détail les phénomènes à N-corps que nous avons négligés dans notre première approche théorique (chapitre II), afin de quantifier leurs éventuels effets sur nos expériences. Ces calculs dépassent largement le strict cadre de cette étude, et intéressent tous les systèmes fonctionnant à forte densité, tels les diodes laser par exemple.

Nous verrons tout au long de ce mémoire que nous avons découvert d'autres effets liés au champ électrique, indépendamment de l'écrantage, qui mériteraient plus amples études.

[1] C. Bosdin-Deshayes, Thèse de l'Université Joseph Fourier (Grenoble), « *Epitaxie par jet moléculaires d'hétérostructures CdTe/CdMnTe* », soutenue le 5 oct. 1993

[2] R. André, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 16 sept. 1994, « *Effet piézo-électrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe* »

CHAPITRE I

Propriétés et caractérisation des puits quantiques piézo-électriques CdTe/CdMnTe hors excitation

Avant propos: Avant de passer à l'étude des puits et multi-puits quantiques piézo-électriques sous forte excitation, nous allons nous intéresser ici à leurs propriétés statiques: structure de bande, origine et détermination du champ piézo-électrique, influence de ce dernier sur la position énergétique des recombinaisons électrons-trous et influence de la température.

A) Les matériaux utilisés

A-1) Le CdTe

A-1-1) Structure cristallographique

C'est un composé binaire semi-conducteur à gap direct résultant de l'association du Cadmium (colonne II de la classification de Mendéléiev) et du Tellure (colonne VI). Ce composé cristallise dans la structure Blende de Zinc, qui correspond à un réseau cubique à faces centrées où le cation (Cd) occupe la position (0,0,0) et l'anion (Te) la position ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Un motif élémentaire de ce réseau est un tétraèdre centré sur un atome de cadmium et dont chacun des sommets est occupé par un atome de tellure.

Nous serons amenés à parler des axes de croissance dans la suite, ainsi il n'est pas inutile de fixer d'ores et déjà les idées à ce sujet. La figure I-1 montre un site tétraédrique élémentaire ainsi que les différentes orientations cristallographiques possibles. Chaque liaison Cadmium-Tellure suit une direction $[1, 1, 1]$, $[1, \bar{1}, \bar{1}]$, $[\bar{1}, 1, \bar{1}]$ ou $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$; on choisit arbitrairement comme direction positive pour $[1, 1, 1]$ l'orientation Cadmium vers Tellure.

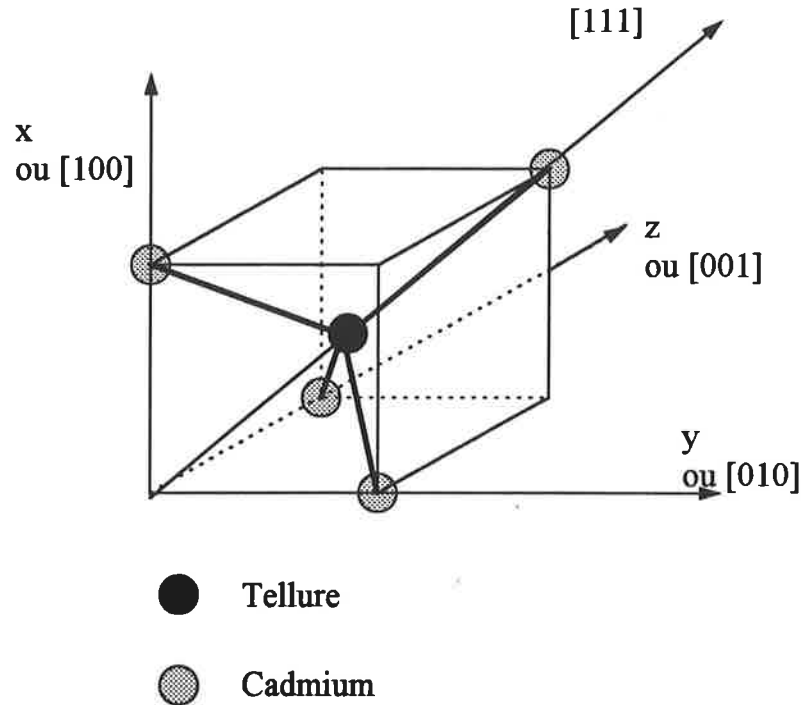


Figure I-1 site tétraédrique élémentaire et position des atomes de Cadmium et Tellure

A-1-2) Gap.

Le gap de CdTe massif, à 4.2K, vaut 1606 meV [réf. 1]. Comme nous le verrons par la suite nos expériences n'ont pas toutes été réalisées à cette température, et un problème se pose quant à la dépendance du gap en fonction de la température. B. Segall et D.T.F. Marple [réf. 2] ont mesuré l'absorption excitonique de couches de CdTe de différentes épaisseurs et à différentes températures, mais ces données sont difficilement exploitables du fait notamment de l'imprécision des graphiques proposés. Le Landolt Borstein [réf. 3] nous fournit quant à lui la dépendance du gap de façon plus précise. On peut approximativement déduire la loi suivante:

$$E_{\text{gap}}(\text{CdTe}) = 1606 + a.T + b.T^2 + c.T^3 \quad [\text{éq. I-1}]$$

E_{gap} en meV, et T en Kelvin

$$a = -7.186 \cdot 10^{-3}$$

$$b = -3.041 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 1.168 \cdot 10^{-5}$$

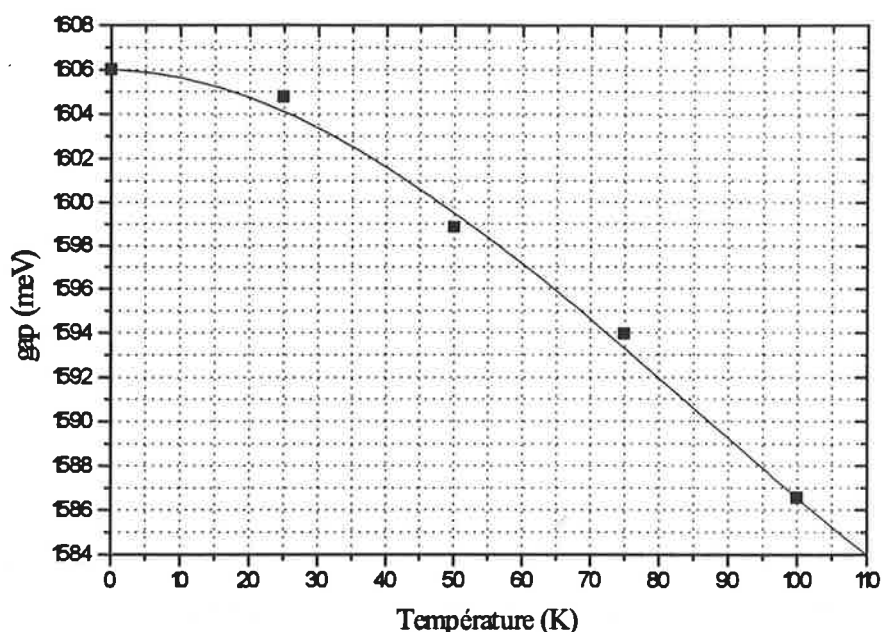


Figure I-2 dépendance du gap de CdTe massif en fonction de la température

Nous verrons au paragraphe E-2 que cette loi est perturbée dans le cas des puits quantiques CdTe/CdMnTe.

A-1-3) Paramètre de maille

Le paramètre de maille de CdTe vaut 6.481 Å à 300K [réf. 4]. On trouve dans le Landolt Borstein [réf. 3] l'évolution de ce paramètre en fonction de la température. Les deux informations principales sont qu'entre 4.2 et 77 K il ne varie quasiment pas (environ 0.01%) et qu'entre 300 K et les basses températures la variation est de 0.08%. Nous ne tiendrons pas compte de ces petits effets car le paramètre de maille de CdTe n'intervient que par rapport à celui de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$; le rapport entre ces deux valeurs nous donnant une indication sur l'état de contrainte de la couche de CdTe (voir chapitre C). On ne connaît pas l'évolution du paramètre de maille pour une couche de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, mais pour des matériaux tels le ZnTe ou le GaAs, il est quasiment constant entre 4.2 et 77 K. Le relatif faible pourcentage de manganèse utilisé (inférieur à 20 %) nous permet de considérer que les éventuelles différences de dilatation thermique resteront négligeables.

Ainsi le rapport des deux paramètres de maille est, au premier ordre, indépendant de la température.

A-2) Le $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Un atome de Manganèse se substitue à un atome de Cadmium, la structure cristallographique de l'ensemble ne change donc pas.

A-2-1) Gap

Le gap de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ varie linéairement avec la concentration, il a été mesuré par Lee et al [réf. 5] par piézomodulation:

$$E_{\text{gap}}(Cd_{1-x}Mn_xTe) = 1606 + 1592x \quad \text{meV} \quad \text{à 4.2K} \quad [\text{éq. I-2}]$$

Le problème de la température se pose de nouveau. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude du gap de ce composé en fonction du pourcentage de Manganèse et de la température. Nous considérerons que la loi linéaire précédente reste vérifiée jusqu'à 77 K:

$$E_{\text{gap}}(Cd_{1-x}Mn_xTe)[T] = E_{\text{gap}}(CdTe)[T] + 1592x \quad (\text{meV}) \quad [\text{éq. I-3}]$$

Comme pour le CdTe, nous verrons au paragraphe E-2 que cette loi est perturbée dans le cas des puits quantiques CdTe/CdMnTe.

A-2-2) Paramètre de maille

Le paramètre de maille de MnTe (qui cristallise dans le réseau cubique) est 6.334 Å à 300K [réf. 6]. On obtient par interpolation linéaire entre les paramètres de CdTe et MnTe (loi de Vegard):

$$a(Cd_{1-x}Mn_xTe) = 6.481 - 0.147x \quad (\text{Å}) \quad \text{à 300K} \quad [\text{éq. I-4}]$$

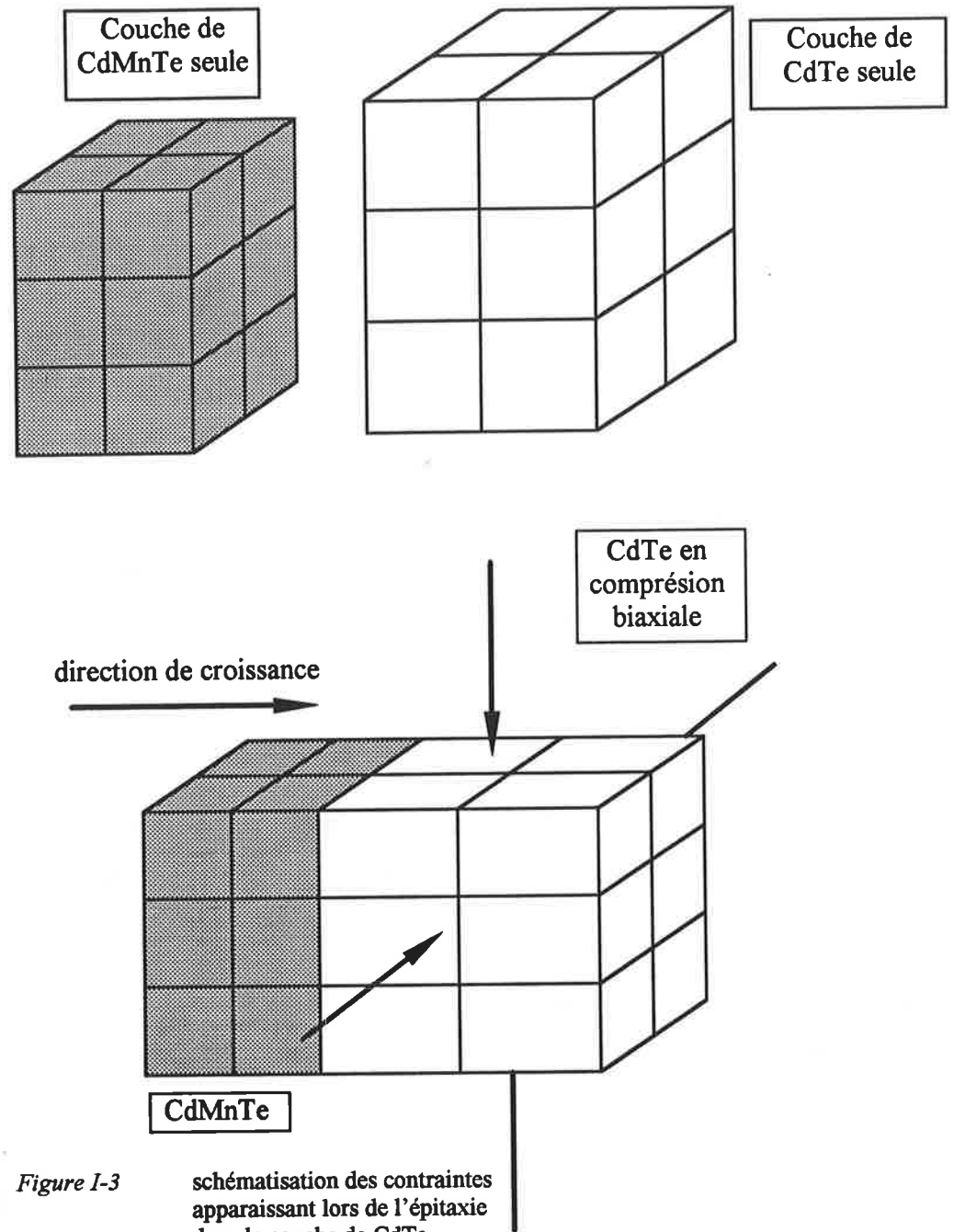
La connaissance de la dépendance de ce paramètre avec la température n'est pas nécessaire, comme nous l'avons vu au paragraphe A-1-3.

B) Les puits quantiques CdTe/CdMnTe: réalisation et généralités.

B-1) Réalisation.

Tous nos échantillons sont réalisés par Joël Cibert, de l'équipe microstructures de composés II-VI (*Laboratoire de Spectrométrie Physique/CENG*) par épitaxie par jet moléculaire. Le principe en est le suivant: des jets d'atomes ou de molécules issus de creusets sont dirigés sur des substrats monocristallins. Ils s'y déposent en prolongeant la structure du substrat si les conditions expérimentales sont bien choisies. Nos échantillons orientés [111] sont issus de substrats de $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ orientés [111].

Une première couche de CdMnTe de plusieurs microns, le « buffer », est déposée. La différence de paramètre de maille entre le substrat et le CdMnTe induit l'apparition de contraintes mais l'épaisseur est telle que la couche retrouve son paramètre de maille propre, on dit qu'elle relaxe [réf. 7]. Après un arrêt de croissance et un nettoyage de la surface, on reprend la croissance du CdMnTe qui sera alors orienté $\langle 111 \rangle$, et ne sera pas contraint. On dépose ensuite l'épaisseur désirée de CdTe. Le paramètre de maille de la barrière est plus petit que celui du CdTe, le puits sera en contrainte **biaxiale**, comme le montre la figure I-3. Il faut par contre veiller à ne pas dépasser l'épaisseur critique au-delà de laquelle le CdTe relaxe. On finit ensuite la croissance par une dernière couche de CdMnTe, appelée « cap layer ». On voit que seul le puits sera contraint.



Nous ne rentrerons pas dans les détails de la croissance de nos échantillons, un mémoire de thèse y étant déjà consacré [réf. 7].

B-2) Répartition de la différence de gap

La couche de CdTe étant à présent prise en sandwich entre deux couches de CdMnTe de gap supérieur, il faut savoir comment cette différence d'énergie va se répartir entre la bande de conduction et la bande de valence. Nous avons opté pour la répartition suivante:

30% pour la bande de valence

70% pour la bande de conduction

Ces valeurs s'accordent avec une publication récente [réf. 8] et avec celles prises par I. Lawrence [réf. 9] et R. André [réf. 10] dans leurs mémoires de thèse. Elles sont de plus en bon accord avec la spectroscopie de nos puits.

Il faut néanmoins noter que les valeurs reportées dans la littérature varient de 7 à 40% [réf 11-12-13-14-15]!!

B-3) Schématisation de la structure

Afin de décrire ce milieu inhomogène, nous allons utiliser le formalisme de la fonction enveloppe [réf. 16-17]. Si l'on prend le cas de la bande de conduction, la fonction d'onde est de la forme:

$F_p(z) u_0(r)$ dans le puits

$F_b(z) u_0(r)$ dans les barrières

où $u_0(r)$ est la fonction de Bloch de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin adaptée au matériau. Elle est en principe différente que l'on considère le CdTe ou le CdMnTe, mais on peut sans remords oublier cette distinction si les deux matériaux ne sont pas trop différents, ce qui sera notre cas. On montre alors [réf. 17] que la fonction enveloppe $F_{p,b}(z)$ est solution de l'équation de Schrödinger d'un puits carré fini [réf. 16-18]:

-la masse de la particule est la masse réduite de la bande de conduction

-la largeur L_z du puits est l'épaisseur de CdTe

-la profondeur du puits est égale au décalage entre les minimas des bandes de conduction des deux matériaux.

Les premiers niveaux des électrons de conduction seront donc des niveaux discrets notés e_1 , e_2 ... (voir figure I-4). Un formalisme identique peut être appliqué à la bande de valence des trous lourds et légers dans la mesure où les contraintes lèvent la dégénérescence de cette bande (voir chapitre C).

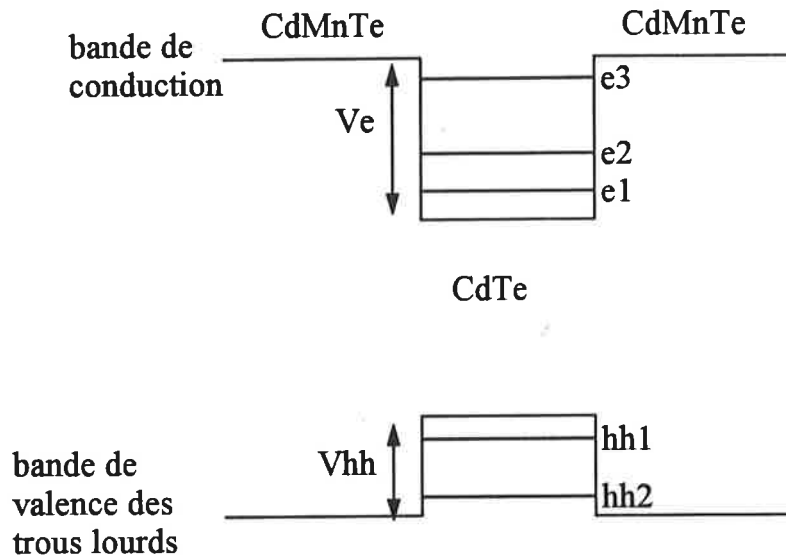


Figure I-4 schématisation de la structure de bande d'un puits quantique CdTe/CdMnTe

Nous avons à présent la plupart des outils nécessaires à la compréhension et à la modélisation de nos structures; néanmoins le schéma proposé dans la figure I-4 est très incomplet. Nous avons vu que les paramètres de mailles des deux matériaux étaient légèrement différents, ce qui ne peut manquer de créer des contraintes dans la structure. Elles ont des répercussions importantes quant à la structure des bandes, et nous verrons que c'est par elles que se crée le champ piézo-électrique qui lui aussi modifiera considérablement cette structure.

C) Effets des contraintes

C-1) Introduction

Comme nous l'avons vu, dans nos échantillons le puits sera en compression biaxiale, les barrières n'étant, quant à elles, pas contraintes. Cette configuration va d'une part modifier la

structure de bande et la position des niveaux d'énergie, et d'autre part, induire l'apparition d'un champ piézo-électrique dans le puits.

C-2) Effets sur la structure de bande

Une étude très complète de ces effets est présentée dans le mémoire de thèse de R. André [réf. 10] [voir aussi la référence 19], nous nous contenterons ici d'en faire une description qualitative et d'indiquer les résultats finals utiles dans notre cas.

La contrainte biaxiale à laquelle est soumise le puits de CdTe peut se décomposer en une composante hydrostatique et une composante de cisaillement.

composante hydrostatique:

Elle modifie directement la valeur du gap d'une quantité:

$$\Delta E_{\text{hydro}} = \left[\frac{12c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \varepsilon_{//} \right] (a_v + a_c)$$

où -Les paramètres a_c et a_v sont respectivement les potentiels de déformation hydrostatique de la bande de conduction et de valence: $a_c=2.5$ eV et $a_v=0.8$ eV

-Les c_{ij} sont les éléments du tenseur élastique suivant le formalisme de JF Nye [réf. 20] pris dans un repère dont les axes sont parallèles aux directions cristallographiques [100] [010] et [001].

- $\varepsilon_{//}$ est l'écart relatif de paramètre de maille entre la couche non-contrainte (nc) et la couche contrainte (cc): $\varepsilon_{//} = \frac{a_{nc} - a_{cc}}{a_{cc}}$ (typiquement 0.5 %)

composante de cisaillement:

Elle a pour effet de lever la dégénérescence de la bande de valence Γ_8 en une bande de trous lourds $|J = 3/2, m = \pm 3/2\rangle$ et une bande de trous légers $|J = 3/2, m = \pm 1/2\rangle$. Dans le cas d'une croissance suivant $\langle 111 \rangle$, elles sont séparées d'une énergie:

$$\Delta E_{\text{cisaillement}} = 2 \left[\sqrt{3} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \varepsilon_{//} \right] d$$

où d est le potentiel de cisaillement, sa valeur est 3.3 eV.

La figure I-5 résume les effets de ces deux composantes.

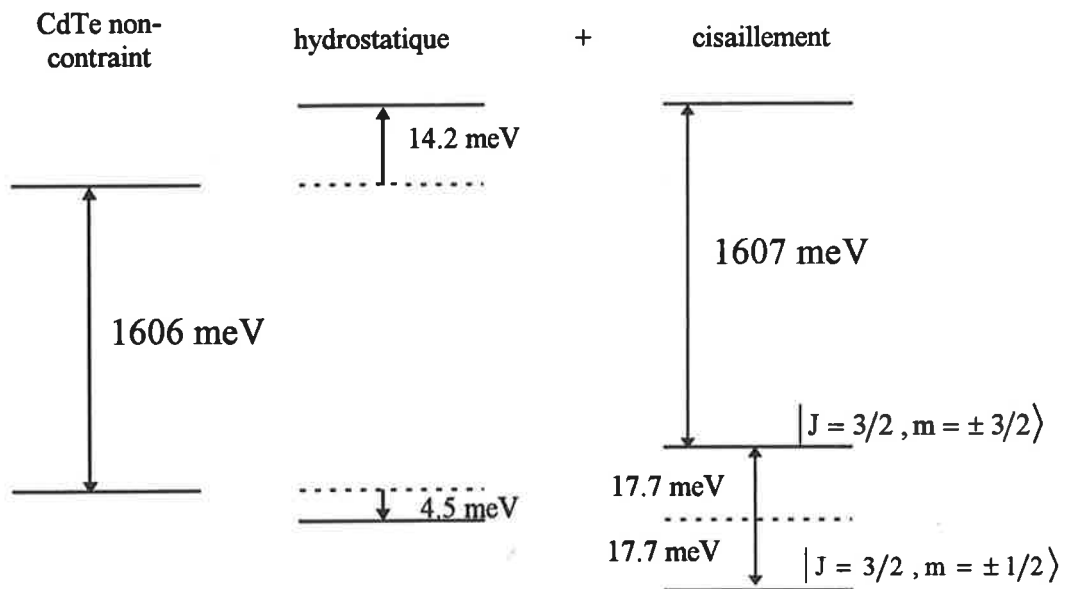


Figure I-5 effets des contraintes sur les bandes de conduction et de valence. Les calculs sont réalisés à titre d'exemple avec une valeur de $\epsilon_{ij}=0.5\%$.

Avant de terminer ce paragraphe, notons ici que la bande de valence des trous légers n'apparaîtra plus ni dans nos schémas ni dans nos calculs. En effet les deux premiers niveaux de trous sont des niveaux « lourds », et ce sont les deux seuls susceptibles d'être peuplés tout au long de notre étude.

C-3) Où l'on voit apparaître le champ piézo-électrique

L'axe de croissance [111] étant un axe polaire pour la structure Blende de Zinc (ce n'est pas le seul), les puits quantiques contraints ayant cette orientation vont être le siège d'un fort champ piézo-électrique, intrinsèque et permanent. Il constituera un gradient de potentiel pour les porteurs présents dans la structure.

C-3-1) Formalisme

Le calcul du champ piézo-électrique dans ces structures <111> a été réalisé de façon très complète dans les références 10 et 23, en négligeant toutefois l'effet piézo-électrique inverse. C'est à dire que le champ était calculé en fonction des contraintes et déformations du CdTe, mais qu'il n'était pas tenu compte de l'influence de ce champ sur les contraintes (certaines

déformations sont imposées par les barrières et sont donc constantes). Nous avons pour notre part décidé de refaire ces calculs en incluant cet effet. Nous avons de plus tenu compte d'une densité de charge quelconque présente dans le puits. Nous voulions quantifier l'influence de cet effet piézo-électrique inverse afin de voir s'il pouvait avoir une influence sur l'écrantage du champ piézo-électrique par porteurs photo-crés.

Les conventions que nous utilisons sont celles de J. F. Nye [réf. 20]. Les tenseurs utilisés sont les suivants:

- [e] déformation
- [σ] contrainte
- [d] piézo-électrique
- [χ] susceptibilité
- [S] module élastique (à ne pas confondre avec le tenseur des constantes élastiques [C])

Les équations constitutives s'écrivent alors [réf. 24]:

$e_{ij} = S_{ijkl}^{E,T} \sigma_{kl} + d_{kij}^T E_k$ $P_i = d_{ijk}^T \sigma_{jk} + \epsilon_0 \chi_{ij}^{\sigma,T} E_j$ <p>avec</p> $\text{rot } E = 0$ $\text{div } D = \rho$ $D = \epsilon_0 E + P$	[éq. I-7]
---	-----------

- où E est le champ électrique présent dans le puits
- ρ est la densité de charge
- P est la polarisation
- T est la température

Les exposants indiquent les grandeurs constantes.

Convention sur les axes:

- les axes(x',y',z') représentent les axes de croissance. z' est supposé, dans notre calcul, être suivant une direction cristallographique <hhk>, qui dans notre cas se transformera en <111>. Les axes (x,y,z) sont eux les axes cristallographiques <100>, <010> et <001>.

Hypothèses [réf. 10-23]:

- on suppose que la densité de charge est globalement nulle, et que les porteurs ne pénètrent pas dans les barrières.

- on suppose que l'échantillon est infini suivant x' et y' et qu'il y a invariance par translation suivant ces axes. En conséquence, le seul paramètre spatial est z' .

donc que $E_{x'}$ et $E_{y'}$ soient - $\text{rot } E=0$ impose donc $\frac{dE_{x'}}{dz'} = \frac{dE_{y'}}{dz'} = 0$, et

constants. Nous supposons que ces champs sont nuls.

- lors de l'épitaxie cohérente, la surface est libre de se déplacer suivant z' jusqu'à annulation des contraintes, $\sigma_{z'z'}$, $\sigma_{z'x'}$ et $\sigma_{z'y'}$ sont donc nuls.

- on peut montrer que $\sigma_{x'y'}$ est lui aussi nul, du fait que le plan $[\bar{1},1,0]$ est un plan de symétrie pour les directions $[h,h,k]$. La structure étant cubique la relation $e_{x'y'}=0$ est aussi vérifiée.

- l'épitaxie étant cohérente, et les déformations étant symétriques dans le plan de croissance, on a $e_{x'x'} = e_{y'y'}$.

Conséquences et méthodologie:

- il ne nous reste que trois inconnues: $\sigma_{x'x'}$, $\sigma_{y'y'}$ et $E_{z'}$ (z').

- on suppose connue la fonction $\rho(z')$.

- nous allons exprimer les σ en fonction de $E_{z'}$ en partant de la première équation constitutive, puis exprimer E par la seconde.

Première étape:

on pose
$$\begin{aligned} S_{x'x'x'x'}^E = S_1' & \quad S_{y'y'y'y'}^E = S_2' & \quad S_{x'x'y'y'}^E = S_{12}' & \quad S_{y'y'x'x'}^E = S_{21}' \\ d_{z'x'x'} = d_1' & \quad d_{z'y'y'} = d_2' \end{aligned}$$

compte tenu des hypothèses, il vient:

$$\begin{aligned} e_{x'x'} - d_1' E_{z'} &= S_1' \sigma_{x'x'} + S_{12}' \sigma_{y'y'} \\ e_{y'y'} - d_2' E_{z'} &= S_{21}' \sigma_{x'x'} + S_2' \sigma_{y'y'} \end{aligned} \quad \text{[éq. I-8]}$$

soit, en notation matricielle:

$$\begin{pmatrix} S_1' & S_{12}' \\ S_{21}' & S_2' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{x'x'} \\ \sigma_{y'y'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{x'x'} - d_1' E_{z'} \\ e_{y'y'} - d_2' E_{z'} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{x'x'} \\ \sigma_{y'y'} \end{pmatrix} = (\mathbf{S})^{-1} \begin{pmatrix} e_{x'x'} - d'_1 E_{z'} \\ e_{y'y'} - d'_2 E_{z'} \end{pmatrix}$$

et donc:

$$\text{on pose } (\mathbf{S})^{-1} = \begin{pmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} \\ \tilde{C}_{21} & \tilde{C}_{22} \end{pmatrix}$$

Il vient finalement:

$$\begin{aligned} \sigma_{x'x'} &= \alpha_{x'x'} E_{z'} + \beta_{x'x'} \\ \sigma_{y'y'} &= \alpha_{y'y'} E_{z'} + \beta_{y'y'} \end{aligned}$$

[*éq. I-9*]

avec:

$$\begin{aligned} \alpha_{x'x'} &= - (d'_1 \tilde{C}_{11} + d'_2 \tilde{C}_{12}) \\ \alpha_{y'y'} &= - (d'_1 \tilde{C}_{21} + d'_2 \tilde{C}_{22}) \\ \beta_{x'x'} &= \tilde{C}_{11} e_{x'x'} + \tilde{C}_{12} e_{y'y'} \\ \beta_{y'y'} &= \tilde{C}_{21} e_{x'x'} + \tilde{C}_{22} e_{y'y'} \end{aligned}$$

Comme nous connaissons les déformations, les contraintes nous sont à présent connues. Il ne nous reste qu'à exprimer le champ $E_{z'}(z')$.

Deuxième étape:

Si l'on exprime $D_{z'}$ en remplaçant, dans l'expression de P, les σ par les formulations trouvées précédemment, il vient:

$$D_{z'} = \tilde{\epsilon} E_{z'} + \delta \quad \text{[*éq. I-10*]}$$

où

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon} &= \epsilon \epsilon_0 (1 + \chi_{z'z'}) + d'_1 \alpha_{x'x'} + d'_2 \alpha_{y'y'} \\ \delta &= d'_1 \beta_{x'x'} + d'_2 \beta_{y'y'} \end{aligned}$$

On peut d'ores et déjà noter que $\tilde{\epsilon}$ joue le rôle d'une constante diélectrique effective.

Nous allons à présent utiliser la divergence de D, il vient: $\tilde{\epsilon} \frac{dE_{z'}}{dz'} = \rho(z')$. Les conditions aux limites sur D impliquent qu'il soit nul à l'extérieur du puits, et le théorème d'Ostrogradsky montre la continuité de sa composante normale aux bords. On a donc $\tilde{\epsilon} E_{z'} + \delta = 0$ sur les bords. Il vient donc:

$$E_{z'}(z') = \int_0^{z'} \frac{\rho(z'')}{\tilde{\epsilon}} dz'' - \frac{\delta}{\tilde{\epsilon}} \quad [\text{éq. I-11}]$$

On trouve ici un résultat qui s'explique très bien: le champ à l'intérieur du puits est la somme du champ électrostatique créé par la répartition de charge, et du champ piézo-électrique. Nous allons expliciter δ , et, en anticipant ce résultat, nous retrouvons le même résultat que les calculs des références 10 et 23, qui négligeaient l'effet piézo-électrique inverse, à ceci près que la constante diélectrique du matériau, ϵ , doit être remplacée par une constante effective $\tilde{\epsilon}$.

Afin d'obtenir des expressions de $\tilde{\epsilon}$ et δ utilisables, il faut passer dans le repère cristallographique (x,y,z) . Ces calculs ne présentent pas de difficultés mathématiques particulières, mais sont très pénibles!

Le principe en est le suivant:

Si \mathfrak{R} est la matrice de passage du repère (x,y,z) au repère (x',y',z') , on a:

$$d'_{ijk} = \sum \mathfrak{R}_{li} \mathfrak{R}_{nj} \mathfrak{R}_{nk} d_{lmn} \quad [\text{éq. I-12}]$$

et une relation équivalente pour les S' .

Cette matrice s'écrit:

$$\mathfrak{R} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{k}{\sqrt{2}\sqrt{2h^2+k^2}} & \frac{h}{\sqrt{2}\sqrt{2h^2+k^2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{k}{\sqrt{2}\sqrt{2h^2+k^2}} & \frac{h}{\sqrt{2}\sqrt{2h^2+k^2}} \\ 0 & \frac{-2h}{\sqrt{2}\sqrt{2h^2+k^2}} & \frac{k}{\sqrt{2}\sqrt{2h^2+k^2}} \end{pmatrix}$$

Ces relations se simplifient beaucoup par des considérations de symétrie:

- dans la base orthonormée cubique, les seuls éléments non nuls du tenseur $[d]$ sont les d_{xyz} , d_{xzy} , d_{yxz} , d_{yzx} , d_{zxy} et d_{zyx} qui sont tous égaux à $d_{14}/2$ en notation réduite.

- dans la base orthonormée cubique on a les relations entre les éléments suivants du tenseur [S]:

$$S_{iii} = S_{11} \quad (i=x,y,z) \quad (\text{en notation réduite})$$

$$S_{ijj} = S_{iji} = \frac{1}{4} S_{44} \quad (i \neq j = x,y,z)$$

$$S_{ijj} = S_{12} \quad (i \neq j = x,y,z)$$

Enfin $e_{x'x'}$ et $e_{y'y'}$ sont égaux et identifiables à $-\epsilon_{//}$, défini dans le précédent paragraphe, et pour finir, les relations entre [S] et [C] sont les suivantes:

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad C_{11} + 2C_{12} = \frac{1}{S_{11} + 2S_{12}}$$

On obtient pour le cas <111> les relations suivantes:

$$\delta = 2\sqrt{3} \epsilon_{//} e_{14} \frac{C_{11} + 2C_{12}}{4C_{44} + C_{11} + 2C_{12}}$$

et

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon \epsilon_0 - e_{14}^2 \frac{1}{C_{44} + \frac{4C_{44}^2}{C_{11} + 2C_{12}}}$$

avec $E_{\text{piézo}} = \frac{\delta}{\tilde{\epsilon}}$

[éq. I-13]

Nous avons introduit ici le coefficient e_{14} , qui est un élément du tenseur de 3° ordre [e] (ce n'est pas le tenseur déformation!). Il est souvent appelé tenseur piézo-électrique, au même titre que [d]. Le tenseur [d] relie la polarisation aux contraintes, tandis que [e] relie la polarisation aux déformations. Leurs termes sont intimement liés, et on a la relation:

$$d_{14} = e_{14} / C_{44}$$

Comme nous l'avons déjà dit, le résultat est identique à celui des références 10 et 23, seule une correction de la constante diélectrique doit être apportée.

La thèse de R. André a mis en évidence la forte non-linéarité du paramètre e_{14} en fonction de la déformation ; nous y reviendrons au paragraphe D, mais sa valeur ne dépasse pas 0.2 C/m². Nous le verrons aussi dans la suite, les valeurs des C_{ij} sont les suivantes:

$$C_{44}=2.07 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$$

$$C_{12}=3.96 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$$

$$C_{11}=5.66 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$$

La correction à $\epsilon\epsilon_0$ est donc au maximum de $1.2 \cdot 10^{-12}$. La constante diélectrique relative vaut dans CdTe $\epsilon=10$, ainsi $\epsilon\epsilon_0=8.854 \cdot 10^{-11}$. La correction calculée ne dépasse donc pas 1.3%. Nous ne tiendrons pas compte dans la suite de cette petite correction, la valeur $\epsilon=10$ n'étant pas connue avec suffisamment de précision.

C-3-2) Influence sur la structure de bande.

Elle se fait sentir à deux niveaux:

-le champ piézo-électrique sépare spatialement les électrons et les trous

-l'énergie de recombinaison électron-trou est abaissée d'un facteur $e \cdot F_{\text{piézo}} \cdot L_z$ du fait du champ, et augmentée par les modifications des énergies de confinement. Le résultat net de ces changements sera un décalage vers le rouge de l'émission.

La structure de bande est alors la suivante:

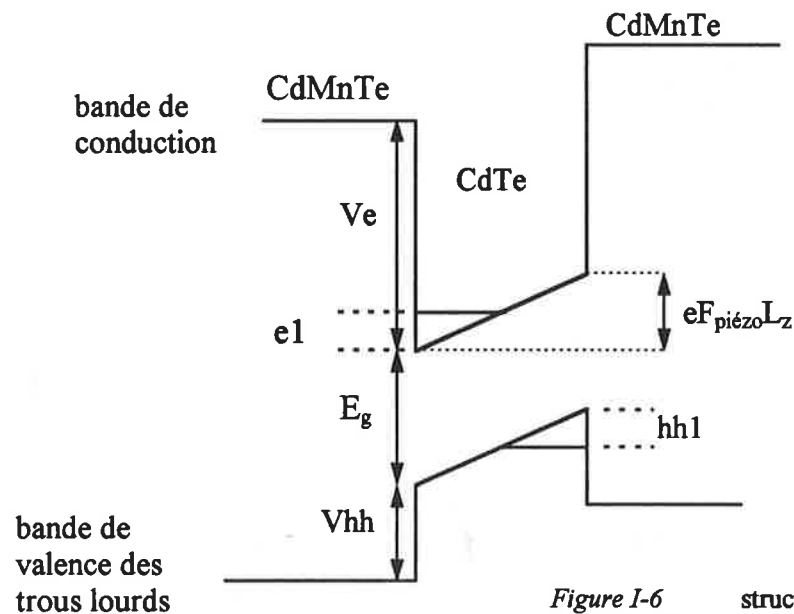


Figure I-6 structure de bande complète d'un puits quantique piézo-électrique

L'énergie de recombinaison électron-trou sera alors:

$$E_{hv}=E_g+e_1+hh_1-eF_{\text{piézo}}L_z$$

[*éq. I-14*]

Si l'on compare un puits quantique piézo-électrique à un puits carré, tout étant égal par ailleurs, on obtient les paramètres suivants:

	<i>Puits piézo-électrique</i>	<i>Puits carré</i>
eI	52.4 meV	18.9 meV
hhI	23.8 meV	2.4 meV
$F_{\text{piézo}} L_z$	78.8 meV	0 meV
E_{hv}	1603.4 meV	1627.3 meV

Ces valeurs ont été calculées à partir d'un échantillon « standard » et à 4.2K:

- Proportion de Manganèse dans la barrière: 16%
- Largeur du puits 30 Monocouches (112.5 Å)
- $eI=0.08$ (correspondant environ à un champ piézo de 0.68 mV/Å)

D) Influence et valeurs typiques des différents paramètres.

D-1) Les barrières

borne inférieure: Il faut se souvenir que la hauteur des barrières est reliée au pourcentage de Manganèse, donc à la contrainte exercée sur le puits et donc directement à la valeur du champ piézo-électrique. Typiquement un champ de 0.5 mV/Å est un minimum pour voir des déplacements conséquents (voir chapitre II). Ceci correspond environ à des barrières à 15% de Manganèse. Les sauts de potentiels vus par les électrons et les trous sont alors respectivement de 150 et 80 meV. Ces valeurs assurent un bon confinement puisque la probabilité de trouver un des deux porteurs dans la barrière n'excède pas 5% pour des puits standards (environ 100 Å de large et 1 mV/Å de champ). Ceci est important car si l'étude de certains phénomènes (effet polaron par exemple) nécessite la présence de porteurs dans la barrière, il n'en va pas de même pour nous. L'hétéro-jonction CdTe-CdMnTe étant le siège de défauts sur lesquels peuvent se piéger les excitons, elle ne peut être que source d'ennuis!

borne supérieure: à nouveau deux facteurs entrent en ligne de compte. Le premier est d'ordre technologique. Pour une concentration de manganèse donnée, la largeur du puits ne peut dépasser une valeur critique au-delà de laquelle le CdTe relaxe [réf. 7]. Plus la concentration augmente, plus cette épaisseur est faible et plus notre liberté de manoeuvre se

réduit. Le second facteur est lié au champ et aux fluctuations d'épaisseurs. En effet aucune machine MBE n'est suffisamment stable pour garantir une épaisseur parfaitement constante. Dans le meilleur des cas, l'épaisseur varie d'une monocouche autour de la valeur visée. Sachant que la monocouche de CdTe est de 3 Å environ et si l'on exprime le champ piézo-électrique $E_{\text{piézo}}$ en $\text{mV}/\text{Å}$, une fluctuation de plus ou moins une monocouche se traduira sur un spectre de photoluminescence par un élargissement de l'ordre de $3 \cdot E_{\text{piézo}}$. Si l'on veut garder des spectres fins de manière à bien observer les éventuels changements de régimes, les ailes hautes et basses énergies, le champ ne doit pas être trop important. Une valeur de $2 \text{ mV}/\text{Å}$ est une borne supérieure. Ces deux facteurs tendent à limiter la concentration de Manganèse à 25%.

La profondeur des puits pour les électrons sera donc comprise entre 160 et 265 meV, et pour les trous entre 80 et 130 meV. Le tableau suivant montre que l'influence des barrières sera minime, en regard de celle du champ ou de l'épaisseur, sur le confinement des porteurs et sur la valeur du gap. Nous avons ici considéré un puits de 100 Å, un champ de $1 \text{ mV}/\text{Å}$ et calculé le confinement et la valeur du gap. Nous avons aussi à titre de comparaison fait le calcul pour un puits carré de 100 Å de large:

	$V_e = 159 \text{ meV}$ $V_{hh} = 79 \text{ meV}$ <i>champ 1 mV/Å</i>	$V_e = 159 \text{ meV}$ $V_{hh} = 79 \text{ meV}$ <i>champ 0 mV/Å</i>	$V_e = 265 \text{ meV}$ $V_{hh} = 132 \text{ meV}$ <i>champ 1 mV/Å</i>	$V_e = 265 \text{ meV}$ $V_{hh} = 132 \text{ meV}$ <i>champ 0 mV/Å</i>
<i>e1</i>	63.6 meV	22.3 meV	68.3 meV	25.1 meV
<i>hh1</i>	29.1 meV	2.9 meV	30.9 meV	3.1 meV
<i>gap</i>	1599.2 meV	1631.8 meV	1605.7 meV	1634.72 meV

D-2) La valeur du champ piézo et le coefficient e_{14}

Comme nous l'avons déjà dit, la valeur de e_{14} dépend fortement des contraintes et donc de la proportion de manganèse dans les barrières. Cette dépendance a été mise en évidence par R. André de façon expérimentale et peut être représentée par la courbe de la figure I-7.

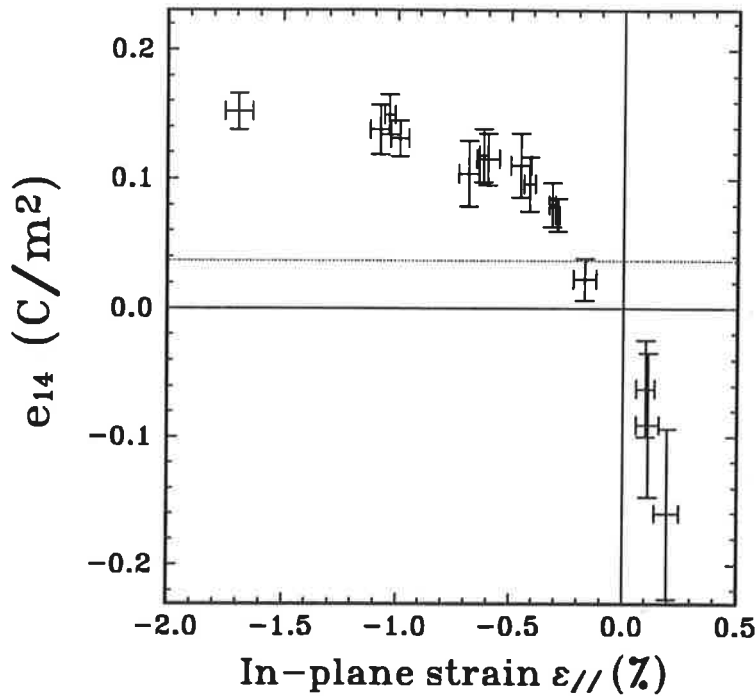


Figure I-7 dépendance du coefficient piezo-électrique e_{14} en fonction de la déformation [réf. 10]

Même si l'on connaît avec précision l'état des contraintes et donc la déformation de la couche de CdTe considérée, la détermination de e_{14} est entachée d'une grande imprécision. Si l'on considère par exemple une déformation de -0.5%, la valeur de e_{14} peut osciller entre 0.09 et 0.115. Ces deux valeurs correspondent à des champs de 1.08 et 1.36 mV/Å et à des positions pour l'énergie de recombinaison e1-hh1 de particules libres de 1602.2 et 1588.1 meV (calculées pour des barrières de 240 meV pour les électrons et 120 pour les trous, et pour une largeur de 100 Å). Ceci nous montre à quel point la détermination *a priori* du champ présent dans un échantillon est délicate et à quel point ce paramètre influence la position des transitions.

Afin de déterminer sa valeur, la seule méthode possible est de déterminer expérimentalement la position du gap excitonique, et, connaissant la hauteur des barrières ainsi que l'épaisseur, de retrouver cette valeur par le calcul en considérant le champ comme paramètre ajustable. On vérifie ensuite qu'elle s'inscrit bien dans les barres d'erreurs.

Nous pourrions utiliser une seconde courbe, tirée elle aussi de la thèse de R. André présentée figure I-8, reliant la contrainte au champ piézo-électrique:

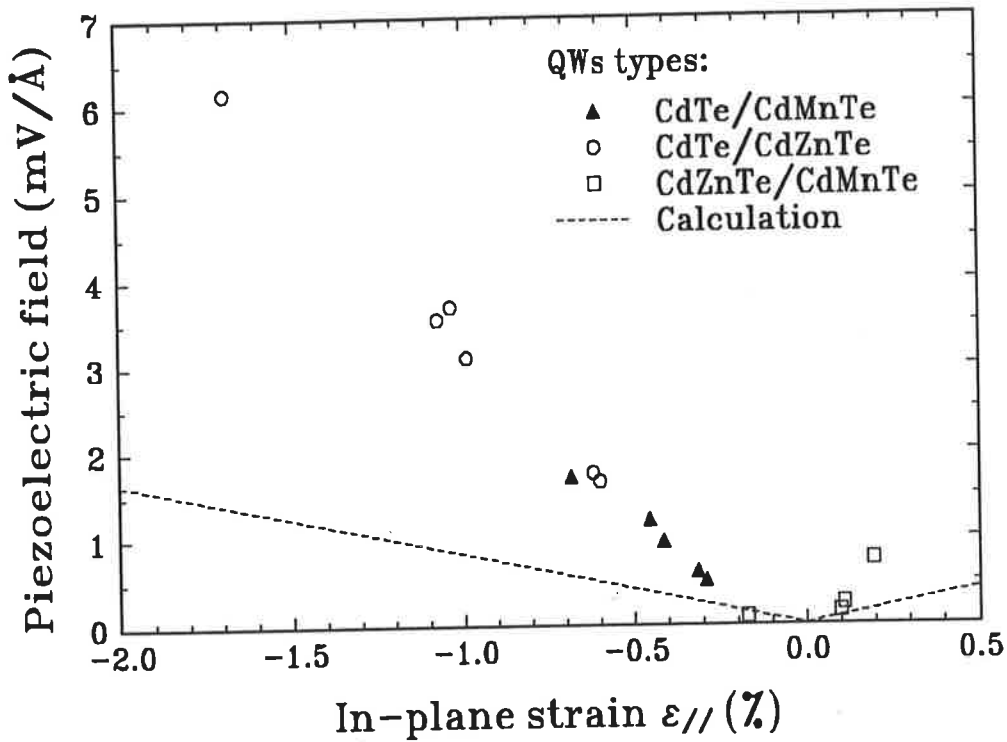


Figure I-8 dépendance du champ piézo-électrique en fonction de la déformation, tirée de la référence 10

Mais, comme précédemment, la détermination *a priori* du champ piézo-électrique est entachée d'une erreur de l'ordre de 20% dont l'influence sur la position de la raie de luminescence est considérable. De nouveau, seule la détermination *a posteriori* de ce champ est raisonnable.

D-3) La largeur des puits

Nous avons vu précédemment que les hauteurs des barrières pouvaient être considérées constantes à 200 meV pour les électrons et 100 meV pour les trous. Nous avons calculé dans cette hypothèse l'énergie de la transition fondamentale e1-hh1 bande à bande pour différents champs et différentes largeurs de puits. C'est ce que représente la figure I-9 (le détail des calculs est présenté au Chapitre II):

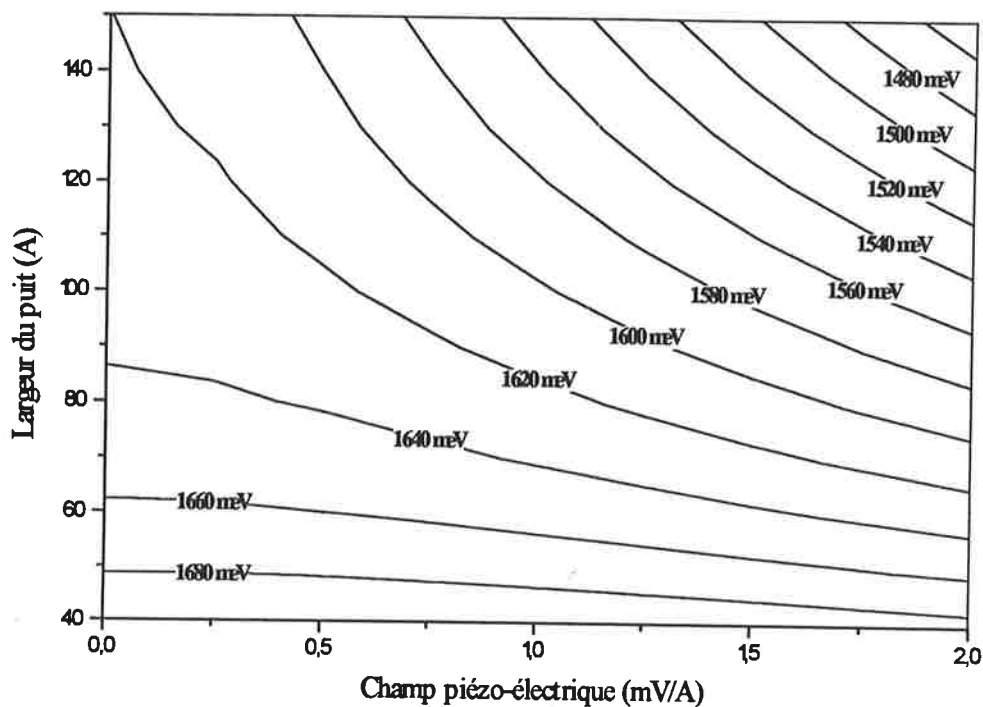


Figure I-9 gap bande à bande d'un puits quantique en fonction de la largeur et du champ piézo-électrique. Les barrières des électrons et des trous sont respectivement de 200 et 100 meV

Plusieurs contraintes conditionnent la définition de nos puits:

- nous avons vu que le champ piézo-électrique est compris entre 0.5 et 2 meV/Å
- les puits orientés <111> sont réalisés à partir de substrats de CdZnTe à 5% de zinc dont le gap à l'hélium vaut 1622 meV, et 1610 meV à l'azote. La luminescence du substrat est visible dans nos expériences; si elle est fine et bien définie à basse température, elle est par contre très large à 77 K (typiquement une quinzaine de meV). L'étude de la luminescence des puits quantiques n'est possible que si le spectre associé est suffisamment éloigné de celui du substrat.

Si on souhaite que la luminescence du puits soit à une énergie supérieure à celle du substrat, il faut qu'elle soit au minimum de 1640 meV. En effet, comme nous le verrons par la suite, nous observerons surtout des excitons dont l'énergie de recombinaison est inférieure d'une dizaine de meV à celle bande à bande. L'échantillon le plus large satisfaisant cette condition est de 70 Å environ pour un champ de 1 mV/Å. De telles épaisseurs accentuent l'importance du confinement des porteurs. De ce fait l'écrantage du champ piézo-électrique tend à être compensé par la variation des énergies de confinement. En anticipant sur les calculs présentés au chapitre II, nous présentons ici l'évolution de la transition bande à bande e1-hh1

pour deux puits respectivement de 70 et 100 Å, présentant un champ piézo-électrique de 1 mV/Å. On pourrait s'attendre à un déplacement de la raie de luminescence de 70 et 100 meV respectivement pour un champ totalement écranté si l'on ne tenait pas compte des variations des énergies de confinement. Ceci n'est pas le cas, et la figure I-10 montre bien que les effets de confinement joue un rôle primordial pour les faibles largeurs:

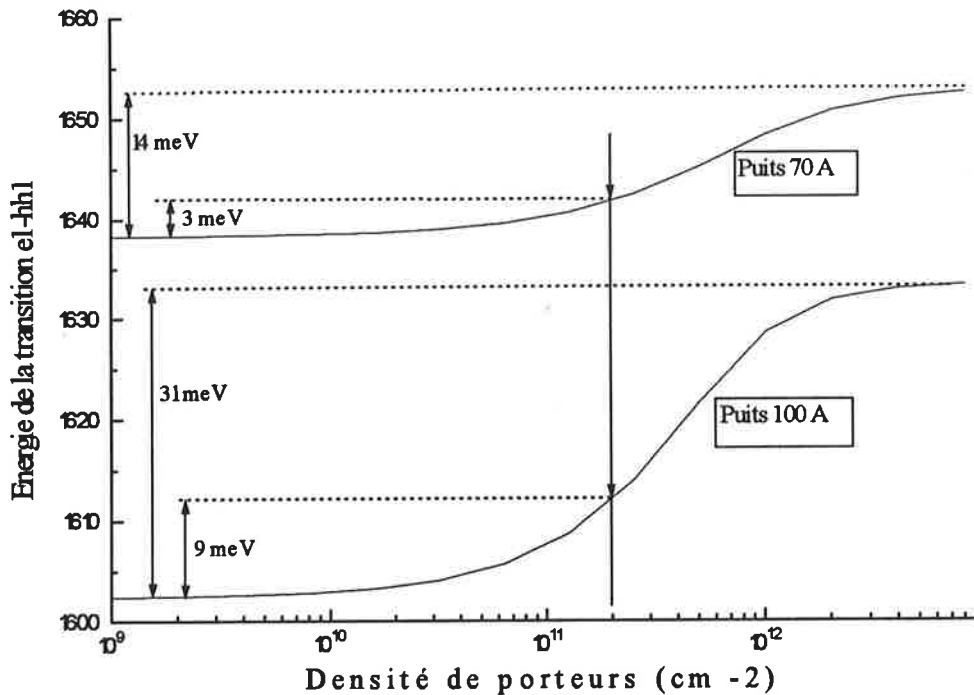


Figure I-10 évolution du gap bande à bande en fonction de la densité de porteurs pour deux largeurs de puits

De plus, pour une densité de 2×10^{11} cm^{-2} , le déplacement attendu est 3 fois plus important pour le puit de 100 Å. Ceci est important, car comme nous le verrons par la suite, les phénomènes à N-corps perturbent beaucoup les expériences pour des densités supérieures, il est donc primordial d'observer des déplacements pour des densités relativement faibles.

On voit donc que les puits de faible largeur ne peuvent convenir. Si à présent on désire que la transition se fasse à une énergie inférieure à celle du substrat, il ne faut pas dépasser 1600 meV. Des largeurs de 140 Å ne posent pas encore de problème au niveau des épaisseurs critiques, ce qui va nous limiter est ici d'ordre expérimental. En effet le photomultiplicateur et la galette micro-canaux (voir chapitre III) que nous utilisons lors des expériences en temps résolu ont une courbe de gain qui chute énormément en dessous de 1560 meV. Ils deviennent

ainsi à la fois moins efficaces et moins linéaires! On comprend donc que nous ne désirions pas travailler dans ces conditions.

Ces contraintes déterminent donc grandement la structure de nos puits. Les champs seront compris entre 1 et 2 meV/Å et la largeur ne s'éloignera pas de 100 Å.

D-4) Conclusion

Lorsque nous présenterons dans le second chapitre les résultats des simulations en fonction de la densité de porteurs présents dans les puits, nous considérerons cinq cas « d'école », c'est à dire cinq puits dont les caractéristiques sont les suivantes:

$$V_e = 200 \text{ meV}$$

$$V_h = 100 \text{ meV}$$

$$\text{Largeur } 100 \text{ Å}$$

$$\text{Champ piézo } 0, 0.5, 1, 1.5, 2 \text{ mV/Å}$$

E) Où l'on tient compte de la température.

E-1) Influence sur les constantes élastiques

Les valeurs de c_{ij} reproduites dans le tableau suivant sont tirées du travail de Greenough et al. [réf 21]:

Constantes élastiques	4.2 K	77 K
C₁₁	5.66 ±0.01	5.62 ±0.01
C₁₂	3.96 ±0.01	3.93 ±0.01
C₄₄	2.070 ±0.001	2.061 ±0.001

Constantes élastiques de CdTe ($\times 10^{-10} \text{ N.m}^{-2}$)

Il faut néanmoins noter que ces variations sont très faibles comparées aux incertitudes de mesure. Pour s'en convaincre il suffit de regarder les résultats de travaux antérieurs:

<i>Références</i>	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Greenough [réf. 21] (1973)	5.62	3.93	2.061
Berlincour [réf. 22] (1963)	6.15	4.30	1.96
Vekilov [réf. 26] (1971)	5.57	3.84	2.095

Constantes élastiques de CdTe ($\times 10^{-10}$ N.m⁻²) à 77K

Le travail de Greenough et al., outre qu'il est le plus récent, est le seul à nous fournir une étude précise en fonction de la température. Si l'on peut toujours douter des valeurs absolues déterminées, leurs variations constituent un élément d'information important. Le travail présenté dans les paragraphes précédents nous permet à présent de déterminer les différents paramètres du puits, à partir de la composition en Manganèse des barrières et de la largeur du puits. Nous l'avons fait ici pour un échantillon standard à la température de l'hélium liquide et à celle de l'azote:

	<i>77 K</i>	<i>4.2K</i>	<i>écart relatif</i>
V_e	200.93 meV	200.7 meV	0.1 %
V_{hh}	100.22 meV	99.91 meV	0.3 %
$F_{piézo}$	1.011 meV/Å	1 meV	1.1 %
E_{hv}	1602.25 meV	1603.3 meV	0.065 % (1 meV)

-proportion de Manganèse 19%

-largeur: 100 Å

Afin de mesurer les effets sur le champ piézo-électriques des variations des c_{ij} , nous avons ici fixé e_{14} à 0.0994 de manière à obtenir un champ de 1 mV/Å à 4.2K, et l'avons considéré constant. L'énergie de la transition bande à bande E_{hv} a été calculée en considérant le gap du CdTe massif égal à 1606 meV pour ces deux températures. Cette valeur est inexacte pour la température de l'azote, mais permet de bien visualiser l'effet des variations des c_{ij} sur la position de raie.

Les écarts mesurés sont parfaitement négligeables en regard des incertitudes sur la largeur du puits et de la composition en manganèse. De même, la valeur du champ déduite de la figure I-7 est entachée d'une incertitude bien supérieure à 1.1%. Seule une expérience de photoluminescence nous permettra pour un échantillon donné de déterminer la valeur réelle du champ piézo-électrique.

Ainsi nous considérerons dans la suite que les paramètres élastiques ont pour valeurs celles mesurées à basse température.

E-2) Influence sur le gap

Nous avons, tout au début de ce chapitre, affirmer connaître la variation du gap de CdTe en fonction de la température. Néanmoins les premières expériences que nous avons effectuées à l'hélium puis à l'azote nous ont montré que la différence de gap était plus petite que prévue.

Nous avons donc réalisé une expérience de photoluminescence à très basse excitation et à température variable, présentée figure I-11.

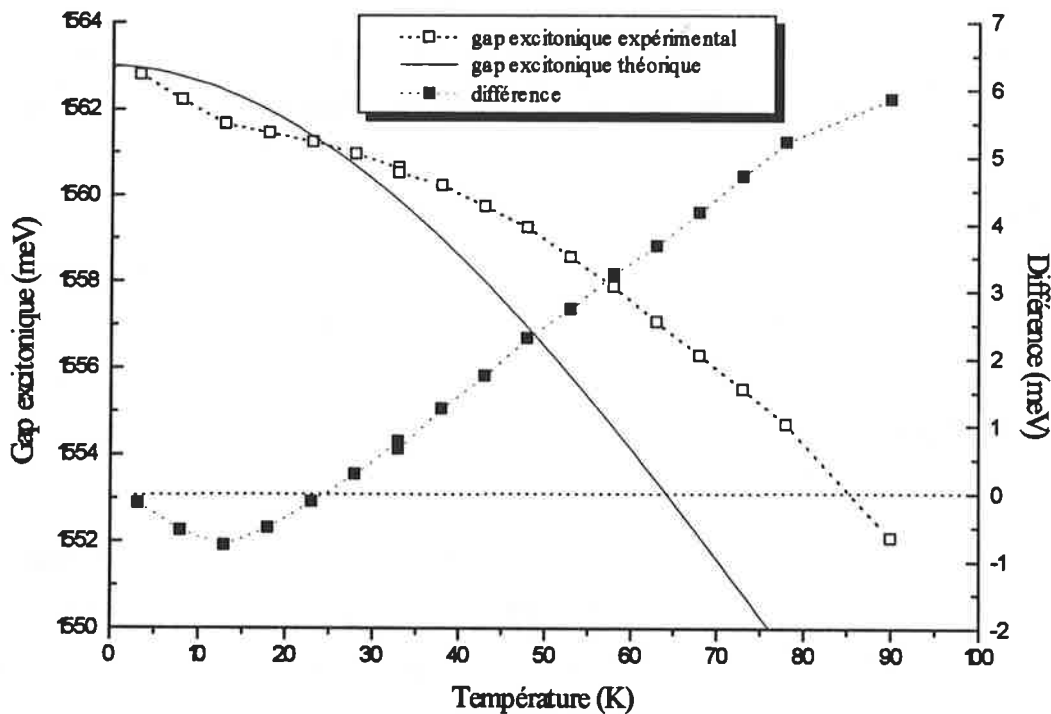


Figure I-11 gap excitonique en fonction de la température de l'échantillon M482V (carrés ouverts). Nous avons également représenté l'évolution du gap de CdTe massif (trait plein) tirée de la référence 3

Les différences observées jusqu'à 15 K environ peuvent s'expliquer sans peine par un déplacement de Stokes. La densité d'état est en effet perturbée par les fluctuations de longueur et de champ piézo-électrique. A très basses températures, les porteurs, qui redescendent dans leur état fondamental après avoir été créés assez haut en énergie, peuvent se piéger sur des puits de potentiel locaux, et ne pas en sortir. A température plus élevée, l'activation thermique peut leur permettre de s'en échapper et de peupler ainsi le bas de la densité d'état.

Le reste de l'évolution pourrait s'expliquer de la même façon: plus la température augmente et plus les porteurs excursionnent la densité d'état. Cette explication conduirait à penser qu'elle est très inhomogène (plus de 6 meV de large). Or les expériences réalisées en transmission (voir le chapitre IV à ce propos), montrent que la largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption est de l'ordre de 5 meV. Il faut savoir que 40 puits quantiques sont alors empilés. La largeur mesurée est donc en partie causée par les inhomogénéités de contraintes ou de largeur d'un puits sur l'autre, et n'est donc pas une mesure directe de la densité d'états d'un puits unique. Les différences observées sur la position du gap entre 20 et 90 K ne peuvent donc pas s'expliquer par un tel phénomène.

Les propriétés magnétiques de l'alliage CdMnTe sont peut-être la cause de cette dépendance. A. Gaj et al. [réf. 25] ont en effet montré que l'évolution de son gap, même en l'absence de champ magnétique appliqué, présentait à basse température un comportement différent de celui des semi-conducteurs non-magnétiques: l'augmentation du gap à basse température est ralentie.

Nous n'avons pas poussé plus avant cette étude, et avons considéré dans les expériences réalisées par la suite, que le gap du puits quantique était celui mesuré expérimentalement, à faible excitation, à la température de l'azote ou à celle de l'hélium.

F) Conclusion

Ce chapitre nous a permis de constater la grande influence du champ piézo-électrique sur la structure du puits quantique et plus particulièrement sur la position énergétique des transitions. Nous avons aussi pu mettre en évidence l'impossibilité de déterminer sa valeur a priori; seule l'expérience peut fournir cette information.

Nous avons optimisé la proportion de manganèse et la largeur des puits afin d'étudier leurs comportements sous forte densité dans les meilleures conditions.

Nous avons enfin, pour la première fois, montré clairement que l'on pouvait s'affranchir totalement de l'effet piézo-électrique inverse.

Nous allons à présent passer au sujet proprement dit de cette étude, à savoir le comportement des puits quantiques piézo-électriques sous forte excitation. Le chapitre suivant est consacré à l'approche théorique de cette situation, les notions qui y sont développées seront abondamment utilisées dans toute la suite.

Références du Chapitre I

- [1] B. Segall and T.F Marple, « *Physic and Chemistry of II-VI compounds* » (édité par M. Aven et J.S Prener, North Holland Publishing Compagny, Amesterdam 1967) p 335
- [2] B. Segall and T.F Marple, « *Physic and Chemistry of II-VI compounds* » (édité par M. Aven et J.S Prener, North Holland Publishing Compagny, Amesterdam 1967) p 365
- [3] Landolt-Börstein, « *Numerical data and functional relationship in science and technology* », groupe III, Vol. 17b (Springer Verlag, Berlin 1982)
- [4]: B.Segall, M.R. Lorentz, R.E. Halsted, Phys. Rev., **134A**, 751 (1964)
- [5] Y.R. Lee et A.K. Ramdas, Solid. Stat. Comm., **51**, 861 (1984)
- [6] D'après une extrapolation pour MnTe de Delves et J. Lewis, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 549 (1963)
- [7] C. Bosdin-Deshayes, Thèse de l'Université Joseph Fourier (Grenoble), « *Epitaxie par jet moléculaires d'hétérostructures CdTe/CdMnTe* », soutenue le 5 oct. 1993
- [8] B. Kuhn et al., Journ. of Cristal Growth, **117**, 871 (1992)
- [9] I. Lawrence, Thèse de l'Université Joseph Fourier (Grenoble), « *Transfert d'excitation dans les hétérostructures semimagnétiques CdTe/CdMnTe* », soutenue le 20 oct. 1994
- [10] R. André, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 16 sept. 1994, « *Effet piézo-électrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe* »
- [11] S. Charbonneau et al., Phys. Rev. B, **38**, 6287 (1988)
- [12] E. Delporte, Woorkshop of the 9th Int. Conf. on electronic properties of 2D systems, Nara, Japan, 204 (1991)
- [13] E.L. Ivchenko et al., Phys. Rev. B, **15** (1992)
- [14] T.J. Gregory et al., Surf. Science, **228**, 359 (1990)
- [15] A. Wasiela et al., Semicond. Science Technol., **7**, 571 (1992)
- [16] G. Fishman, « *Energie et fonction d'onde des semi-conducteurs* » (Les éditions de la physique, Paris 1988)

- [17] G. Bastard, « Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures » (Les editions de la Physique, Les Ulis 1981)
- [18] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, « *Mécanique Quantique* » (Herman 1977)
- [19] G.E. Pikus et G.L. Bir, Sov. Phys. Solid State, **1**, 136 (1959)
- [20] J.F. Nye, « *Physical propperties of Crystals* » (Oxford Uni. Press, Oxford, England, 1957)
- [21] R.D. Greenough and S.B. Palmer, J. Phys., **D6**, 586 (1973)
- [22] D. Berlincourt et al., Phys. Rev B, **129**, 1009 (1963)
- [23] E. Anastassakis, Phys. Rev B, **46**, 4744 (1992)
- [24] Key papers in physics, « Piézoelectricity », (édité par Carol Zwick Rosen, American Institute of Physics, 1992), section III
- [25] A. Gaj et al., Physica Status Solidi B
- [26] Y. Vekilov et A.P. Rousakov, Sov Phys. Solid State, **13**, 956 (1971)

Chapitre II

Modélisation théorique des Puits Quantiques piézo-électriques en présence de porteurs

Avant propos: Si le chapitre précédent nous donne les éléments nécessaires à la caractérisation de nos échantillons dans leur état fondamental, il ne nous fournit par contre aucun élément d'information sur leur comportement dans l'état excité. Ce chapitre va s'employer à combler cette lacune.

Nous ferons l'hypothèse que le matériau est exempt d'impuretés, et qu'ainsi le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Nous parlerons donc de paires libres et de paires liées pour caractériser le cas des particules libres et celui des excitons. Nous justifierons cette hypothèse en fin de chapitre.

Nous étudierons dans un premier temps le comportement des puits quantiques piézo-électriques en présence de paires libres. En réalité les puits seront peuplés à la fois de paires libres et de paires liées. Nous étudierons donc dans un deuxième temps le cas des excitons, en nous attachant notamment à calculer leur énergie de liaison et l'efficacité avec laquelle ils écrantent le champ piézo-électrique, de manière à définir une méthode permettant de traiter le cas réel.

Avant de mener ces deux études, un paragraphe d'introduction nous permettra de mettre en place les éléments théoriques qui nous serviront tout au long de ce mémoire: la définition des masses effectives utilisées, les fonctions d'ondes et la force d'oscillateur des transitions. Cette dernière notion nous sera indispensable dans le chapitre III, quand nous voudrons corréler les déplacements expérimentaux des spectres de photoluminescence liés à l'écrantage du champ piézo-électrique, avec la théorie.

A) Préliminaires

Les définitions présentées dans ce paragraphe seront utilisées sans cesse par la suite, ce qui justifie leur présence en tête de ce chapitre. Leur importance future est telle que nous avons tenté de les décrire de façon très précise, ce qui ne manque pas d'alourdir la présentation par de nombreuses mises en équations. Nous espérons néanmoins que cette démarche se justifiera aux yeux du lecteur par un gain en clarté non négligeable.

Dans toute la suite les axes (x,y,z) sont définis comme le montre la figure II-1.

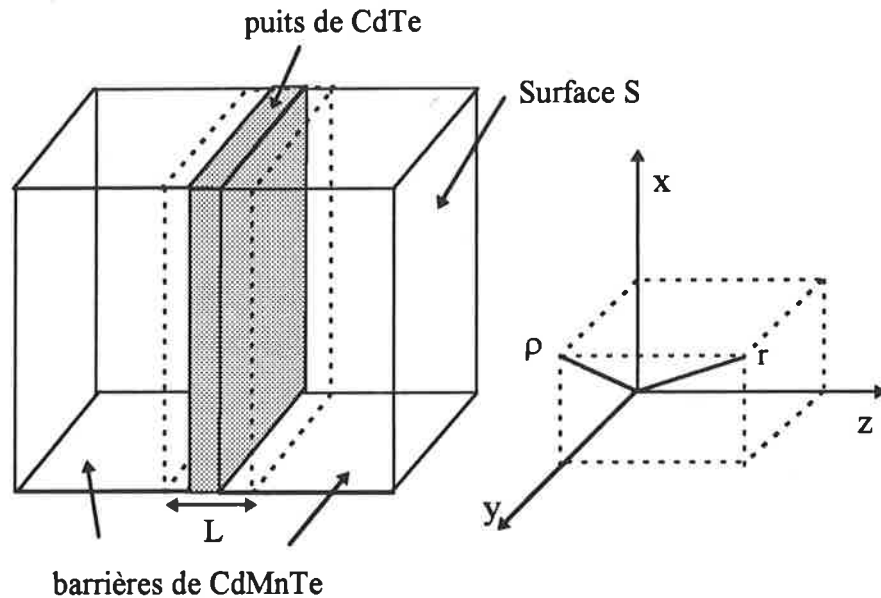


Figure II-1 présentation des conventions d'orientations

Le volume V délimité par les pointillés englobe le puits quantique et mord dans les barrières. C'est dans ce volume que nous travaillerons pour définir et normaliser les fonctions enveloppe. C'est aussi ce volume qui nous servira au chapitre IV pour définir l'absorption du puits quantique. Nous l'avons un peu étendu hors du puits proprement dit car, comme nous le verrons par la suite, les porteurs ont une fonction de probabilité de présence qui s'étend de quelques pour-cent dans les barrières.

Nous ferons l'approximation que les fonctions de Bloch liées au puits quantique CdTe proprement dit s'étendent identiquement aux barrières de CdMnTe.

A-1) Définition des masses utilisées

Nous aurons à considérer deux types de masses: celles définies pour la direction z (axe cristallographique $\langle 111 \rangle$), et celles définies dans le plan des couches (x,y).

A-1-1) Masses dans la direction z. Notation: m_e et m_h

l'électron:

la bande de conduction (bande Γ_6) est considérée isotrope, et les effets de non parabolicité sont négligeables dans les hétérostructures que nous étudions [réf. 1]. La masse effective de l'électron dans CdTe a été mesurée par Romestain et al [réf. 2] et vaut $0.096 m_0$.

le trou:

Le cas de la bande de valence (Γ_8) est plus complexe dans la mesure où elle n'est pas isotrope. Proche du centre de zone, elle est habituellement décrite par l'hamiltonien de Luttinger [réf. 3-4] qui s'écrit en quantifiant le moment cinétique des trous selon l'axe cristallographique $\langle 001 \rangle$:

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \begin{pmatrix} A & B & C & 0 \\ B^* & -A & 0 & C \\ C^* & 0 & -A & -B \\ 0 & C^* & -B^* & A \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 k^2 \mathbf{I} \quad [\text{éq. II-1}]$$

$$\begin{aligned} \text{avec } A &= \gamma_2 (k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2) \\ B &= -2\sqrt{3} \gamma_2 k_z (k_x - ik_y) \\ C &= -\sqrt{3} [\gamma_2 (k_x^2 - k_y^2) - 2i\gamma_3 k_x k_y] \end{aligned}$$

où γ_1 , γ_2 et γ_3 sont les paramètres de Luttinger. Ils ont été mesurés dans CdTe par résonance cyclotron par Le Si Dang et al. [réf. 5] et valent : 4.6 , 1.6 et 1.8.

Remarque: les axes choisis ici sont différents de ceux définis en début de paragraphe. Nous avons défini la direction z suivant l'axe cristallographique $\langle 111 \rangle$, cet axe correspond ici

à $\frac{1}{\sqrt{3}} (\bar{x} + \bar{y} + \bar{z})$. C'est la seule exception à notre convention.

Nous devrions, a priori, tenir compte de l'effet des contraintes dans ce calcul, mais la résolution complète du problème [réf. 6] montre que leur valeur n'a pas d'effets sur les masses effectives déterminées dans le cas d'un axe de croissance $\langle 111 \rangle$. Finalement:

$$m_h = \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma_3} = 1.0 m_0 \quad \text{pour les trous lourds}$$

A-1-2) Masses dans le plan des couches. Notation $m_{e//}$ et $m_{h//}$

l'électron:

La bande de conduction étant isotrope, la masse des électrons dans le plan des puits sera toujours égale à $0.096 m_0$.

le trou:

La dispersion de la bande de valence dépend quant à elle de l'orientation du vecteur k dans le plan des couches, et n'est pas parabolique. Néanmoins l'approximation de la masse effective est indispensable pour mener à bien les calculs. G. Fishman [réf. 7] a développé une méthode originale permettant d'effectuer une moyenne appropriée suivant les directions de k ; la dispersion moyenne ainsi obtenue peut être décrite par une parabole pour des k inférieurs à 0.04 \AA^{-1} environ.

Les masses $m_{h//}$ dont nous avons eu besoin ont été calculées par G. Fishman dans le cas de puits non perturbés (triangulaires). Elles varient avec la forme de ceux-ci, mais le calcul ne permet pas encore de les déterminer dans le cas d'un puits quelconque (quand il est perturbé par les porteurs par exemple). Nous les considérons donc comme constantes. Cette approximation est justifiée dans la mesure où entre le puits piézo-électrique et le puits carré correspondant, elles ne diminuent que de 20% pour hh1 et 30 % pour hh2; or, comme nous le verrons, nous restons toujours très loin du puits carré. Afin d'illustrer cela, la figure II-2 représente:

- la dispersion moyenne de la bande de valence calculée pour l'échantillon M482V
- la dispersion moyenne pour un puits identique mais exempt de champ piézo-électrique
- les approximations paraboliques correspondantes

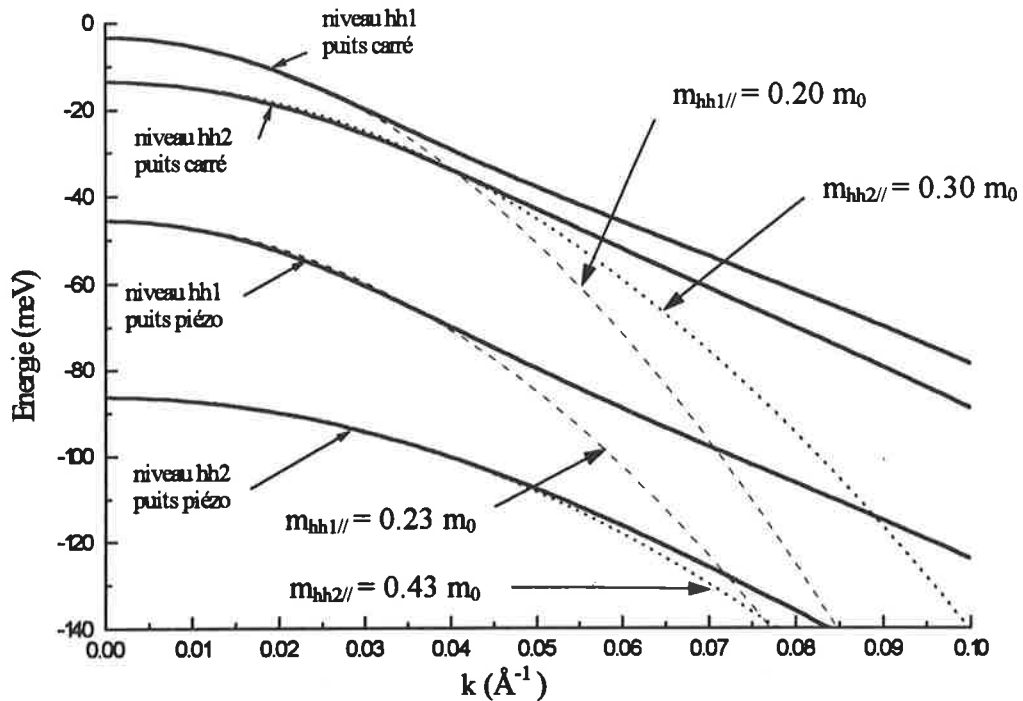


Figure II-2 dispersion de la bande de valence de l'échantillon M482V (utilisé dans le chapitre III), et d'un échantillon identique mais sans champ piézo-électrique. En trait plein le calcul complet [ref. 7], en traits discontinus et pointillés les approximations paraboliques utilisées.

Pour l'échantillon M173V (utilisé dans le chapitre IV), la masse effective du trou lourd h1 est $0.20 m_0$ et pour l'échantillon M151V (utilisé dans le chapitre III) elle est de $0.21 m_0$.

Notons qu'il existe une approximation très utilisée [réf. 25-26-27] pour la détermination des masses dans le plan des couches: il s'agit de l'approximation dite diagonale. Elle consiste à négliger les termes non diagonaux de la matrice de Luttinger, et donc à négliger tout couplage

entre bandes de trous. Elle conduit à: $m_{h//} = \frac{1}{\gamma_1 + \gamma_2} m_0 = 0.16 m_0$. L'erreur est de 40% pour

les trous lourd 1 et de plus de 60% pour les trous lourds 2, par rapport au calcul complet développé par G. Fishman. Cette approximation n'est donc pas satisfaisante dans notre cas.

A-2) Définition des fonctions enveloppe utilisées

A-2-1) Cas des porteurs libres

Les fonctions d'onde des électrons et des trous libres seront décrites dans la suite par:

$$\phi_j(\vec{\rho}_j, z_j, \vec{k}_j) = \varphi_j(z_j) \cdot \frac{\exp(i\vec{\rho}_j \vec{k}_j)}{\sqrt{S}} \cdot u_{j,0}(\vec{\rho}_j, z_j) \quad [\text{éq. II-2}]$$

où $j=e,h$

k_j est le vecteur d'onde de la particule libre dans le plan des couches

φ est la fonction enveloppe décrivant le confinement des porteurs selon l'axe z .

Elle est solution de l'équation de Schrödinger décrite dans le paragraphe II-B-1-1.

Le mouvement dans le plan des couches est décrit par une onde plane, normalisée par la surface totale de l'échantillon.

Enfin, la fonction $u_{j,0}$ désigne la fonction de Bloch de la bande considérée, au centre de la zone de Brillouin (point Γ).

Afin de justifier en quelques lignes l'expression utilisée, rappelons que:

- la base $\{e^{ikr} \cdot u_{n,k=0}\}$, n indiquant tous les niveaux d'énergie possibles pour le cristal considéré, est une base complète [réf. 8].

- en conséquence la fonction d'onde d'une particule est combinaison linéaire des ces fonctions.

- on peut montrer que cette expression très générale se ramène au premier ordre à celle que nous utilisons [réf. 9].

A-2-2) Cas des excitons

La fonction d'onde des excitons sera décrite par:

$$\phi_{ex}(\vec{\rho}_{eh}, z_e, z_h, \vec{R}, \vec{K}) = \varphi_{ex}(z_e, z_h, \rho_{eh}) \cdot \frac{\exp(i\vec{R}\vec{K})}{\sqrt{S}} \cdot u_{e,0}(\vec{\rho}_e, z_e) \cdot u_{h,0}(\vec{\rho}_h, z_h) \quad [\text{éq. II-3}]$$

Les notations ne changent pas par rapport au cas libre. Le vecteur ρ_{eh} exprime la position relative de l'électron et du trou dans le plan des couches: $\rho_{eh} = \sqrt{(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2}$. Les vecteurs R et K sont respectivement le vecteur position et le vecteur d'onde du centre de masse de l'exciton:

$$(m_e/m_h) \cdot R = m_e \cdot \rho_e + m_h \cdot \rho_h$$

On décrit le mouvement de l'exciton dans le plan des couches par une onde plane. La fonction enveloppe φ_{ex} sera étudiée en détail dans le paragraphe II-C-2.

A-3) Notion de force d'oscillateur

Haug et Koch [réf. 10 p22] donnent une expression de la force d'oscillateur, déduite de la comparaison des calculs de la susceptibilité électronique d'un point de vue macroscopique et d'un point de vue microscopique. Elle s'exprime si l'état initial est $|l\rangle$ et l'état final $|n\rangle$ par:

$$F_{nl} = \frac{8\pi\epsilon_0 m_0}{e^2 \hbar^2} |d_{nl}|^2 E_{nl} \quad [\text{éq. II-4}]$$

où d_{nl} est l'élément de matrice dipolaire électrique liant les états $|n\rangle$ et $|l\rangle$:

$$d_{nl} = \langle n | d | l \rangle = e \langle n | x | l \rangle \text{ si le champ est polarisé suivant } x$$

- E_{nl} est l'énergie $E_n - E_l$.

Il nous faut donc exprimer cet élément de matrice dans les cas libre et lié afin d'obtenir les expressions des forces d'oscillateurs. Nous allons pour cela calculer l'élément de matrice p_{nl} , où p est l'opérateur $-i\hbar\nabla$. Nous verrons par la suite qu'une relation simple lie les deux éléments de matrice p_{nl} et d_{nl} .

A-3-1) Cas des porteurs libres

Nous avons donc:

$$\langle \phi_e | p | \phi_h \rangle = \int_V \phi_e^*(z) \cdot \frac{\exp(-i\vec{\rho}(\vec{k}_e - \vec{k}_h))}{S} \cdot u_{e,0}^*(\vec{\rho}, z) \cdot (\hbar k_h + p) \phi_h(z) \cdot u_{h,0}(\vec{\rho}, z) \cdot d^3 r \quad [\text{éq. II-5}]$$

L'opérateur $\hbar k$ apparaît en faisant agir l'opérateur p sur $\exp(-ik_h \rho)$.

L'intégrale se fait sur un volume contenant un très grand nombre de mailles élémentaires. Par définition les fonctions de Bloch ont la périodicité de ces cellules, nous allons donc transformer cette intégrale sur le volume total en une somme d'intégrales sur les mailles élémentaires. Si n indice les mailles on pose:

$$z = Z_n + z$$

$$\rho = R_n + \rho$$

Nous ferons de plus l'approximation $\varphi(z) = \varphi(Z_n)$, la fonction enveloppe étant lentement variable en regard des dimensions atomiques. Si $\nu = \ell^3$ est le volume de la maille élémentaire, et enfin si on pose N_H le nombre de cellules élémentaires couvrant la surface de l'échantillon, et N_L le nombre de cellules dans la direction z du volume V déjà défini ($V = \nu \cdot N_H \cdot N_L$), il vient:

$$\langle \phi_e | p | \phi_h \rangle = \sum_{n=1}^{N_H} \frac{\exp(-i R_n (\vec{k}_e - \vec{k}_h))}{N_H} \sum_{m=1}^{N_L} \varphi'_e(Z_m) \varphi'_h(Z_m) \ell \left[\int_{\nu} \frac{\exp(-i \vec{p} (\vec{k}_e - \vec{k}_h))}{\nu} u_{e,0}^*(\vec{p}, z) \cdot (\hbar k_h + p) \cdot u_{h,0}(\vec{p}, z) \cdot d^3 r \right] \quad [\text{éq. II-6}]$$

Cet élément de matrice est nul, sauf si $k_e = k_h$ (on retrouve la conservation du vecteur k).

Il vient donc:

$$|\langle \phi_e | p | \phi_h \rangle|^2 = |\langle \varphi_e | \varphi_h \rangle|^2 \cdot \left\{ \frac{1}{\nu} \left[\int_{\nu} u_{e,0}^*(\vec{p}, z) \cdot p \cdot u_{h,0}(\vec{p}, z) \cdot d^3 r \right] \right\}^2 \quad [\text{éq. II-7}]$$

Le terme $\hbar k$ disparaît du fait de l'orthogonalité des états de la base considérée.

Le dernier élément de cette équation peut s'écrire [réf. 11] dans le cas de la bande de valence de trous lourds qui nous intéresse: $E_p m_0/4$, E_p valant dans notre cas environ 20 eV.

On peut de plus montrer [réf. 12 p.1303 et réf.10 p.73] dans un cas général que si les vecteurs d'onde k_n et k_l associés aux états $|n\rangle$ et $|l\rangle$ sont nuls, la relation suivante est vérifiée:

$$|d_{nl}|^2 = \frac{e^2 \hbar^2 |p_{nl}|^2}{4\pi\epsilon_0 m_0^2 E_{nl}^2} \quad [\text{éq. II-8}]$$

La variation des d_{nl} n'excédant pas 10% si k ne dépasse pas 0.06 \AA^{-1} [réf 10], nous les négligerons et considérerons ces éléments de matrices constants et égaux à leurs valeurs en $k=0$. La justification de cette hypothèse est que dans une telle configuration ($k=0.06 \text{ \AA}^{-1}$), la densité de porteurs dans le puits serait de l'ordre de quelques 10^{12} cm^{-2} , valeur où nos calculs, qui ne tiennent pas compte des phénomènes à N-corps, n'ont plus grand sens depuis bien longtemps!

Dans ce cas la force d'oscillateur de la transition $e1-h1$ entre particules libres s'exprime:

$$F_{e1-h1} = \left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2 \frac{E_p}{2E_{e1-h1}} \quad [\text{éq. II-9}]$$

L'information principale de ce calcul est que la force d'oscillateur varie comme le carré du recouvrement des fonctions enveloppe.

A-3-2) Cas des excitons

L'opérateur p va ici agir entre l'état « vide d'excitons » et l'état « exciton ». Elliot [réf. 13] a montré que l'élément de matrice recherché pouvait s'écrire dans ce cas:

$$\langle n | p | 1 \rangle = \int_V \varphi_{ex}^* (\rho_{eh} = 0, z_e = z_h) \cdot \frac{\exp(-i\vec{K} \cdot \vec{R})}{\sqrt{S}} u_{e,0}^* (\vec{\rho}, z) \cdot p \cdot u_{h,0} (\vec{\rho}, z) \cdot d^3 r \quad [\text{éq. II-10}]$$

D'où on tire par un raisonnement identique au précédent:

$$|\langle n | p | 1 \rangle|^2 = S \cdot \left| \int_L \varphi_{ex}^* (\rho = 0, z_e = z_h) dz \right|^2 \left| \frac{1}{\sqrt{S}} \int_V u_{e,0}^* (\vec{\rho}, z) \cdot p \cdot u_{h,0} (\vec{\rho}, z) \cdot d^3 r \right|^2 \quad [\text{éq. II-11}]$$

En anticipant sur le paragraphe II-C-2 la fonction enveloppe de l'exciton peut s'écrire:

$$\phi_{ex} (\rho_{eh}, z_e, z_h) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \cdot \varphi_e (z_e) \cdot \varphi_h (z_h) \cdot \exp \left[-\frac{\sqrt{\rho_{eh}^2 + \alpha(z_e - z_h)^2}}{\lambda} \right] \quad [\text{éq. II-12}]$$

où α et λ sont deux paramètres variationnels. Notons que c'est α qui assure la corrélation des électrons et des trous suivant z . Une description purement 2D revient à poser $\alpha=0$.

Notons enfin que N_0 a pour dimension le m^2 , afin d'assurer la normalisation de la fonction enveloppe sur le volume V .

La force d'oscillateur de la transition excitonique sur l'ensemble du volume V , s'écrit donc:

$$F_{ex} = \left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2 \frac{S}{N_0} \frac{E_p}{2E_{ex}} \quad [\text{éq. II-13}]$$

où E_{ex} est l'énergie de la transition excitonique.

Afin de mieux appréhender cette expression il est utile de revenir à un formalisme purement 2D. Dans ce cas $\alpha=0$, λ est le rayon de Bohr de l'exciton, et $N_0 = \frac{\pi\lambda^2}{2}$, l'expression

de la force d'oscillateur devient alors: $F_{ex} = \left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2 \frac{S}{\pi \lambda^2} \frac{E_p}{E_{ex}}$. On voit qu'elle dépend des mêmes paramètres que dans le cas des paires libres, à un facteur $S/\pi \lambda^2$ près: $\pi \lambda^2$ mesure l'aire du disque occupé par l'exciton dans ce formalisme 2D et S la surface de l'échantillon. La force d'oscillateur excitonique sera donc d'autant plus importante que l'on pourra mettre d'excitons dans cette surface sans qu'ils se recouvrent. Contrairement au cas des paires libres, c'est l'ensemble de l'échantillon qui détermine l'absorption d'un exciton. C'est pourquoi il est courant de parler d'absorption par unité de surface dans le cas excitonique. Le passage au cas pseudo-2D ($\alpha \neq 0$) complique quelque peu le problème mais ne change pas qualitativement la description précédente.

Nous aurons l'occasion de reparler de cela dans le paragraphe II-C-3.

B) Cas des paires libres: calcul de Hartree

L'objet de ce calcul est d'étudier l'effet d'une densité N de paires libres dans un puits quantique piézo-électrique quelconque.

B-1) Modélisation

B-1-1) Principe

Cette méthode a été développée pour la première fois dans les années trente par Hartree afin de résoudre des problèmes de systèmes atomiques. Elle fut ensuite appliquée aux solides et donna les premières informations intéressantes sur les propriétés électroniques de populations d'électrons libres. Elle est encore très utilisée pour l'étude des puits dopés [réf. 14]. Nous allons pour notre part l'étendre au cas d'une population d'électrons et de trous.

Le principe de la méthode est le suivant: il consiste, dans l'approximation de la fonction enveloppe, à résoudre l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_i(z)}{\partial z^2} + [V_{hetero}(z) + V_{piezo}(z) + V_{poisson}(z)] \cdot \varphi_i(z) = E_i \cdot \varphi_i(z) \quad [éq. II-14]$$

$$i = e, hh$$

où φ_i est la fonction enveloppe considérée et m_i la masse dans la direction de croissance.

Les potentiels considérés sont:

$-V_{\text{hétéro}}$, qui représente le potentiel carré né de la différence de gap entre CdTe et CdMnTe, compte tenu de la variation de gap de CdTe due aux contraintes. Ce potentiel ne sera pas modifié par l'augmentation de la densité de porteurs.

$-V_{\text{piézo}}$, qui ne dépend que du champ piézo-électrique présent dans la structure, dont il est l'intégrale sur son épaisseur. Il ne dépendra pas, lui non plus, de la densité de porteurs présente.

$-V_{\text{Poisson}}$, potentiel créé par la répartition de charges dans le puits, qui dépend de la densité N et de $|\psi_e|^2$ et $|\psi_{hh}|^2$. On le calcule en résolvant numériquement l'équation de Poisson: $\Delta V_{\text{Poisson}}(z) + \frac{\rho(z)}{\epsilon\epsilon_0} = 0$. La densité de charge $\rho(z)$ est donnée par: $e.N.(|\psi_{hh}(z)|^2 - |\psi_e(z)|^2)$, les fonctions enveloppes étant normalisées.

Résolution:

Le calcul est auto-consistant et se déroule comme suit: la première itération consiste à calculer la forme des fonctions enveloppe dans le puits exempt de porteurs ($V_{\text{poisson}}=0$). Nous avons alors accès aux fonctions de probabilité de présence des électrons et des trous. Pour une densité arbitraire N , le calcul de Poisson nous fournit la forme du potentiel V_{poisson} créé par la répartition. Nous ajoutons ensuite ce potentiel à ($V_{\text{hétéro}}+V_{\text{piézo}}$), et l'on recalcule dans ce nouveau potentiel global les fonctions enveloppe. On procède autant de fois que nécessaire pour la convergence. Le nombre d'itérations dépend beaucoup de la densité de paires considérée, mais il est d'environ 20 pour des densités inférieures à 10^{11} cm^{-2} , et peut atteindre la centaine quand on passe à des densités de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} .

Le calcul des fonctions enveloppe se fait numériquement; la méthode est inspirée de la référence 15.

Pour éviter les divergences causées par de trop fortes variations d'une itération à l'autre, le potentiel de Poisson utilisé pour l'itération $(i+1)$ est une combinaison linéaire du potentiel résultant des fonctions enveloppe de l'itération i et du potentiel résultant de l'itération $i-1$. Le poids du potentiel i ne dépasse jamais 40% sous peine de faire diverger le système. Il peut chuter à quelques pour-cent lorsque l'on traite de fortes densités (typiquement quelques 10^{12} cm^{-2} et au-delà).

B-1-2) Hypothèses

Dans le calcul de Hartree apparaît la masse de la particule suivant z (direction de croissance). Or le puits est constitué de deux semi-conducteurs: CdMnTe pour les barrières et CdTe pour le puits proprement dit. Nous devrions donc tenir compte de cette discontinuité. Bastard a montré [réf.16 p74 et réf. 17] que dans ce cas l'équation de Schrödinger décrivant correctement le problème s'écrit:

$$\frac{1}{2} p \frac{1}{m_i(z)} p \cdot \varphi_i(z) = [E_i - V(z)] \varphi_i(z). \quad [\text{éq. II-15}]$$

En intégrant des deux côtés suivant z , on montre que la fonction $\frac{1}{m_i(z)} \varphi_i'(z)$ est continue par construction. On tient donc compte de la discontinuité de la masse de façon implicite dans cette écriture.

Nous aurions pu employer ce formalisme, mais nous avons néanmoins considéré des masses constantes dans tout l'échantillon, et ce pour plusieurs raisons:

-les faibles concentrations de manganèse utilisées laissent penser que les différences ne sont de toute façon pas très importantes. De plus les masses calculées dans CdTe ne sont pas déterminées avec suffisamment de précision pour que l'on puisse raisonnablement tenir compte de variations de quelques pour-cent.

-comme nous le verrons par la suite, la probabilité de trouver une particule dans les barrières ne dépasse jamais 5%. Ainsi, les quelques pour-cent de variation sur la masse n'influenceraient qu'une très faible partie des porteurs considérés.

De même, le calcul du potentiel créé par la répartition de charge se fait en résolvant l'équation de Poisson, dans laquelle apparaît la constante diélectrique du milieu ϵ . Les mêmes remarques s'appliquent encore ici. Nous n'avons donc pas tenu compte des variations de ϵ .

B-2) Résultats

Comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, les résultats seront explicités pour des puits de 100 Å de large, et possédant des barrières de 200 meV pour les électrons et 100 meV pour les trous. Quand le champ piézo-électrique sera amené à varier, les valeurs considérées seront: 0, 0.5, 1, 1.5 et 2 mV/Å

B-2-1) Evolution du potentiel

Le puits représenté ici présente un champ piézo-électrique de $1 \text{ mV}/\text{\AA}$. On peut voir, la densité de porteurs augmentant, que le potentiel créé par la répartition de charge tend bien à annuler progressivement l'effet du champ piézo-électrique:

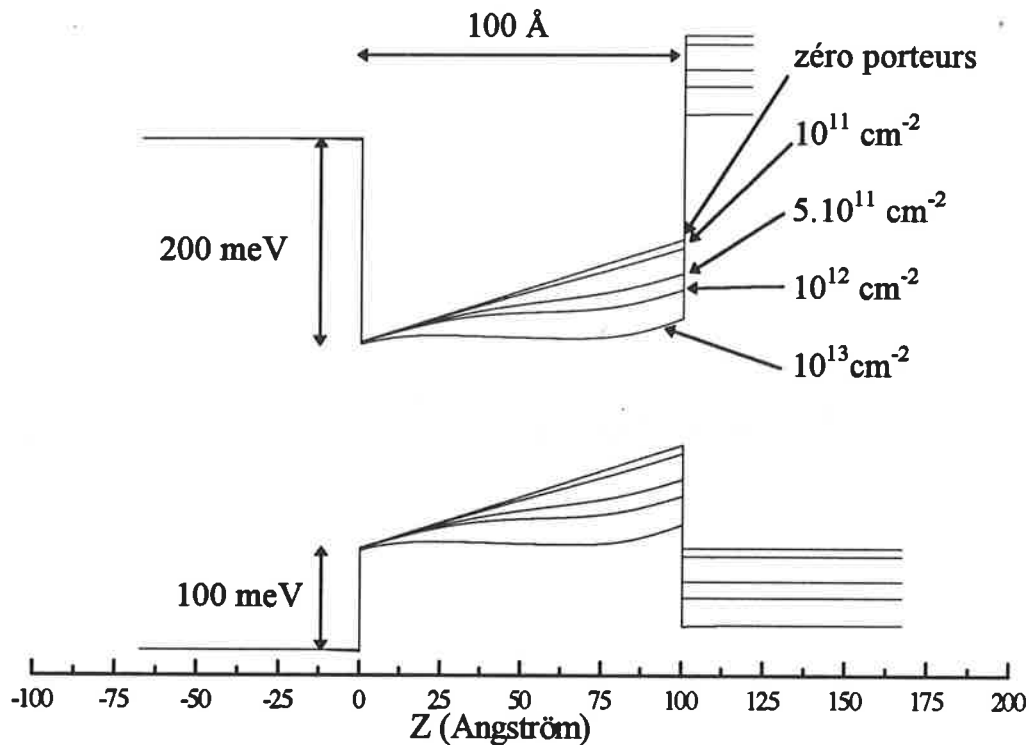


Figure II-3 structure de bande d'un puits quantique piézo-électrique en fonction de la densité de paires présente.

On peut remarquer en outre qu'une densité de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} serait nécessaire afin d'écranter à peu près totalement le champ piézo. Il sera très difficile de l'atteindre et l'on peut de toute façon s'attendre à ce que les phénomènes à N-corps perturbent énormément la structure pour de telles densités, rendant l'interprétation délicate. Si l'on reste dans des gammes de densités raisonnables, de l'ordre de quelques 10^{11} cm^{-2} , l'effet de l'écrantage du champ diminue d'une dizaine de meV le potentiel total pour la bande de valence et pour la bande de conduction. C'est a priori dans ces ordres de grandeurs que se situeront les déplacements observés.

On peut être surpris de l'aspect très perturbé du potentiel dans le puits; de plus, pour des densités supérieures, cette tendance persiste nettement. Mais la situation « idéale » d'un écrantage total du champ piézo-électrique: le retour à une structure de bandes plates, est une

solution non stable. En effet une telle structure obligerait les fonctions enveloppe des électrons et des trous à se symétriser par rapport au centre du puits, annulant du même coup le potentiel de Poisson, et donc le champ électrostatique qui compensait le champ piézo-électrique.

De plus, les zones proches des barrières sont très difficilement échantables. Les barrières de potentiel étant assez hautes, les porteurs sont bien confinés et les fonctions enveloppe ne s'étendent que de quelques pour-cent dans ces barrières. Ainsi peu de particules sont présentes dans ces zones et l'écrantage n'est que très partiel. Ceci est plus visible dans le cas des trous dont la masse est deux fois plus importante que celle des électrons. La figure II-4 illustre ce phénomène pour deux densités de porteurs, et permet de mesurer l'influence de l'écrantage sur la forme des densités de probabilité de présence des électrons et des trous.

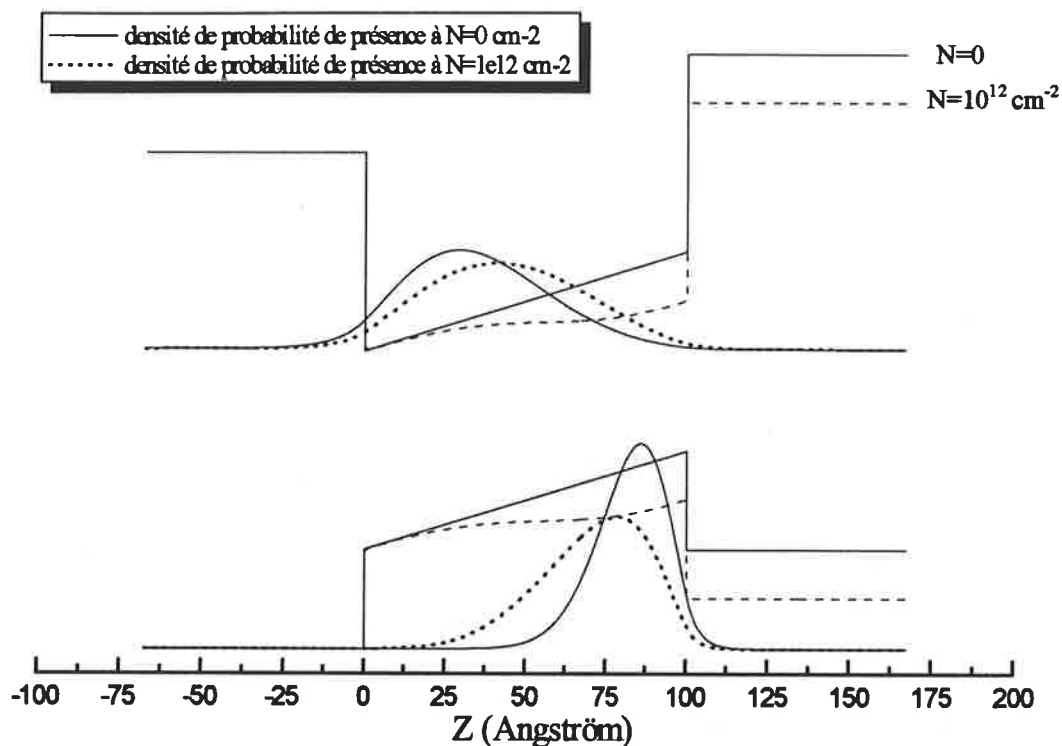


Figure II-4 forme du potentiel et densité de probabilité de présence des électrons et des trous pour deux densités. Le champ piézo-électrique est de 1 mV/\AA .

B-2-2) Evolution du gap

Nous représentons ici l'évolution de l'énergie de recombinaison $e1 - hh1$ en fonction de la densité de porteurs et pour différents champs piézo-électriques.

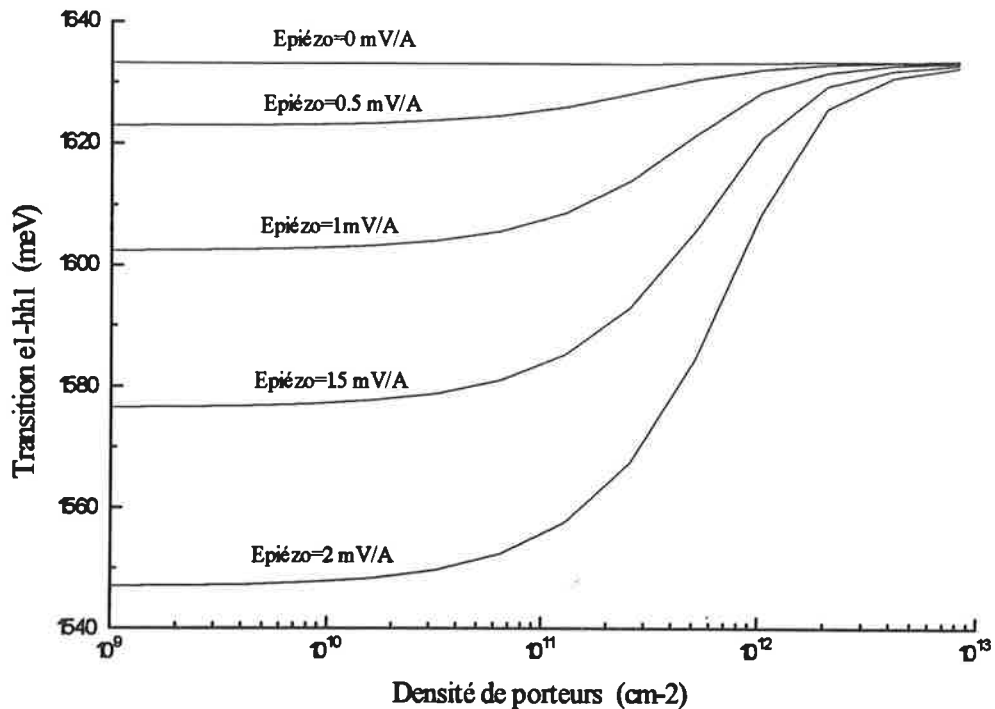


Figure II-5 évolution du gap bande à bande en fonction de la densité de paires libres, pour différents champ piézo-électriques. La largeur du puits est 100 Å, la hauteur des barrières des électrons et des trous de 200 et 100 meV.

Le résultat présenté ici est beaucoup plus utilisable que le précédent, car l'énergie de la transition est une grandeur observable expérimentalement. Elle tient compte de l'écrantage du champ et donc de la variation du potentiel dans le puits, mais aussi de la variation des énergies de confinement des porteurs. Comme nous l'avons dit précédemment, pour des densités de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} , le déplacement serait d'environ une dizaine de meV pour un champ de 1 mV/Å .

On peut se demander si une telle complexité est vraiment nécessaire. On pourrait en effet considérer qu'au premier ordre les électrons et les trous se répartissent en deux plans de charges bloqués respectivement sur les barrières de gauche et de droite (voir figure II-3). Le champ électrostatique ainsi créé, qui s'oppose au champ piézo-électrique, s'exprime alors simplement par $\frac{eN}{\epsilon\epsilon_0}$. La figure II-6 montre l'évolution de l'énergie de la transition e1-h1 dans ce modèle simpliste et dans le modèle auto-consistant déjà présenté, pour un champ piézo-électrique de 2 mV/Å .

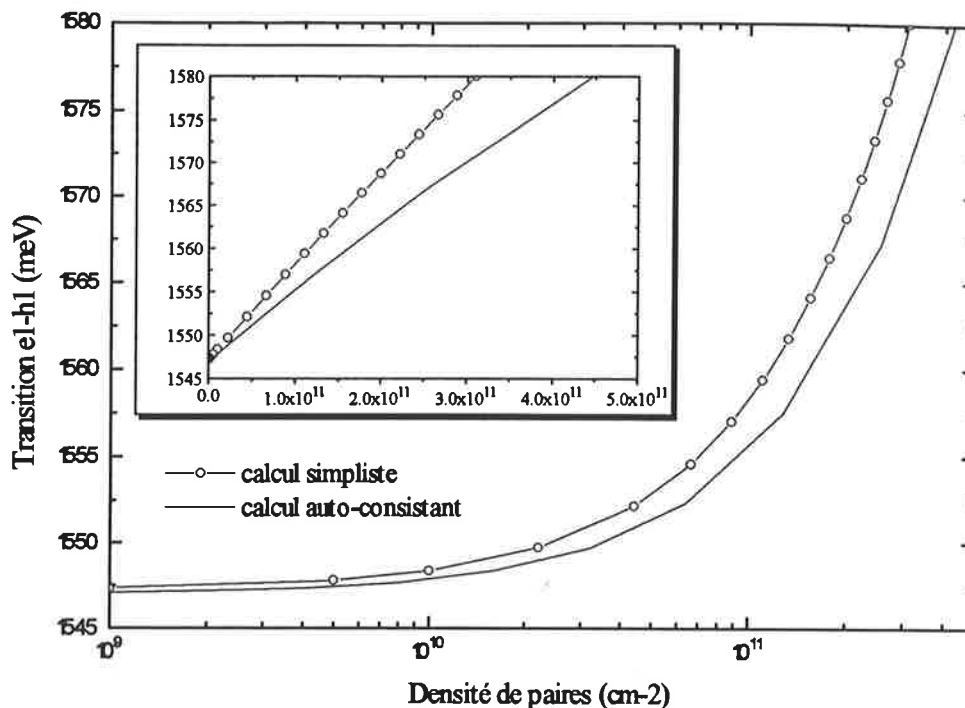


Figure II-6 évolution de la transition e1-h1 dans un modèle simpliste considérant deux plans de charge et dans le modèle auto-consistant déjà présenté, pour un champ piézo-électrique de 2 mV/Å. La figure en insert montre les mêmes évolutions dans une représentation linéaire et non plus semi-logarithmique.

On constate que le modèle simpliste des plans de charges surestime l'effet d'une densité N de paires, ce qui était attendu, mais que, même aux très faibles concentrations, l'évolution est différente. La figure en insert montre que les pentes à l'origine sont différentes et qu'ainsi, même au premier ordre, le modèle simpliste est inadapté à décrire l'évolution de la transition e1-h1.

B-2-3) Evolution de la force d'oscillateur

Nous présentons ici la variation, en fonction de la densité de porteurs, du carré du recouvrement des fonctions enveloppe: $\left| \langle \phi_e | \phi_h \rangle \right|^2$. Cette grandeur, comme nous l'avons vu dans le paragraphe A-3 est proportionnelle à la force d'oscillateur.

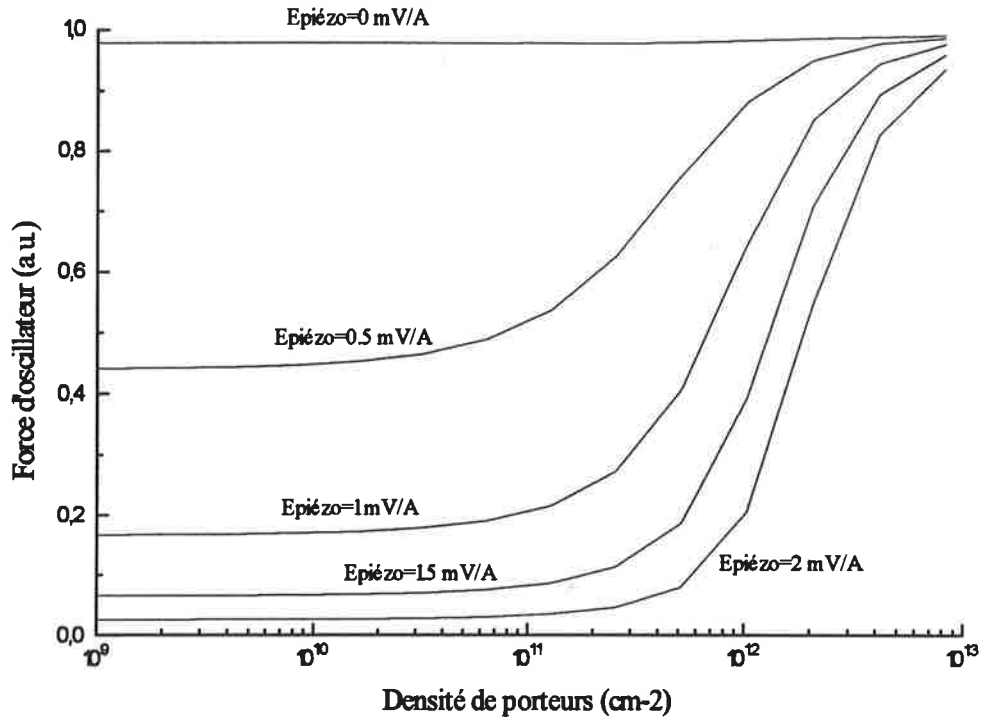


Figure II-7 évolution de la force d'oscillateur en fonction de la densité de paires libres, pour différents champs piézo-électriques

Dans un puits carré ($E_{\text{piezo}}=0$) l'intégrale considérée serait égale à un si les masses des porteurs étaient identiques. En fait, la différence de masse entre l'électron et le trou implique un plus grand étalement de la fonction d'onde des électrons. Les deux fonctions n'étant pas tout à fait identiques, l'intégrale ne vaut pas un

Dès qu'un champ piézo-électrique apparaît, le confinement des porteurs contre les barrières fait chuter énormément sa valeur. Un écrantage quasi-total du champ piézo la ramène proche de l'unité.

Pour des densités n'excédant pas quelques 10^{11} cm⁻² la variation de la force d'oscillateur par rapport au cas non peuplé avoisine 30%.

C) Cas des excitons

Nous nous intéressons à présent au cas où le puits quantique n'est peuplé que d'excitons. La méthode itérative précédemment décrite peut, a priori, s'employer de la même manière dans ce cadre, pour peu que l'on récrive l'équation de Schrödinger de façon à tenir compte de l'exciton. Cette réécriture est l'objet du paragraphe suivant.

C-1) L'équation de Schrödinger dans le cas des excitons

Elle s'écrit [réf. 18]:

$$\begin{aligned}
 & (H_M + H_{cin} + H_e + H_h + H_{cb}) \cdot \varphi_{ex}(z_e, z_h, \rho_{eh}) \cdot \exp(i\vec{K}\vec{R}) = \\
 & \left(E_{ex} + \frac{\hbar K^2}{2(m_{e//} + m_{h//})} \right) \cdot \varphi_{ex}(z_e, z_h, \rho_{eh}) \cdot \exp(i\vec{K}\vec{R}) \\
 & \hspace{15em} [éq. II-16]
 \end{aligned}$$

Une partie des notations a été définie dans la chapitre A. Pour ce qui est des autres, nous avons défini:

- H_M : énergie cinétique du centre de masse de l'exciton dans le plan du puits (x,y)

$$H_M = -\frac{\hbar^2}{2(m_{e//} + m_{h//})} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \quad [éq. II-17]$$

Il n'agit que sur l'onde plane décrivant le déplacement du centre de masse. Cet Hamiltonien induit une dispersion de l'énergie en K^2 . Nous n'écrirons plus, dans la suite, cet Hamiltonien, la dispersion en énergie associée et l'onde plane.

- H_{cin} : énergie cinétique du mouvement relatif entre électron et trou dans le plan du puits quantique. La masse considérée ici est la masse réduite de l'exciton dans le plan des couches:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e//}} + \frac{1}{m_{h//}}$$

$$H_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{\rho_{eh}} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho_{eh} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho_{eh}^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_{eh}^2} \right] \quad [éq. II-18]$$

- H_e et H_h : confinement de l'électron et du trou par un potentiel à une dimension selon l'axe de croissance:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} + V_{\text{piézo}}(z_e) + V_{\text{Poisson}}(z_e) + V_{\text{hétero}}(z_e)$$

[éq. II-19]

$$H_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} + V_{\text{piézo}}(z_h) + V_{\text{Poisson}}(z_h) + V_{\text{hétero}}(z_e)$$

- H_{cb} : énergie électrostatique due à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou:

$$H_{cb} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \sqrt{(z_e - z_h)^2 + \rho_{ch}^2}}$$

[éq. II-20]

Il n'existe malheureusement pas à notre connaissance de méthode numérique permettant la résolution de cette équation, comme c'était le cas pour les paires libres. Il devient alors nécessaire d'utiliser une fonction d'essai à un ou plusieurs paramètres variationnels.

Celle que nous avons choisie a deux paramètres variationnels α et λ , et s'écrit:

$$\varphi_{\text{ex}}(z_e, z_h, \rho_{ch}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \cdot \varphi_e(z_e) \cdot \varphi_h(z_h) \cdot \exp\left[-\frac{\sqrt{\rho_{ch}^2 + \alpha(z_e - z_h)^2}}{\lambda}\right]$$

[éq. II-21]

Elle est utilisée et discutée dans les références 18 et 19, nous nous contenterons ici de justifier son intérêt en quelques lignes:

La partie hydrogénoïde de la fonction permet de passer continûment d'une fonction purement bi-dimensionnelle, à une fonction tri-dimensionnelle quand α varie de 0 à 1. Cette souplesse, alliée à la modulation suivant z effectuée par les fonctions enveloppe φ_e et φ_h , permet de décrire une large gamme de fonctions enveloppe pour l'exciton. Cette fonction d'essai a été validée dans le cas de puits carrés et piézo-électriques non-écrantés non seulement pour le calcul de l'énergie de liaison mais aussi, ce qui est plus délicat, pour celui de la force d'oscillateur [réf. 18].

Le terme N_0 est le facteur de normalisation qui permet à l'intégrale quadruple de $\varphi_{ex}\varphi_{ex}^*$ suivant z_e, z_h , et suivant (ρ_{eh}, θ_{eh}) (position relative des deux particules dans le plan des couches) de bien valoir 1. Son importance est capitale: il contient en effet une bonne partie de l'information sur l'aspect excitonique des porteurs considérés. Il suffit pour s'en rendre compte de voir l'expression de la force d'oscillateur calculée dans le paragraphe A-3: elle ne diffère du cas des porteurs libres que par le terme S/N_0 .

On peut comprendre dès à présent pourquoi l'écrantage du champ piézo-électrique sera différent que l'on considère une densité N de paires libres ou liées. En effet le paramètre α qui corréle les électrons et les trous suivant z , ne peut que rapprocher les fonctions densité de probabilité de présence et donc rendre les excitons moins efficaces vis à vis de l'écrantage. Si nous avons choisi une description purement 2D (ie. $\alpha=0$) ces fonctions n'auraient pas été modifiées, et l'écrantage aurait été le même dans les deux cas.

C-2) Description et justification de la méthode utilisée

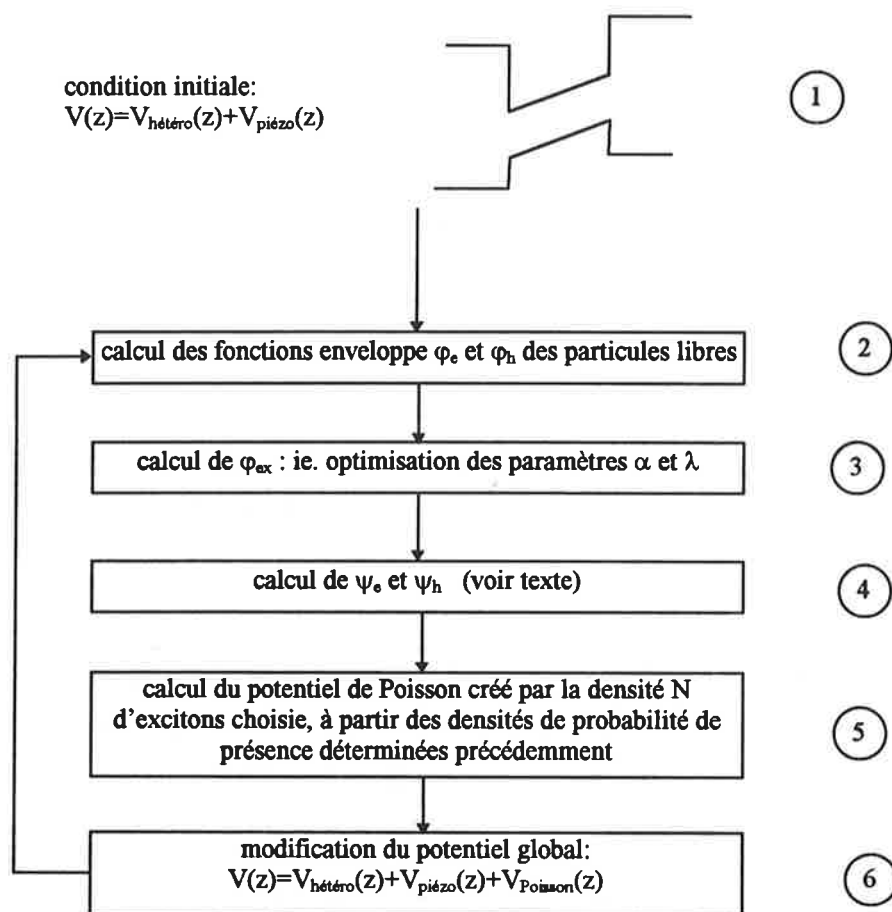
Nous avons à présent tous les éléments du calcul et la méthode itérative pourrait donc être mise en oeuvre. On procéderait exactement de la même manière que précédemment, en faisant néanmoins attention à bien définir les densités de probabilité des électrons et des trous. Afin de déterminer celle de l'électron en (ρ_e, θ_e, z_e) par exemple, il faut intégrer la fonction excitonique φ_{ex} sur toutes les positions du trou. On se rend compte que les paramètres (ρ_e, θ_e) n'interviennent pas, le système étant invariant par translation dans le plan des couches. Si $\Psi_e^2(z_e)$ est la fonction de probabilité de présence des électrons dans le cas des paires liées, il vient:

$$\Psi_e^2(z_e) = \frac{1}{N_0} \cdot \varphi_e^2(z_e) \cdot \iint \varphi_h^2(z_h) \cdot \exp \left[-2 \frac{\sqrt{\rho^2 + \alpha(z_e - z_h)^2}}{\lambda} \right] 2\pi \cdot \rho \cdot d\rho \cdot dz_h$$

[*éq. II-22*]

On procède de même pour calculer celle des trous.

Le schéma de principe ci-dessous résume les différentes étapes de la méthode itérative complète dans le cas excitonique:



Tout est donc en place... à un détail près: la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dans le cas des particules libres ne prend qu'une fraction de seconde sur un P.C. assez performant (486 DX2 66MHz dans notre cas), tandis que la résolution variationnelle de celle liée à l'exciton avoisine la demi-heure de calcul! La méthode itérative est donc impossible à mettre en oeuvre avec nos moyens informatique, puisque pour une densité d'excitons donnée, et en considérant 20 itérations, le temps de calcul avoisine la dizaine d'heures!

Cet obstacle nous a conduit à traiter ce problème différemment:

Le paramètre α qui permet d'obtenir un traitement pseudo-2D des excitons, plus proche de la réalité, ne change néanmoins pas radicalement la forme des fonctions densités de probabilité. On peut donc se douter que le potentiel global assurant l'auto-consistance dans le cas excitonique ne doit pas être très éloigné de celui associé aux paires libres.

Nous allons nous attacher à montrer que si l'on souhaite calculer l'énergie de la transition excitonique $e1-h1$, l'énergie de liaison et la force d'oscillateur d'une population de N excitons écrantant le champ piézo-électrique, on peut prendre comme potentiel global celui résultant de l'écrantage par une population de N paires libres. Les erreurs induites sur la détermination des trois grandeurs étant négligeables.

Il nous faut donc trouver deux potentiels de Poisson encadrant le potentiel auto-consistant dans le cas excitonique. Pour ce faire nous avons suivi la démarche itérative de l'étape 1 à l'étape 6, une seule fois, en considérant comme condition initiale le potentiel écranté par une densité de N paires libres.

La figure II-8 représente en pointillés, pour différentes densités N , les potentiels de Poisson, calculés de façon auto-consistante, dans le cas de paires libres (c'est la condition initiale).

Avec chacun de ces potentiels nous avons calculé la forme de la fonction enveloppe excitonique φ_{ex} (étapes 2 et 3). A partir de cette fonction on peut calculer le potentiel de Poisson créé par la répartition des électrons et des trous (étapes 4 et 5). Les courbes en traits pleins représentent les potentiels de Poisson ainsi calculés.

Le schéma de la bande de conduction en insert, montre bien que les paires liées ont tendance à moins écranter le champ piézo-électrique que les paires libres.

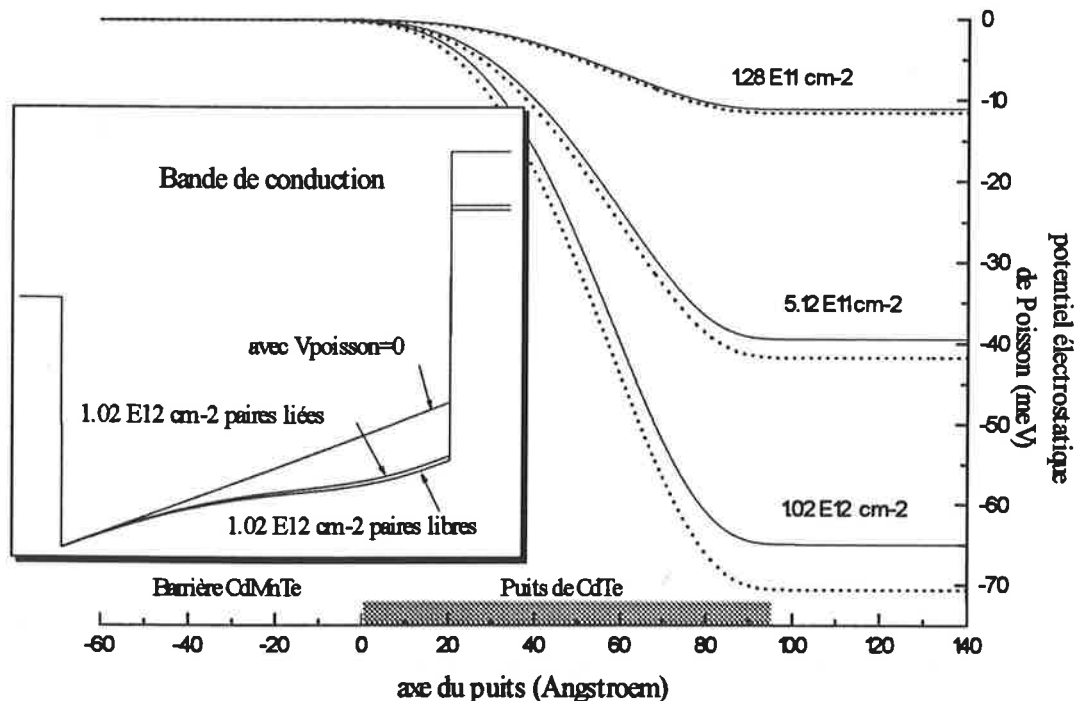


Figure II-8 potentiels de Poisson créés par la répartition de charge dans le cas de paires libres (traits pointillés) et calculés avec la fonction enveloppe excitonique (trait plein), pour différentes densités

Nous allons montrer que le potentiel V_{poisson} qui assurerait l'auto-consistance dans le cas excitonique est nécessairement compris entre les potentiels en trait plein et en pointillés.

Considérons, pour une densité N d'excitons, un potentiel légèrement plus faible que celui représenté en pointillé, c'est à dire compris entre les traits plein et pointillés, mais très proche des pointillés. Le potentiel en pointillés assurant l'auto-consistance dans le cas des paires libres. Le calcul excitonique commence par le calcul des fonctions enveloppe des particules libres. Comme le potentiel total considéré est moins écranté que précédemment, les fonctions densités de probabilité correspondantes seront plus éloignées, et le potentiel qu'elles créeraient serait plus fort que précédemment, et il en ira de même pour le cas excitonique. Ainsi, le potentiel de Poisson créé par les excitons sera légèrement plus fort que celui représenté en trait plein. On se rapproche donc de l'auto-consistance dans le cas excitonique, qui correspondra à un V_{poisson} situé entre ces deux courbes.

C-3) Résolution

Nous allons estimer notre erreur pour la densité $2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$. C'est environ, comme nous le verrons dans les chapitres III et V, la limite de validité de ces calculs (qui ne font pas intervenir de phénomènes à N-corps). La structure du puits considéré ici correspond à l'échantillon M482V.

Nous allons donc résoudre l'équation de Schrödinger excitonique dans un potentiel total où V_{Poisson} est déterminé dans le cas de $2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ paires libres (condition initiale, étape 1), et dans un potentiel total où V_{Poisson} est déterminé par la fonction enveloppe excitonique calculée dans le premier cas (étape 6).

Le tableau suivant résume les résultats obtenus. Dans la mesure où le potentiel de Poisson calculé à partir de la fonction enveloppe excitonique est plus faible que celui calculé dans le cas des paires libres, le champ piézo-électrique est moins écranté dans le cas excitonique. Les résultats liés à ce cas auront donc tendance à se rapprocher de ceux à « zéro » porteur.

	« zéro » porteurs	$2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ Poisson/paires libres	$2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ Poisson/paires liées
Energie de liaison	11.02 meV	11.44 meV	11.42 meV
Force d'oscillateur	F_0	1.509 F_0	1.489 F_0
Gap bande à bande	1572.44 meV	1584.64 meV	1584.27 meV
Gap excitonique	1562.42 meV	1573.2 meV	1572.85 meV

Les deux potentiels considérés encadrent le potentiel auto-consistant dans le cas excitonique, les valeurs des grandeurs calculées encadrent elles aussi les valeurs exactes.

La force d'oscillateur est calculée à partir de la formule donnée au A-3-2.

On peut voir que les erreurs sur les grandeurs caractéristiques du système, induites par le potentiel de Poisson non auto-consistant, restent minimes en regard de leur évolution. Le gap excitonique est déterminé théoriquement à 0.35 meV près, pour un déplacement attendu de 10.5 meV, soit une erreur de 3%. Ces imprécisions sont parfaitement compatibles avec celles induites par l'expérience, et on pourra donc, dans nos calculs, utiliser le potentiel issu du calcul de Hartree à la fois pour les paires libres et les paires liées.

Nous allons à présent nous intéresser à l'énergie de liaison et à la force d'oscillateur des excitons en comparant différentes méthodes de détermination. Quand nous ferons référence au calcul variationnel pour une densité N d'excitons, nous entendrons par là, la résolution de l'équation de Schrödinger excitonique dans un potentiel écranté par N paires libres.

C-4) Energie de liaison de l'exciton

Nous allons comparer ici deux méthodes: celle développée par Peyla [réf. 1-24], et la méthode variationnelle que nous avons précédemment décrite, et qui nous donne accès à cette énergie.

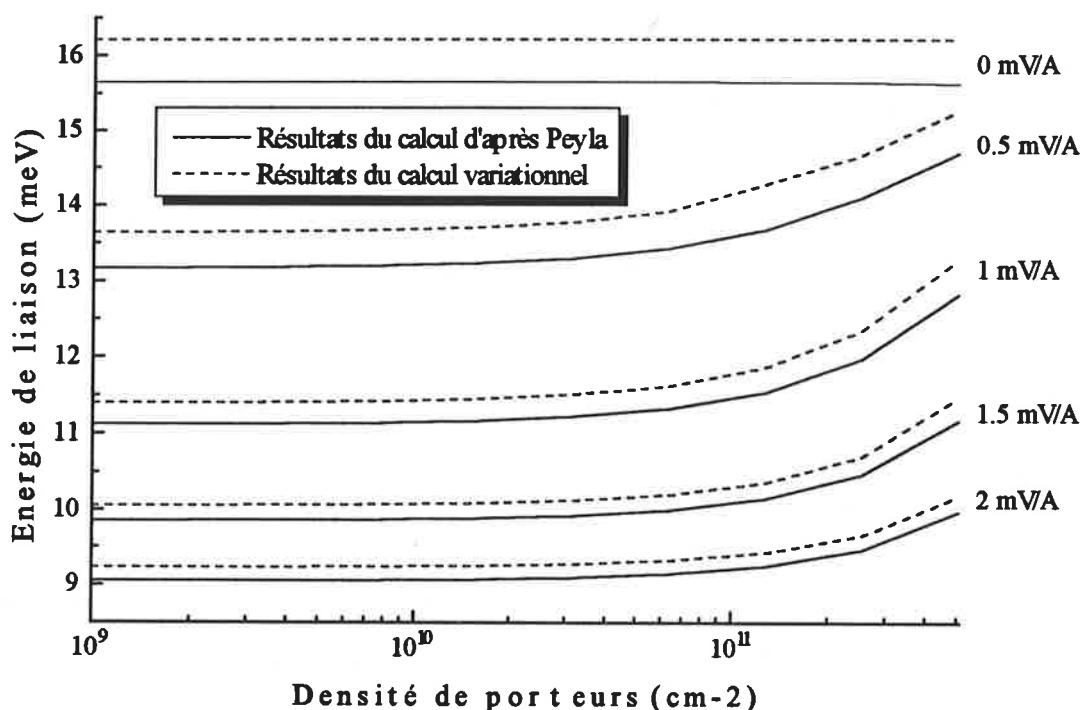


Figure II-9 évolution de l'énergie de liaison des excitons $e1h1$ en fonction de la densité de paires, pour différents champs piézo-électriques et par deux calculs différents.

Toute deux ont en commun d'utiliser, pour une densité N d'excitons, la forme du puits calculée dans le cas de N paires libres. Mais nous avons vu que cette approximation se justifie pour des densités raisonnables. De précédentes confrontations à l'expérience ont validé l'approche faite par Peyla [réf. 20 et 21], mais toujours dans le cas de puits symétriques. La structure des puits quantiques piézo-électriques est violemment dissymétrique et les fonctions enveloppe sont très éloignées comme nous l'avons vu. Dans de telles conditions nous ne pouvons pas être certain de la précision de ce calcul. C'est pourquoi nous l'avons comparé au

résultat de la résolution complète de l'équation de Schrödinger. Les résultats sont présentés dans la figure II-9, pour différents champs piézo-électriques:

On peut constater leurs bons accords. Le calcul d'après Peyla sous-estime quelque peu l'énergie de liaison par rapport au calcul variationnel. Mais la différence reste inférieure au meV et ne varie pas quand la densité augmente. Ce dernier point est très important puisque le déplacement du gap excitonique calculé par ces deux méthodes est le même pour une densité N quelconque de paires. Seule la position initiale est légèrement modifiée.

On peut voir que l'écrantage du champ piézo-électrique tend à ramener la valeur de l'énergie de liaison à sa valeur en champ nul, ce qui s'explique par le recentrage des fonctions enveloppe.

La méthode Peyla nous fournit donc un instrument rapide et sûr pour le calcul de l'énergie de liaison, qui permet en outre de calculer les énergies de liaison des états $e1h1$ $2s$ et $e1h2$ $1s$ qui nous servirons de temps à autre dans les chapitres III et IV.

C-5) Discussion sur la force d'oscillateur

Rappelons que la force d'oscillateur de la transition $e1-h1$ vaut:

$$\text{cas des paires libres} \quad F_{e1-h1} = \left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2 \frac{E_p}{2E_{e1-h1}} \quad [\text{éq. II-23}]$$

$$\text{cas des paires liées} \quad F_{ex} = \left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2 \frac{S}{N_0} \frac{E_p}{2E_{ex}} \quad [\text{éq. II-24}]$$

Afin de comparer les deux évolutions nous allons représenter en fonction de la densité de paire les grandeurs $\left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2$ et $A/N_0 \cdot \left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2$. N_0 est la constante de normalisation de la fonction enveloppe excitonique, et A est une constante, ayant la dimension d'une surface, permettant d'égaliser les deux expressions dans le cas « zéro » porteur. Cette petite transformation nous permet bien de comparer l'évolution de la force d'oscillateur des cas excitonique et libre (figure II-10).

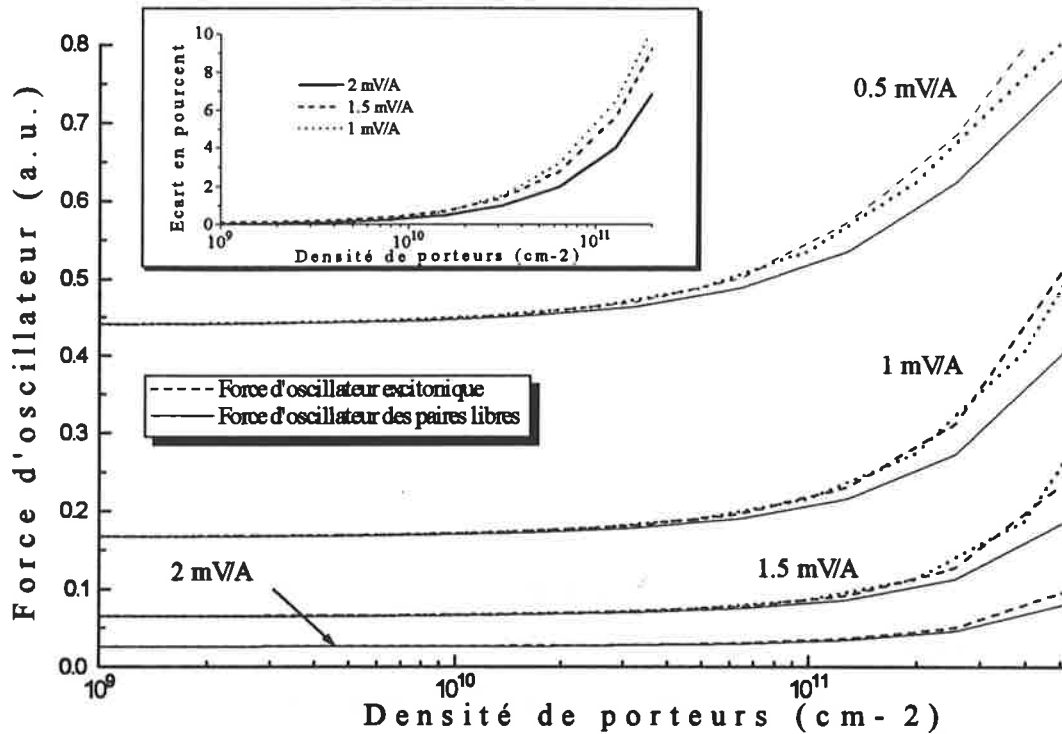


Figure II-10 évolution de la force d'oscillateur en fonction de la densité de paires, pour différents champs piézo-électriques. Les courbes en pointillés sont décrites dans le texte.

L'écart relatif atteint ici la dizaine de pour-cent pour des densités élevées, mais reste dans la limite de validité de nos calculs. Nous avons tracé en pointillés l'évolution dans le cas des paires libres, en divisant les valeurs des densités par 1.3. Cette homothétie fait se correspondre beaucoup mieux les deux cas, et permet de comprendre les différences observées. En effet les fonctions densité de probabilité de présence des électrons et des trous sont plus proches dans le cas excitonique, et correspondent, au premier ordre, à ce qu'elles seraient dans le cas libre pour une densité de paires plus importante (provoquant un meilleur écrantage, et donc le rapprochement). L'homothétie effectuée simule grossièrement cette correspondance et donne de bons résultats.

Il faut garder en mémoire que la forme du puits qui nous sert au calcul excitonique est obtenue à partir du calcul des paires libres. Le cas réel correspondrait à un puits moins écranté, où la force d'oscillateur excitonique serait donc plus faible. On peut se référer à ce propos à la ligne correspondante dans le tableau du paragraphe C-4. Elle montre que l'erreur induite par la forme du potentiel est néanmoins loin de compenser les différences des deux approches.

Quand nous aurons à utiliser l'évolution de la force d'oscillateur excitonique dans le chapitre III, nous la modéliserons par l'expression $\left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2$. Pour des densités ne dépassant pas quelques 10^{11} cm^{-2} , l'erreur commise reste en deçà de 5% environ et le gain de temps est considérable.

C-6) Conclusion

Nous venons donc de montrer que pour des densités inférieures à quelques 10^{11} cm^{-2} , nous pouvons calculer rapidement et précisément dans nos puits:

- l'énergie de la transition bande à bande
- l'énergie de liaison de l'exciton
- une grandeur proportionnelle à la force d'oscillateur de la transition excitonique

en utilisant le calcul de Hartree pour l'énergie de la transition bande à bande et l'évolution de la force d'oscillateur, et la méthode Peyla pour l'énergie de liaison. Pour la zone de densité considérée, l'utilisation de la méthode variationnelle dans le cas excitonique ne se justifie pas tant le gain en précision est faible, et tant les temps de calculs deviennent grands.

Nous avons mis en lumière, par ces calculs, une propriété particulière des « excitons piézo-électriques »: ils se comportent vis à vis de l'écrantage du champ piézo-électrique et vis à vis de l'évolution de la force d'oscillateur, comme des paires libres. Nous aurons l'occasion dans le chapitre III de revenir sur cette propriété.

Ces résultats seront utilisés très fréquemment dans le traitement des expériences réalisées en photoluminescence et en absorption. Mais avant d'aborder ces sujets nous allons nous intéresser à deux autres problèmes:

- les puits quantiques excités seront, a priori, peuplés à la fois de paires libres et de paires liées, nous allons développer dans le paragraphe D un modèle permettant de déterminer leurs proportions respectives en postulant un équilibre thermodynamique entre ces deux états. Les expériences réalisées par la suite nous permettront de discuter sa validité.

- nous avons postulé que les puits ne sont peuplés que de paires photo-crées; nous allons étudier dans le paragraphe E les effets sur l'écrantage du champ piézo-électrique d'un dopage résiduel des puits.

D) Détermination du rapport nombre d'exciton - nombre total de paires.

Nous allons considérer l'équilibre thermodynamique entre deux phases: l'une excitonique, l'autre constituée de porteurs libres (électrons et trous) interagissant l'une avec l'autre suivant la transformation: paire libre \leftrightarrow exciton. La condition d'équilibre est la maximisation de l'entropie totale du système, soit $S=S_x+S_{e-h}$, où S_x est l'entropie de la phase excitonique et S_{e-h} celle de la phase paires libres. Cette dernière phase est constituée d'électrons et de trous qui n'interagissent pas ensemble, l'entropie sera donc la somme de l'entropie des électrons et de l'entropie des trous: S_e+S_h .

Nous supposons le nombre total de particules constant et une température identique pour les deux phases. Avec ces hypothèses, l'entropie ne dépend plus que d'un seul paramètre: n_x , nombre d'excitons. En effet le nombre d'électrons ou de trous, n , vaut $N-n_x$ où N est le nombre total de paires. La condition d'équilibre s'exprime alors:

$$\frac{\partial S_x}{\partial n_x} + \frac{\partial S_e}{\partial n_x} + \frac{\partial S_h}{\partial n_x} = 0 \quad \text{ou encore:} \quad \frac{\partial S_x}{\partial n_x} = \frac{\partial S_e}{\partial n} + \frac{\partial S_h}{\partial n} \quad [\text{éq. II-25}]$$

Cette dernière relation est directement reliée aux potentiels chimiques des différentes particules considérées [réf. 29 p. 311]:

$$v_x = v_e + v_h. \quad [\text{éq. II-26}]$$

Les mécanismes d'échange d'énergie sont multiples: via les phonons optiques ou acoustiques, via des collisions entre deux paires ou via une impureté qui permet d'absorber la différence de vecteur d'onde $k_{//}$ entre une paire libre et une paire liée en résonance. Si à 77 K la présence des phonons optiques permet sans doute à ces transformations de s'effectuer rapidement, il n'en va pas de même à 4.2 K où l'équilibre thermodynamique risque de s'instaurer en un temps comparable à la durée de vie moyenne des porteurs, et donc incompatible avec l'hypothèse de la conservation du nombre totale de paires. Nous verrons que l'étude de la forme des spectres de luminescence renforce cette impression (voir chapitre III). Nous développerons néanmoins ce calcul en supposant l'équilibre thermodynamique à toute température et nous discuterons de sa validité pour ces expériences quand nous aurons à l'utiliser pour les exploiter.

Une telle démarche a déjà été employée par Colloci et al. [réf. 30]. Mais il supposait qu'une distribution Boltzmanienne régissait les deux populations, et qu'ainsi une loi d'action de masse permettait de quantifier l'équilibre. Cette supposition implique que la statistique de Fermi qui régit les électrons et les trous libres et la statistique de Bose qui régit les excitons soient proches d'une distribution de Boltzman en $\exp(-E/kT)$, et que donc les densités considérées restent faibles.

Les densités relativement élevées aux quelles nous travaillons nous ont obligés à faire le calcul complet, sans cette approximation. Notons enfin que le principe d'un tel équilibre entre excitons et paires libres, régit par une loi d'action de masse, a été vérifié expérimentalement par B. Baylac [réf. 31] dans son travail de thèse, lors d'expériences sur des puits quantiques III-V GaAs/GaInAs et GaAs/GaAlAs à la température de l'hélium. Ces résultats tendent à prouver que même à basses températures l'équilibre thermodynamique est rapide à s'instaurer. Ceci dit, l'énergie de liaison des excitons est plus faible dans ces structures que dans les puits quantiques II-VI (environ 5 meV contre 10) et la structure particulière de nos échantillons, du fait du champ piézo-électrique, doit nous rendre prudents quant à l'adaptation de ces résultats à nos travaux.

L'égalité des potentiels précédemment établie peut se réécrire de manière explicite en utilisant le fait que les électrons et trous libres obéissent à la statistique de Fermi, que les excitons suivent, eux, en première approximation, la statistique de Bose et qu'enfin les intégrales considérées s'expriment analytiquement à 2D.

cas des électrons et des trous libres:

Dans l'approximation des masses effectives, l'énergie d'une particule libre de vecteur k sera:

$$E_i(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{i//}} + E_i^0 \quad i=e, h \quad [\text{éq. II-27}]$$

où E_i^0 est l'énergie de référence pour la particule i , et $m_{i//}$ sa masse effective.

On considérera que le haut de la bande de valence est à l'énergie 0, et que le bas de la bande de conduction est à l'énergie E_{gap} , qui tient compte du gap de CdTe, des contraintes et de l'énergie de confinement des porteurs

La densité d'état à 2D, en tenant compte de la dégénérescence 2 du spin, est:

$$g(E) = \frac{Sm_{i//}}{\pi\hbar^2} \quad [\text{éq. II-28}]$$

où S est la surface de l'échantillon.

$$\text{Ainsi} \quad n = \int_{E_i^0}^{\infty} \frac{g(E) \cdot dE}{\exp\left(\frac{E - v_i}{kT}\right) + 1} = \frac{Sm_{i//}}{\pi\hbar^2} \cdot kT \cdot \text{Ln} \left[1 + \exp\left(-\frac{E_i^0 - v_i}{kT}\right) \right] \quad [\text{éq. II-29}]$$

où v_i est le potentiel chimique, ou quasi-niveau de Fermi.

Il vient donc:

$$v_e = kT \ln \left[\exp\left(\frac{\pi\hbar^2 n}{Sm_{e//} kT}\right) - 1 \right] + E_{\text{gap}}$$

et

[éq. II-30]

$$v_h = kT \ln \left[\exp\left(\frac{\pi\hbar^2 n}{Sm_{h//} kT}\right) - 1 \right]$$

cas des excitons:

Le calcul est à peu près identique si ce n'est la densité d'état qui vaut alors $g(E) = \frac{2Sm_x}{\pi\hbar^2}$,

et la statistique qui n'est plus celle de Fermi mais celle de Bose, il vient:

$$n_x = \int_{E_{\text{gap}} - E_b}^{\infty} \frac{2g(E) \cdot dE}{\exp\left(\frac{E - v_x}{kT}\right) - 1} = -2 \frac{Sm_x}{\pi\hbar^2} \cdot kT \cdot \text{Ln} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_{\text{gap}} - E_b - v_x}{kT}\right) \right] \quad [\text{éq. II-31}]$$

où $m_x = m_{e//} + m_{h//}$, E_b est l'énergie de liaison de l'exciton, et $E_{\text{gap}} - E_b$ est par définition l'énergie de référence de l'exciton.

Il vient donc:

$$v_x = kT \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi\hbar^2 n_x}{2Sm_{x//} kT}\right) \right] + E_{\text{gap}} - E_b \quad [\text{éq. II-32}]$$

Les bosons ne sont pas soumis au principe d'exclusion de Pauli, ainsi, à température nulle le potentiel chimique est bloqué à $E_{\text{gap}} - E_b$: tous les bosons sont concentrés à cette énergie et cet état est appelé condensation de Bose. Pour des températures finies le potentiel chimique reste

toujours inférieur à l'énergie $E_{\text{gap}}-E_b$ et tend vers elle au fur et à mesure que la densité augmente.

Afin de comprendre physiquement le résultat du calcul, nous avons porté figure II-11 les évolutions, en fonction de la densité de paires, de $(v_e+v_h-E_{\text{gap}})$ et (v_x-E_{gap}) . La soustraction de E_{gap} permet simplement une lecture plus simple des évolutions considérées. Nous avons fixé l'énergie de liaison à 10 meV, et la température à 50 K. L'abscisse correspond à une densité de paires libres si on s'intéresse à la phase électrons-trous libres et à une densité de paires liées si on s'intéresse à la phase excitonique.

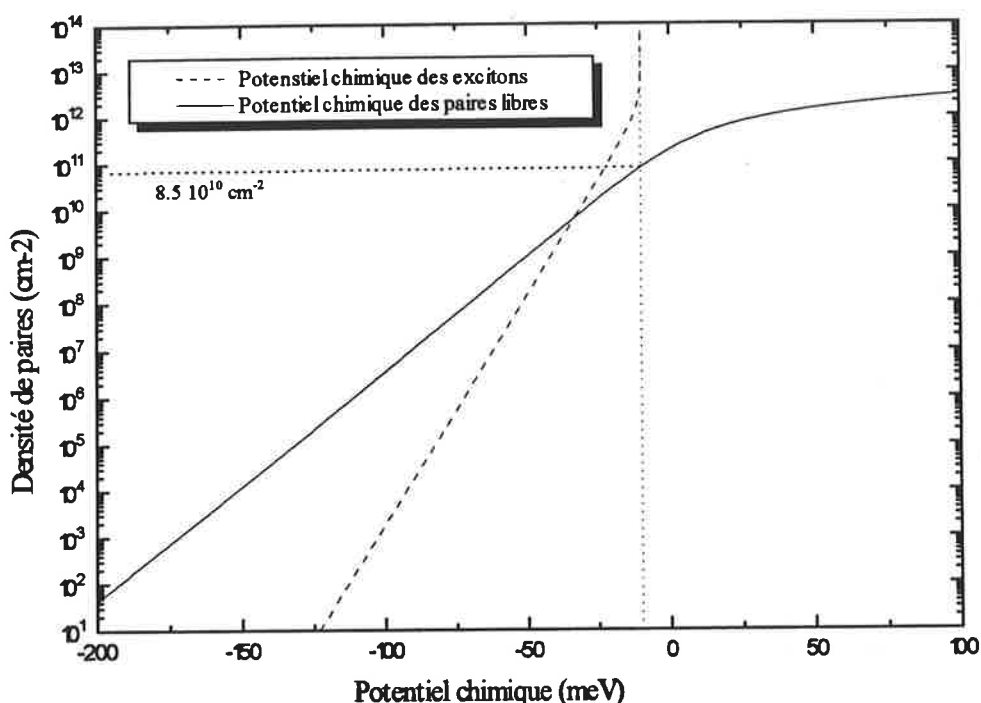


Figure II-11 évolution du potentiel chimique de la phase électrons-trous libres et de la phase excitonique en fonction de la densité de paires libres ou liées (les axes sont inversés). Le calcul est réalisé à 50 K pour une énergie de liaison de 10 meV; la masse de l'électron et de $0.096m_0$ et celle du trou $0.23m_0$.

On se rend compte tout d'abord que pour les faibles densités, l'égalité des potentiels chimiques défavorise considérablement la phase excitonique. Cette tendance s'inverse au fur et mesure que la densité augmente, jusqu'à une situation assez surprenante, quoique très normale: pour une densité de paires libres de $8.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ leur potentiel chimique est de -10 meV. Or cette valeur de potentiel chimique ne peut être atteinte pour les excitons que pour une densité

infinie, c'est ce que l'on appelle la condensation de Bose. Ainsi quand la densité totale de paire augmente, la densité de paires libres tend vers $8.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, sans l'atteindre, et la densité d'excitons augmente elle sans limitation.

Afin de terminer le calcul il nous reste à remarquer que, si N est le nombre de paires électron-trou photo-crées, la relation

$$N = n_x + n \quad [\text{éq. II-33}]$$

est vérifiée.

Des équations II-26, II-30, II-32 et II-33 on tire:

$$\left[\exp\left(\frac{(1-x)A}{m_{e//}}\right) - 1 \right] \left[\exp\left(\frac{(1-x)A}{m_{h//}}\right) - 1 \right] = \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{xA}{2m_x}\right) \right] \quad [\text{éq. II-34}]$$

où $A = \frac{N\pi\hbar^2}{SkT}$. Le rapport $\frac{n_x}{N}$ est égal à x . La résolution en x d'une telle équation est numérique. La figure II-12 montre pour quelques températures usuelles l'évolution de ce rapport pour différentes densités totales de paires. Le calcul a été réalisé pour une énergie de liaison constante de 10 meV, et pour des masses effectives de 0.096 pour les électrons et 0.23 pour les trous lourds.

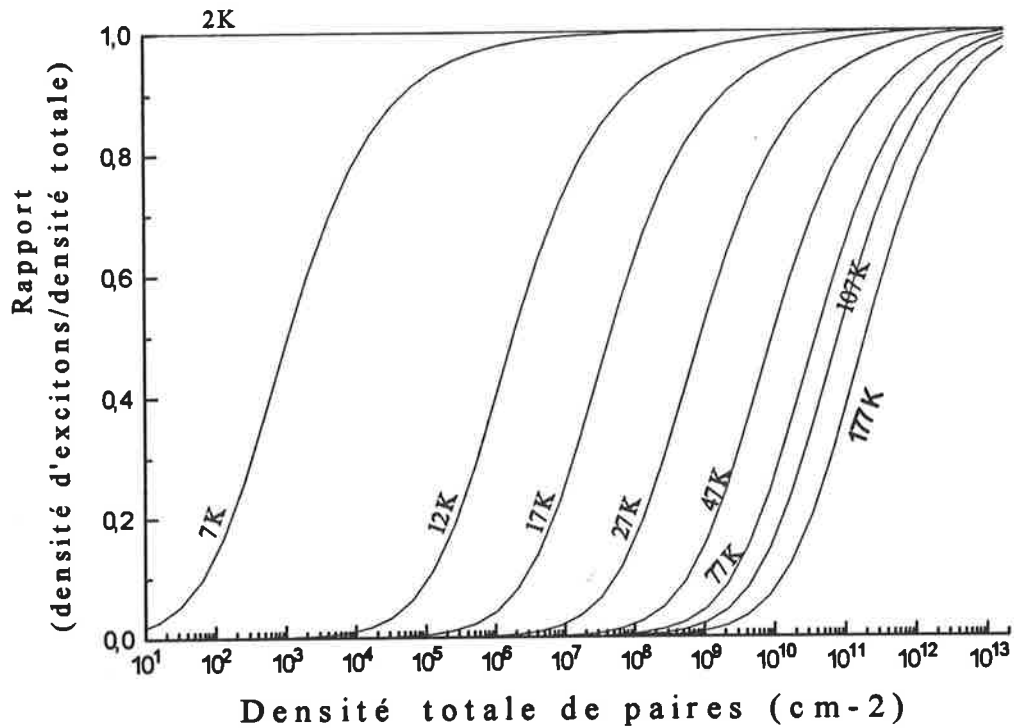


Figure II-12 évolution de la proportion d'excitons par rapport au nombre total de paires, en fonction de la température. L'énergie de liaison des excitons est considérée constante à 10 meV, $m_{eV} = 0.096m_0$, $m_{hV} = 0.23m_0$.

Comme on pouvait s'y attendre l'augmentation de la température défavorise la phase excitonique. L'augmentation du nombre total lui est favorable comme nous l'avons déjà remarqué. Il ne faut cependant pas oublier que nous n'avons tenu aucun compte des phénomènes à N corps qui auront ici pour principal effet d'écranter la constante diélectrique et donc l'interaction coulombienne liant l'exciton et par là même de diminuer son énergie de liaison. Cette diminution réduisant d'autant la part des excitons. Nous supposons tout au long de ce chapitre que la densité de paires est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger ces phénomènes, ce qui implique que les courbes de la figure II-12 au-delà de quelques 10^{11} cm^{-2} n'ont sans doute plus beaucoup de sens.

Nous allons pour finir ce chapitre étudier l'influence du dopage résiduel sur les mécanismes d'écrantage du champ piézo-électrique.

E) Influence du dopage résiduel

E-1) Introduction-Définition

Nous avons jusqu'à présent considéré les puits quantiques comme parfaits, et notamment exempts d'impuretés. Nous avons aussi pu calculer l'influence de porteurs photo-crées sur la structure des puits et sur l'énergie de recombinaison des paires liées ou non. La présence de centres donneurs ou accepteurs peut modifier considérablement la structure des puits en l'absence de paires photo-crées, et, par la suite, les réactions du système quand cette densité augmente.

La connaissance de ces dopages résiduels est très délicate car ils ne sont pas contrôlés. On comprend alors qu'un modèle théorique simulant l'influence de tels dopages ne pourra être que qualitatif, et sera le résultat de nombreuses approximations. Nous allons néanmoins nous attacher à les rendre les plus raisonnables possibles de manière à ce que les résultats obtenus nous fournissent les grandes tendances de ces modifications et éventuellement un moyen de les détecter expérimentalement.

E-2) Quel type de dopage?

Dans les puits de CdTe/CdMnTe il est courant de considérer que ce sont principalement des centres donneurs qui perturbent les structures. On peut par exemple se référer à la thèse de I. Lauwrence [réf. 20] où les spectres de photoluminescence présentent souvent une raie à basse énergie, saturable, attribuée à des excitons piégés sur ces donneurs.

Le problème est trop complexe pour être abordé en détail ici, notons simplement que des niveaux donneurs et accepteurs coexistent dans nos puits. La densité de donneurs est supérieure à celle des accepteurs, et, à basse température, le matériau est fortement compensé. On peut alors, en première approche ne considérer que la partie des donneurs en excès par rapport aux accepteurs. Les références 22, 23 et 28 permettent de se faire une idée plus précise de ces phénomènes.

Nous considérerons donc que des centres donneurs sont présents dans nos structures, leur densité étant comprise entre 10^{15} et 10^{16} cm^{-3} . Ces deux valeurs ont été choisies après l'étude des champs de surface que nous présentons dans le chapitre IV. Elles correspondent à une borne supérieure des dopages résiduels typiques de nos échantillons. Enfin, leur énergie d'ionisation est fixée à 14 meV [réf. 22].

E-3) Définition du modèle utilisé

On suppose que la structure est dans le noir et qu'aucun courant ne la traverse. A l'équilibre thermodynamique, le niveau de Fermi est constant dans toute la structure.

Nous faisons de plus l'approximation de la jonction abrupte. C'est à dire que, à l'approche du puits, on passe d'une zone où les donneurs ne sont pas ionisés, à une zone où ils le sont tous (c'est la zone désertée).

Afin de clarifier les choses, la figure II-13 représente le résultat du calcul pour un puits de 100 Å, des barrières de 200 meV pour les électrons et de 100 meV pour les trous et pour un champ de 1 mV/ Å. La densité de donneurs est ici de $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, ce qui est énorme par rapport aux densités attendues. Cela permet simplement de réduire les zones de désertion de manière à les voir bien apparaître sur le schéma. **Dans un cas de figure plus réaliste, les bandes de conduction et de valence aux abords du puits présentent des variations quasi-linéaires de faibles pentes, et le puits en lui même est beaucoup moins perturbé que la figure II-13 ne le montre.**

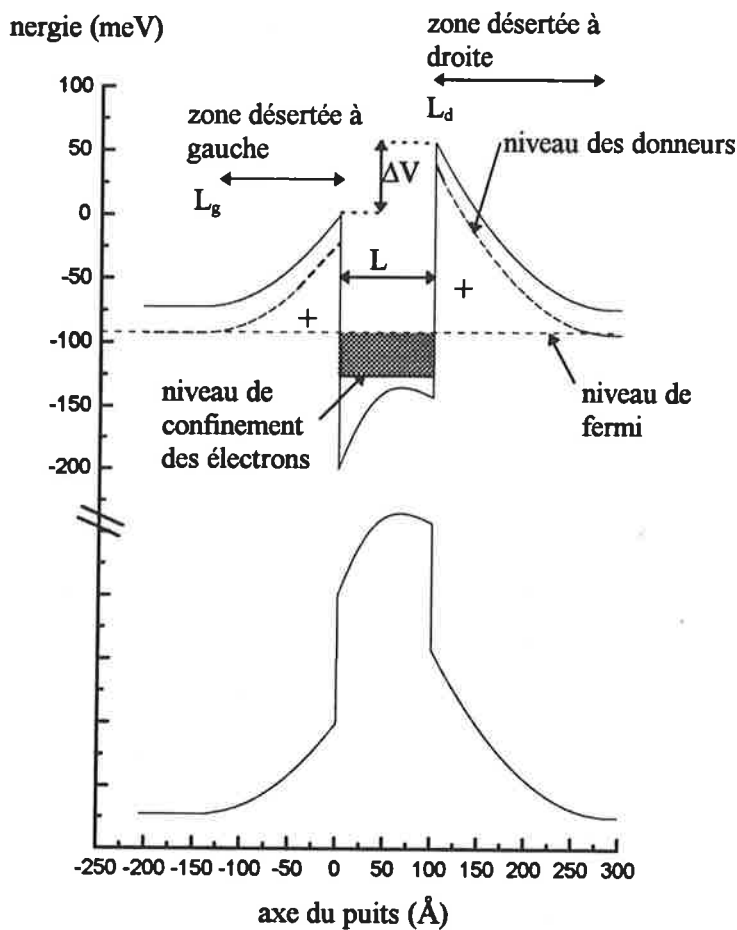


Figure II-13 structure de bande d'un puits quantique piézo-électrique tenant compte d'une densité de donneurs de $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

La zone désertée à gauche est plus petite que la zone de droite, de manière à rattraper le saut de potentiel (ΔV) dû au champ piézo-électrique.

Le calcul de l'énergie de confinement des électrons dépend de la forme du puits, et est réalisé par un calcul de Hartree, en tenant donc compte de la densité d'électrons présents dans le puits: le calcul est de nouveau auto-consistant. Nous verrons la procédure de calcul en détail dans le paragraphe suivant.

E-4) Mise en équation

i) il faut que la zone de désertion à droite soit plus grande que celle de gauche de manière à rattraper le ΔV . Les deux zones étant supposées totalement désertées, le potentiel y est parabolique. Il vient:

$$\Delta V = \frac{eN_d}{\epsilon\epsilon_0} (L_d^2 - L_g^2) \quad [\text{éq. II-35}]$$

N_d étant la densité de donneurs

Nous avons négligé ici la partie de la fonction de probabilité de présence des électrons qui se trouve dans les barrières, et qui modifie la parabolicité supposé du potentiel.

ii) la densité n d'électrons libres présents dans le puits est directement liée aux longueurs des deux couches de désertion: $n = (L_d + L_g) \cdot N_d$ [éq. II-36]

Les donneurs du puits restent neutres.

iii) l'égalité des niveaux de fermi dans le puits et dans les barrières implique:

$$\frac{eN_d}{\epsilon\epsilon_0} L_g^2 + E_d = V_e - (E_e^{\text{conf}} + E_{\text{fermi}}) \quad [\text{éq. II-37}]$$

où E_d est l'énergie des donneurs comptée à partir de la bande de conduction des barrières, et E_{fermi} l'énergie du niveau de Fermi des électrons comptée à partir de leur niveau de confinement. Nous avons réalisé les calculs pour les basses températures et avons ainsi employé l'expression du niveau de Fermi à deux dimensions à 0 K, soit:

$$E_{\text{Fermi}} = \frac{\pi\hbar^2}{m_e} n \quad [\text{éq. II-38}]$$

Pour les très basses températures, le niveau de Fermi est confondu avec le niveau des donneurs hors des zones de désertion dans la mesure où le semi-conducteur est compensé.

Résolution: Nous avons modifié la procédure auto-consistante du calcul Hartree de manière à intégrer ces nouvelles contraintes. Le calcul se déroule comme suit.

Etape 1: Calcul de la fonction enveloppe des électrons et de leur niveau de confinement dans le puits piézo-électrique non perturbé.

Etape 2: On résoud l'équation II-37 (en tenant compte des équations II-35, II-36 et II-38) afin de déterminer la densité n qui égalise le niveau de Fermi sur la structure.

Etape 3: On recalcule la fonction enveloppe et le confinement des électrons, en tenant cette fois compte du potentiel de Poisson créé par les zones désertées et par la répartition des électrons (déterminée grace à la fonction enveloppe précédente). L'écrantage du champ piézo-électrique modifie la position du confinement et la forme des fonctions enveloppe.

On itère sur les étapes 2 et 3 jusqu'à la convergence. Les remarques sur les risques de divergence discutées au chapitre *B-1-1* restent valables.

E-5) Résultats

E-5-1) Puits non-excités

La figure II-14 représente l'évolution des longueurs de désertion en fonction du champ piézo-électrique, et la figure II-15 l'évolution de la densité d'électrons libres présents dans le puits.

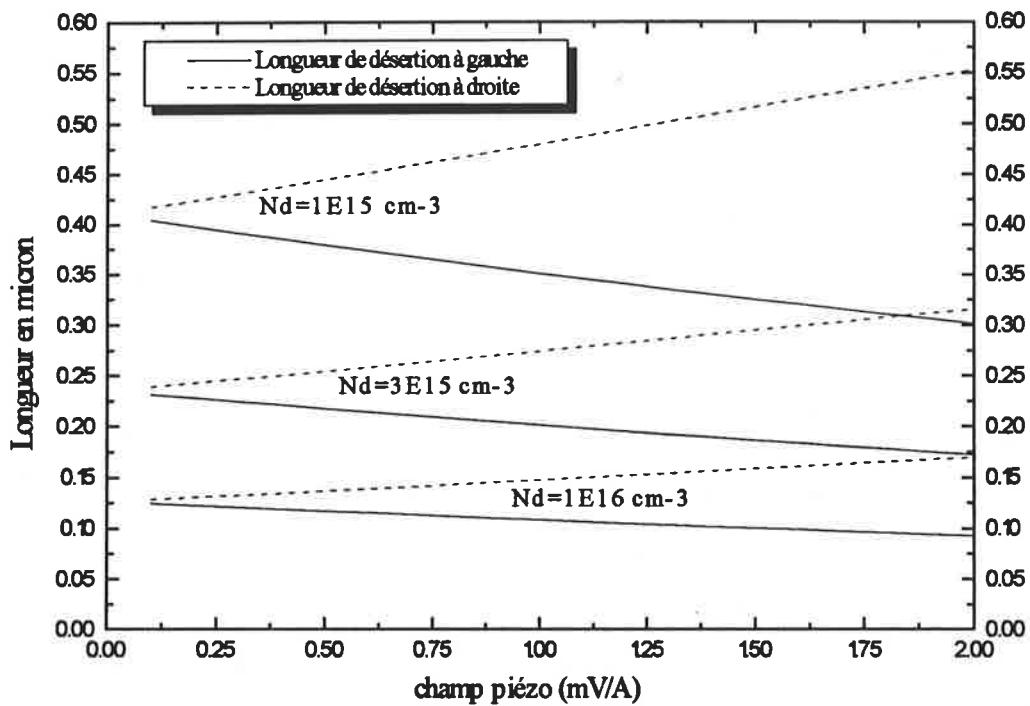


Figure II-14 évolution des longueurs de désertion en fonction du champ piézo-électrique, pour différentes densités de donneurs.

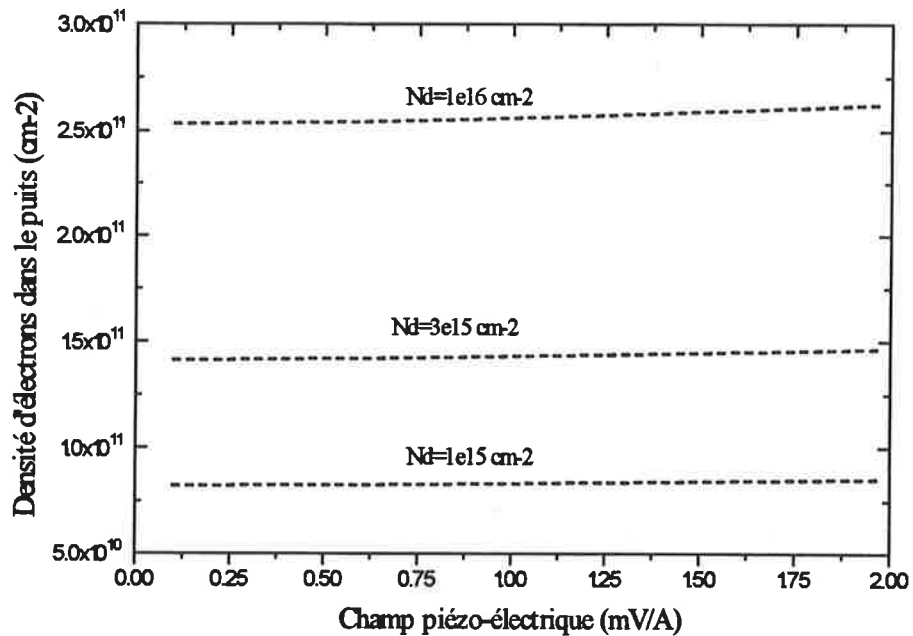


Figure II-15 densité d'électrons provenant de donneurs ionisés en fonction du champ piézo-électrique, pour différentes densités de donneurs.

On peut se rendre compte que cette densité est quasiment constante, donc que $(L_d + L_g)$ l'est aussi pour une densité de donneurs donnée. Par contre la différence entre L_d et L_g augmente quand le champ augmente. On voit ici deux phénomènes distincts:

- lorsque le champ augmente, ΔV augmente, donc la différence du carré des longueurs de désertion augmente, ce que l'on retrouve bien
- quand le champ augmente, l'énergie de confinement des électrons augmente, mais la longueur de la zone de désertion gauche diminue et compense quasi-parfaitement la première augmentation. Le niveau de Fermi dans le puits ne change donc pas, et n ne varie quasiment pas. Nous n'avons pas trouvé d'explication physique à ce phénomène.

La figure II-16 représente l'évolution du gap excitonique en fonction du champ piézo-électrique pour différentes densités de donneurs. Les calculs ont été réalisés pour un puits de 100 Å de large, avec des barrières de 200 meV pour les électrons et 100 meV pour les trous.

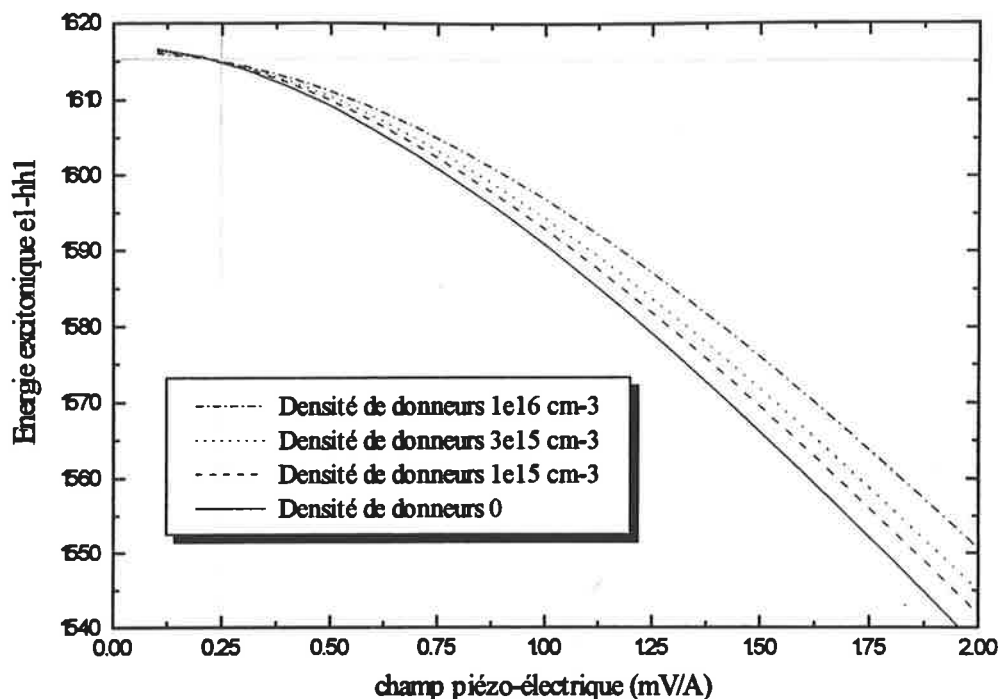


Figure II-16 évolution du gap excitonique en fonction du champ piézo-électrique pour différentes densités de donneurs

Le calcul de l'énergie de liaison est effectué par la méthode Peyla, mais le calcul variationnel donne des résultats tout à fait comparables.

On se rend compte que, à champ piézo-électrique donné, plus la densité de donneurs augmente et plus la transition se décale vers le bleu. En effet, dans la mesure où la densité d'électrons libres dans le puits augmente avec la densité de donneurs, l'écrantage du champ piézo-électrique tend bien à décaler les transitions vers les hautes énergies.

Avons nous un moyen de détecter expérimentalement la présence de porteurs dans des puits hors excitation? On ne peut procéder que par comparaison entre différents puits. En effet l'inconnue qu'est pour nous la valeur du champ, ne permet pas sur un puits isolé de détecter une anomalie. La méthode la plus propre pour effectuer de telles comparaisons est de réaliser un échantillon contenant plusieurs puits de largeurs différentes. Les barrières étant les mêmes pour tous, le champ est identique. La variation du gap est alors linéaire en fonction de la largeur, si celles-ci sont suffisamment grandes [réf. 6]. Nous avons calculé cette évolution dans deux cas: le premier pour un puits dans une structure exemptes d'impuretés et un champ de $0.865 \text{ mV/\text{Å}}$, le second pour un puits dans une structure contenant $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ donneurs, et présentant un champ de $1 \text{ mV/\text{Å}}$. Ces deux champs permettent d'obtenir une valeur identique

du gap pour la largeur 90 Å. On se place ici du point de vue de l'expérimentateur, ce calcul a pour but de montrer si l'on peut ou non éliminer une des deux possibilités par comparaison avec les puits de largeurs différentes. La figure II-17 illustre le résultat.

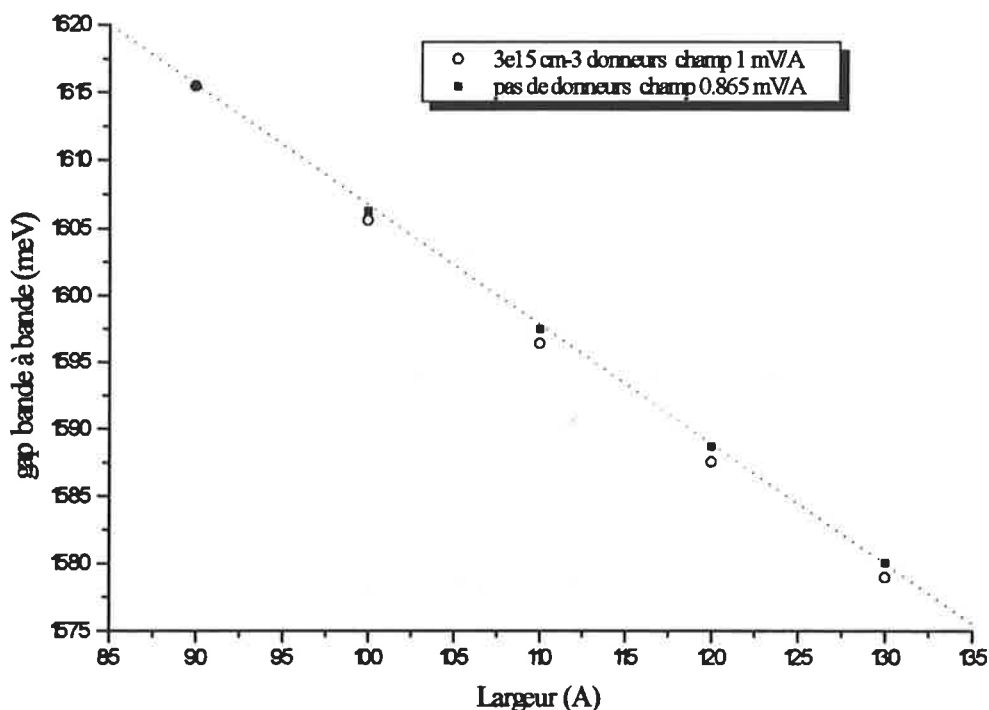


Figure II-17 évolution du gap bande à bande en fonction de la largeur de l'échantillon, dans un cas non dopé et dans un cas dopé à $3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$

On constate bien une légère différence de comportement, mais trop petite pour être mesurée expérimentalement. En effet il faut tenir compte d'une incertitude de l'ordre de la mono-couche pour les largeurs des puits, celle-ci se traduisant par une incertitude de l'ordre du meV sur la position de la raie. Elle rend donc indistinguable les deux cas de figure.

E-5-2) Les puits sous excitation

Nous considérons ici que les paramètres calculés précédemment (L_g, L_d, n) ne varient pas quand le puits est excité. Les hauteurs de barrières sont en effet telles qu'à basse température les échanges entre les donneurs et le puits sont quasi-impossibles.

Nous nous sommes placés ici du point de vue de l'expérimentateur. C'est à dire que nous avons considéré un puits dont le gap excitonique est à 1570 meV. Pour quatre densités de donneurs différentes nous avons adapté la valeur du champ de manière à satisfaire cette condition. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Densité de donneurs (cm^{-3})	champ piézo ($\text{mV}/\text{\AA}$)	L_g (μm)	L_d (μm)	Densité d'électrons libres (cm^{-2})
0	1.426	∞	∞	0
10^{15}	1.488	0.326	0.515	$8.41 \cdot 10^{10}$
$3 \cdot 10^{15}$	1.534	0.185	0.296	$1.44 \cdot 10^{11}$
10^{16}	1.623	0.099	0.161	$2.6 \cdot 10^{11}$

Nous avons calculé l'évolution du gap excitonique en fonction de la densité de paires photo-crées, en calculant l'énergie de liaison par la méthode de Peyla. Le calcul variationnel donne à nouveau des résultats identiques.

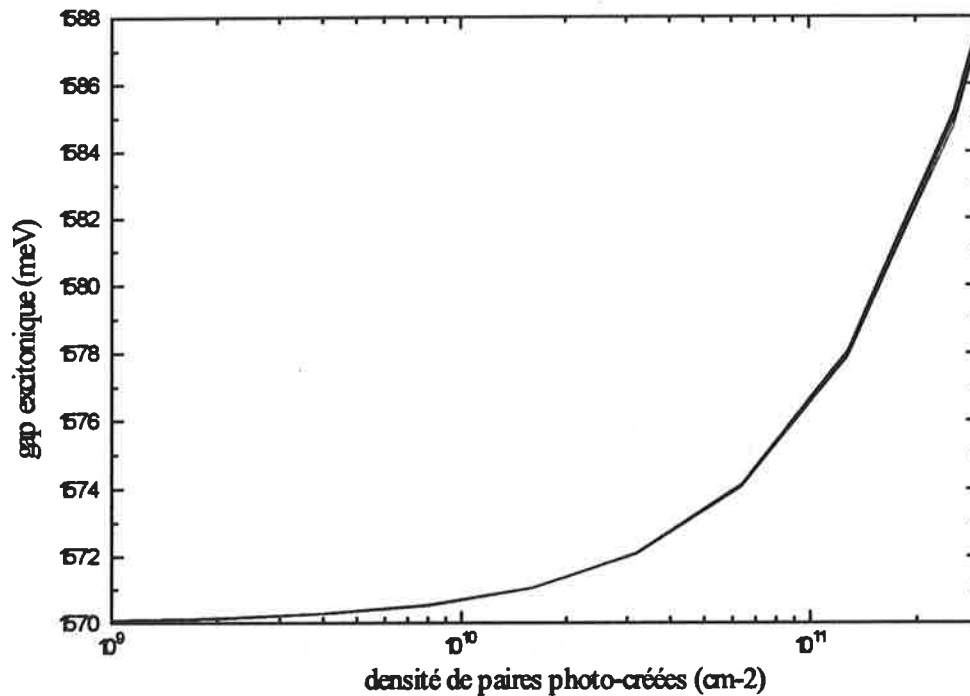


Figure II-18 Gap excitonique en fonction de quatre densités d'impuretés: 0, 10^{15} , $3 \cdot 10^{15}$, 10^{16} cm^{-3} , avec des champs piézo-électriques tels que le gap excitonique soit à 1570 meV

Jusqu'à des densités de plusieurs 10^{11} cm^{-2} , aucune différence n'est vraiment visible, et, même au delà, elles restent très faibles en regard des déplacements prévus. L'évolution de la force d'oscillateur, présentée figure II-19, est révélatrice du même phénomène:

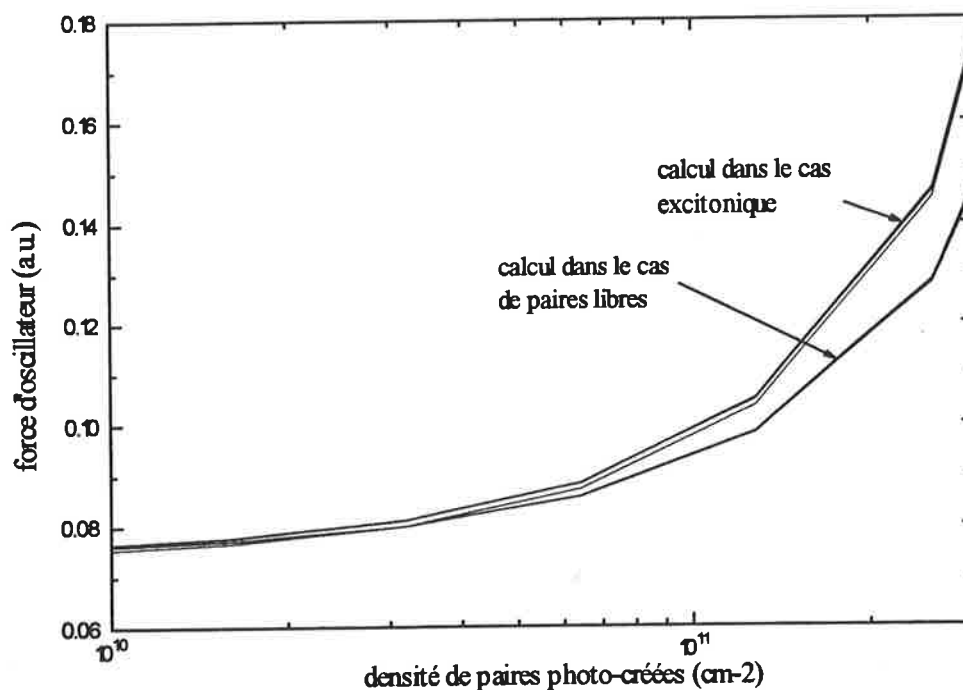


Figure II-19 Evolution de la force d'oscillateur en fonction de quatre densités d'impuretés: $0, 10^{15}, 3.10^{15}, 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, avec des champs piézo-électriques tel que le gap excitonique soit à 1570 meV.

Les différences observées ne concernent que le mode de calcul (voir C-5); la densité de donneurs n'influence pratiquement pas l'évolution de la force d'oscillateur.

E-6) Conclusion

Les derniers résultats présentés montrent qu'expérimentalement il nous sera impossible de quantifier ou même de distinguer la présence de donneurs dans les échantillons. On peut totalement les négliger en définissant un champ piézo-électrique plus faible qu'il ne l'est sans doute, les évolutions observées par la suite n'en seront absolument pas affectées.

Nous n'avons pas tenu compte ici des effets de surface, considérant que les puits étaient suffisamment enterrés pour ne pas être affectés. Dans sa thèse, R. André [réf. 6] a étudié succinctement les champs de surface présents dans les structures piézo-électriques et en a déduit dans un modèle simple qu'une densité uniforme de donneurs de l'ordre de $3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ était susceptible d'expliquer certaines observations expérimentales. Nous avons repris cette étude en confrontant ces résultats expérimentaux à une modélisation plus complète, elle est présentée au chapitre IV.

F) Conclusion générale

Nous avons montré par quel mécanisme les paires photo-crées pouvaient écranter le champ piézo-électrique, et modifier ainsi l'énergie des transitions excitoniques ou bande à bande en les décalant vers le bleu quand cette densité augmente. Nous avons calculé l'influence sur l'énergie de liaison et sur la force d'oscillateur d'un tel écrantage.

Nous avons de plus montré que les excitons se comportaient, dans une bonne approximation, comme des paires libres vis à vis de l'écrantage et vis à vis de l'évolution de la force d'oscillateur.

Nous avons proposé un modèle thermodynamique régissant l'équilibre entre les paires liées et les paires libres qui sera discuté en le confrontant aux expériences de photoluminescence présentées dans le prochain chapitre.

Nous avons enfin montré que la présence de donneurs résiduels ne devait pas influencer de manière visible l'interprétation des expériences.

Références du chapitre II

- [1] P. Peyla, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 22 sept. 1992, « *Effets excitoniques dans les multi-puits quantiques II-VI CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe sous perturbation* »
- [2] Romestain et al., Phys. Rev. Lett., **45**, 2067 (1980)
- [3] J.M. Luttinger, Phys. Rev. **B102**, 1030 (1956)
- [4] Joël Cibert, cours de DEA (*Matière et rayonnement*, Université J. Fourier - Grenoble 1), « Physique des semi-conducteurs »
- [5] Le Si Dang et al., Solid State Comm., **44**, 1187 (1982)
- [6] R. André, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 16 sept. 1994, « *Effet piézo-électrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe* »
- [7] G. Fishman, à paraître dans Phys. Rev B (1995)
- [8] J.M. Luttinger et W. Kohn, Phys. Rev., **97**, 869 (1955)
- [9] G. Fishman, *communication privée*.
- [10] H. Haug et S. W. Koch, « *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors* » (2nd édition, World Scientific, 1993)
- [11] G. Fishman, « *Energie et fonction d'onde des semi-conducteurs* » (Les éditions de la physique, Paris 1988)
- [12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, « *Mécanique Quantique* » (Herman 1977)
- [13] R.J. Elliot, Phys. Rev., **108**, 1384 (1957)
- [14] S. Schmitt-Rink, Phys. Rev. B, **48**, 1086 (1993)
- [15] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, « *Numerical Recipes* » (Cambridge University Press 1988)
- [16] G. Bastard, « *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* » (Les éditions de la Physique, Les Ulis 1981)
- [17] G. Bastard et al., Phys. Rev. B, **25**, 7584
- [18] R. André et al., à paraître dans Phys. Rev B (1995)
- [19] P. Bigenwald and al., Phys. Rev. B, **48**, 9122 (1993)

- [20] I. Lawrence, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 20 oct. 1994, « *Transfert d'excitation dans les hétéro-structures semi-magnétiques CdTe/CdMnTe* »
- [21] A. Wasiela et al., *Semicond. Sci. Technol.*, **7**, 5571 (1992)
- [22] K. Kheng, thèse de l'Université Josh Fourier - Grenoble 1, soutenue le 31 janv. 1995, « *L'exciton chargé négativement X^- dans les puits quantiques CdTe/CdZnTe* »
- [23] J.L. Pautrat ey al., *J. Cryst. Growth*, **72**, 194 (1985)
- [24] P. Peyla à paraître dans *Phys. Rev B* (1995)
- [25] G. Bastard et al., *Phys. Rev. B*, **24**, 1134 (1981)
- [26] Leavitt et Little, *Phys. Rev. B*, **42**, 11774 (1990)
- [27] A. Chomette et al., *Europhys. Lett.*, **4**, 461 (1987)
- [28] J.M. Francou, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (1985), « *Etude et identification des donneurs dans le Tellurure de Cadmium* »
- [29] F. Reif, « *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* » (Mc Graw-Hill book compagny, 1965)
- [30] Colloci et al., *J. Appl. Phys.*, **68**, 6 (1990)
- [31] B. Baylac, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, soutenue le 3 juillet 1995, « *Pompage optique dans les puits quantiques: études dynamiques* »

CHAPITRE III

Etude expérimentale de simples puits quantiques piézo-électriques sous excitation

Avant propos: Nous avons vu dans le précédent chapitre l'ordre de grandeur des déplacements de raies auxquels nous pouvons nous attendre ainsi que les densités totales de paires correspondantes. Ainsi, en considérant que l'écrantage du champ piézo-électrique est le phénomène physique prédominant, des expériences de photoluminescence ou d'absorption sur des PQs piézo-électriques devraient nous permettre de déduire directement la densité de paires par la seule mesure de la valeur du gap excitonique. Rappelons tout de même que l'étude théorique précédente a permis de valider le fait que les excitons participent à l'écrantage de manière quasi-identique aux paires libres. Le postulat de la prédominance de ce phénomène est néanmoins une hypothèse très forte qui mérite discussion. Si la présence d'un champ piézo-électrique n'est plus discutable [réf. 1], si ses effets statiques sur la position des transitions fondamentales et sur la force d'oscillateur sont établis [réf. 2-3], son écrantage par porteurs photo-crées confinés dans le puits quantique reste sujet à caution. Les déplacements de raies observées expérimentalement ont en effet de multiples origines: déplacement de Stokes, effet Polaron, renormalisation... Ainsi la seule constatation expérimentale d'un déplacement n'est pas suffisante pour affirmer la présence d'un écrantage du champ. C'est pourquoi nous allons essayer dans ce chapitre de corréler plus fortement les déplacements observés sur des puits de CdTe/CdMnTe à un éventuel écrantage. Nous continuerons ici à négliger l'influence des phénomènes à N-corps, cette hypothèse sera discutée en détail dans le chapitre V.

Afin d'étudier expérimentalement le comportement des puits quantiques piézo-électriques sous excitation, nous avons opté pour un dispositif « résolu en temps ». C'est à dire que nous excitons l'échantillon par un laser à impulsions courtes, nous pouvons alors observer l'évolution du spectre de photoluminescence en fonction du temps à énergie excitatrice fixée, ou en fonction de cette énergie à un temps fixé. Ce système a été préféré à une configuration en excitation continue où l'on fait varier la puissance excitatrice pour plusieurs raisons:

- Il permet l'accès à des grandeurs qui seraient restées inconnues dans le cas d'une excitation continue: durée d'arrivée des porteurs dans le puits, dynamique de l'écrantage du champ piézo-électrique par les porteurs, durée de vie des porteurs.

- La seconde raison est apparue lors d'expériences préliminaires réalisées en transmission sur des multi-puits quantiques piézo-électriques. Un laser Hélium-Néon haché à une centaine de hertz était utilisé comme pompe. On enregistrait la transmission du multi-puits avec et sans la pompe en espérant voir un déplacement de la raie d'absorption vers le bleu, causée par un écrantage du champ piézo-électrique. Les résultats furent très surprenants dans la mesure où des déplacements vers le bleu furent effectivement observés, mais les constantes de temps d'apparition et de disparition du phénomène était de l'ordre de la milli-seconde! Nous avons attribué le déplacement alors observé à un écrantage de champs parasites tels les champs de surface. L'utilisation d'un système résolu en temps nous affranchit totalement de ce genre de problèmes. Comme nous le verrons par la suite le laser utilisé a une fréquence de répétition de 76 MHz, ainsi, pour les phénomènes à grandes constantes de temps, l'excitation est continue et aucun phénomène dynamique ne peut plus être observé. Par contre les phénomènes que nous souhaitons étudier, à faible constante de temps (nanosecondes et sub-nanosecondes), verrons des impulsions de pompe parfaitement découplées permettant l'étude de leurs dynamiques.

Avant de voir en détail le dispositif expérimental et la méthodologie que nous avons employés, nous allons décrire l'expérience « idéale » que nous aurions aimé pouvoir réaliser:

Il faudrait pour cela disposer d'une source laser

- accordable entre 1550 et 1620 meV afin d'exciter directement l'exciton $e1h1$ ou le continuum des puits mais pas les barrières
- puissante (> 20 nJ par pulse) afin de peupler les puits jusqu'à des densités de quelques 10^{11}cm^{-2} . Une telle puissance est rendue nécessaire par la faible force d'oscillateur des puits quantiques piézo-électriques
- très brève (de l'ordre de 500 fs), cette condition étant liée à la méthode d'acquisition envisagée.

La détection serait réalisée par une caméra à balayage de fente qui permet d'enregistrer le spectre de luminescence en temps résolu, avec une résolution de 1 ps. Nous aurions fixé le temps d'observation à quelques picosecondes après l'arrivée de l'excitation de manière à laisser le temps aux excitons de se former mais pas de se recombinaison radiativement ou non-radiativement. Une mesure précise de l'intensité incidente, transmise et réfléchi nous aurait

fournit directement la densité de paires créées dans le puits. Grace à l'étude théorique réalisée dans le chapitre II, nous aurions été à même de comparer la position expérimentale du gap excitonique à celle prévue par la simulation, connaissant la densité de paires. Nous aurions ainsi pu confirmer ou non, sans ambiguïté, la description théorique envisagée. Une réponse positive nous aurait permis d'affiner ensuite notre analyse par l'étude de la dynamique, de l'évolution de l'intensité intégrée du spectre excitonique....

Un tel montage est très onéreux, très délicat à réaliser et nous n'en disposons pas au laboratoire. Nous avons donc réalisé notre étude en temps résolu d'une manière différente. La méthode employée est présentée dans le premier paragraphe, et nous verrons de plus ses conséquences sur le dépouillement des expériences. L'objectif restant de montrer que les déplacements vers le bleu des spectres de photoluminescence que nous observons sous excitation sont attribuables à un écrantage du champ piézo-électrique par les paires photo-crées.

A) Méthode expérimentale

A-1) Principe

Nous disposons au laboratoire du matériel nécessaire à la réalisation d'un montage résolu en temps dit à « comptage de photon unique ». Nous détaillerons son principe et son fonctionnement dans le paragraphe suivant, mais la source laser utilisée est un YLF doublé, mode bloqué à 76 MHz, émettant à 2.35 eV. Les paires électron-trou sont donc créées dans les barrières, et une certaine proportion d'entre elles diffuse dans le puits quantique. Nous n'avons ainsi aucun moyen de déterminer précisément la densité de paires effectivement présentes dans nos puits. Si l'on cherche à étudier la position du gap excitonique, notre dispositif nous fournit deux informations:

- la position du gap en fonction du temps
- la position du gap en fonction de l'intensité intégrée spectralement de la raie de photoluminescence excitonique

Les informations temporelles sont difficilement exploitables, notamment du fait des recombinaisons non-radiatives que nous ne savons pas intégrer, mais nous y reviendrons au paragraphe B-1. Par contre l'évolution du gap en fonction de l'intensité intégrée du spectre

excitonique est indépendante des phénomènes non-radiatifs, et nous rapproche du cas idéal évoqué précédemment, dans la mesure où cette intensité est fonction de la densité de paires. Mais cette intensité est aussi dépendante de la force d'oscillateur, de la proportion d'excitons et enfin, parmi eux, du nombre d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière.

On se rend donc compte que le dispositif expérimental réalisé nous oblige à étudier l'évolution du gap en tenant compte, simultanément, d'un grand nombre de paramètres.

Nous allons, dans la suite, estimer théoriquement l'intensité du spectre excitonique pour une densité totale N de paires. Cette densité nous permet par ailleurs de prévoir la position du gap excitonique. Nous comparerons enfin son évolution en fonction des intensités théorique et expérimentale.

Les expériences présentées ont été réalisées sur deux échantillons, le M482V et le M151V. Leur description complète est présentée sous forme de « fiches techniques » en fin de chapitre. Rappelons que ce travail a été précédé d'une première thèse sur les effets statiques du champ piézo-électrique, ainsi que de nombreux travaux concernant la croissance proprement dite des échantillons. Ceux-ci sont préparés par Joël Cibert, membre de l'équipe mixte II-VI *Laboratoire de Spectrométrie Physique/ CENG*, et du groupe *Optique du Solide*, où a été effectué ce travail de thèse. Ainsi notre connaissance des échantillons est la plus complète possible. Ceci nous a permis de restreindre nos expériences à deux échantillons typiques: un à relativement faible champ, l'autre à champ plus fort, et tous deux exempts de défauts structuraux visibles.

A-2) Banc de mesure: comptage de photon unique

Le montage en comptage de photon unique que nous avons remonté au laboratoire nous permet soit de suivre l'évolution temporelle du spectre à une longueur d'onde donnée, soit, pour une fenêtre temporelle donnée, d'enregistrer l'allure du spectre. Nous allons présenter succinctement le principe de ces deux méthodes.

A-1-1) Enregistrement d'un spectre de luminescence à un temps donné

La figure III-1 représente l'ensemble du banc de mesure.

L'échantillon, plongé dans un cryostat à bain d'hélium ou d'azote, est excité par un laser YLF doublé, de fréquence de répétition 76 MHz.

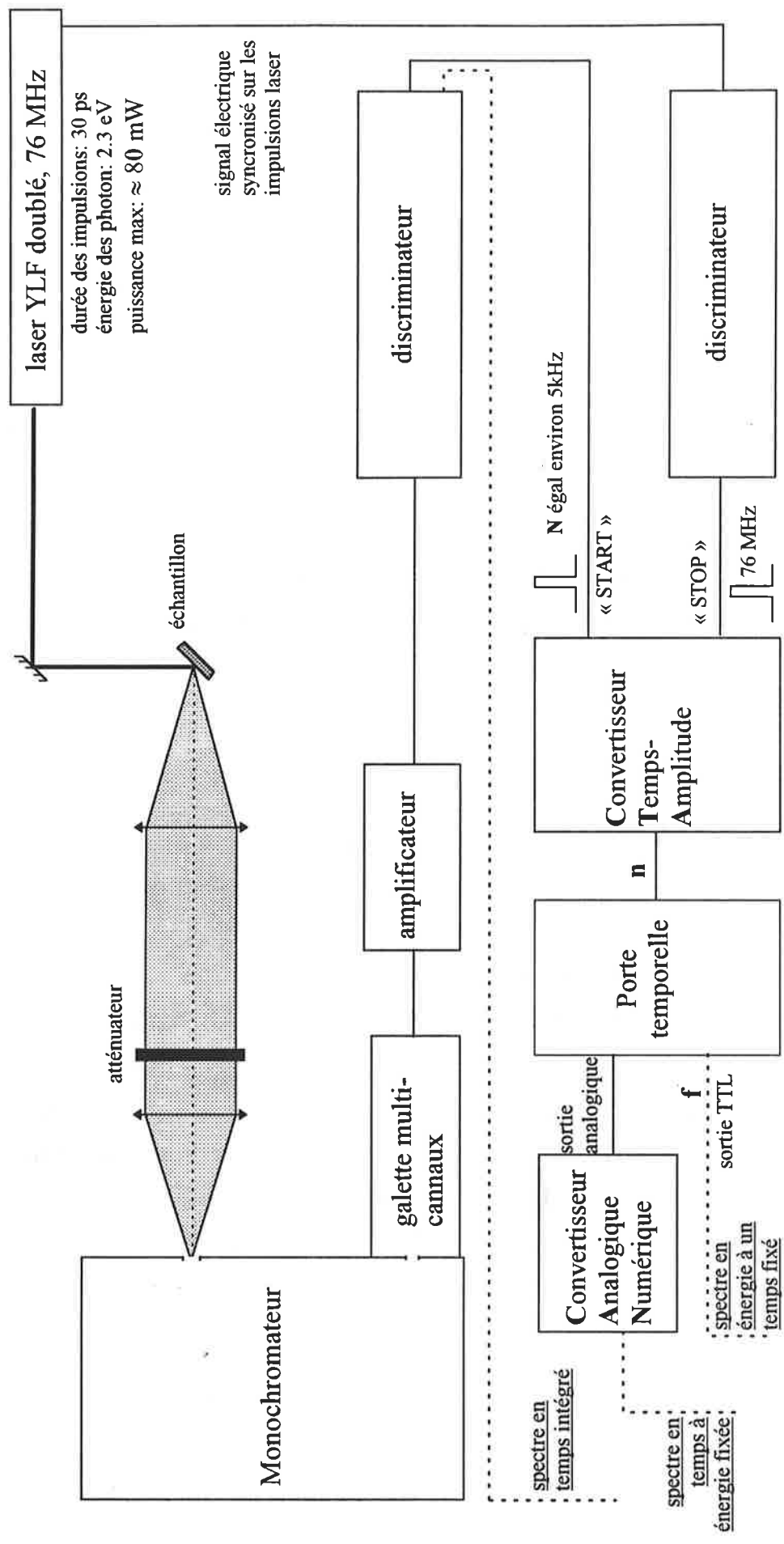
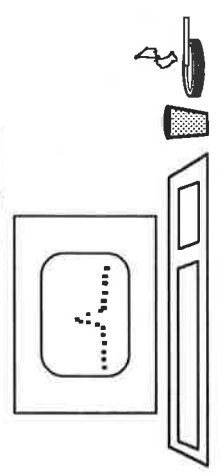


Figure III-1 schéma du banc de mesure dans ses trois configurations possibles:
 - spectre en énergie à un temps fixé
 - spectre en temps à une énergie fixée
 - spectre intégré en temps



L'enregistrement du spectre de luminescence se fait en balayant le monochromateur; à chaque pas une accumulation de l'ordre de la seconde est nécessaire. On se place lors d'une de ces accumulations:

La luminescence de l'échantillon est collectée par deux lentilles qui en font une image, avec un grandissement de un, sur la fente d'entrée d'un monochromateur double monté en soustraction. En sortie du monochromateur nous disposons donc des photons émis par le puits quantique à la longueur d'onde λ du monochromateur. Ces photons ont été émis à des temps quelconques après l'arrivée du pulse excitateur. Ils frappent la cathode d'une galette multi-canaux en y arrachant chacun un électron. Celui-ci va être accéléré et, lors de son passage dans un des canaux de la galette, provoquera l'arrachement d'autres électrons. Chaque photon, après sa rencontre avec la galette, donne donc naissance à un paquet d'électrons que l'on amplifie (l'amplificateur utilisé a une bande passante de 4 GHz), et que l'on transforme en pulse de tension. En atténuant suffisamment la luminescence, la fréquence de ces pulses reste autour de $N=5\text{kHz}$ (la raison de cette atténuation est liée aux non-linéarités induites par le banc de mesure, voir A-1-2).

Nous disposons en parallèle d'un signal électrique de référence délivrant un pulse de tension à chaque impulsion laser, soit 76 MHz. Ces deux séries de pulses sont mises en forme à l'aide de discriminateurs à fraction constante, qui normalisent leurs amplitudes ainsi que leurs formes. Le rapport des fréquences indique clairement qu'entre deux pulses électriques émanant des impulsions laser, nous ne trouverons que très rarement un pulse émanant d'un photon émis par l'échantillon, et statistiquement pratiquement jamais deux ou plus.

Considérons le cas où un pulse provenant d'un photon émis par l'échantillon se présente. Ce pulse va déclencher le Convertisseur Temps-Amplitude (C.T.A.), signal de « start ». Le pulse issu du laser suivant déclenchera l'arrêt du C.T.A., signal de « stop ». Pendant cette intervalle de temps, des condensateurs se chargent. Dans la configuration que nous étudions ce signal passe ensuite, à l'intérieur du C.T.A, dans une « porte temporelle ». Cette dernière est un comparateur de tension. Chaque temps, comme nous venons de le voir, peut être traduit en une tension. Si l'on souhaite collecter les photons émis entre t_1 et t_2 après le pulse excitateur, il suffit de régler le comparateur de telle sorte que si la tension V du photon incident est comprise entre V_1 et V_2 (correspondants à t_1 et t_2) le signal soit transmis. Dans le cas contraire le photon n'est pas pris en compte. Notons que la porte temporelle est intégré dans le C.T.A., nous les avons séparés sur la figure III-1 pour plus de clarté. Il possède deux sorties:

une analogique qui fournit une tension proportionnelle au temps quand un photon est détecté et passe la porte temporelle, et une sortie logique qui se contente d'envoyer une impulsion TTL dans le même cas de figure. C'est cette dernière sortie qui est utilisée ici. Tant que le monochromateur reste à la longueur d'onde λ l'ordinateur compte le nombre de pulses et le reporte sur un graphe Intensité=fonction(longueur d'onde). La résolution temporelle est ici fixée par la largeur de la porte temporelle et est de 200 ps. Néanmoins ce mode d'acquisition est source de non-linéarités, comme nous allons le voir à présent.

A-1-2) Origine et correction des non-linéarités

La figure III-2 montre le spectre intégré en temps de l'échantillon M482V plongé dans un bain d'hélium, excité à haute puissance, ainsi que les spectres à 310 ps après l'arrivée du pulse laser, corrigé et non-corrigé.

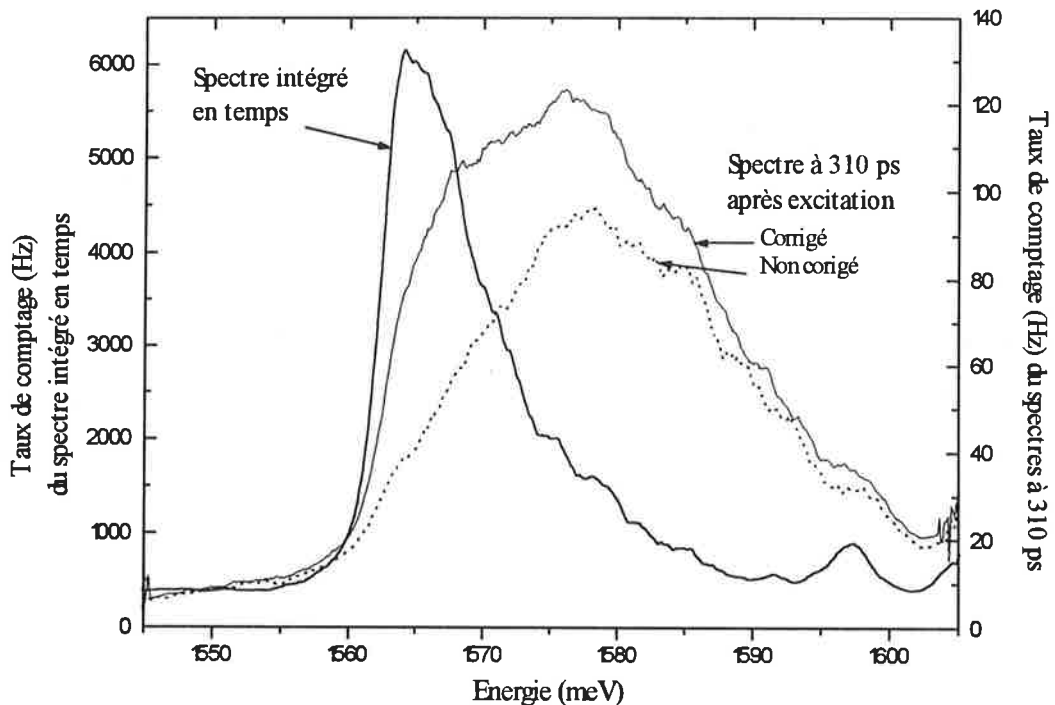


Figure III-2 illustration de l'effet de la correction des non-linéarités de la galette multi-canaux

Le terme intégré en temps signifie que l'on balaye le monochromateur en enregistrant l'intensité globale du signal, quelque soit le temps d'arrivée des photons. L'ordinateur compte alors directement les pulses provenant du discriminateur à fraction constante (voir figure III-1).

Le spectre intégré en temps nous indique, à chaque longueur d'onde, le flux de photons arrivant sur la galette. Transformé en pulse de tension, ce flux se présente à l'entrée du C.T.A., il est noté N sur la figure III-1.

A chaque fois que le C.T.A. est activé par l'arrivée d'un photon, il s'inhibe ensuite pendant $170 \mu\text{s}$ afin que les condensateurs puissent se décharger. Quand un photon se présente pendant cet inhibition, il est purement et simplement ignoré. Ainsi le C.T.A. n'a été actif que n fois (voir III-1), et son temps d'aveuglement est de: $\tau = 170 \cdot 10^{-6} n$ secondes. On oublie ainsi de compter $N \tau$ photons.

Sur les n photons, seuls f ont passé la porte temporelle, c'est cette grandeur qui est enregistrée par l'ordinateur. Si on avait tenu compte des N photons, nous aurions obtenu une valeur plus grande que f , que nous appelons f_{vraie} .

La proportion de photons qui passent la porte temporelle est $f/n = f_{\text{vraie}}/N$, on a de plus $n = N - N\tau$ et donc:

$$f_{\text{vraie}} = f \cdot (1 + 170 \cdot 10^{-6} \cdot N)$$

Cette correction doit être systématiquement appliquée aux spectres enregistrés à un temps donné, et la figure III-2 montre bien qu'elle est loin d'être négligeable.

Afin de s'assurer de la validité de cette correction nous avons procédé au test suivant: un laser Hélium-Néon a été placé devant les fentes du monochromateur et, par un jeu d'atténuateurs, on module la densité de photons arrivant sur la galette. Nous avons accès aux taux de comptage N total, et n (nombre de photons effectivement testés par l'électronique) sur deux sorties du système électronique. Dans cette configuration le rapport n vaut théoriquement $N/(1 + 170 \cdot 10^{-6} \cdot N)$. La figure III-3 illustre la correspondance:

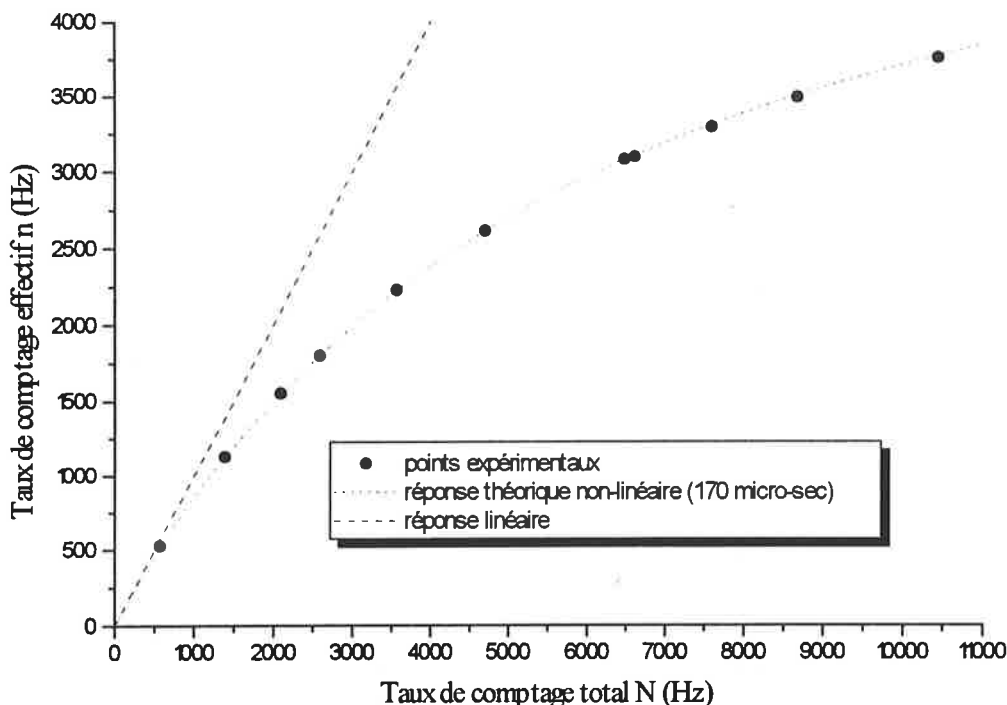


Figure III-3 caractérisation expérimentale et vérification des corrections apportées aux non-linéarités

On constate que les non-linéarités suivent parfaitement la loi décrite précédemment.

Tous les spectres que nous présentons dans la suite sont corrigés de ces non-linéarités.

A-1-3) Evolution temporelle à énergie constante

On utilise ici la sortie analogique du C.T.A. La porte temporelle est désactivée et le monochromateur est bloqué à la longueur d'onde où on souhaite enregistrer l'évolution temporelle. Le signal analogique issu de l'arrivée d'un photon sur la galette est envoyé sur un Convertisseur Analogique-Numérique (C.A.N.), qui peut alors envoyer à l'ordinateur le temps d'arrivée du photon qui a été détecté. On accumule en général pendant quelques minutes (mais ce temps dépend beaucoup de la durée effective de l'évolution temporelle) et la forme de l'évolution se reconstitue.

A-2) Méthodologie

Des précautions particulières doivent être prises pour ce type d'expériences. En effet la réponse des puits piézo-électriques dépend fortement de la densité de porteurs présente. Si

celle-ci n'est pas homogène, les spectres de photoluminescence seront très difficilement interprétables. Or un faisceau laser est par essence inhomogène (gaussien dans le meilleur des cas). Pour pallier ce problème nous réalisons un diaphragme rectangulaire de $40 \times 60 \mu\text{m}$ qui est déposé sur l'échantillon et nous défocalisons le faisceau de manière à ce que seul $1/10^\circ$ de la puissance illumine le diaphragme. Ce diaphragme est réalisé avec quatre morceaux de bandes magnétiques audio classiques, collés les uns aux autres de manière à ce qu'au centre apparaisse l'ouverture désirée. On contrôle sa taille par l'analyse de la tache de diffraction d'un laser Hélium-Néon. Sa réalisation est manuelle et nécessite une patience certaine! L'échantillon est ainsi éclairé de façon uniforme: l'intensité au centre du diaphragme est supérieure de 10% à l'intensité sur ses bords. Dans cette configuration on estime à quelques 10^{12} cm^{-2} le nombre de photons arrivant sur l'échantillon dans les expériences dites « haute puissance », et à quelques 10^{11} cm^{-2} dans celles dites « basse puissance », quand le faisceau laser est atténué. L'énergie des photons incidents étant de 2.3 eV, ils créent des paires électron-trou dans les barrières. Il est donc difficile d'en déduire le nombre de paires effectivement collectées dans le puits car on connaît très mal les longueurs de diffusion et l'absorption dans les barrières. Néanmoins ces valeurs nous fournissent les densités maximales que l'on est en droit d'attendre dans le puits excité.

Comme le montre la figure III-1, l'échantillon est excité à 45° , ce qui explique la forme rectangulaire du diaphragme.

B) Spectres bruts: exploitation

B-1) Evolution temporelle à énergie constante

L'exploitation de tels spectres est très délicate. Pour s'en rendre compte, et avant d'en expliciter les raisons, nous avons reproduit l'une de ces évolutions. La figure III-4 montre tout d'abord le spectre intégré en temps de l'échantillon M482V plongé dans un bain d'hélium et excité sous forte puissance.

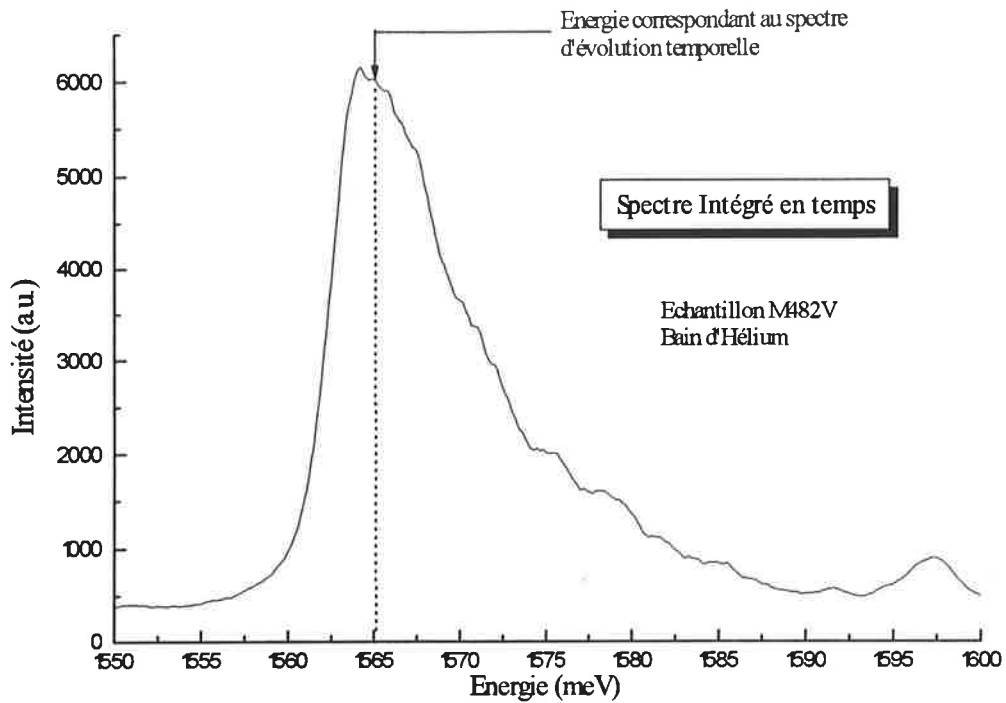


Figure III-4 spectre intégré en temps de l'échantillon M482V sous forte excitation, plongé dans un bain d'hélium

La figure III-5 nous montre l'évolution au cours du temps de l'intensité émise à l'énergie 1565 meV. L'aire de cette courbe est directement proportionnelle à la valeur de l'intensité en 1565 meV de la figure III-4. Nous présentons cette évolution temporelle parce que l'énergie choisie et la puissance d'excitation utilisée en font une de celles recelant le plus d'informations.

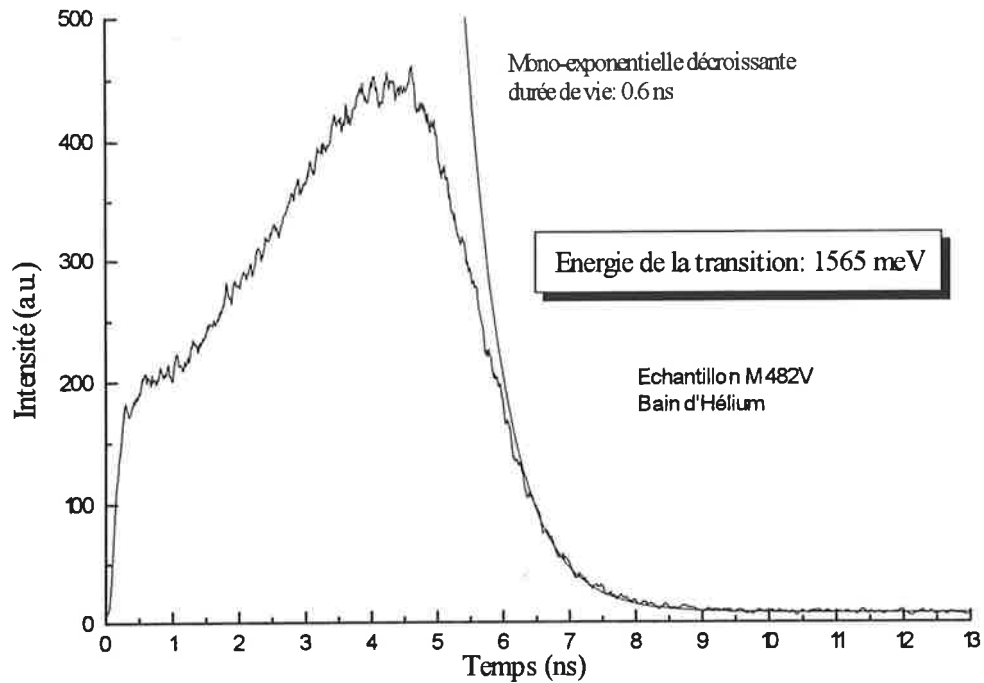


Figure III-5 évolution temporelle à l'énergie 1565 meV de l'échantillon M482V sous forte excitation, plongé dans un bain d'hélium

Intéressons-nous tout d'abord aux temps supérieurs à 5 ns. Nous avons vu au chapitre précédent que la force d'oscillateur dépend du nombre de porteurs présents dans la structure, ce qui empêche, a priori, toute décroissance mono-exponentielle. La figure III-5 illustre bien ce fait. Néanmoins les recombinaisons non-radiatives vont perturber la forme de la décroissance de façon imprévisible. Il est donc quasi-impossible de déduire d'une telle courbe des informations sur l'évolution de cette force d'oscillateur.

La montée très rapide observée durant les cent premières pico-secondes correspond à l'arrivée du laser, elle montre qu'une partie des porteurs qui peuplent le puits y sont créés très rapidement.

La partie la plus intéressante est celle comprise entre 0.5 ns et 5 ns. On voit une lente montée de l'intensité de luminescence. La première explication consisterait à y voir l'arrivée progressive des porteurs créés dans les barrières. Durant cette phase le flux de porteurs entrant serait supérieur au flux de porteurs détruits par recombinaison. Cette explication est pourtant contredite par la forme des spectres de luminescence enregistrés durant cette période. Dans l'hypothèse précédente le maximum de porteurs serait situé aux alentours de 5ns, la forme des spectres présentés sur la figure III-7 (B-2) contredit clairement cela. Il faut en réalité tenir compte du phénomène illustré par la figure III-6.

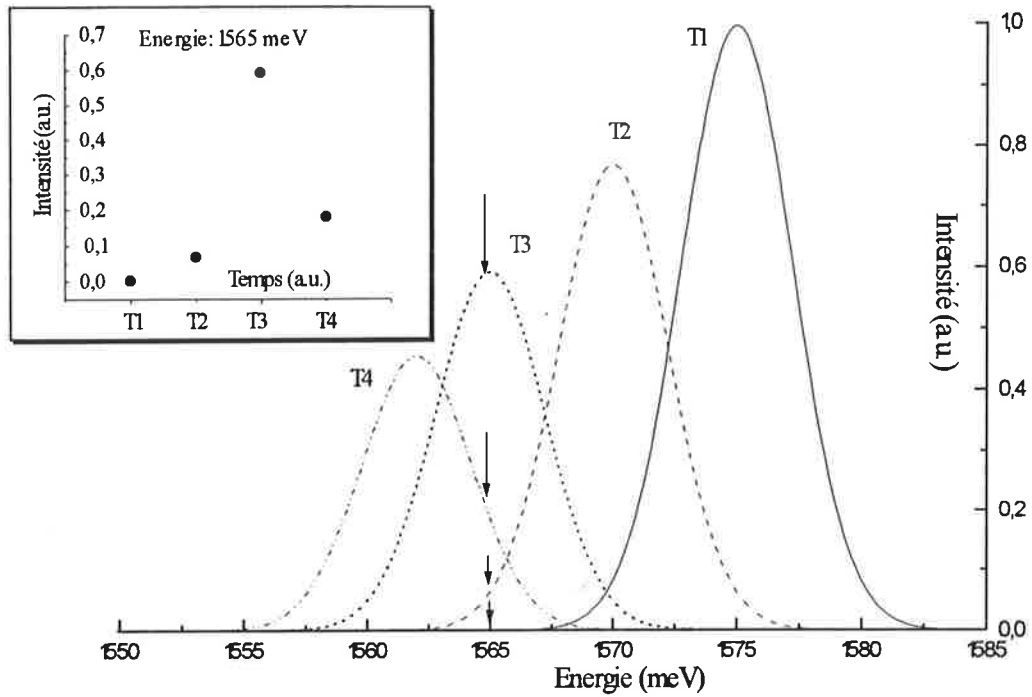


Figure III-6 description schématique du déplacement d'un raie au cours du temps, et évolution temporelle à une énergie donnée

Si l'on suppose qu'au temps T1 tous les porteurs sont arrivés dans le puits, la raie de luminescence excitonique est décalée vers le bleu. Au fur et à mesure que le temps passe, la raie se décale vers le rouge afin de retrouver sa position dans le cas « zéro porteur » et l'intensité de la luminescence baisse du fait de la diminution du nombre de porteurs et de la baisse de la force d'oscillateur. Si l'on regarde l'évolution de la luminescence à 1565 meV, on observe alors bien une montée de l'intensité du fait du déplacement de la raie.

On voit donc que l'exploitation de tels spectres est très délicate. C'est pourquoi nous nous sommes plus intéressés à la seconde méthode d'acquisition.

B-2) Spectre en énergie à un temps fixé

B-2-1) Expérience à la température de l'hélium

Les figures III-7 et III-8 présentent quelques spectres des échantillons M482V et M151V. Ils n'y figurent pas tous par souci de clarté.

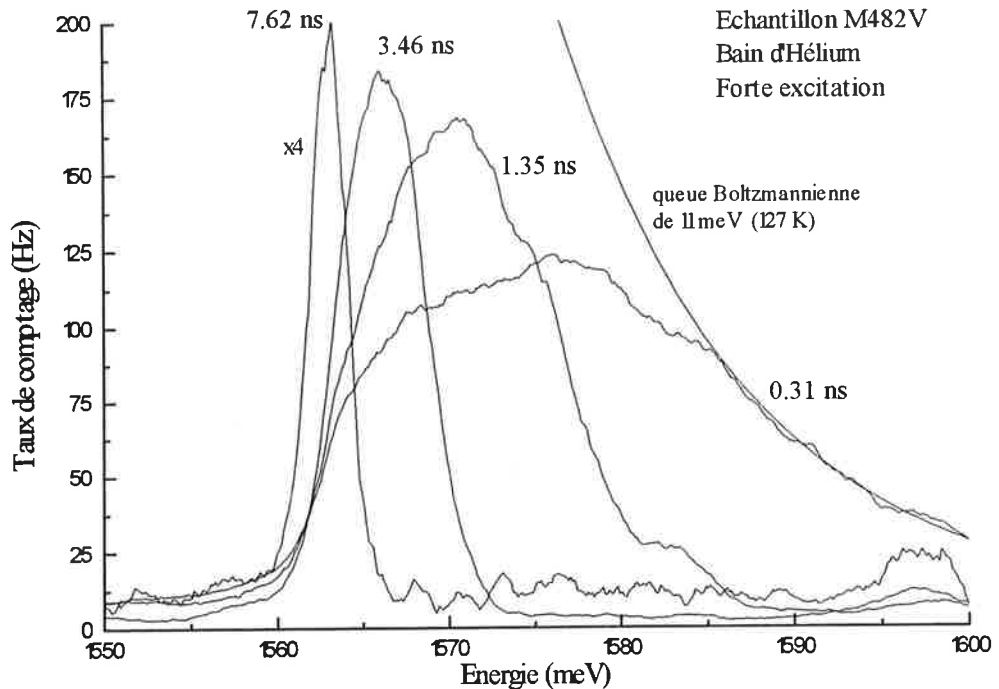
Echantillon M482V:

Figure III-7 exemple de spectres expérimentaux résolus en temps. Echantillon M482V sous forte excitation, plongé dans un bain d'hélium

Aux temps courts (forte densité de porteurs), la raie est bien décalée vers le bleu par rapport aux temps longs (faible densité). Pour les temps supérieurs à 1.35 ns on peut de façon quasi-certaine considérer que ce sont les excitons qui sont responsables de l'émission. En effet les énergies de liaisons attendues, la symétrie des raies et leurs positions laissent peu de doute. Les excitons ne se recombinant que si leur vecteur k est proche de zéro, on peut considérer que le sommet des spectres de luminescence correspond à la position du gap excitonique du matériau. Un écrantage d'une dizaine de meV est donc observé entre les temps très longs et 1.35 ns.

Il faut toutefois prendre avec précaution cette première constatation: en effet la forme du spectre à 0.31 ns fait plus penser à la luminescence de porteurs libres. La queue Boltzmannienne à 127 K est notamment caractéristique du remplissage des bandes par ces porteurs. La position du gap bande à bande (vers 1565-1570 meV sur cette figure) ne pourrait alors s'expliquer que par une renormalisation de celui-ci sous l'effet d'une forte densité de porteurs, la disparition des excitons étant liée à la trop forte densité de porteurs et à la chute de leur énergie de liaison. Nous reviendrons en détail sur ces phénomènes dans le chapitre V.

L'objet de ce chapitre est d'étudier l'écrantage du champ piézo-électrique dans des conditions moins extrêmes de manière à pouvoir sans équivoque attribuer les déplacements observés à un écrantage. Il faut donc se placer dans un régime où l'on puisse négliger ces effets à N-corps. Si les temps longs ne posent pas de problèmes, la frontière, aux temps intermédiaires, est plus délicate à trouver. Ainsi le spectre à 1.35 ns présente une légère dissymétrie et un élargissement important en comparaison des deux spectres suivants. Sa nature purement excitonique n'est pas certaine; la forme accidentée de la partie haute énergie nous a empêchés d'y rechercher des composantes bande à bande. Les autres spectres, à temps plus long, deviennent quant à eux parfaitement symétriques et se décrivent parfaitement par des gaussiennes, sans qu'aucune composante bande à bande ne soit détectable.

Echantillon M151V:

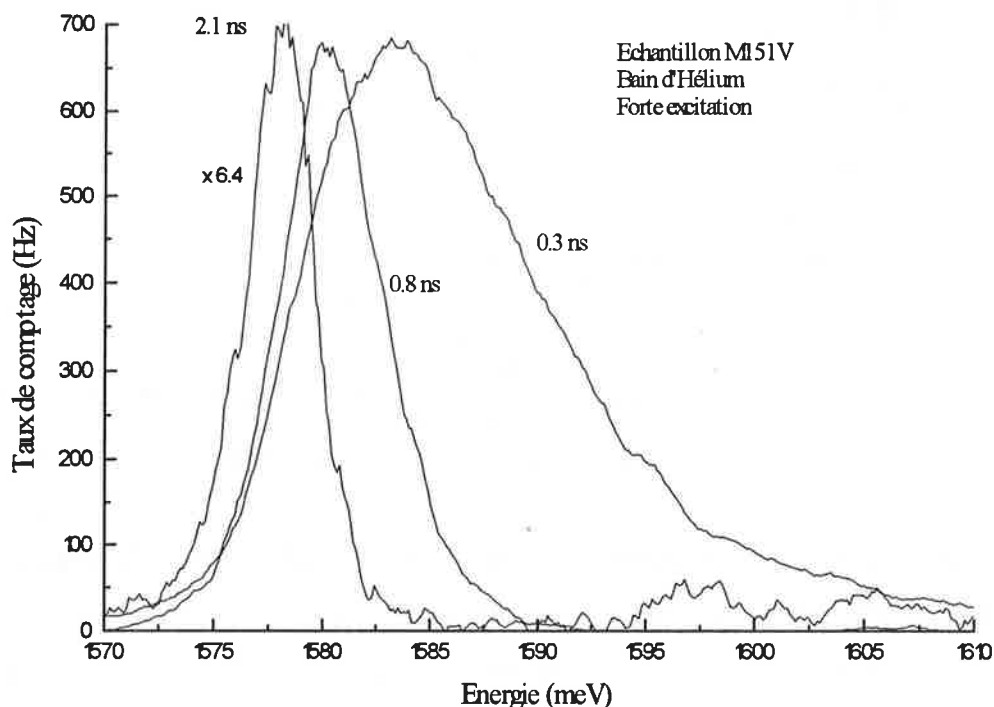


Figure III-8 exemple de spectres expérimentaux résolus en temps. Echantillon M151V sous forte excitation, plongé dans un bain d'hélium

Les mêmes commentaires que précédemment peuvent être faits. Néanmoins la puissance d'excitation était ici légèrement inférieure et les spectres aux temps très courts (320 ps par exemple) sont ainsi moins perturbés et peuvent être considérés au moins en partie excitoniques. On constate en effet que si la partie haute énergie présente un étalement important, la partie basse énergie se représente elle très bien par une gaussienne. La figure III-9 montre le résultat

d'une telle description en traits hachés. En trait plein nous avons représenté la différence entre le spectre expérimental à 320 ps et cette gaussienne. En pointillé une simulation de cette différence de nouveau par une gaussienne. Enfin, en encart, le spectre expérimental en échelle semi-logarithmique où l'on distingue une queue Boltzmanienne à 73 Kelvin attribuée comme fréquemment dans la littérature à des recombinaisons bande à bande [réf.8 par exemple].

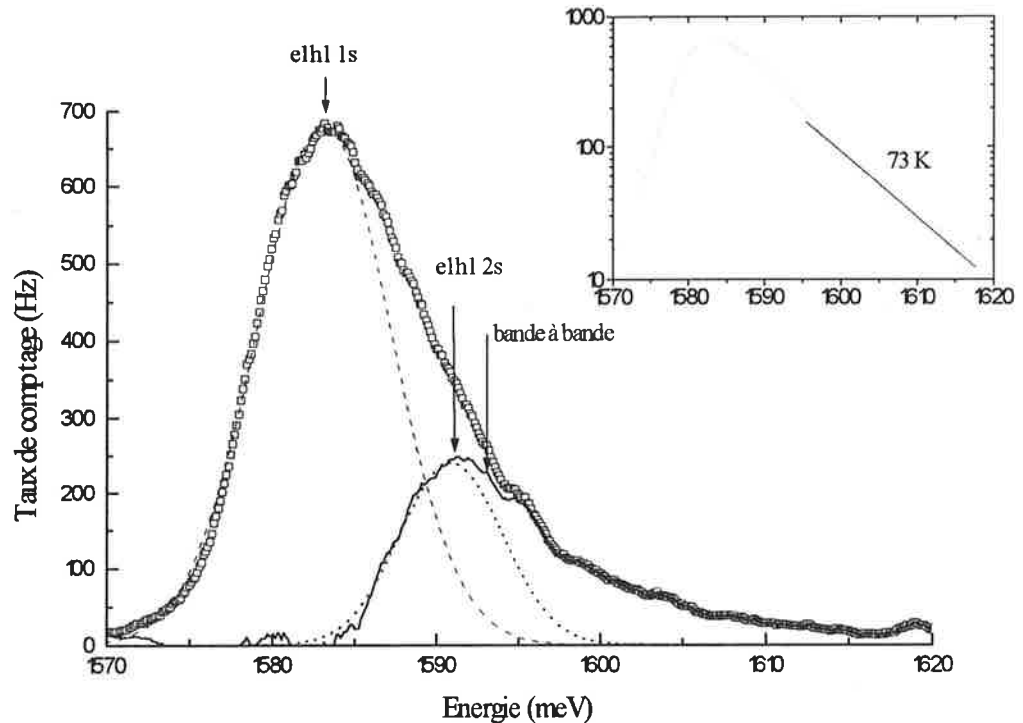


Figure III-8 spectre expérimental à 320 ps (carrés ouverts). Simulation par une gaussienne des excitons eh1 1s (pointillés). Différence entre les deux courbes (trait plein). Simulation de la différence (pointillés). En encart une représentation semi-logarithmique du spectre expérimental où l'on voit apparaître une queue Boltzmanienne.

Nous avons porté les positions attendues des transitions eh1 2s et bande à bande en calculant la différence entre leur énergie et celle de la transition eh1 hors excitation (voir chapitre II) et en se rappelant que l'écrantage du champ piézo-électrique ne modifie pas au premier ordre ces différences. En effet la position mesurée de la transition eh1 est décalée vers le bleu par rapport au cas hors excitation du fait de l'écrantage. On se rend alors compte qu'il est très tentant d'attribuer une part de la partie haute énergie de la luminescence à ces excitons 2s. La simulation par une gaussienne de cette contribution supposée nous fournit le rapport entre les intensités intégrées émises par les 2s et les 1s: il est de 0.25. Si on supposait qu'une distribution Boltzmanienne régissait le rapport de population entre ces deux états et en considérant que la force d'oscillateur des excitons 2s est $2\sqrt{2}$ fois plus faible que les 1s (c'est le cas dans le modèle hydrogénoïde), on obtiendrait une température de 250 K, ce qui est très

élevé! Il faut néanmoins préciser que la température déterminée ne reflète pas la température des excitons comme c'est le cas pour les paires libres. Elle mesure un rapport de population. Sa valeur particulièrement élevée nous montre au contraire que ce rapport n'est sans doute pas régi par un équilibre thermodynamique entre les excitons 1s et 2s à la même température mais qu'il dépend beaucoup des dynamiques de peuplement de ces deux états.

On ne peut néanmoins pas exclure que, ce que nous prenons pour des excitons 2s, ne soit en réalité la manifestation des recombinaisons bande à bande, dont le gap serait décalé vers le rouge de quelques meV sous l'effet de la renormalisation.

Un tel dépouillement peut être réalisé sur le spectre enregistré à 580 ps (non-représenté sur la figure III-8) et donne une température des paires libres de 30 K et une température de rapport de population pour les excitons (en supposant la présence des excitons 2s) de 100 K.

Tous les spectres à temps plus long (dès 840 ps), comme pour le M482V, sont par contre parfaitement symétriques sans qu'aucune trace de bande à bande ne puisse y être décelée. Il ressort donc de ces dépouillements, en considérant la présence des excitons 2s, que les paires libres semblent se thermaliser avec le réseau en environ 700 ps (si on suppose une variation linéaire de leur température, elle vaut 125 K au temps initial et devient quasi-nulle à 760 ps). Par contre, les excitons semblent mettre plus de temps, et être à plus haute température que les paires libres. La disparition de la luminescence des états 2s aux temps plus longs est quelque peu surprenante dans cette description.

Nous aurons l'occasion de revenir en détail sur ces considérations dans la suite de ce chapitre quand nous aborderons la comparaison au modèle théorique proposé.

B-2-2) Expérience à la température de l'azote

Nous ne présentons que l'expérience réalisée en bain d'azote sous faible excitation pour l'échantillon M482V. Une expérience similaire a été réalisée sur le M151V mais la luminescence excitonique e1-h2 était visible, les niveaux h1 et h2 étant trop proches. Ceci rend son exploitation délicate dans la mesure où il faut séparer les deux contributions; les largeurs de raie à cette température étant importantes et les déplacements relativement faibles en comparaison, il n'est pas raisonnable d'exploiter ces données comme nous allons le faire pour les autres.

Enfin des expériences en bain d'azote sous forte excitation ont été réalisées, mais les largeurs de raie étaient beaucoup trop importantes en regard des déplacements observés pour les exploiter.

La figure III-9 présente les résultats expérimentaux.

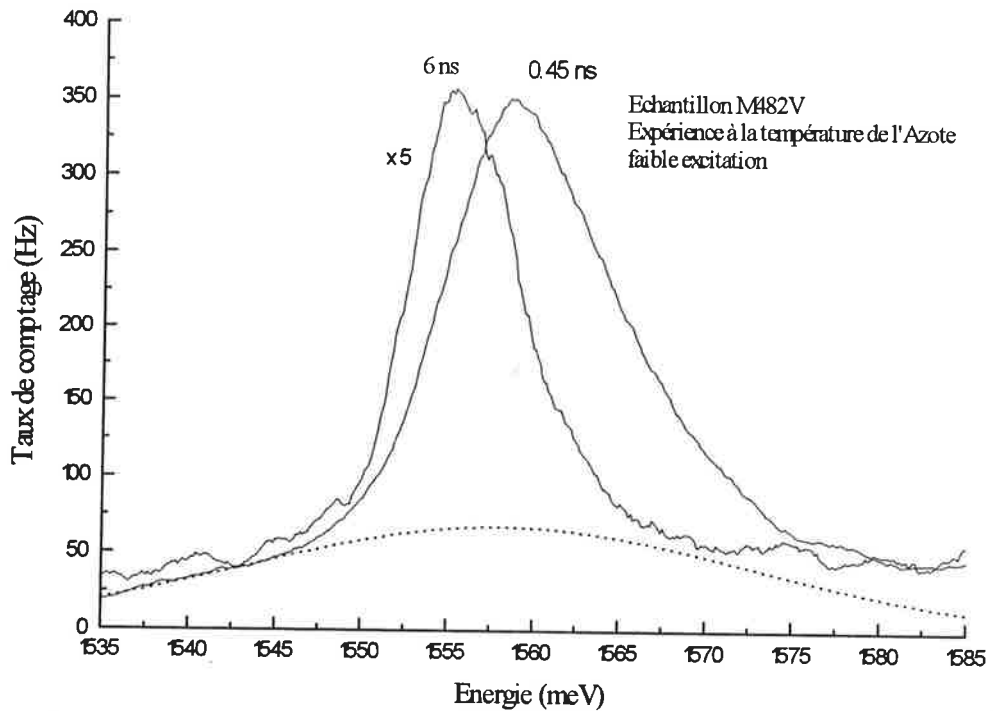


Figure III-9 exemple de spectres expérimentaux résolus en temps. Echantillon M151V sous faible excitation, plongé dans un bain d'azote. En pointillés nous avons représenté une estimation grossière de la luminescence parasite pour le spectre à 0.45 ns.

L'excitation étant plus faible que lors des expériences à l'hélium, les déplacements observés sont plus petits. Les largeurs des raies sont ici assez importantes et rendent la détermination de la position du gap excitonique relativement imprécise. L'exploitation future et la comparaison à la théorie de ces expériences devront en conséquence être considérées avec prudence.

On remarque une large luminescence parasite en plus de celle du puits proprement dit; nous avons attribué celle-ci à l'activation thermique de la très faible luminescence supplémentaire observée vers 1558 meV dans les expériences à l'hélium. Les expériences sur l'échantillon M151V à cette température ne présentaient pas un tel phénomène, ce qui confirme son caractère extrinsèque.

La seconde et plus intéressante constatation que l'on peut faire est l'aspect non symétrique des spectres, même aux temps les plus longs. Nous avons une nouvelle fois tenté de

représenter les flancs basses énergies par des gaussiennes, mais la luminescence parasite rend délicates de telles opérations, et les résultats sont à prendre là aussi avec quelques précautions. Notons enfin qu'à cette température la luminescence du substrat se fait sentir dès 1585 meV et perturbe encore un peu plus le spectre. La figure III-10 montre les résultats pour le temps 0.45 ns, des dépouillements identiques sont réalisables aux autres temps enregistrés.

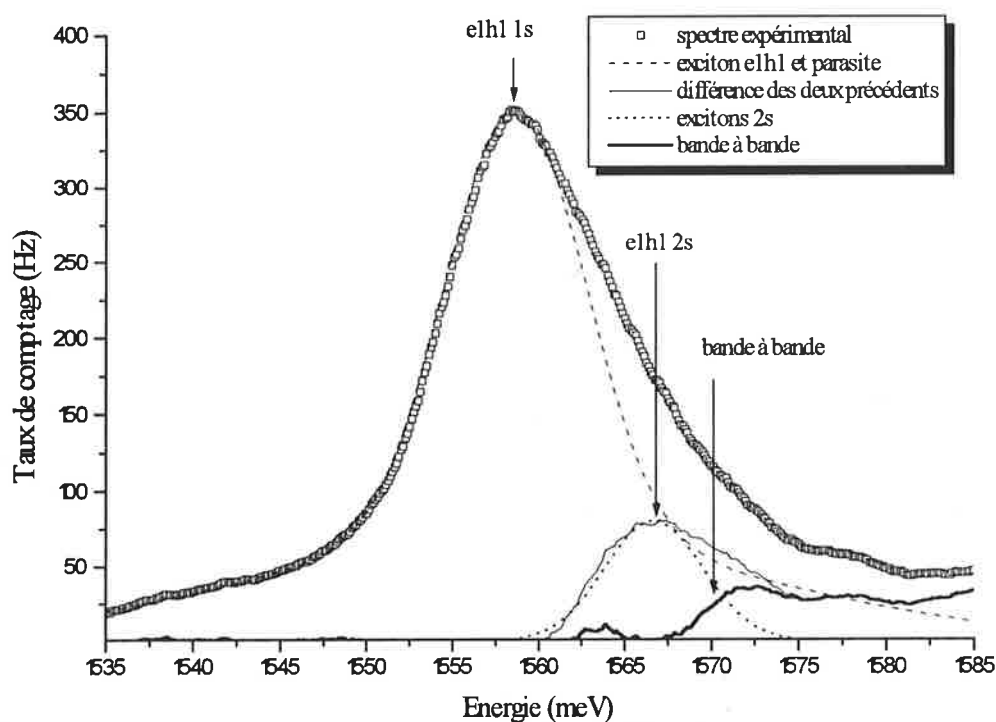


Figure III-10 décomposition en contribution des excitons eh1 1s, eh1 2s, recombinaison bande à bande et luminescence parasite du spectre à la température de l'azote de l'échantillon M482V sous faible excitation, 0.45 ns après l'excitation.

On note là aussi une très bonne correspondance entre la position calculée des excitons 2s et le maximum de la luminescence à haute énergie non-attribuée aux excitons 1s.

Si on suppose leur présence, le rapport entre l'intensité intégrée des excitons 1s et des 2s est ici de 20%; en suivant le même raisonnement que précédemment nous obtenons une température de peuplement de 150 K. Il est dommage que nous ne puissions pas estimer celle des porteurs à cause du substrat.

Il est important de noter que, pour l'ensemble des spectres enregistrés à cette température, de tels dépouillements peuvent être réalisés, la contribution des excitons 2s restant toujours autour de 20 %. La température de peuplement semble donc relativement stable; il est de plus possible pour les spectres aux temps les plus longs d'estimer la

température des paires libres: elle est comprise entre 90 et 120 K. La stabilité et la proximité des deux températures déterminées nous conduisent dans ce cas à envisager que les paires sont à équilibre thermodynamique et que la température de peuplement des excitons est proche de leur température propre.

Cette persistance d'une luminescence attribuable aux excitons 2s dans ces expériences conduit à écarter l'hypothèse d'une renormalisation du gap. En effet, si aux temps courts où la densité de porteurs est élevée, un tel effet est envisageable, il devient très dur à admettre aux temps plus longs quand celle-ci diminue fortement.

B-2-3) Conclusion sur l'étude des spectres de luminescence

Nous avons donc observé des déplacements vers le bleu du pic excitonique quand la densité de porteurs augmente, ce qui confirme qualitativement les prévisions théoriques du chapitre II. Nous avons également observé pour de fortes densités que les spectres changeaient radicalement d'allure et ne pouvaient plus être considérés excitoniques. Nous rediscuterons ces cas limites dans le chapitre V consacré aux phénomènes à N-corps, et nous ne les considérerons plus dans la suite de ce chapitre.

Une étude plus fine de la forme des spectres nous a conduit à supposer que les excitons 2s contribuent à la luminescence, quelque soit le temps pour les expériences à la température de l'azote, et uniquement aux temps courts pour celles à la température de l'hélium. Leur présence peut être mise en doute si l'on suppose une renormalisation du gap bande à bande mais la persistance de cet effet sur tous les spectres à l'azote permet d'écarter cette hypothèse.

Nous avons pu, en supposant que le rapport des forces d'oscillateur entre les excitons 2s et 1s correspondait au cas hydrogénoïde 2D, déterminer une température des excitons de l'ordre de 150 K pour les expériences à l'azote, constante sur la durée de l'expérience. La température des porteurs est plus délicate à déterminer à cause de la luminescence parasite du substrat mais semble comprise entre 120 et 90 K si l'on en croit les spectres aux temps longs.

Pour ce qui est des expériences à l'hélium, le comportement est radicalement différent. On constate la présence des excitons 2s et des recombinaisons bande à bande sur les spectres aux temps courts du M151V. Une estimation des températures conduit au résultat surprenant que les excitons semblent rester très chauds, tandis que les porteurs libres se refroidissent très

vite (700 ps) pour finalement ne plus apparaître du tout dès 800 ps, la luminescence des excitons 2s disparaissant elle aussi à peu près au même moment.

En résumé il semble que l'ensemble du système se thermalise autour de 100 K dans les expériences à l'azote, tandis que pour celles réalisées à l'hélium les phases excitonique et paires libres évoluent totalement différemment, la première restant à température élevée, la seconde se refroidissant rapidement et disparaissant. Nous reparlerons de ces phénomènes quand nous arriverons à la comparaison entre les expériences et le modèle théorique que nous allons développer.

B-2-4) Evolution de l'intensité intégrée en fonction du temps

Nous avons reporté l'évolution de l'intensité intégrée en fonction du temps de la luminescence excitonique e1-h1 déterminée par le traitement décrit précédemment. Nous avons également porté ici le résultat de l'expérience à la température de l'azote de l'échantillon M482V. Nous n'utiliserons plus cette expérience dans les autres chapitres vu les grandes largeurs des spectres et le faible déplacement, mais l'intensité intégrée reste utilisable pour une discussion sur la dynamique.

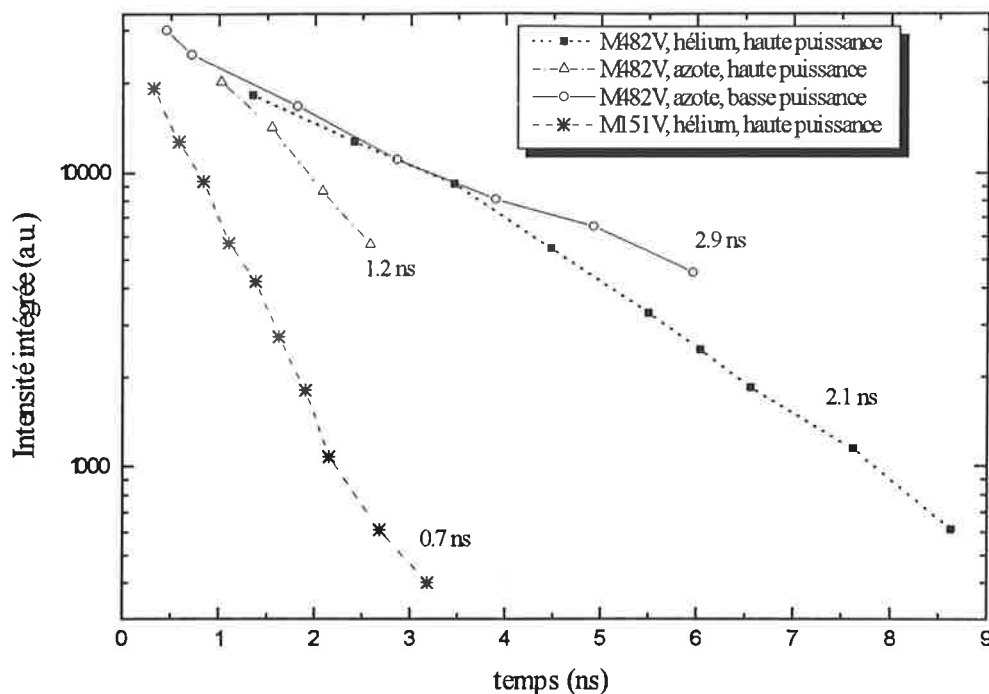


Figure III-12 évolution de l'intensité intégrée du spectre excitonique e1h1 en fonction du temps pour différents échantillons et différentes températures. Nous avons porté la durée ces évolutions en considérant des décroissances purement exponentielles.

Dans l'expérience à l'azote, nous n'avons pu aller à des temps plus longs, car, même si l'intensité intégrée reste relativement grande, les largeurs des spectres sont telles que le sommet émergeait à peine du bruit après 6 ns.

La première constatation que l'on peut faire est l'aspect mono-exponentiel des décroissances. Nous avons vu que la force d'oscillateur augmentait avec la densité de paires, nous nous serions donc attendu à observer une dépendance plus complexe. On peut alors penser que les recombinaisons non-radiatives intrinsèques (assistées par des phonons par exemple) ou extrinsèques (liées à des impuretés) pilotent la dynamique. En comparant les expériences sous hélium des échantillons M151V et M482V un rapport trois entre les durées de vie apparaît; la différence de recouvrement des fonctions enveloppe n'étant pas suffisante à expliquer un tel phénomène, il semble donc très probable que des phénomènes non-radiatifs extrinsèques dominent la dynamique. Les trois évolutions concernant l'échantillon M482V ne nous ont pas permis de dégager une loi simple régissant ces phénomènes!

Nous avons déjà pressenti que les évolutions temporelles ne seraient pas faciles (voir possibles) à exploiter, et notre discussion le confirme. Nous ferons donc, dans la suite, abstraction du paramètre temps.

B-2-5) Evolution de la position du gap excitonique et de la largeur à mi-hauteur des spectres en fonction de l'intensité intégrée

Nous allons donc, avant de passer à la modélisation, voir les évolutions du gap et de la largeur à mi-hauteur des spectres excitoniques en fonction de l'intensité intégrée.

La figure III-13 présente l'évolution du gap excitonique.

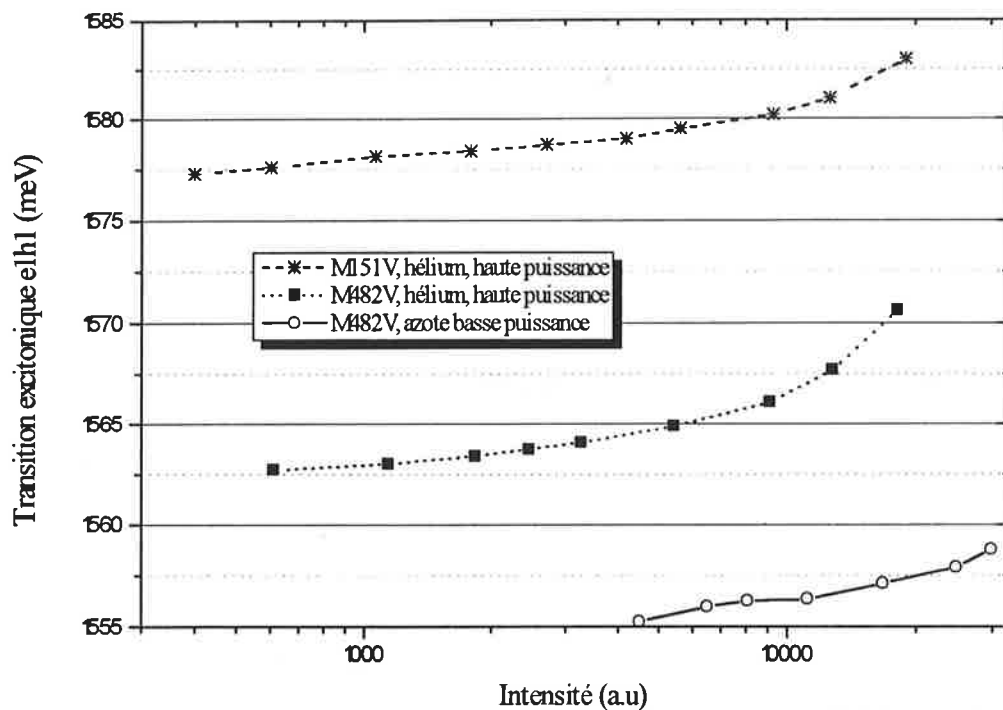


Figure III-13 évolution de l'énergie de la transition excitonique e1h1 en fonction de l'intensité intégrée, pour différents échantillons et expériences.

La forme de ces évolutions n'est pas sans rappeler celles déterminées théoriquement dans le précédent chapitre. Mais comme nous l'avons dit au paragraphe A-1, cette intensité intégrée n'est pas simplement proportionnelle à la densité de paires. Néanmoins les déplacements observés correspondent à des densités de quelques 10^{11} cm^{-2} si on les attribue à un écrantage du champ piézo-électrique (voir le chapitre II).

Nous présentons enfin l'évolution de la largeur des spectres excitoniques dans la figure III-14. Cette information nous sera très utile par la suite.

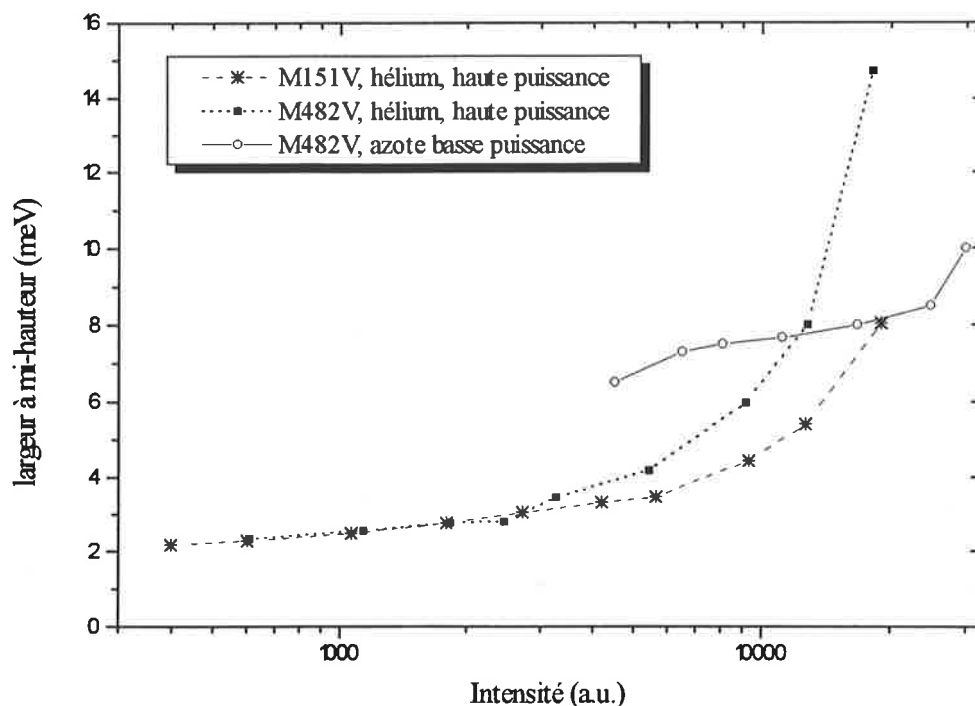


Figure III-14 évolution des largeurs à mi-hauteur des spectres excitoniques pour différents échantillons et expériences.

On peut remarquer deux phénomènes principaux:

- entre la température de l'azote et celle de l'hélium les raies présentent des largeurs très différentes même à faible densité de porteurs. Comme nous le verrons en détail dans le paragraphe E, ces différences sont bien supérieures à celles habituellement observées, et nous proposerons une explication originale liée à une amplification des effets du couplage aux phonons acoustiques. Néanmoins ces grandes largeurs nous handicapent beaucoup dans la détermination précise d'un maximum comme on peut le constater. L'exploitation de cette expérience devra en conséquence être considérée avec précaution.

- dans les expériences à l'hélium, on observe une grande augmentation de ces largeurs quand l'intensité intégrée augmente. Nous discuterons cette dépendance dans le paragraphe E.

B-2-5) Conclusion des évolutions présentées

Nous avons vu que les spectres en énergie à temps donné nous permettent de quantifier le déplacement de la raie de luminescence excitonique. Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, nous allons à présent nous attacher à corrélérer de manière plus étroite ce déplacement à un écrantage du champ piézo-électrique. Nous connaissons depuis le chapitre II

l'évolution du gap en fonction de la densité totale de paires, nous allons ici étudier de manière théorique son évolution en fonction de l'intensité de luminescence afin de la comparer à l'expérience.

C) Confrontation théorie-expérience: modélisation

C-1) Introduction

Le chapitre II nous permet de prévoir l'évolution du gap excitonique en fonction de la densité totale de porteurs. Nous y avons de plus développé un modèle nous donnant accès au rapport paires libres-paires liées si nous supposons l'équilibre thermodynamique entre les deux phases. Ce chapitre nous permet enfin de suivre l'évolution de la force d'oscillateur.

L'intensité intégrée spectralement de la raie de luminescence excitonique sera fonction de trois principaux paramètres:

- le « rendement global » de l'expérience. Il inclut le rendement quantique, et celui du banc de mesure. Il est supposé constant lors d'une série d'expériences pour une température donnée.
- le nombre d'excitons.
- la proportion d'excitons dont le vecteur d'onde k est proche de zéro qui, seuls, peuvent se recombinaison radiativement.

Le « rendement global » précédemment défini restera un paramètre inconnu et donc ajustable. Nous en reparlerons en fin de chapitre. Nous allons par contre estimer le dernier paramètre afin d'être en mesure de suivre théoriquement l'évolution de l'intensité intégrée excitonique en fonction de la densité totale de paires.

C-2) Détermination du nombre d'excitons radiatifs

La conservation du vecteur k implique que seuls les excitons à $k=0$ (si l'on néglige le vecteur d'onde du photon) peuvent se recombinaison. Cette règle de sélection peut néanmoins être levée de nombreuses manières: la présence d'impuretés, l'agitation thermique, les chocs entre particules et l'élargissement lié à la durée de vie finie des particules [réf. 4-5-7-8] en sont autant de causes. Pour simplifier, on admettra que les excitons se recombinaison donc si leur

vecteur k a une norme inférieure à un certain δk . Les spectres de luminescence enregistrés nous fournissent de précieuses indications. Ils sont en effet très bien approximés par des gaussiennes (voir paragraphe B-1), et nous permettent simplement et précisément de définir une largeur à mi-hauteur Δ . Nous avons considéré, suivant en cela de nombreux auteurs (voir

paragraphe E-1), que: $\Delta E = \frac{\hbar^2 \cdot \delta k^2}{2m_{x//}}$

Ainsi, pour une température de porteurs et une largeur données, le rapport des excitons radiatifs sur leur nombre total vaut, en utilisant l'équation II-29:

$$\frac{n_x(kT, \Delta)}{n_{x \text{ total}}} = 1 - \frac{\ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta - v_x}{kT}\right)\right)}{\ln\left(1 - \exp\left(\frac{v_x}{kT}\right)\right)} \quad [\text{éq. III-1}]$$

où v_x est le potentiel chimique des excitons, considérés, comme dans le chapitre II-D comme des bosons. Si nous faisons l'hypothèse que la phase excitonique est loin de la condensation, c'est à dire $-v_x \gg kT$, l'expression précédente se simplifie en:

$$\frac{n_x(kT, \Delta)}{n_{x \text{ total}}} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \quad [\text{éq. III-2}]$$

Cette hypothèse sera justifiée dans le paragraphe E-1.

C-3) Expression de l'intensité intégrée excitonique théorique

Les excitons pouvant se recombinaison radiativement jusqu'à une énergie Δ supérieure à leur état fondamental, que devient la force d'oscillateur de la transition? Nous allons suivre ici une idée de Feldman [réf. 4] reprise par la suite par de nombreux auteurs [réf.5 par exemple], qui consiste à considérer que la force d'oscillateur se répartit de façon uniforme sur l'ensemble des états peuplés d'excitons radiatifs, de manière à conserver une force d'oscillateur globale constante.

A deux dimensions la densité d'état g^{2D} étant constante, l'intensité de la recombinaison radiative des excitons d'énergie E (inférieure à Δ) est donc:

$$I(E) \cdot dE = \Lambda \cdot f_{\text{eih1}} \cdot \frac{g^{2D} / \Delta}{\exp\left[\frac{(E - v_x)}{kT}\right] - 1} dE \quad [\text{éq. III-3}]$$

où Λ est le rendement global que nous avons déjà défini, f_{e1h1} le carré du recouvrement des fonctions enveloppes, et v_x le potentiel chimique des excitons déterminé par la statistique de Bose. Si l'on suppose que $-v_x \gg kT$, et que l'on intègre l'équation III-3 de 0 à Δ de manière à déterminer l'intensité totale de la transition, il vient:

$$I = \Lambda \cdot f_{e1h1} \cdot \underline{kT \cdot \exp(v_x/kT) \cdot g^{2D}} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)\right) \cdot \Delta^{-1} \quad [\text{éq. III-4}]$$

La partie soulignée de l'expression est égale au nombre total d'excitons. Si on pose N nombre total de paires et x la proportion d'excitons, il vient finalement:

$$I = \Lambda \cdot f_{e1-hh1} \cdot N \cdot x \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)\right) \cdot \Delta^{-1} \quad [\text{éq. III-5}]$$

Nous poserons dans la suite: $P(\Delta, T) = \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)\right)$

D) Confrontation théorie-expérience: résultats

D-1) Principe

Depuis le chapitre II nous sommes capables de suivre l'évolution du gap excitonique en fonction de la densité totale de paires, et connaissant la température, de déduire de cette densité, la proportion d'excitons si l'on suppose l'équilibre thermodynamique réalisé. Seule la partie radiative de ceux-ci reste un paramètre expérimental, étant lié à la largeur Δ . Ainsi, si N est la densité totale de paires, la relation:

$$E_{e1-h1}(N) = \text{fonction} [\Lambda \cdot f_{e1-h1}(N) \cdot n_{\text{exci}}(N, T)] = \text{fonction} [I \cdot P^{-1}(\Delta, T) \cdot \Delta] \quad [\text{éq. III-6}]$$

où E_{e1-h1} est le gap excitonique, est connue théoriquement.

Nous avons bien sûr accès expérimentalement à la position du gap excitonique en fonction de l'intensité intégrée:

$$E_{e1-h1}(N) = \text{fonction} [I_{\text{expérimentale}}] \quad [\text{éq. III-7}]$$

Nous connaissons de plus la largeur du spectre pour chaque position de E_{e1-h1} , ainsi la fonction

$$E_{e1-h1}(N) = \text{fonction} [I_{\text{expérimentale}} \cdot P^{-1}(\Delta, T) \cdot \Delta] \quad [\text{éq. III-8}]$$

nous est accessible.

On peut donc tracer l'évolution du gap excitonique en fonction d'une grandeur, liée à l'intensité (éq. III-6), purement théorique et paramétrée par Λ et T , et en fonction de la même grandeur (éq. III-8), mais déduite de l'expérience et paramétrée par T .

Il ne nous reste plus, afin de déterminer si les déplacements observés sont compatibles avec un écrantage du champ piézo-électrique, qu'à trouver (ou non) le jeu de paramètres qui fera se superposer les deux évolutions.

Notons que la différence de température entre porteurs et réseau est un phénomène fréquemment observé [réf. 9-10]; il est simplement lié au fait que les paires sont créées à très haute énergie (2.35 eV dans notre cas) par rapport à leur niveau fondamental.

D-2) Résultat pour l'expérience à la température de l'azote

Les variations de Λ se traduisent simplement par des translations suivant l'axe des abscisses dans la représentation logarithmique utilisée. Sa détermination est facile, et relativement décorrélée de celle de T . Le seul paramètre critique est la température; elle influe sur les courbes théoriques et sur la représentation des points tirés des expériences.

Les variations importantes de gap à l'hélium rendent son optimisation relativement facile, ce qui est loin d'être le cas à l'azote. La figure III-15 présente pour différentes températures le résultat de la comparaison théorie-expérience.

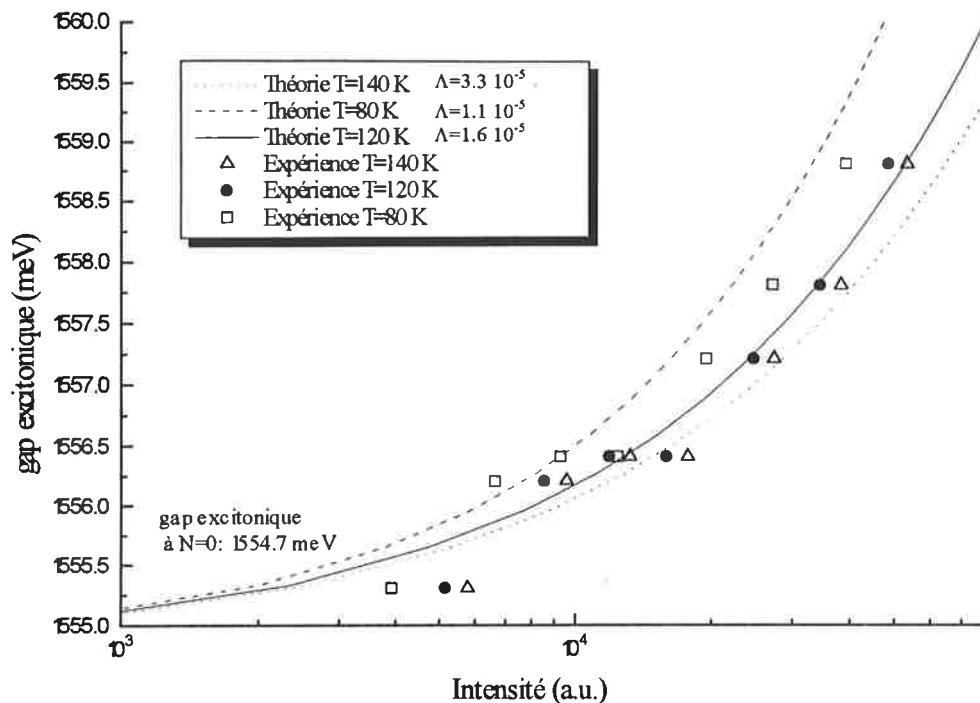


Figure III-15 représentation des équation III-6 et III-8 pour l'échantillon M482 plongé dans un bain d'azote, faible excitation. Les courbes en traits pleins, pointillés et hachés correspondent à l'équation III-6, les carrés, triangles et cercles l'équation III-8.

Compte tenu des faibles déplacements mesurés et de l'imprécision causée par la largeur, nous trouvons un bon accord pour des températures de porteurs comprises entre 80 et 140 K. Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec celles déterminées par l'analyse de la forme des spectres de luminescence. Il est aisé d'en déduire ensuite la densité de porteurs correspondante; pour une température de 120 K on obtient la courbe présentée figure III-16.

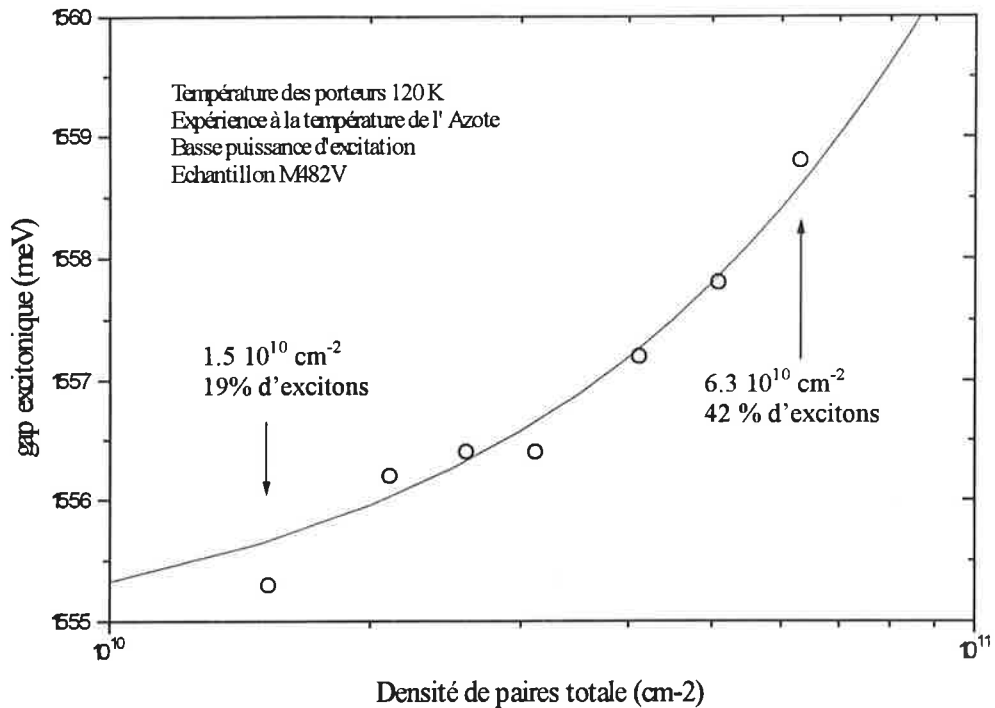


Figure III-16 évolution théorique du gap excitonique $e1h1$ en fonction de la densité totale de paire (trait plein). Résultats du dépouillement expérimental de l'expérience à l'azote de l'échantillon M482V en considérant une température de porteurs de 120 K et l'équilibre entre paires libres et paires liées.

L'étude de l'évolution du gap en fonction de l'intensité intégrée pour cette température nous conduit donc attribuer à l'écrantage du champ piézo-électrique les déplacements observés: les densités déterminées sont compatibles avec la puissance d'excitation, la température déterminée est en accord avec celle déterminée expérimentalement et l'équilibre thermodynamique entre les phases excitonique et libre peut être supposé réalisé à la température du réseau où nous travaillons, ce que l'étude des spectres expérimentaux nous avait déjà montré.

D-3) Résultats pour les expériences à la température de l'hélium

Nous allons procéder de la même manière que précédemment, en supposant donc que l'équilibre thermodynamique entre les phases libre et liée est réalisé. Nous présentons figure III-17 les résultats pour l'échantillon M482V, le dépouillement pour le M151V donne des résultats tout à fait comparables.

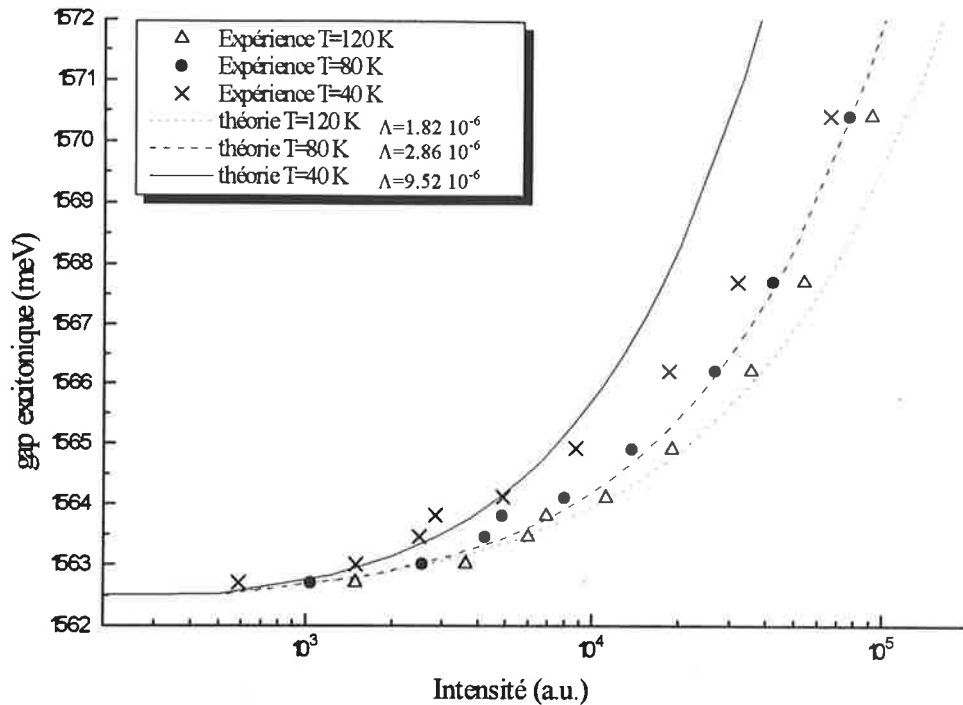


Figure III-17 représentation des équation III-6 et III-8 pour l'échantillon M482 plongé dans un bain d'hélium, forte excitation. Les courbes en traits pleins, pointillés et hachés correspondent à l'équation III-6, les croix, triangles et cercles à l'équation III-8.

On peut se rendre compte que, pour cette expérience en bain d'hélium, une température des porteurs de 80 K permet de corréler théorie et expérience, une température identique est déterminée pour l'échantillon M151V. Le passage à l'évolution en fonction de la densité totale de paires est présenté figure III-18.

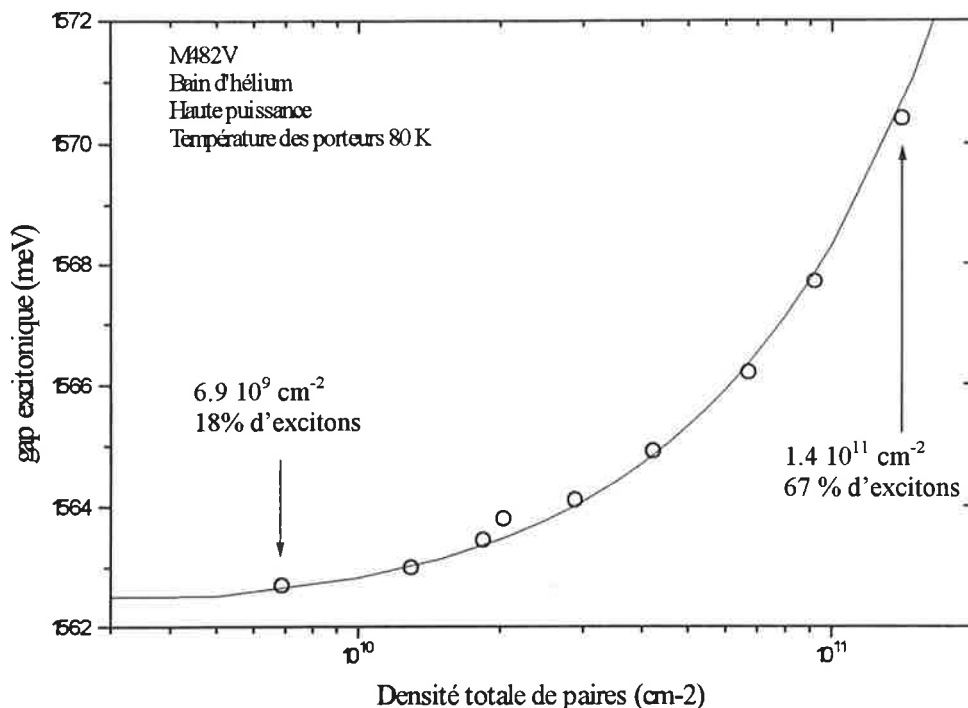


Figure III-18 évolution théorique du gap excitonique $e1h1$ en fonction de la densité totale de paire (trait plein). Résultats du dépouillement expérimentale de l'expérience à l'hélium de l'échantillon M151V en considérant une température de porteurs de 80 K et l'équilibre entre paire-libres et paires liée.

Ce dépouillement pose, au contraire de l'azote, un problème quant à la proportion de paires libres et liées déterminée par l'équilibre thermodynamique. L'étude des spectres expérimentaux nous a montré l'absence de recombinaisons bande à bande excepté aux temps courts. L'équilibre thermodynamique nous indique qu'au contraire nous devrions continuer à les voir apparaître tout le long de l'expérience, comme c'est le cas à l'azote. Cette incohérence nous fait donc remettre en doute l'existence de cet équilibre dans ces expériences. Nous avons de plus remarqué à travers l'étude des spectre obtenus à la température de l'hélium que le rapport de population entre les excitons 1s et 2s correspondait à des températures très élevées (jusqu'à 250 K), et que la population de paires libres se refroidissait rapidement avant de disparaître (en environs 700 ps).

Il apparaît donc nécessaire de considérer dans ces expériences que l'équilibre n'est pas réalisé. Le problème se pose alors de la détermination du rapport entre paires libres et liées. Nous allons considérer que le système est peuplé très majoritairement d'excitons tout le long de l'expérience, nous appuyant sur la disparition observée de la luminescence des paires libres. Nous reprenons donc le dépouillement précédent en considérant que $n_x=N$. La figure III-19 illustre les résultats obtenus.

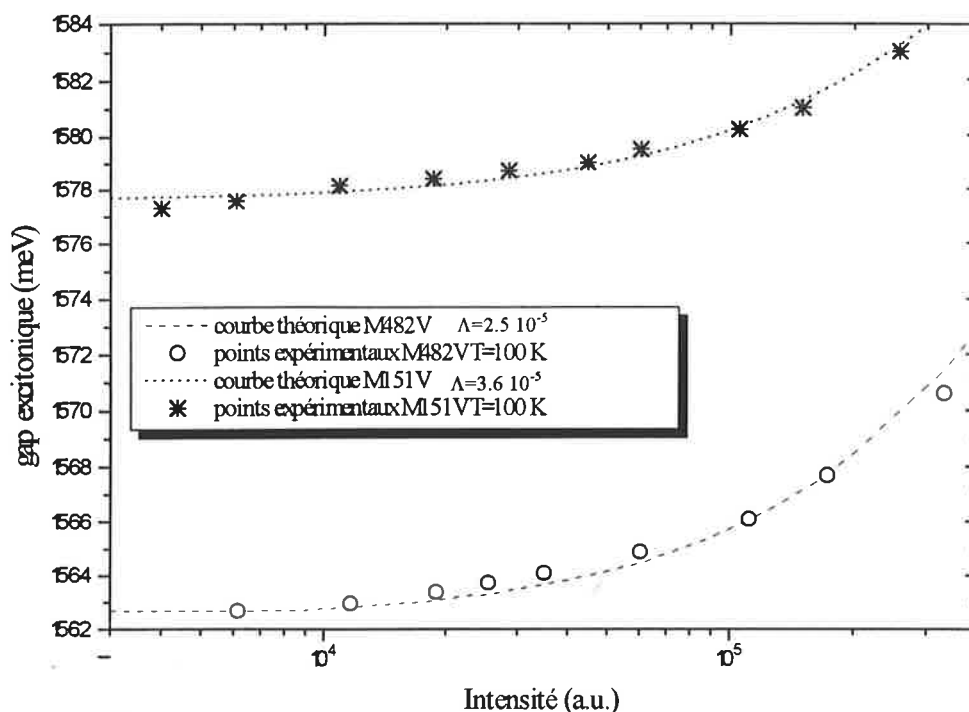


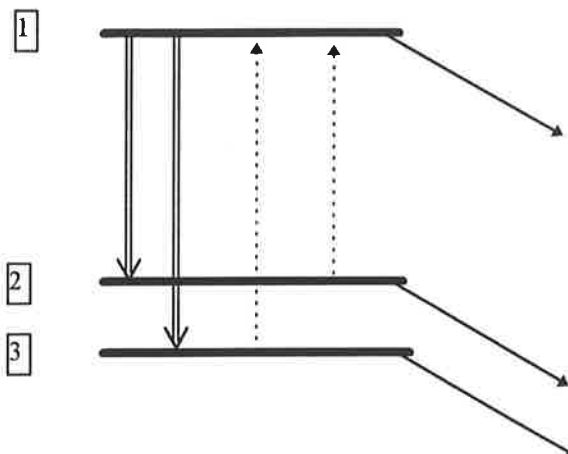
Figure III-19 Comparaison entre les intensités intégrées expérimentales et théorique des échantillons M151V et M482V pour les expériences à la température de l'hélium. L'équilibre thermodynamique n'est plus considéré réalisé et les puits sont peuplés d'excitons

On constate un bon accord pour une température des excitons de 100 K. Son rôle n'est ici

plus aussi important qu'auparavant puisqu'elle n'influence plus que la fonction: $\frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)}{\Delta}$

qui, pour des températures supérieures à environ 90 K et compte tenu des largeurs considérées, est quasiment égale à $1/kT$ et donc constante dans notre représentation.

Nous arrivons donc pour ces expériences, et dans le cadre du modèle proposé, à un système où l'échantillon n'est peuplé que d'excitons à une température élevée. Cette situation pouvait d'ailleurs être pressentie dès l'observation des spectres expérimentaux. Cette configuration est à notre avis possible. Sans chercher à décrire les mécanismes précis permettant d'arriver à une telle situation dans notre cas, considérons simplement le système suivant:



Le niveau 1 (paires libres) relaxe de manière équiprobable vers les niveaux 2 et 3 par émission de phonons avec une dynamique « rapide » (doubles traits). La température du réseau étant faible, l'absence d'un réservoir de phonon optique rend les transitions inverses très improbables (traits pointillés), et leur dynamique est « lente ». Enfin les traits simples représentent les recombinaisons radiatives ou non, supposées de dynamique intermédiaire. Cette situation conduit au refroidissement rapide de l'état 1 tout en laissant les états 2 et 3 dans un rapport de population correspondant à une température très élevée, si la relaxation de l'état 2 vers l'état 3 est relativement lente.

L'évolution du gap en fonction de la densité de paires totale (égale ici à la densité d'excitons) est présentée figure III-20.

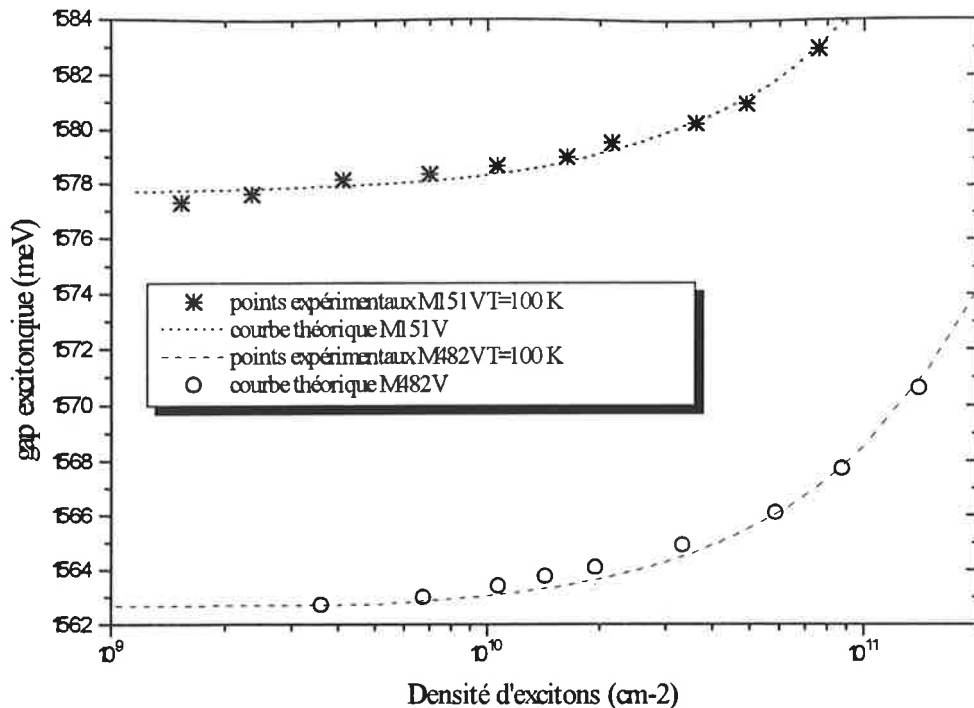


Figure III-20 évolution théorique du gap excitonique $e1h1$ en fonction de la densité totale de paires et résultats du dépouillement des expériences à l'hélium des échantillons M151V et M482V en considérant une température de porteurs de 100 K. Le système est supposé peuplé uniquement d'excitons.

D-3) Conclusion provisoire

Le déplacement de la transition excitonique vers le bleu observé dans l'expérience réalisée à la température de l'azote sur l'échantillon M482V peut être interprété, dans le cadre de la modélisation réalisée, comme un écrantage du champ piézo-électrique par une population de paires libres et liées à l'équilibre thermodynamique à une température de 120 K. Cette description est en bon accord avec l'étude de la forme des spectres réalisée en début de chapitre.

Les déplacements observés lors des expériences à la température de l'hélium ne peuvent s'expliquer dans le cadre de notre modélisation que par l'écrantage du champ piézo-électrique par une population d'excitons à haute température (autours de 100 K). Ces fortes températures résultant de l'absence d'équilibre thermodynamique entre les différentes phases possibles (libre ou liée).

Nous allons à présent discuter certaines implications de notre dépouillement. Nous avons à présent accès à la densité de paires présente dans nos échantillons, et nous pouvons donc étudier son évolution temporelle et l'évolution de la largeur de raie.

Nous en profiterons pour justifier l'approximation de distribution Boltzmannienne des excitons maintenant que nous avons estimé la température.

Enfin nous donnerons une interprétation à la grande différence de largeur observée entre l'azote et l'hélium et nous discuterons brièvement un phénomène susceptible de provoquer des déplacements de raies dans nos échantillons: l'effet polaron.

E) Discussion générale

E-1) Distribution Boltzmannienne des excitons

Cette hypothèse nous a permis d'exprimer le rapport entre le nombre d'excitons radiatifs et le nombre total d'excitons en fonction de la largeur de raie observée, en s'affranchissant de l'influence de la densité d'excitons.

Nous avons simplifié l'expression:

$$\frac{n_x(kT, \Delta)}{n_x \text{ total}} = 1 - \frac{\ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta - \mu}{kT}\right)\right)}{\ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right)\right)} \quad [\text{éq. III-9}]$$

obtenue par un calcul complet utilisant la statistique de Bose, par:

$$\frac{n_x(kT, \Delta)}{n_x \text{ total}} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \quad [\text{éq. III-10}]$$

La figure III-21 nous montre, pour la gamme de densité qui est la notre, l'écart entre les deux approches.

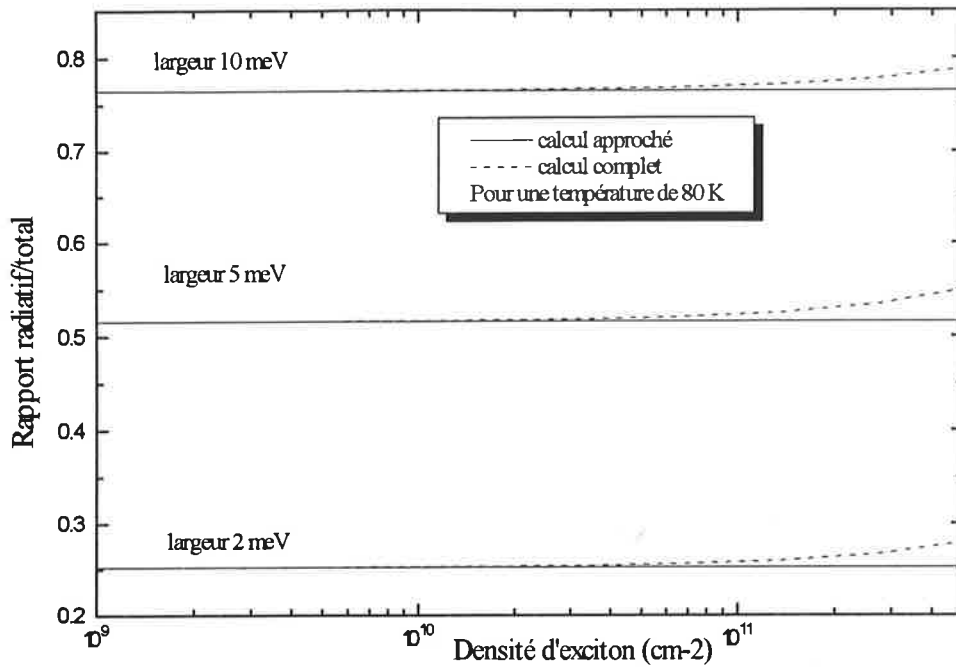


Figure III-21 évolution de la proportion d'excitons radiatifs pour différentes largeurs de raies, par un calcul approché et complet

On peut se rendre compte que la largeur a une influence bien supérieure à celle de la densité, notre hypothèse s'en trouve ainsi justifiée. Le cas des températures supérieures est encore plus favorable et assure, là encore, la validité dans le cas des expériences dans un bain d'azote. Notons enfin que cette technique de détermination du rapport entre excitons radiatifs et nombre total est souvent utilisée dans la littérature, citons par exemple les travaux de Ecclesto, et al. [réf. 5] sur la dépendance de la durée de vie des excitons en fonction de leur densité dans des puits quantiques de GaAs, ou encore les travaux de Feldmann et al. [réf. 4] sur la relation entre durée de vie radiative d'excitons et largeur de raie.

E-2) Evolutions temporelles des porteurs

La modélisation que nous avons effectuée nous donne accès à la densité de porteurs présente dans nos puits à chaque instant. Leur évolution en fonction du temps est présentée figure III-22.

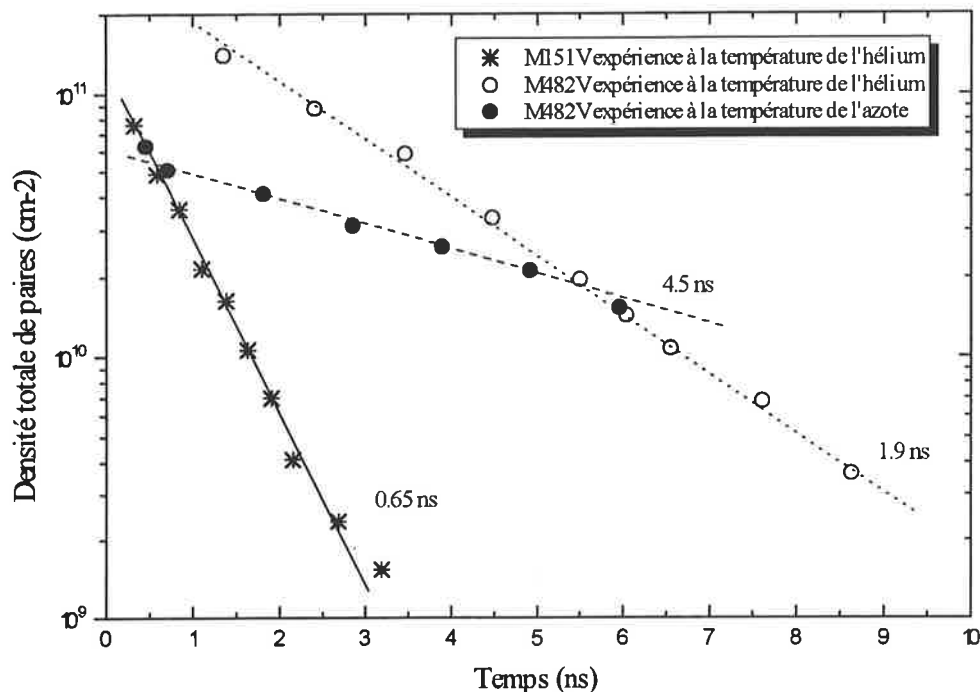


Figure III-22 évolution de la densité totale de porteurs en fonction du temps pour différentes expériences et échantillons

On constate que ces décroissances sont fortement mono-exponentielles. Nous avons observé un phénomène semblable sur l'évolution de l'intensité intégrée (voir figure III-12). La présence de recombinaisons non-radiatives d'origines extrinsèques est confirmée par la différence de comportement entre le M151V et le M482V à la température de l'hélium (voir la discussion de la figure III-12).

On peut néanmoins être surpris de trouver de telles constantes de temps. En effet dans les puits carrés II-VI [réf. 15] et III-V les durées de vie radiative et non-radiative sont environ un ordre de grandeur plus faibles que celles mesurées ici. Ce n'est pas surprenant pour ce qui est de la durée de vie radiative; en effet elle est entre autre proportionnelle au recouvrement des fonctions enveloppe, qui est un ordre de grandeur plus faible dans le cas de puits piézo-électriques que dans le cas de puits carré.

Etant ici dominé par des recombinaisons non-radiatives, pourquoi ne retrouve-t-on pas des constantes de temps plus courtes?

Le faible recouvrement des fonctions enveloppe peut en fait, même dans ce cadre, expliquer cette différence. Ce genre de phénomène est en effet régulièrement observé [réf. 6 par exemple], notamment dans des structure où les excitons sont de type II.

Dans la référence citée, des expériences de luminescence en temps résolu sur des super-réseaux GaAs-AlAs ont été effectuées. A basse température des durée de vie de 1.4 μ s attribuées à des recombinaisons radiatives étaient observées. A température ambiante, elles chutaient jusqu'à 29 ns. Cette chute était attribuée à l'apparition majoritaire des recombinaisons non-radiatives. L'intérêt principal, pour nous, de ces expériences est que ces 29 ns restent entre un et deux ordres de grandeurs plus importantes que les durées de vie non-radiatives observées dans des puits où les excitons sont de types I, c'est à dire où les fonctions enveloppe se recouvrent bien mieux. Ceci tend là encore à montrer qu'une relation non-triviale existe entre les dynamiques des recombinaisons radiatives et non-radiatives. D'après ce que nous avons vu, il semble que, dans les deux cas, le recouvrement des fonctions enveloppe soit une composante importante de ces dynamiques.

E-3) Etude de la largeur en fonction de la température

Nous avons réalisé une expérience de photo-luminescence à température variable sur l'échantillon M482V, à très faible densité d'excitation (la source est un laser argon continu). Un diaphragme de 40 μ m x 40 μ m a de nouveau été employé afin d'homogénéiser l'excitation. Nous avons ainsi obtenu des informations sur l'évolution de la largeur, et du gap excitonique (présentée chapitre I).

Comme le montre la figure III-23, nous observons une dépendance linéaire de la largeur en fonction de la température.

Nous avons porté, en traits pleins, l'élargissement dû aux phonons optiques longitudinaux suivant l'expression tirée du travail de O'Neil et al [réf. 8]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp(\hbar\Omega_{LO}/kT) + 1} \quad [eq.III-11]$$

où $\hbar\Omega_{LO}$ est l'énergie du phonon optique (21.3 meV dans le cas de CdTe), Γ_{inh} est la largeur inhomogène liée aux imperfections du matériau et Γ_{LO} mesure le degré de couplage aux phonons. Nous avons également porté les points expérimentaux liés à ce travail. La dépendance de la largeur est très bien décrite par la contribution des LO, en prenant Γ_{LO} égal à 16 meV, ce qui est une valeur typique dans les II-VI.

Nous avons également porté les mesures de la référence 11, un bon accord est là aussi constaté.

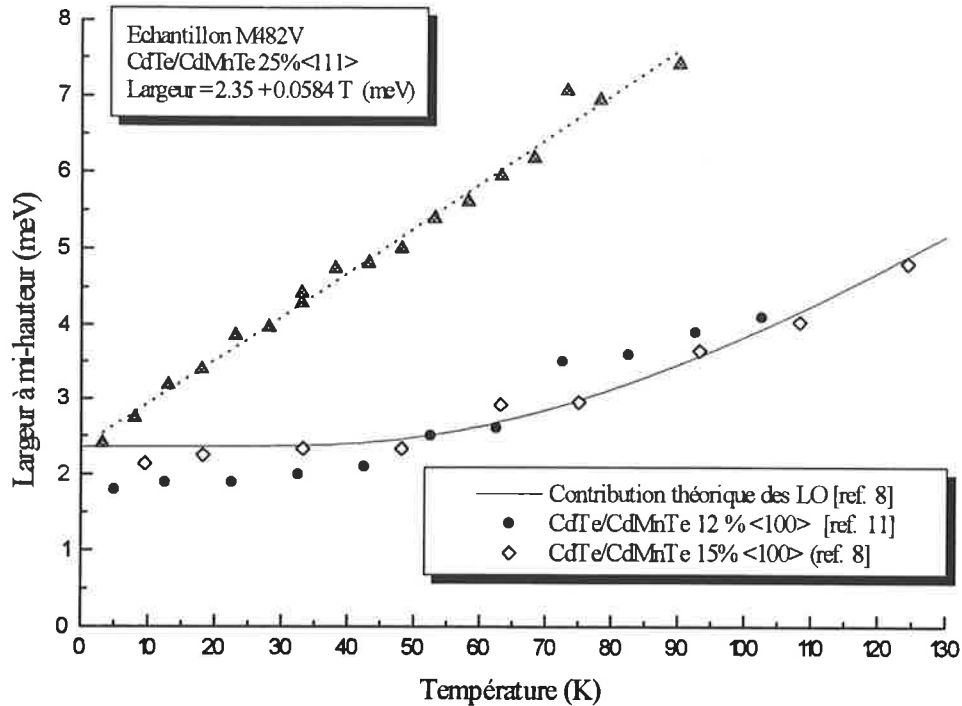


Figure III-23 évolution comparée de la largeur du spectre d'émission excitonique en fonction de la température

On se rend compte que d'une part les LO ne provoquent pas de variation linéaire, et que d'autre part leur zone d'influence se situe plutôt vers les hautes températures (voir à ce propos la référence 8 et la référence 12). Les températures où nous nous situons sont plutôt le domaine des phonons acoustiques. Plusieurs études tant théoriques qu'expérimentales ont montré que l'élargissement provoqué par ces phonons était linéaire avec la température, ce qui correspondrait bien à notre cas, mais que l'amplitude de ces variations étaient un ordre de grandeur inférieur à celles observées ici [réf. 12-13-14].

Afin de comprendre cette différence il faut se pencher sur les deux mécanismes de couplage de ces phonons acoustiques. Ils interviennent par l'intermédiaire des potentiels de déformation et, dans le cas de matériaux non centro-symétriques par l'intermédiaire du coefficient piézo-électrique. Dans ce dernier cas, un champ piézo-électrique oscillant apparaît au sein du matériau et a pour effet de moduler la position de la transition par effet Stark et donc d'élargir le spectre.

Nous avons porté figure III-24 la variation de potentiel induite par l'apparition d'un champ piézo-électrique, en tenant compte de la variation du confinement des porteurs, pour un puits de 100 Å et des barrières de 200 et 100 meV pour les électrons et les trous.

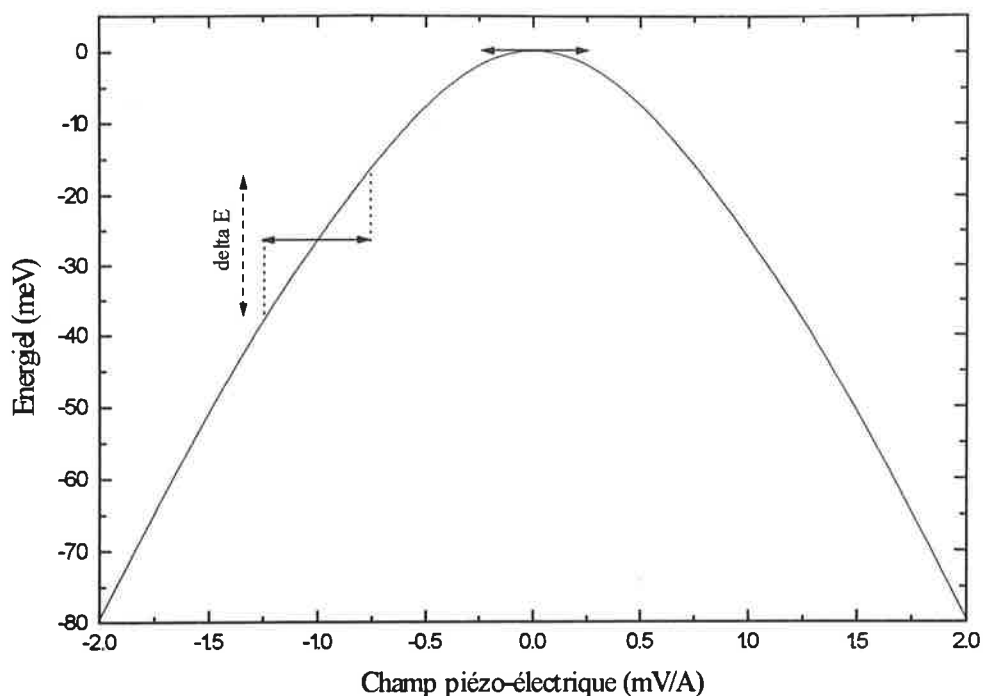


Figure III-24 variation de potentiel induite par l'apparition d'un champ piézo-électrique, en tenant compte de la variation du confinement des porteurs pour un puits de 100 Å et des barrières de 200 et 100 meV pour les électrons et les trous.

L'effet du champ piézo-électrique sur la position de la raie étant quadratique (au moins pour les petits champs) une modulation par couplage aux phonons acoustiques provoquera un effet bien plus important si un champ piézo-électrique permanent est déjà présent, qu'en son absence. Nous avons à titre d'exemple représenté sur la figure III-24 une modulation de $\pm 0.25 \text{ mV/Å}$: en l'absence de champ piézo-électrique, l'effet sur la position de la transition excitonique est inférieur au meV, en présence d'un champ de 1 mV/Å il passe à environ $\pm 10 \text{ meV}$.

Ainsi l'élargissement observé, linéaire avec la température, pourrait être causé par la simple amplification de l'effet des phonons acoustiques habituellement observé dans des matériaux exempts de champ permanent. C'est à notre connaissance la première fois qu'un tel phénomène est observé. Notre description demande cependant à être confirmée par un calcul théorique, que nous n'avons malheureusement pas eu le temps de réaliser.

E-4) Evolution de la largeur en fonction de la densité

Nous avons reporté sur la figure III-25 l'évolution de la largeur des spectres de luminescence en fonction de la densité totale de paires (libres et liées) déterminée par notre modélisation. Notons que pour les expériences à l'hélium, cette densité se confond avec celle des excitons.

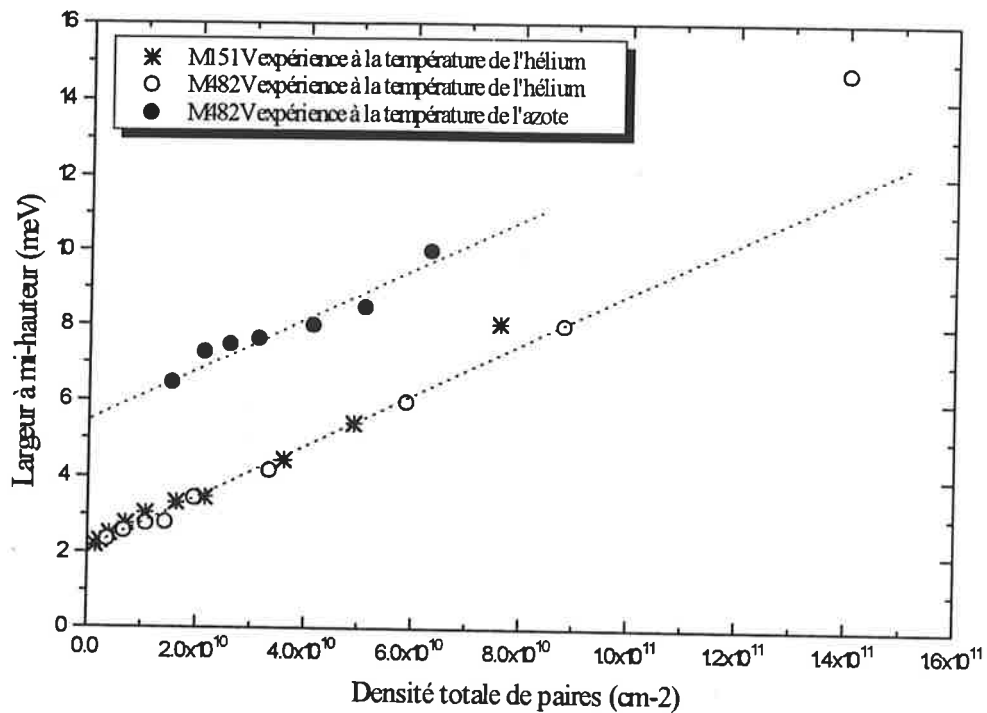


Figure III-25 évolution de la largeur des spectres de photoluminescence en fonction de la densité de paires totale déterminée par notre modélisation, pour différentes expériences et échantillons

On observe une dépendance linéaire de cette largeur, dont la pente est identique pour les trois expériences étudiées. Elle vaut $6.5 \cdot 10^{-11} \text{ meV} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Honold, Schultheis et al. [réf. 7] [voir aussi les références 5-16] ont étudié dans des simples puits de GaAs l'élargissement des spectres excitoniques par collisions exciton-exciton en fonction de la densité de paires liées, et l'élargissement par collisions exciton-paire libre en fonction de la densité de paires libres. Ils déterminaient dans les deux cas une dépendance linéaire de pente: $\gamma a_B^2 E_b N$. Le terme E_b désignant l'énergie de liaison de l'exciton, a_B le rayon de Bohr, et N la densité d'excitons ou de paires libres. Enfin, γ désigne un paramètre d'élargissement, égal à 1.5 pour les excitons et 11.5 pour les paires libres.

Leurs résultats conduisaient donc à une efficacité un ordre de grandeur plus grande pour les collisions paire libre-exciton que pour les collisions exciton-exciton. En prenant $E_b=10$ meV et $a_B=6$ nm nous obtenons des pentes de $5.4 \cdot 10^{-12}$ meV.cm⁻² pour les collisions exciton-exciton et $4.14 \cdot 10^{-11}$ meV.cm⁻² pour les collisions paire libre-exciton. Cette dernière valeur est très proche de la pente effectivement déterminée par notre modèle, bien que nous ayons reporté pour notre part la densité totale de paires, qui, pour les expériences à l'hélium se confond avec la densité d'excitons.

Nous pouvons donner une explication qualitative à ce phénomène de la façon suivante: si nous supposons que les γ relatifs aux paires libres et aux excitons sont quasiment identiques dans nos puits quantiques II-VI piézo-électriques nous pouvons expliquer la dépendance linéaire pour les expériences à l'hélium en ne considérant que des excitons. Pour ces deux dépouillements, les deux points expérimentaux (correspondant aux plus fortes densités) qui s'écartent de l'évolution linéaire seraient le signe de la présence de paires libres augmentant l'élargissement. Nous avons montré au début de ce chapitre que pour ces fortes densités une trace de recombinaisons bande à bande était visible sur le spectre du M151V. Pour ce qui est du M482V les spectres aux temps les plus courts étaient très perturbés du fait de la forte excitation, et le premier spectre que nous avons considéré purement excitonique montrait néanmoins une forme légèrement dissymétrique (voir la figure III-7 et la discussion qui la suit).

Le comportement linéaire observé à l'azote nous conforte dans l'idée que les γ sont très voisins. Nous n'avons pas pu mesurer leur éventuelle différence pour deux raisons: d'une part le rapport exciton-paire libre n'évolue qu'entre 20 et 40 % (voir figure III-16) et d'autre part la mesure des largeurs à cette température est entachée d'une grande imprécision (voir figure III-11 et la discussion).

Nous avons démontré au chapitre II que les « excitons piézo-électriques » se comportaient de façon très semblables aux paires libres vis à vis de l'écrantage et de l'évolution de la force d'oscillateur. Nous voyons ici que cette similitude se prolonge au niveau des efficacités de collision.

E-5) Effet Polaron magnétique

Cet effet est lié aux propriétés magnétiques du manganèse. Pendant sa durée de vie l'exciton crée une aimantation locale par alignement des spins du manganèse, et creuse ainsi un

puits de potentiel local. L'ensemble « exciton+spin polarisé » est appelé le polaron excitonique. Cet effet peut causer des déplacements de raie parfois importants [réf. 17] et pourrait dans notre cas perturber nos mesures. Néanmoins il faut que l'exciton soit en présence directe de manganèse pour créer un polaron, et, dans des puits de CdTe comme les nôtres, seule la probabilité finie de trouver des porteurs dans les barrières permet de vérifier cette condition. Yakovlev et al [réf. 18-19] ont montré que dans des puits quantiques CdTe/CdMnTe <100> à 20% de manganèse environ, l'observation du polaron n'était possible que pour des largeurs inférieures à 30 Å. Cette configuration correspond alors à une probabilité de présence de l'électron dans les barrières de 28% et de 6% pour les trous. Les puits que nous avons étudiés sont beaucoup plus larges, et cette probabilité n'excède jamais 4% et 3%. Ceci montre que l'on peut sans remords oublier le polaron dans notre étude. Si l'on considérait un puits piézo-électrique plus étroit, de manière à augmenter la probabilité de présence des porteurs dans les barrières et donc l'effet du polaron magnétique, l'effet du champ piézo-électrique deviendrait rapidement très petit comme nous l'avons montré dans le premier chapitre.

F) Conclusion

L'étude théorique effectuée dans le chapitre II a montré que l'amplitude des déplacements observés expérimentalement pouvait correspondre à un écrantage du champ piézo-électrique par porteurs photo-crés.

L'étude de l'évolution de l'intensité de luminescence nous a permis de valider cette hypothèse, pour des densités inférieures à $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ tant à l'hélium qu'à l'azote.

L'évolution de la largeur des raies en fonction de la densité d'excitons, déduite de la modélisation, est confirmée dans la littérature pour ce qui est de sa forme; son amplitude (un ordre de grandeur supérieur aux valeurs de la littérature) peut être liée au caractère particulier des excitons dans les puits piézo-électriques II-VI.

Enfin la largeur des raies à basse densité à l'hélium et à l'azote trouve son explication dans une amplification des effets du couplage aux phonons acoustiques liée à la présence d'un champ piézo-électrique permanent dans nos échantillons. Cette observation n'avait, à ce jour, jamais été faite et permettra, si elle se confirme, d'obtenir une méthode simple et puissante d'étude de ces couplages.

Annexe au chapitre III

Résumé des caractéristiques des échantillons M151V et M482V

			M151V	M482V
épaisseur (Å)			110	95
Manganèse (%)			17	25
Barrière électrons (meV)			190	303
Barrière trous (meV)			80	153
champs piézo-électrique (mV/Å)			1.07	1.88
paires libres	e1h1	énergie	1586.69	1572.92
		recouvrement	0.079	0.068
	e1h2	énergie	1614.42	1613.87
		recouvrement	0.202	0.190
excitons e1h1	1s	énergie de liaison	9.62	10.37
		énergie	1577.06	1562.55
	2s	énergie de liaison	2.17	2.25
		énergie	1584.51	1570.67
excitons e1h2		énergie de liaison	12.42	13.29
		énergie	1602.00	1600.58

- Ces données sont valables hors excitation
- Les énergies sont en meV
- On entend par recouvrement « le carré du recouvrement des fonctions enveloppes »

Références du chapitre III

- [1] R. André et al., Phys. Rev. B, **42**, p. 11392 (1990)
- [2] J. Cibert et al., J. of Crystal Growth, **117**, p. 424 (1992)
- [3] J. Cibert et al., Physica Scripta, **T49**, p. 487 (1993)
- [4] J. Feldman et al., Phys. Rev. Lett., **59**, p. 2337 (1987)
- [5] R. Eccleston et al., Phys. Rev B, **45**, p. 11403 (1992)
- [6] Gilles Danan, thèse de l'Université Paris VI, « *Propriétés optiques et structures de bande des super-réseaux de courtes périodes GaAs-AlAs* », soutenue le 13 janv. 1988
- [7] A. Honold et al., Phys. Rev. B, **40**, p. 6442 (1989)
- [8] M. O'Neil et al., Phys. Rev. B, **48**, p.8980 (1993)
- [9] C.V. Shank et al., Solid State Comm., **47**, 981 (1983)
- [10] R.F. Leheny et al., Solid State Comm., **31**, 809 (1979)
- [11] I. Lawrence, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 20 oct. 1994, « *Transfert d'excitation dans les hétéro-structures semi-magnétiques CdTe/CdMnTe* »
- [12] Kawakami et al., J. Vac. Sci. Technol., **B7**, p.789 (1989)
- [13] Johnson Lee et al., Phys. Rev. B, **33**, p. 5512 (1986)
- [14] V. L. Alperovitch et al., Phys. Stat. Solidi (b), **77**, p. 465 (1976)
- [15] Polhmann et al., Appl. Phys. Lett., **61**, p.2929 (1992)
- [16] Manzke et al., Phys. Stat. Solidi (b), **139**, p. 233 (1987)
- [17] W. Grieshaber, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 05 avr. 1994, « *Caractérisation d'interfaces et effet polaron magnétique excitonique dans les hétérostructures de semi-conducteurs semi-magnétiques CdMnTe/CdTe* »
- [18] D. R. Yakovlev et al., Solid Stat. Comm., **76**, p325 (1990)
- [19] D. R. Yakovlev et al., Solid Stat. Comm., **82**, p. 29 (1992)

CHAPITRE IV

Absorption dans les multi-puits quantiques piézo-électriques

Avant propos: Nous avons montré dans les chapitres précédents que l'écrantage du champ piézo-électrique d'un puits quantique simple était possible par porteurs photo-crés. Le passage au multi-puits suit deux objectifs:

- dans l'optique, même lointaine, de réaliser un interrupteur tout optique basé sur l'écrantage du champ piézo-électrique, l'étude de l'évolution de l'absorption en fonction de la densité de porteurs est indispensable.

- des études antérieures ont montré de significatifs déplacements de raie liés à l'écrantage de champs piézo-électriques. On peut citer, pour les III-V, les travaux de Harken et al. sur le GaInAs [réf. 1] (voir aussi les références 2 et 3). Ceux-ci ont interprété les déplacements observés comme des écrantages de champs électriques à longue distance, agissant sur l'ensemble de la structure. Cette interprétation est basée sur l'étude de la dynamique de l'écrantage: des déplacements vers le bleu (caractéristique d'un écrantage du champ piézo-électrique) étant observés plus de 300 ps après l'arrivée du pulse laser exciteur. Pour les II-VI, les travaux de Langbein et al. sur CdS [réf. 4] ont eux aussi permis de mettre en évidence des déplacements de raie d'absorption. Ces structures sont néanmoins plus proches de super-réseaux que de multipuits, et les excitons qui les peuplent sont de type II.

Nous voulions savoir si un écrantage était possible dans des structures en multi-puits, et dans un tel cas de figure, quel mécanisme le régissait.

Il était ici indispensable de réaliser cette étude en temps résolu. Que ce soit dans l'optique d'un futur dispositif optoélectronique où la rapidité est un atout primordial, ou que ce soit dans une optique plus fondamentale, cette méthode étant la seule permettant d'attribuer sans équivoque les déplacements à un écrantage à longue distance (dynamique lente: de quelques centaines de picosecondes à la milli-seconde) ou à un écrantage in-situ des puits (lié à la durée de l'impulsion excitatrice: quelques centaines de femtosecondes dans les expériences que nous avons réalisées).

Nous ne disposons pas au laboratoire du matériel nécessaire à la réalisation d'expériences d'absorption résolues en temps. Elles n'ont pu être réalisées qu'avec la collaboration du Laboratoire d'Optique Appliquée de l'ENSTA.

A) Structure des échantillons

Un multi-puits quantique piézo-électrique doit obéir à trois règles fondamentales pour être utilisable en absorption.

i) L'absorption doit être nettement visible afin de pouvoir suivre son évolution en fonction de la densité de porteurs présents dans la structure. Comme nous l'avons déjà dit, la force d'oscillateur d'un puits quantique piézo-électrique est nettement plus faible que celle d'un puits carré, la raison étant que le recouvrement des fonctions enveloppe chute aisément d'un facteur 5 à 10. Ainsi un multi-puits piézo-électrique devra comprendre systématiquement une quarantaine de puits.

ii) Nous désirons observer le déplacement des raies d'absorption causé par un écrantage du champ piézo-électrique de chaque puits par les porteurs photo-crées présents en leur sein. Il faut donc que ces puits soient suffisamment éloignés pour éviter tout couplage des fonctions enveloppe des porteurs d'un puits à l'autre. Dans ces structures, une épaisseur minimum des barrières de l'ordre de 200 Å est suffisante [réf. 5]. Nous verrons plus loin pourquoi nous les avons plutôt fixées à 900 Å.

iii) Il faut enfin que la raie d'absorption des puits soit suffisamment éloignée de l'absorption fondamentale du substrat afin de ne pas perturber nos mesures.

Ces contraintes sont très fortes, et nécessitent un art du compromis assez poussé! Si l'on souhaite par exemple décaler fortement la raie d'absorption excitonique $e1-h1$ vers le rouge de manière à pouvoir aussi observer $e1-h2$ sans être gêné par le substrat, il suffit d'augmenter la proportion de manganèse dans les barrières, et donc le champ piézo-électrique. Mais, ce faisant, on sépare encore plus les fonctions enveloppe des électrons et des trous, et la force d'oscillateur s'écroule. Il est aisé d'arriver à des situations où seul l'empilement de 80 puits quantiques permettrait d'observer une absorption marquée! Outre les sérieux problèmes de

croissance liés à de telles réalisations, l'excitation de ces 80 puits se fera de façon très inhomogène. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet vers la fin de ce chapitre, ces quelques phrases avaient pour but de justifier sommairement le choix que nous avons fait de ne présenter les résultats que d'un seul échantillon, présentant à nos yeux le meilleur compromis.

Il s'agit du M173V dont la structure est présentée figure IV-1.

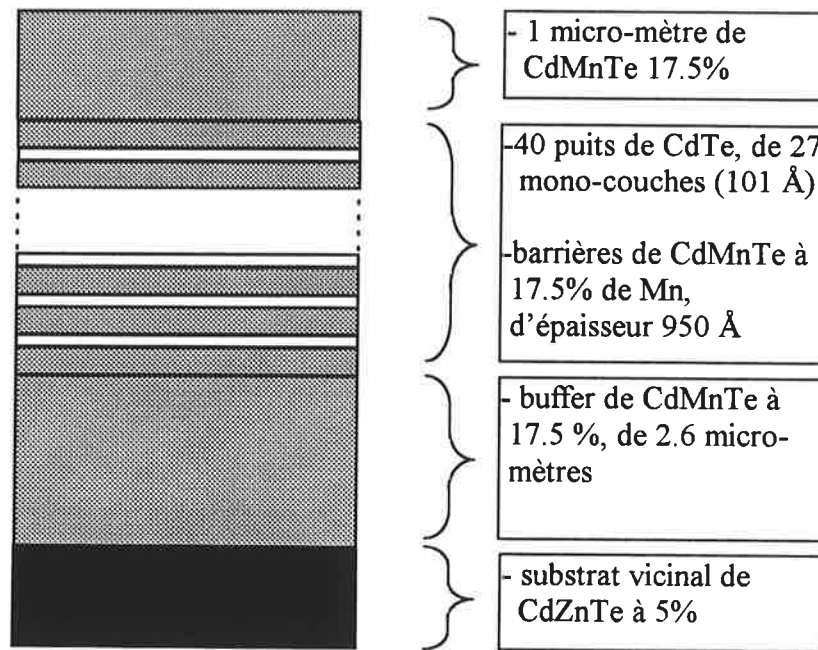


Figure IV-1 structure de l'échantillon M173V

Les calculs théoriques nous fournissent les informations suivantes à 4.2 K, avec $V_e=185$ meV, $V_h=92$ meV et $E_{\text{piézo}}=0.93$ mV/Å :

	gap bande à bande	énergie de liaison de l'exciton	gap excitonique	carré du recouvrement des fonctions enveloppe
e1-h1	1603.8 meV	11.1 meV	1592.7 meV	0.17
e1-h2	1629.5 meV	14.3 meV	1615.2 meV	0.32

B) Dispositif expérimental

B-1) Principe

Il s'agit d'une expérience dite « pompe-sonde », dont le principe est le suivant. L'échantillon est excité par des impulsions lumineuses courtes et intenses (faisceau pompe), et

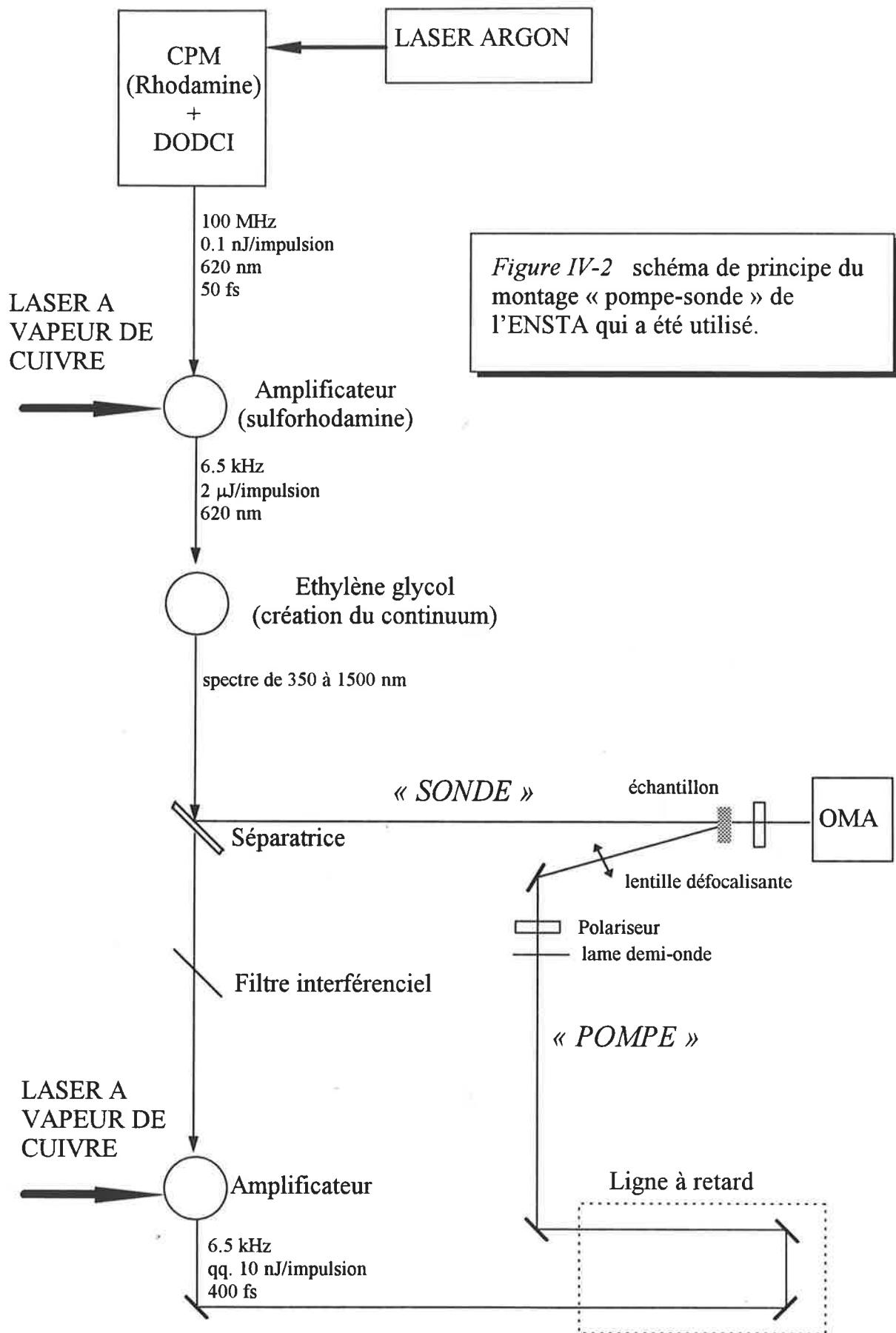


Figure IV-2 schéma de principe du montage « pompe-sonde » de l'ENSTA qui a été utilisé.

on enregistre le spectre de transmission de l'échantillon grâce à un second faisceau, très large spectralement, peu intense, et de même fréquence de répétition que le précédent (faisceau sonde). En jouant sur le délai séparant l'arrivée du faisceau pompe du faisceau sonde, on peut « photographier » l'état de l'échantillon à chaque instant.

Nous allons commenter la figure IV-2 représentant le principe du banc de mesure.

La génération des impulsions femtosecondes originelles qui serviront à créer à la fois le faisceau pompe et le faisceau test, est effectuée par un laser CPM (Colliding Pulse Mode-locked). C'est un laser à colorant (la Rhodamine 590) pompé en continu par un laser argon. Le passage au mode pulsé se fait grâce à un absorbant saturable (le DODCI) placé dans la cavité en anneau du laser à colorant.

On obtient ainsi des impulsions de 0.1 nJ, centrées à 620 nm, à une fréquence de répétition de 100 MHz, et d'une durée de 50 fs.

Ces impulsions sont trop peu intenses pour être utilisées directement, il faut les amplifier. Ceci est réalisé par un second colorant (la sulforhodamine 640) pompée par un laser à vapeur de cuivre. Ce dernier a une fréquence de répétition de 6.5 kHz; ses impulsions durent 10 ns et véhiculent 1.8 mJ d'énergie. Afin d'extraire le maximum de ce système amplificateur, deux techniques sont mises en place:

- Les impulsions du CPM traversent six fois consécutivement le milieu amplificateur, grâce à un jeu de miroirs astucieusement placés, avant de sortir. Le temps nécessaire à ces multiples passages est comparable à la durée de l'impulsion du laser à vapeur de cuivre.

- Le laser à vapeur de cuivre est synchronisé sur le CPM. C'est à dire que ses impulsions sont déclenchées à partir de celles du CPM grâce à une électronique à retard variable, afin de faire coïncider l'arrivée d'une impulsion du CPM avec le début d'une impulsion du laser à vapeur de cuivre.

Ces deux techniques complémentaires permettent d'extraire le maximum d'énergie du milieu.

A la sortie de cet étage, la fréquence de répétition est tombée à 6.5 kHz et les impulsions ont été amplifiées environ 20000 fois (2 μ J par impulsion).

L'étape suivante consiste en la transformation des ces impulsions spectralement étroites en un continuum. Pour cela on focalise le faisceau sur un jet d'éthylène glycol. On obtient ainsi,

par auto-modulation de phase, un spectre s'étendant de 350 nm à 1500 nm, d'une durée de 400 fs pied a pied.

Une lame de verre est placée sur le trajet de ce faisceau. La première réflexion est utilisée comme faisceau sonde lors de l'expérience. Le faisceau transmis, après passage à travers un filtre interférentiel de manière à sélectionner la longueur d'onde désirée, est de nouveau amplifié grâce à un colorant, pompé lui aussi par le laser à vapeur de cuivre selon une méthode semblable à la précédente amplification. On obtient en sortie des impulsions de 400 fs pied à pied, la puissance moyenne atteint quelques dizaines de micro-watts. Le spectre est présenté figure IV-3.

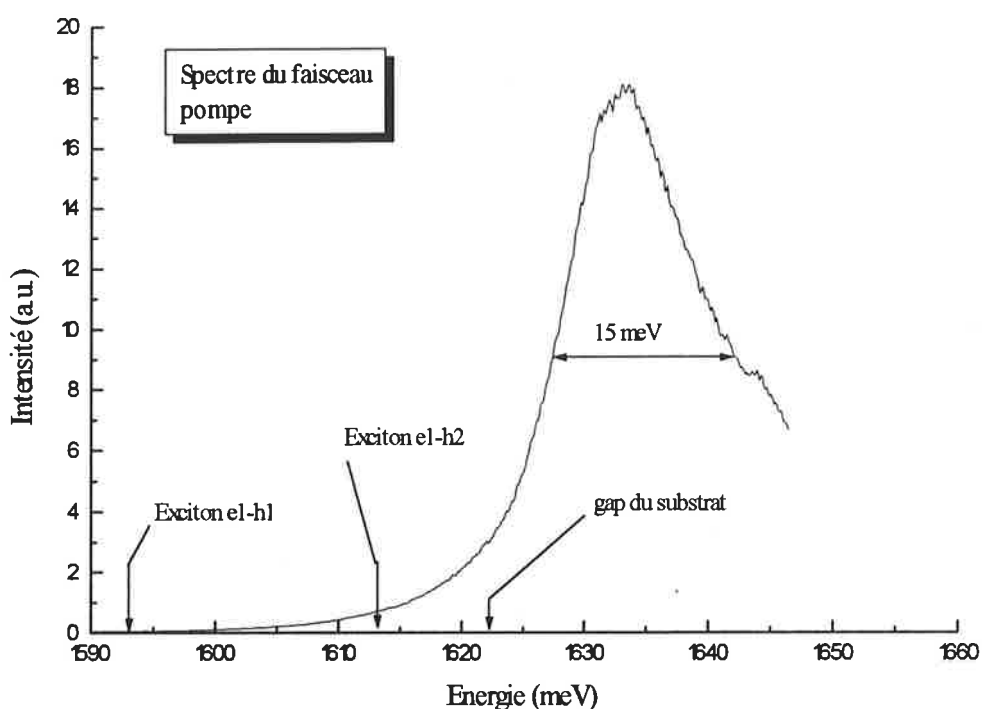


Figure IV-3 allure du faisceau pompe réglé pour exciter le continuum des puits.

Nous avons trois configurations d'excitation possibles: pomper en résonance dans e1-h1, dans e1-h2 ou dans le continuum des puits (comme représenté ici). Nous reviendrons sur ces considérations dans la suite, notons néanmoins dès à présent que le faisceau pompe est absorbé dans les puits avant d'atteindre le substrat, ainsi l'excitation dans le continuum ne pose pas de problème lié à l'absorption de ce substrat.

Nous disposons à présent des deux faisceaux désirés; une ligne à retard insérée sur le chemin du faisceau pompe permet de régler le décalage temporel entre pompe et sonde.

Pour en finir avec ce paragraphe, notons que l'échantillon est refroidi à une température de l'ordre de 15 K dans un cryostat à doigt froid, et que le système d'acquisition est constitué par un Analyseur Multi-canal (OMA).

B-2) Précautions de manipulation

Elles sont de trois ordres:

i) Dans les expériences de photoluminescence réalisées à Grenoble, nous fixions l'échantillon par des bandelettes de papier, sans le coller au porte-échantillon, de manière à n'avoir aucune contrainte supplémentaire causée par les différences de dilatation thermique. Le système du doigt froid ne permet pas une telle liberté et nous avons dû coller les échantillons. Le point de colle est toujours placé le plus loin possible de la zone testée (7-8 mm environ), et la colle employée est réputée rester souple à basse température. Nous n'avons en tout cas remarqué aucune différence notable, entre autre au niveau de la position de la raie, entre les expériences réalisées à l'ENSTA et celles réalisées au Laboratoire de Spectrométrie Physique.

ii) Afin de ne pas détecter la pompe au niveau de l'OMA, le faisceau traverse une lame demi-onde et un polariseur avant d'exciter l'échantillon; un polariseur perpendiculaire se trouve placé avant l'arrivée sur l'OMA. Ce système est généralement très satisfaisant, néanmoins, dans notre cas, il s'avère insuffisant. En effet nous souhaitons étudier l'écrantage du champ piézo-électrique sur une grande plage de densité de porteurs, ainsi l'intensité de la pompe doit être grande afin de fortement peupler les puits au temps initial. La force d'oscillateur très faible des puits piézo-électriques nous oblige à monter bien plus en puissance que pour une expérience sur un puits carré classique. Notons que dans l'optique de réaliser un dispositif, de telles intensités ne seraient pas nécessaires comme nous le verrons par la suite. Les fuites de la pompe en sortie des polariseurs croisés sont, dans notre cas, loin d'être négligeables. De plus la face arrière de notre échantillon présentait de nombreux défauts macroscopiques susceptibles d'augmenter considérablement la diffusion. Ceci nous a rendu les expériences en excitation résonnante avec e1-h1 ou e1-h2 très difficiles. **Tous les spectres présentés par la suite, à une exception près, proviennent d'une excitation réalisée dans le continuum des puits.** Cette configuration présente en outre l'avantage de nous affranchir de l'effet de glissement de la raie excitonique. En effet en pompant en résonance sur e1h1 par

exemple, et en supposant que l'écrantage du champ piézo-électrique est instantané par rapport à la durée de la pompe, la raie d'absorption se décale vers les hautes énergies au fur et à mesure que la pompe est absorbée. Dans cette configuration, la densité de paires photo-crées est moindre que prévu.

iii) Comme nous l'avons déjà dit lors de la description des expériences de luminescence, l'homogénéité de l'excitation est un paramètre fondamental. Si nous placions un cache lors des expériences de photoluminescence, nous procédons différemment ici. Une lentille est insérée sur le chemin du faisceau pompe (voir figure IV-2) de manière à défocaliser celui-ci. Ainsi le diamètre de la tache laser sur l'échantillon avoisine 200 μm , tandis que celui du faisceau sonde est proche de 80 μm . On teste ainsi une zone de l'échantillon qui ne voit que le centre du faisceau excitateur.

C) Résultats

C-1) Dépendance temporelle

C-1-1) Temps courts

On entend par temps courts, ceux comparables à la durée de la pompe. Le terme « 0 femto-secondes » désigne l'instant précédant l'arrivée des premiers photons de la pompe détectés par le test et mesurés par la détection. La durée instrumentale de l'excitation est une convolution entre la pompe (durée: 400 fs), le test (durée: 200 fs pied a pied) et la sensibilité de la détection. L'ensemble peut être estimé à environ 500 fs.

La figure IV-4 présente les résultats pour une excitation résonnante en e1-h1.

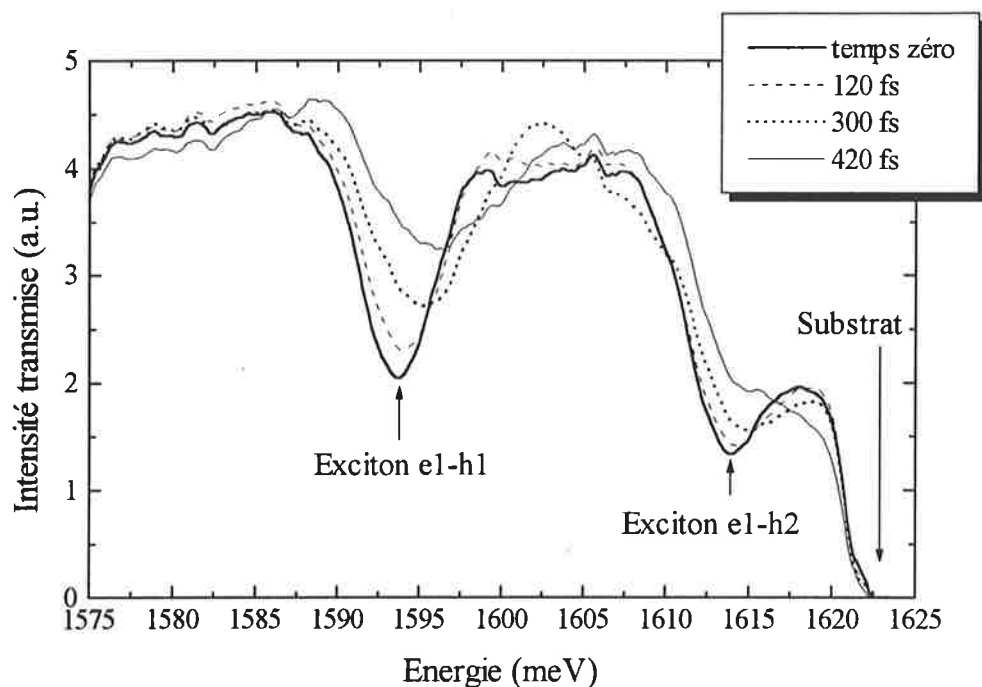


Figure IV-4 spectre de transmission de l'échantillon M173V aux temps courts, pour une température de 15 K, et une pompe de 80 micro-watt excitant l'exciton e1h1

Plusieurs constatations peuvent être faites:

- L'effet de la pompe est immédiat: l'amplitude du décalage vers le bleu, caractéristique de l'écrantage du champ piézo-électrique, suit la montée en puissance de la pompe.

- on constate tout à la fois un « écrantage » de l'exciton dû aux effets à N-corps (sa force d'oscillateur diminue sensiblement; voir le chapitre V) et un déplacement significatif (3 meV) sous l'effet de la pompe. Le déplacement tend à montrer qu'un écrantage instantané, à notre échelle de temps, du champ piézo-électrique de chaque puits se produit.

- L'observation du spectre de transmission, en l'absence de pompe, au niveau de l'exciton e1-h1 montre qu'une absorption d'environ 2.4% se produit au passage de chaque puits. On peut alors estimer grossièrement la densité de porteurs présente dans les puits après le passage de la pompe. On pose:

P: puissance moyenne de la pompe en μW

ν : fréquence de répétition=6.5 kHz

E: énergie de chaque photon en meV environ égale à 1600

d: diamètre du faisceau en μm environ égal à 200

n: densité de porteurs en cm^{-2}

$$n = 0,024 \cdot \frac{4 \cdot P \cdot 10^{-6}}{\nu \cdot (E \cdot 1,602 \cdot 10^{-22}) \cdot \pi \cdot d^2 \cdot 10^{-12}} \cdot 10^{-4} = 4.8 \cdot 10^{21} \frac{P}{E \cdot \nu \cdot d^2}$$

d'ou $n = 4.6 \cdot 10^{10} \cdot P \quad \text{cm}^{-2} \quad [eq.IV-1]$

et dans notre cas $n = 3.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

Cette densité majore la densité réelle. En effet la pompe est suffisamment large spectralement pour qu'une partie non négligeable (environ 40%) ne puisse pas être absorbée. L'effet de glissement dont nous avons parlé précédemment doit être ici pris en compte, ainsi que la diminution de la force d'oscillateur de la transition. On peut donc estimer la densité de paires plutôt vers $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Elle est suffisante pour que les phénomènes à N-corps fassent disparaître les excitons ou réduisent sensiblement leur force d'oscillateur (voir chapitre V). Le fait que nous les voyons encore laisse à penser que la structure n'est pas à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas étonnant compte tenu des temps envisagés ici.

C-1-2) Temps longs

La figure IV-5 illustre ces résultats.

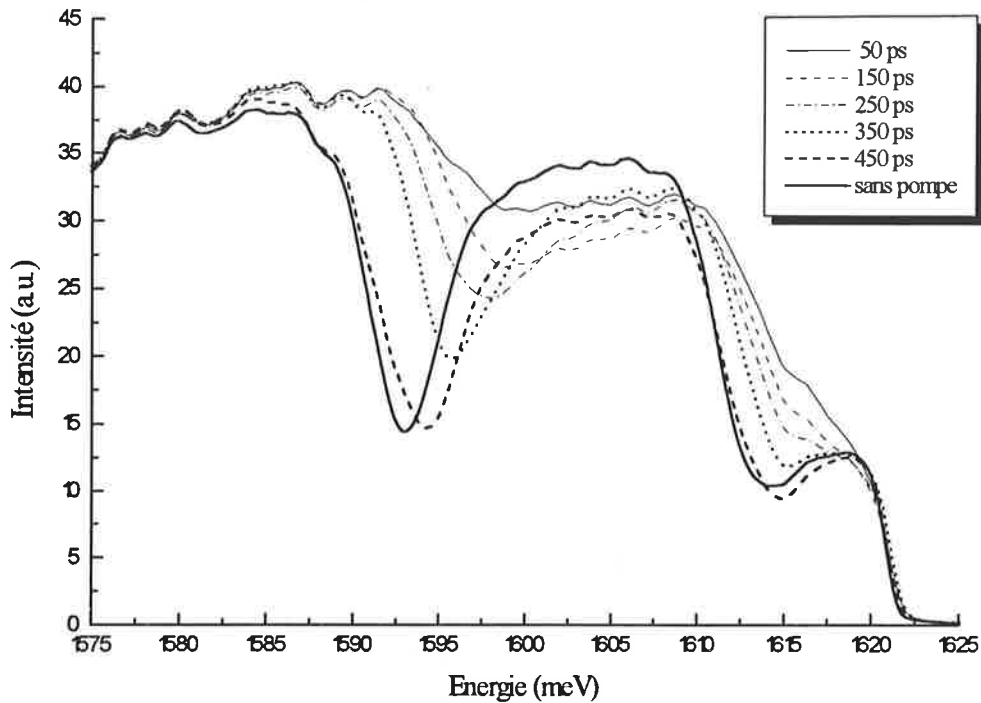


Figure IV-5 spectre de transmission de l'échantillon M173V au temps long, pour une température de 15 K, et une pompe de 16 micro-watt excitant le continuum des puits

Si on peut douter de la nature excitonique de l'absorption à 50 ps (nous en reparlerons dans le paragraphe E), elle l'est pour les temps suivants. Un déplacement significatif est observé (7 meV environ) pour 150 ps. On constate que ce déplacement diminue au fur et à mesure que le temps passe, 450 ps étant nécessaire à un quasi-retour à l'équilibre.

Ces constantes de temps attestent l'idée d'un écrantage in-situ du champ piézo-électrique, déjà déduit des expériences à temps courts, contrairement aux observations faites dans les III-V où une augmentation du déplacement était encore observée à 300ps [réf. 1].

La forme des spectres pose néanmoins quelques problèmes:

- i) Par quoi est provoquée la dissymétrisation nette des spectres en présence de porteurs par rapport à la situation hors excitation?
- ii) A quel moment peut-on négliger les phénomènes à N-corps?

- iii) Comment être sûr que les déplacements observés sont bien causés par un écrantage du champ piézo-électrique?

Afin d'améliorer nos connaissances expérimentales du problème nous avons réalisé une seconde série d'expériences, en fixant l'instant de l'observation, et en faisant varier la puissance de la pompe. C'est l'objet du prochain paragraphe.

C-2) Dépendance en puissance

L'instant d'observation a été fixé à 50 ps, la figure IV-6 en résume les résultats.

D'après l'évaluation grossière réalisée précédemment [équation IV-1], les densités maximales atteintes juste après le passage de la pompe sont:

$$P=15 \mu\text{W} \quad n=6.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

$$P=10 \mu\text{W} \quad n=4.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

$$P=6.5 \mu\text{W} \quad n=3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

$$P=4.5 \mu\text{W} \quad n=2.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

Bien que nous excitions à présent dans le continuum, nous avons gardé la même absorption de 2.4%. En effet la pompe est absorbée sur toute son étendue spectrale, contrairement à la résonance, et est absorbée par le continuum de $e1h1$ et de $e1h2$. Nous estimons donc qu'au total, l'ordre de grandeur doit être le même. Mais les densités déterminées sont approximatives. Nous y reviendrons dans le paragraphe E-3-3-2.

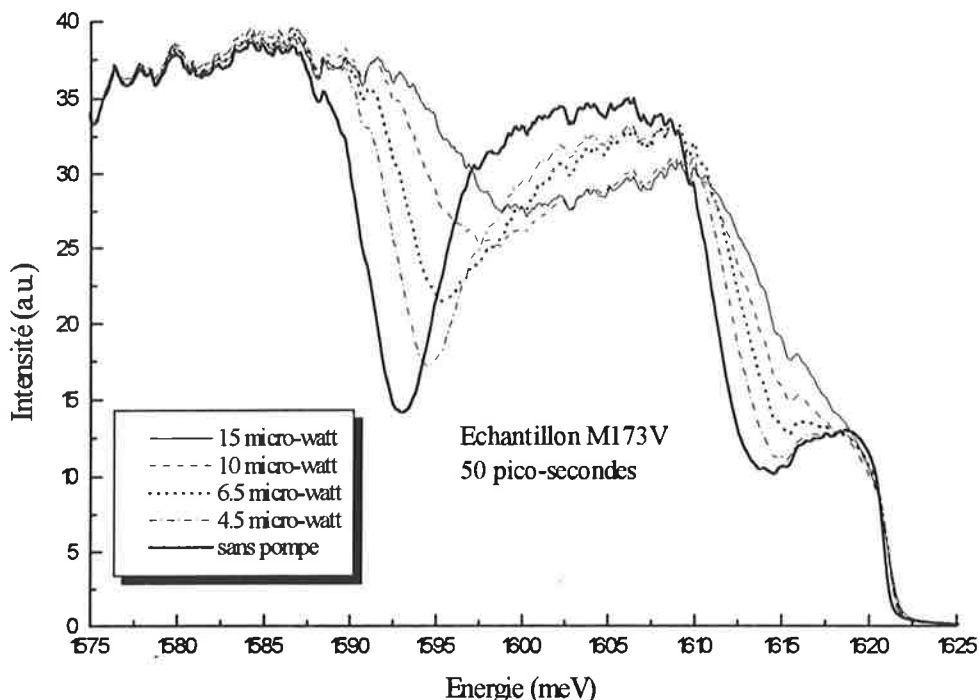


Figure IV-6 spectre de transmission de l'échantillon M173V 50 ps après excitation, pour différentes puissances de pompe

La ressemblance avec l'expérience précédente est frappante, et permet d'affirmer qu'au premier ordre temps et densité jouent un rôle identique. Cela signifie que la forme d'un spectre de transmission ne dépend que de la densité de porteurs présents dans les puits, elle sera identique que l'on enregistre ce spectre à un temps donné pour une densité initiale donnée, ou que l'on enregistre ce spectre à un temps plus court mais à une densité initiale plus faible.

Ceci tend à valider l'hypothèse que seuls les porteurs photo-crés sont responsables des effets observés. Cette importante constatation servira de base à l'étude théorique que nous allons développer à présent. En effet, afin de répondre aux trois questions soulevées dans le paragraphe C-1-2, nous avons tenté de retrouver théoriquement les résultats obtenus expérimentalement. Cette partie théorique s'articule en deux grandes étapes: la première consiste en l'étude de la structure de bande des multi-puits piézo-électriques en l'absence de porteurs, et la seconde en l'étude de l'absorption théorique de ces puits en fonction de la densité de porteurs.

D) Structure de bande des multi-puits quantiques

D-1) Position du problème

La manière la plus simple d'appréhender son importance est de schématiser une telle structure dans sa représentation la plus basique: les puits s'empilent les uns à la suite des autres lors de la croissance, la différence d'énergie à droite et à gauche due au champ piézo-électrique, s'ajoutant d'un puits sur l'autre. C'est ce que représente la figure IV-7.

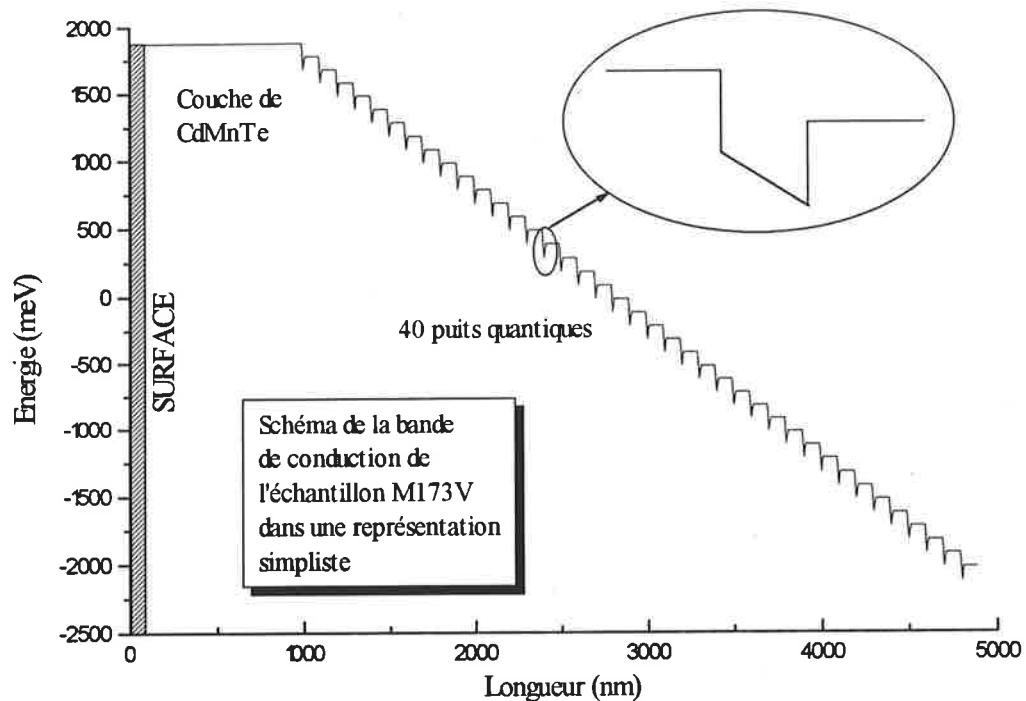


Figure IV-7 représentation schématique de la bande de conduction de l'échantillon M173V

L'origine des énergies est prise en haut de la bande de valence de la barrière, à la surface.

Le sens du champ piézo-électrique a été déterminé par des expériences de dopages sélectifs réalisés par Bassani et al. [réf. 6] (voir aussi la référence 7). La différence d'énergie entre les puits en surface et les puits les plus enterrés atteint 4 eV. Le gap de CdTe étant de l'ordre de 1.6 eV, cette structure ne peut être stable du point de vue de la thermodynamique. Dans cette configuration, les électrons de la bande de valence des puits de surface vont tomber dans la bande de conduction des puits enterrés afin de compenser en partie cette différence, et la ramener proche du gap.

Il faut de plus tenir compte d'une part des donneurs résiduels, comme nous l'avons fait pour les simples puits, ceux-ci étant potentiellement un réservoir à électrons susceptible de modifier considérablement la structure de bande du multi-puits, et d'autre part des effets de surface.

On peut raisonner sur deux cas extrêmes:

- si l'on suppose que la structure est exempte de donneurs, que le niveau de Fermi est bloqué au milieu du gap à la surface, et que cette dernière est un réservoir de donneurs et d'accepteurs, la structure va s'équilibrer de la manière suivante: des donneurs de la surface vont s'ioniser et les électrons ainsi libérés vont finir par se piéger dans le dernier puits. On va ainsi créer un condensateur plan dont le champ électrique constant va redresser l'ensemble de la structure. La condition d'équilibre est que le dernier puits soit environ à une énergie de 800 meV (la moitié du gap) inférieure au premier puits. Le niveau de Fermi est alors constant sur l'ensemble des puits.

Ceci signifie, autrement dit, que sur les 5000 nm de la structure, le potentiel électrostatique doit compenser environ $4000-800 = 3200$ meV, soit: $\frac{eN}{\epsilon\epsilon_0} \cdot L = 3200$, et donc $N \approx 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Le champ électrique ainsi créé va avoir tendance à compenser en partie l'effet du champ piézo-électrique d'environ 0.064 meV/\AA . Cette légère diminution ne change rien au comportement général attendu du multi-puits sous excitation, et cette configuration laisse les différents puits parfaitement identiques.

- le second cas extrême est celui où la densité de donneurs est telle que l'effet du champ piézo-électrique sur l'ensemble de la structure est compensé localement, dans les barrières. Nous avons traité ce cas dans le second chapitre. Les barrières faisant 100 nm dans cet échantillon, une telle compensation impose une densité de donneurs résiduels d'environ 10^{16} cm^{-3} . Cette valeur est a priori très supérieure à celle attendue dans nos structures.

La réalité se situe donc, comme souvent, entre ces deux extrêmes. Les raisonnements simples effectués précédemment trouvent ici leur limite, et nous avons été conduits à développer un programme de simulation de la structure de nos échantillons, dont nous allons à présent décrire le principe.

La largeur de l'absorption excitonique relativement faible (environ 5 meV) pour ce type d'échantillon contenant 40 puits nous indique cependant que d'une part les fluctuations de

contrainte ou de largeur des puits restent faibles dans la structure, et que d'autre part le champ de surface et les donneurs résiduels n'influencent pas de façon importante la position de l'énergie de transition fondamentale.

D-2) Description théorique des structures de bande des multi-puits quantiques piézo-électriques

Nous avons adapté un calcul présenté pour la première fois par H. K. Gummel [réf. 8] en 1964. Il permettait, par une méthode auto-consistante, de déterminer l'évolution du potentiel et du courant dans un transistor à une dimension. Nous n'avons conservé que l'idée maîtresse du procédé, à savoir la linéarisation des équations et leur résolution par inversion de matrice. Nous avons appliqué cette idée au cas d'un multi-puits, en tenant compte du dopage résiduel et des effets de surface.

D-2-1) Principe du modèle

Nous utilisons ici une description macroscopique du multi-puits: le puits piézo-électrique ne se caractérise donc plus que par la différence d'énergie à ses bords. C'est pourquoi on remplace, au niveau informatique, la structure présentée figure IV-7 par celle présentée figure IV-8.

On considère alors que l'énergie dans le fond du puits est constante, et égale à la valeur de l'énergie de confinement des porteurs. On discrétise ensuite l'ensemble de la structure en couches élémentaires d'épaisseur L égale à celle du puits. Par la suite, toutes les variables utilisées seront écrites: $x[i]$, c'est à dire la valeur de la variable x dans la couche i .

Cette mise en forme implique que, pour la structure étudiée, l'épaisseur L puisse être considérée petite par rapport à la dimension de la structure. De plus, dans le cas piézo-électrique que nous traitons ici, l'énergie de confinement des porteurs dans les puits dépend de leur densité. Nous ne tenons pas compte de cette dépendance dans nos calculs. Cette approximation est justifiée a posteriori dans la mesure où pour des densités de donneurs raisonnables, les puits restent relativement peu peuplés.

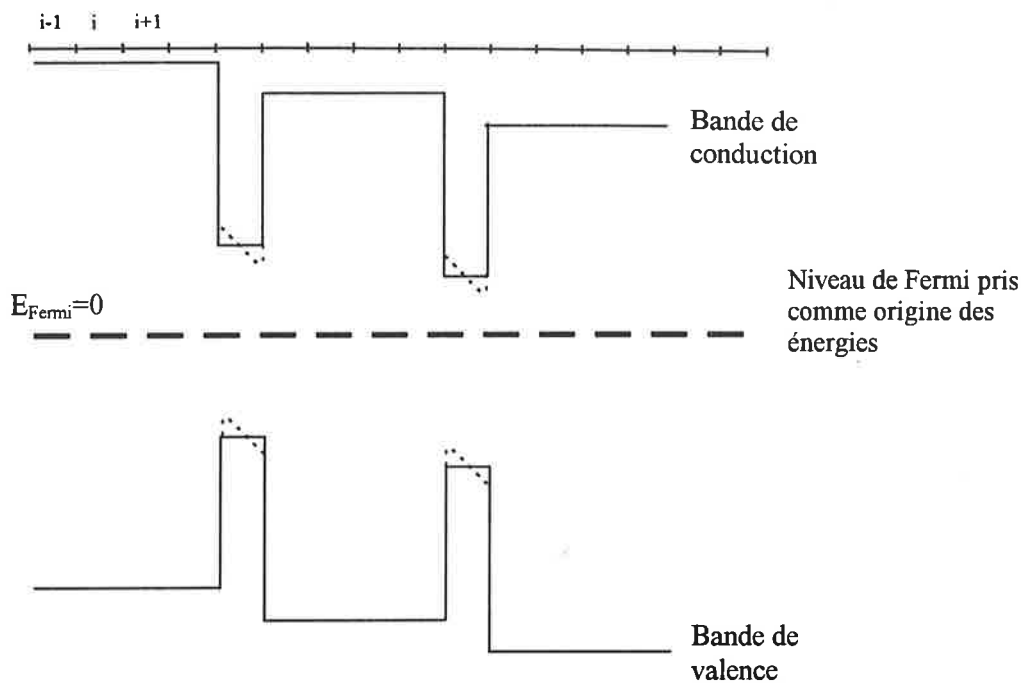


Figure IV-8 adaptation de la structure au traitement informatique

Le multi-puits est à l'équilibre thermodynamique quand le niveau de Fermi est constant sur l'ensemble de la structure et quand l'équation de Poisson est vérifiée. Cette dernière condition détermine la répartition de charge dans le multi-puits et c'est elle que nous allons calculer par notre méthode. Notons ici que la seule inconnue du problème est le potentiel électrostatique, nous verrons dans le prochain paragraphe comment l'on calcule la densité de charge connaissant ce potentiel.

Soient V_{exact} et ρ_{exact} le potentiel électrostatique et la répartition de charge qui vérifient l'équation de Poisson. On a alors: $\Delta V_{\text{exact}}[i] = \frac{\rho_{\text{exact}}[i]}{\epsilon\epsilon_0}$ [éq. IV-2].

Dans l'approche numérique qui est faite ici, le Laplacien s'exprime:

$$\Delta V_{\text{exact}}[i] = (V_{\text{exact}}[i+1] + V_{\text{exact}}[i-1] - 2V_{\text{exact}}[i]) / L^2 \quad [\text{éq. IV-3}]$$

Considérons à présent le potentiel V et un potentiel δ « petit », tel que:

$$V_{\text{exact}}[i] = V[i] - \delta[i] \quad [\text{éq. V-4}]$$

alors, au premier ordre, on a: $\rho_{\text{exact}}[i] = \rho[i] - \delta[i] \left. \frac{\partial \rho[i]}{\partial V[i]} \right|_{V[i]}$ [éq. IV-5]

L'équation de Poisson s'exprime à présent:

$$(V[i+1] + V[i-1] - 2V[i]) - (\delta[i+1] + \delta[i-1] - 2\delta[i]) = \frac{L^2}{\epsilon\epsilon_0} \left(\rho[i] - \delta[i] \frac{\partial \rho[i]}{\partial V[i]} \Big|_{V[i]} \right)$$

on posera par la suite:

$$B_i = -2 - \frac{L^2}{\epsilon\epsilon_0} \frac{\partial \rho[i]}{\partial V[i]} \Big|_{V[i]}$$

[*éq. IV-6*]

On se rend ici compte que l'équation de Poisson peut se mettre sous une forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 1 & B_{i-1} & 1 & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 1 & B_i & 1 & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & 0 & 1 & B_{i+1} & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \delta[i-1] \\ \cdot \\ \delta[i] \\ \cdot \\ \delta[i+1] \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ V[i] + V[i-2] - 2V[i-1] + L^2 \rho[i-1]/\epsilon\epsilon_0 \\ \cdot \\ V[i+1] + V[i-1] - 2V[i] + L^2 \rho[i]/\epsilon\epsilon_0 \\ \cdot \\ V[i+2] + V[i] - 2V[i+1] + L^2 \rho[i+1]/\epsilon\epsilon_0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}$$

On voit se dessiner la méthode itérative que nous allons finalement utiliser. En effet il suffit d'inverser la matrice de gauche pour pouvoir calculer les $\delta[i]$ (une méthode classique est présentée référence 11 p. 31 et suivantes). Si l'itération j nous donne les $V_j[i]$ et les $\delta_j[i]$, l'itération suivante, $j+1$, consistera à considérer les potentiels $V_{j+1}[i] = V_j[i] + \delta_j[i]$, et à calculer $\delta_{j+1}[i]$. La condition initiale $V_0[i = 1 \dots N]$ est primordiale pour la bonne convergence du système [réf. 8]. Nous n'en n'avons pas effectué une étude systématique, puisque dans notre cas il suffit de prendre ce potentiel nul sur toute la structure.

D-2-2) Calcul de la densité de charge

A chaque itération, nous avons besoin de calculer la densité de charge $\rho_j[i]$. Nous utilisons pour cela la statistique de Fermi-Dirac. Nous connaissons la valeur du niveau de Fermi (nous l'avons considéré à une énergie nulle), ainsi que l'énergie des bandes de conduction et de valence:

$$E_{c_j}[i] = E_{c_0}[i] + V_j[i] \quad \text{où } E_{c_0} \text{ est la valeur initiale, correspondant à la figure IV-8.}$$

Enfin si l'on connaît l'énergie des donneurs, nous avons tous les éléments pour calculer la densité totale de charge. Si la couche i correspond à un puits quantique, on se place à deux

dimensions et, la densité d'état étant constante, le calcul de la densité de charge se résoud analytiquement. Si i correspond aux barrières on se place alors à trois dimensions et le calcul n'est plus analytique. Il n'est heureusement pas nécessaire d'avoir recours à une intégration numérique, Van Halen et al. [réf. 12] ont en effet simulé le résultat de ce type d'intégrales et de leurs dérivées par rapport au potentiel V , par des fonctions qui, elles, sont analytiques.

D-2-3) Prise en compte de la surface

Nous ne connaissons pas l'état de surface de nos échantillons. Il est généralement admis que le niveau de Fermi se bloque au milieu du gap. Nous aurions pu imposer cette condition dans le programme réalisé, mais nous avons procédé autrement. Nous avons considéré que la surface possédait une densité N_D de donneurs à l'énergie E_D , et une densité N_A d'accepteurs à l'énergie E_A . Si E_F est le niveau de Fermi, la densité de charge à la surface s'exprime:

$$Q_s = \frac{eN_D}{1 + \exp[(E_F - E_D)/kT]} - \frac{eN_A}{1 + \exp[(-E_F + E_A)/kT]} \quad [\text{éq. IV-7}]$$

Nous avons considéré ensuite que $N_A = N_D \equiv N_{AD}/2$ et que leurs énergies tendaient toutes deux vers le milieu du gap à la surface. Il vient donc:

$$Q_s = eN_{AD} \left(\frac{1}{1 + \exp[(E_F - E_{Gj}/2)/kT]} - \frac{1}{2} \right) \quad [\text{éq. IV-8}]$$

où $E_{Gj} = (E_{Cj}[1] + E_{Vj}[1])/2$

En prenant une valeur de N_{AD} suffisamment grande (typiquement 10^{20} cm^{-3}), le niveau de Fermi reste, à quelques meV près, bloqué au milieu du gap, et le traitement de la surface par le programme de simulation est beaucoup plus aisé.

D-3) Résultats

D-3-1) Cas où le dopage résiduel est négligé

Le résultat de la simulation est représenté par la figure IV-9. L'origine des énergies est prise au niveau de Fermi. L'ordonnée de droite représente la densité de charge. A la surface elle sera le résultat de donneurs ionisés (charge +) ou d'accepteurs ionisés (charge -). Dans la structure du multi-puits, une densité négative signe la présence d'électrons libres, une densité

positive la présence de donneurs ionisés (quand nous en tiendrons compte) ou de trous dans la bande de valence (voir le cas à 300 K).

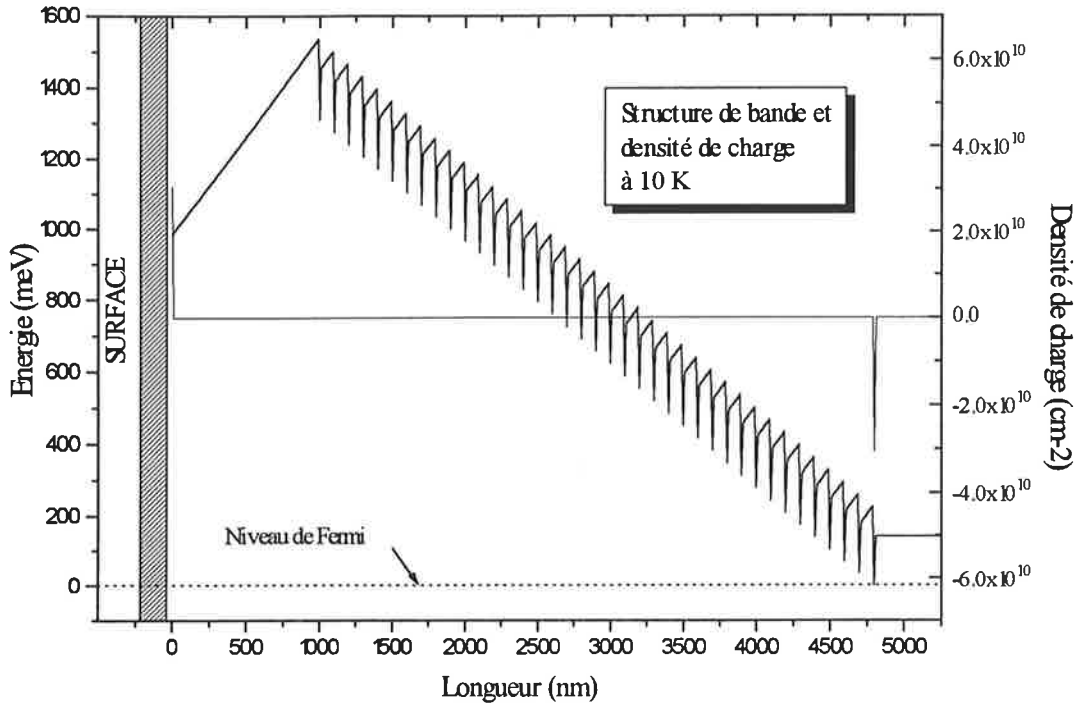


Figure IV-9 structure de la bande de conduction de l'échantillon M173V à l'équilibre thermodynamique. T=10 K

L'équilibre thermodynamique montre bien le transfert d'électrons vers les puits enterrés. Ils proviennent, à cette température, exclusivement de la surface. Dans ce cas de figure on retrouve le résultat prédit par un raisonnement simple dans le paragraphe D-1: le multi-puits se trouve pris en sandwich entre deux plans de charges, l'un positif (centres profonds donneurs ionisés à la surface), l'autre négatif (électrons dans le dernier puits quantique) dont les densités sont égales à $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. A l'intérieur de ce condensateur va s'établir un gradient linéaire de potentiel électrostatique, et donc un champ électrique constant dont l'effet principal va être de compenser en partie l'accumulation du potentiel électrostatique causé par le champ piézo-électrique de chaque puits. Ce champ est donné par l'expression: $E = \frac{eN}{\epsilon\epsilon_0}$, qui vaut dans ce cas 0.055 mV/\AA . Le champ piézo-électrique est estimé expérimentalement pour l'échantillon M173V à 0.94 mV/\AA . Dans un tel cas de figure on pourrait déduire qu'en réalité il vaut 0.995 mV/\AA , mais que la structure le ramène à 0.94 mV/\AA par l'écrantage réalisé par les deux plans de charges.

Un calcul identique réalisé à 300 K montre un phénomène similaire. L'activation thermique permet ici de peupler un peu les bandes de valence, ainsi que les derniers puits de la structure et non plus le dernier seul, mais la description du type condensateur reste valable pour peu que l'on tienne compte des électrons des quatre derniers puits. Les trous des deux ou trois premiers peuvent par contre être négligés par rapport aux donneurs ionisés de la surface.

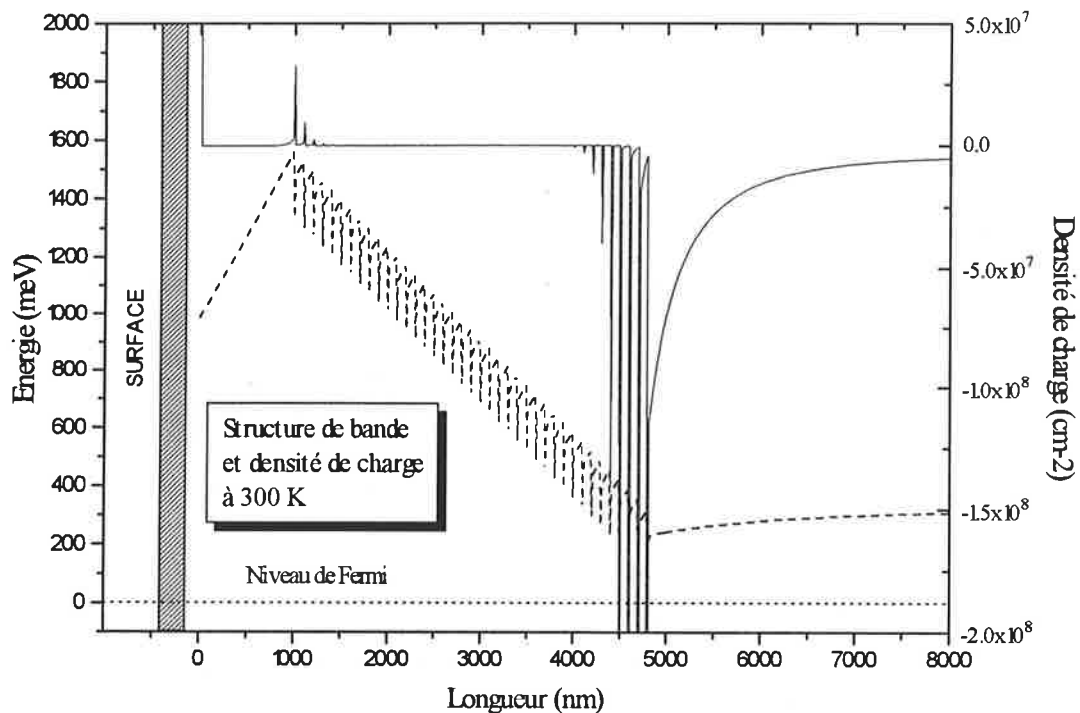


Figure IV-10 structure de la bande de conduction de l'échantillon M173V à l'équilibre thermodynamique. T=300 K

Nous avons dans le chapitre précédent étudié l'influence des donneurs sur un simple puits. On peut penser que leur influence risque d'être grande sur ces structures à multi-puits, c'est ce que nous allons étudier à présent.

D-3-2) Où l'on tient compte du dopage résiduel

Nous allons considérer trois densités de dopage, en supposant que la valeur réelle est comprise dans l'intervalle considéré. Nous avons procédé de la même façon dans l'étude du simple puits dopé (chapitre II paragraphe D).

i) Densité de donneurs de $5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Les résultats de la simulation sont présentés figure IV-11. Nous avons porté la densité de charge en cm^{-2} en découpant la structure en tranches d'épaisseur égale à celle des puits.

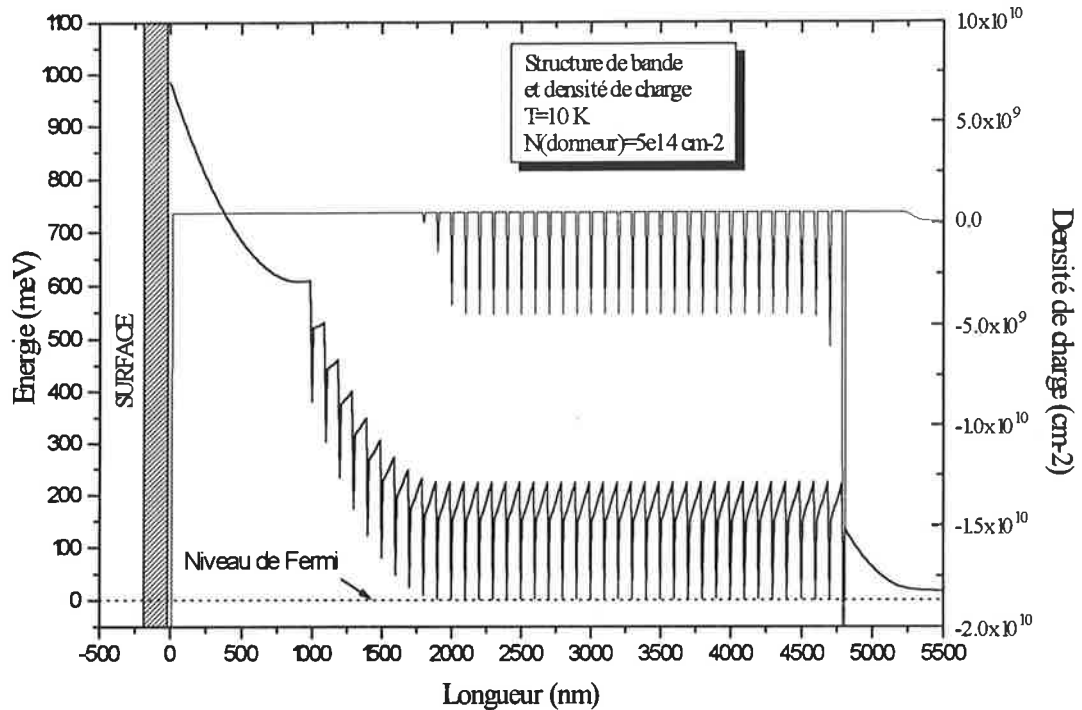


Figure IV-11 structure de la bande de conduction de l'échantillon M173V à l'équilibre thermodynamique en considérant une densité de donneurs uniformément répartie de $5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$. $T=10 \text{ K}$

Le système est ici plus compliqué que précédemment, le modèle du condensateur ne pouvant plus être employé. On le constate sans peine dans la mesure où la surface et le dernier puits sont peuplés d'électrons. On voit ici l'influence des donneurs ionisés: sur les 700 premiers nano-mètres ils vont peu à peu compenser l'effet du plan de charge d'électrons à la surface, pour finalement imposer un champ électrique local nul (voir figure IV-11). Ensuite, jusqu'à environ 2000 nm, cet effet se poursuit et génère un champ électrique croissant, s'opposant au champ piézo-électrique. Sur le reste de la structure, les électrons présents dans les puits compensent l'effet des donneurs ionisés de telle sorte que sur une période, l'effet, sur la structure de bande, du champ piézo-électrique soit totalement annulé.

Finalement le niveau de Fermi se bloque au niveau des donneurs (14 meV sous la bande de conduction des barrières) quand ceux-ci ne sont plus ionisés (vers 5300 nm).

On peut tout d'abord constater qu'une moitié environ des puits est peuplée par un gaz d'électrons provenant des donneurs ionisés. Néanmoins, excepté pour le dernier puits, cette densité est insuffisante pour provoquer un écrantage du champ piézo-électrique significatif (pour 5.10^9 cm^{-2} le déplacement de la raie serait de 0.2 meV).

On se rend compte ensuite que le potentiel électrique généré par la répartition des charges dans la structure crée des champs électriques locaux qui varient suivant que l'on est proche ou loin de la surface. Le puits le plus proche de la surface (n°1) voit un champ quasi-nul, tandis que pour le puits le plus éloigné (n°40) il est de 0.09 mV/\AA . Ainsi le champ électrique global dans ces puits, (comprenant le champ piézo et ce champ local), sera légèrement différent. Nous avons calculé l'influence de cette différence sur la position de la transition e1-h1, en considérant que le champ piézo-électrique était de 1 mV/\AA afin de faciliter la comparaison.

<i>puits</i>	<i>champ piézo</i>	<i>champ local</i>	<i>champ total</i>	<i>transition e1-h1</i>
n°1	1 mV/\AA	0 mV/\AA	1 mV/\AA	1589.64 meV
n°40	1 mV/\AA	-0.09 mV/\AA	0.91 mV/\AA	1593.66 meV

Un décalage de 4 meV est observé. Il serait cause d'un élargissement de la raie d'absorption expérimentale, mais ne modifierait pas de façon significative les évolutions en fonction de la densité de porteurs photo-crées. Les champs électriques totaux restent en effet suffisamment proches pour cela.

ii) Densité de donneurs de $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

La figure IV-12 illustre les résultats de la simulation.

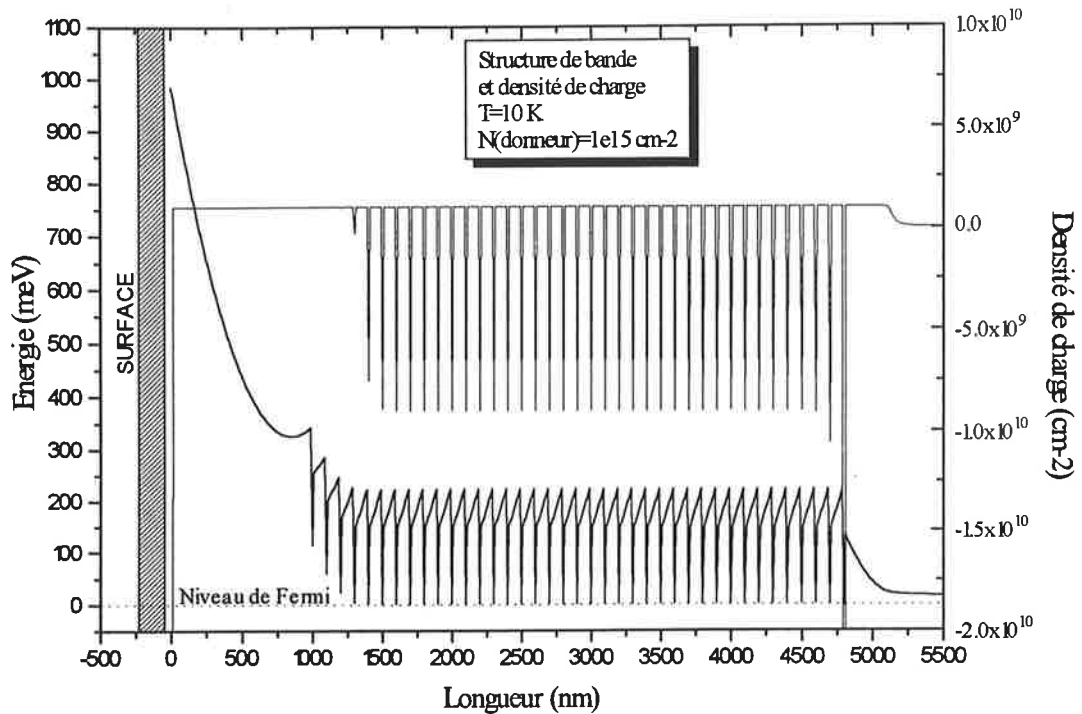


Figure IV-12 structure de la bande de conduction de l'échantillon M173V à l'équilibre thermodynamique en considérant une densité de donneur uniformément répartie de 1.10^{15} cm^{-3} . $T=10\text{ K}$

La situation est assez semblable à la précédente. L'homogénéisation des puits est cependant plus rapide puisque dès le quatrième, aucun changement ne se produit plus. La conséquence de cela est une augmentation de la densité d'électrons. Le champ piézo-électrique sera donc écranté à la fois par cette densité et par le champ global ($0.096\text{ mV/\text{Å}}$).

iii) Densité de donneurs de 1.10^{16} cm^{-2}

Les résultats sont présentés figure IV-13.

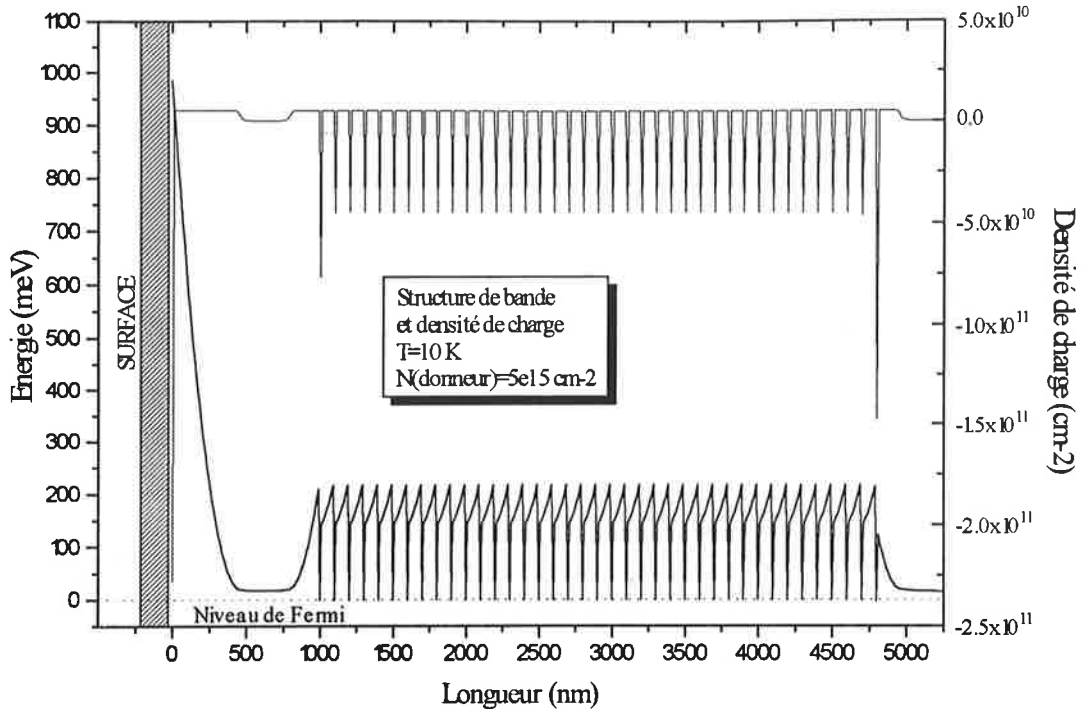


Figure IV-13 structure de la bande de conduction de l'échantillon M173V à l'équilibre thermodynamique en considérant une densité de donneurs uniformément répartie de 1.10^{16} cm^{-3} . $T=10\text{ K}$

La situation est ici différente. Aux alentours de 500 nm les donneurs ne sont plus ionisés; leur densité est suffisamment grande pour compenser les effets de surface avant de pénétrer dans le multi-puits proprement dit. Elle est de plus suffisante pour compenser parfaitement, sur une période, l'effet du champ piézo-électrique. Cette forte densité de donneurs résiduels est la situation qui assure la plus grande homogénéisation des puits.

D-4) Application expérimentale: étude du champ de surface

Les effets de surface sont très délicats à étudier. Ils dépendent fortement de l'échantillon étudié, et surtout peuvent varier au cours du temps, la surface étant exposée à l'atmosphère ambiante et aux aléas de manipulations. Si on peut supposer qu'elle est le siège de nombreux défauts, on connaît par contre mal leurs états: sont-ils donneurs ou accepteurs, dans quelles proportions, à quelles énergies? Nous avons défini dans le paragraphe D-2 le cadre dans lequel nous nous plaçons. Néanmoins le fait que le niveau de Fermi se bloque au milieu du gap n'est pas une certitude, et rien ne dit que le dopage considéré est bien constant dans toute la structure. Nous voulions, dans ces expériences, montrer que notre description correspond qualitativement bien aux phénomènes observés. Nous avons pour cela procédé à deux études:

D-4-1) Etude d'un double puits quantique piézo-électrique

Il s'agissait de l'échantillon M281V dont la structure est la suivante:

- deux puits quantiques piézo-électriques CdTe/Cd_{0.88}Mn_{0.12}Te de 30 monocouches d'épaisseur (112.5 Å)
- le premier situé à 32 nm de la surface
- le second à 1000 nm de la surface

Afin de déterminer la position des spectres de luminescence nous avons utilisé un laser Saphir-Titane pompé par un Argon, et réglé son émission à 1610 meV. Nous n'excitons ainsi que le continuum des deux puits, le substrat et les barrières étant transparents à cette énergie. Nous avons réglé la puissance d'émission de manière à être en limite de détection du signal de luminescence. Cette configuration est celle qui perturbe le moins la structure par rapport à sa position au repos. La figure IV-14 présente le spectre ainsi obtenu.

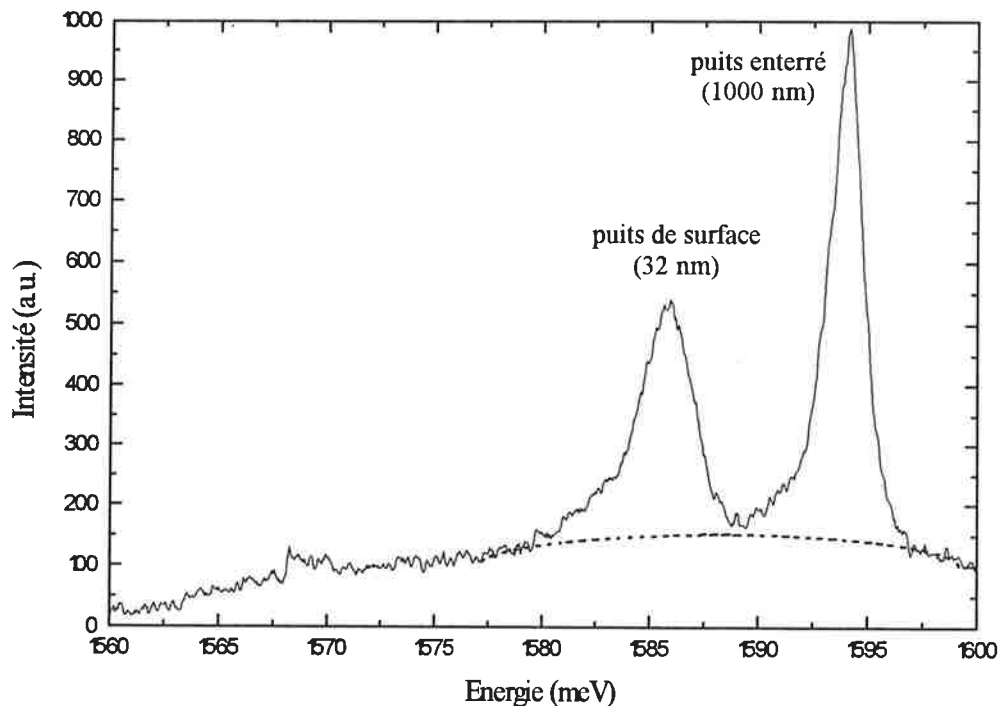


Figure IV-14 spectre de luminescence de l'échantillon M281V à 4 K, en excitant à 1610 meV dans le continuum des puits.

Nous avons porté en pointillés l'extrapolation de la large luminescence parasite. En prenant cette ligne de base pour la luminescence des puits on obtient les données suivantes:

Ech.	<i>premier puits</i>				<i>second puits</i>			
	exciton e1h1	largeur	intensité intégrée	champ global	exciton e1h1	largeur	intensité intégrée	champ global
<i>M281V</i>	1585.8	2.9	0.7	0.80	1594.1	1.8	1	0.64

Les énergies sont en meV et le champ en mV/ Å. L'intensité intégrée est celle du spectre de luminescence excitonique, que nous avons normalisé à 1 pour le second puits afin de faciliter la comparaison. Enfin le champ global indiqué est celui qui permettrait à la transition excitonique e1h1 d'un puits quantique piézo-électrique parfait et isolé d'avoir lieu à l'énergie mesurée expérimentalement.

L'attribution des spectres aux deux puits a été possible sans ambiguïté grâce à une expérience préliminaire où nous excitions avec l'Argon, soit directement dans les barrières. Les puits ne se peuplent ainsi que par diffusion des paires ainsi créées. Le spectre pointé à 1594.1 meV avait alors une intensité environ 8 fois plus faible que le second, indiquant clairement sa position enterrée.

Ces résultats confirment ce que nous savions par ailleurs:

- le champ de surface s'ajoute bien au champ piézo-électrique près de la surface et confirme donc le type n du dopage résiduel.

- l'augmentation de l'intensité intégrée pour le second puits est bien consistante avec une diminution du champ global, les fonctions enveloppe se recouvrant alors mieux. Le calcul montre que le carré du recouvrement des fonctions enveloppes est de 0.175 % pour le puits enterré et 0.109 % pour le puits de surface, soit une différence de 38 % contre 30 % expérimentalement.

Nous allons utiliser le modèle précédent afin de déterminer la densité de donneurs, compte tenu de l'écart entre les positions des spectres. Il nous faut pour cela trouver un jeu de paramètres: champ intrinsèque et densité de donneurs, qui satisfasse les résultats du tableau précédent.

La démarche est la suivante:

- i) à partir d'une densité de donneurs donnée, déterminer le champ piézo-électrique intrinsèque, qui, compte tenu du champ de surface agissant sur le premier puits, soit en accord avec la position expérimentale de la raie de luminescence.

- ii) vérifier avec ce même champ intrinsèque et compte tenu de la densité d'électrons et de l'influence éventuelle du champ de surface, que la position de la transition

elhl du second puits est elle aussi consistante avec l'expérience. Si tel n'est pas le cas on reprend au i) avec une densité de donneurs différente.

La densité de donneurs satisfaisant ces conditions est 10^{15} cm^{-3} , le champ piézo-électrique intrinsèque vaut quant à lui $0.68 \text{ mV}/\text{\AA}$. La figure IV-15 représente la structure dans de telles conditions:

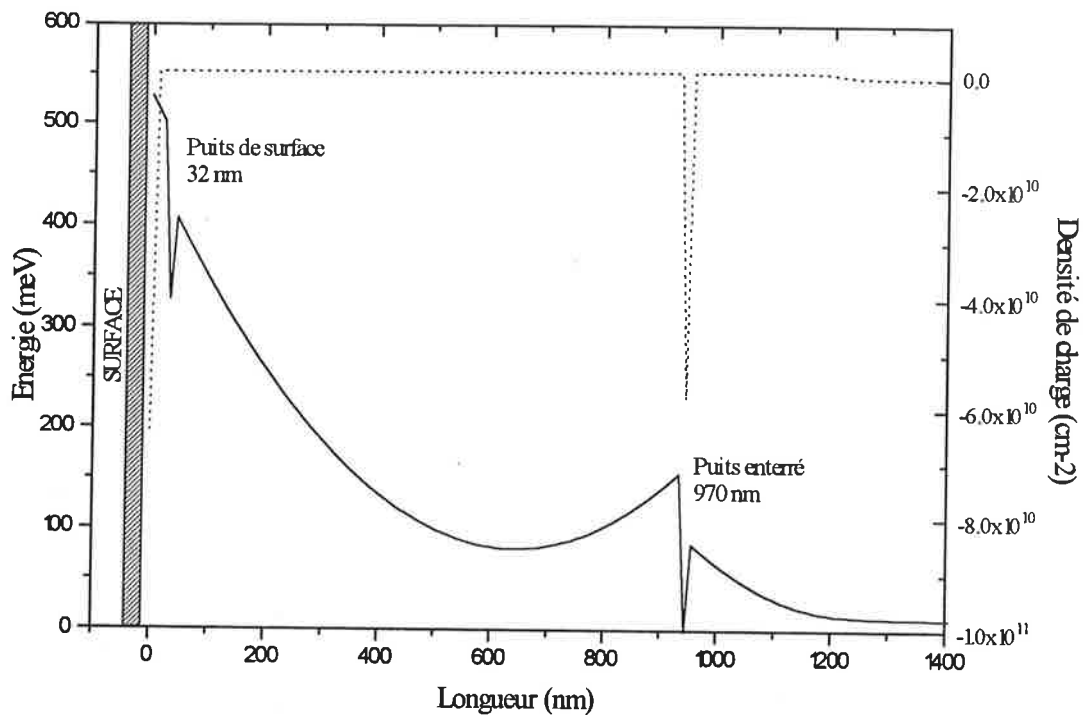


Figure IV-15 structure de bande de l'échantillon M281V compte tenu d'une densité de donneurs résiduelle de 10^{15} cm^{-3}

La densité de donneurs déterminée correspond à l'ordre de grandeur que nous attendions et le champ piézo-électrique associé est en accord avec les 12 % de manganèse présent dans les barrières. Notre modélisation donne donc de bons résultats dans le cas du double puits. Nous avons voulu le confronter à une expérience réalisée sur un échantillon en contenant 8.

D-4-2) Etude d'un échantillon à 8 puits quantiques

Il s'agissait ici du M159V qui est un multi-puits quantique de $\text{Cd}_{0.72}\text{Mn}_{0.18}\text{Te}$, chaque puits fait 32 mono-couches d'épaisseur (12 nm), la distance à la surface du premier puits est de 100 nm et la distance entre puits est également de 100 nm. Le spectre de photoluminescence réalisé avec le Saphir-Titane dans les mêmes conditions que précédemment est présenté figure IV-16.

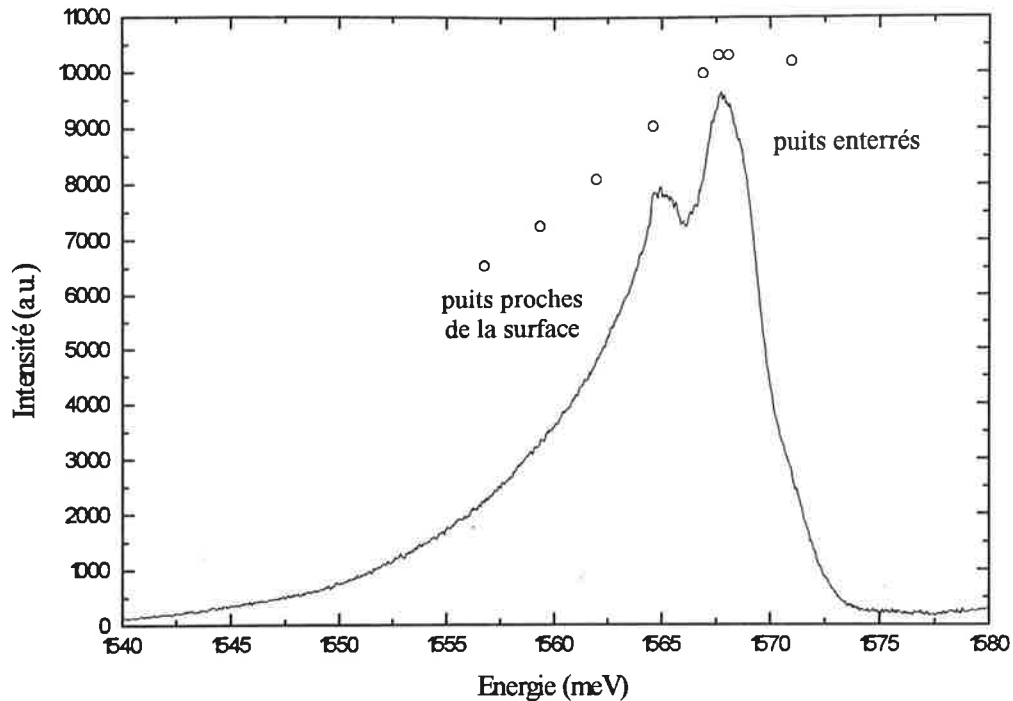


Figure IV-16 spectre de luminescence de l'échantillon M159V: huit puits quantiques de $\text{Cd}_{0.72}\text{Mn}_{0.18}\text{Te}$ de 12 nm d'épaisseur, espacés de 100 nm, excités à 1610 meV à 4 K. Les ronds ouverts correspondent aux positions théoriques des puits compte tenu d'une densité de donneurs de $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

L'allure de ce spectre est très différente de celle du double puits! Nous allons néanmoins tenter d'en tirer quelques informations. Nous avons supposé que le maximum de luminescence à 1567.7 meV correspondait aux puits enterrés, dont le champ piézo-électrique est atténué par rapport aux puits plus proches de la surface qui subissent pleinement les effets de la surface. Nous avons postulé une densité de donneurs de $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, plus importante que précédemment, de manière à rendre compte de la grande largeur de la luminescence. La figure IV-17 présente la structure supposée de l'échantillon.

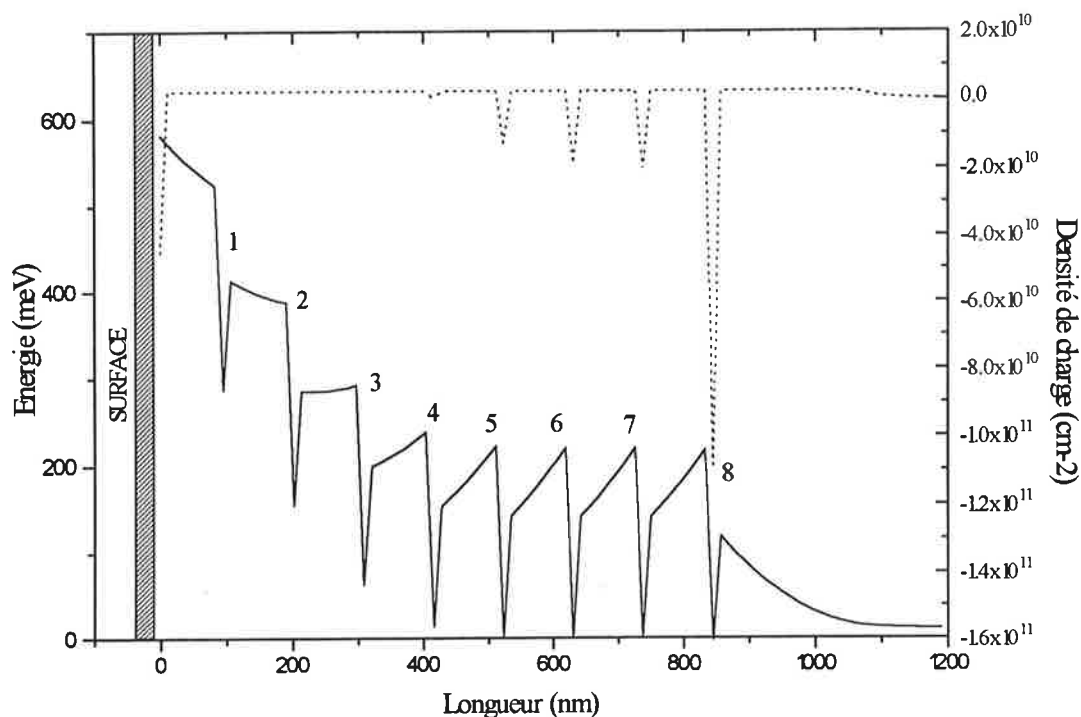


Figure IV-17 structure de l'échantillon M159V compte tenu d'une densité de donneurs de $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Un champ piézo-électrique intrinsèque de $1.18 \text{ mV}/\text{\AA}$ permet, compte tenu des effets de surface, aux puits 5, 6 et 7 d'émettre à 1567.7 meV , et au puits 4 d'émettre à 1565 meV . Nous avons porté sur la figure IV-16 la position de huit puits. Notons que le huitième est peuplé d'environ $1.2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ électrons et qu'ainsi sa luminescence est décalée vers le bleu du fait de l'écrantage. La valeur des intensités des ronds ouverts, symbolisant notre simulation, est proportionnelle au recouvrement des fonctions enveloppe. On constate une nouvelle fois un bon accord qualitatif entre l'expérience et le modèle proposé.

D-5) Conclusion

Les spectres de transmission de l'échantillon M173V contenant 40 puits quantiques présentaient une absorption excitonique de 5 meV de large. Cette faible valeur conduisait à penser que les puits étaient relativement homogènes dans l'ensemble de la structure. Le saut de potentiel causé par chaque puits quantique piézo-électrique impose néanmoins des transferts de charges dans l'ensemble du multi-puits afin de le rendre stable thermodynamiquement. Nous avons développé un modèle afin de rendre compte de ces transferts en supposant que le dopage résiduel est de type n et que le niveau de Fermi est bloqué au milieu du gap de la

surface. Nous avons confronté cette modélisation à des expériences sur un double puits et sur un échantillon en contenant huit; les résultats montrent que, qualitativement, notre simulation décrit bien la réalité pour des densités de dopage de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} .

La conséquence d'une telle densité sur le M173V est que les puits les plus proches de la surface sont encore influencés par elle et ont ainsi leur transition fondamentale décalée vers le rouge de quelques meV. L'élargissement de 5 meV de l'absorption excitonique globale de cet échantillon est sans doute causée en partie par cet effet. Nous aurons l'occasion dans la suite de ce chapitre de revenir sur cette conclusion.

E) Absorption dans les multi-puits quantiques piézo-électriques: simulation

Avant de passer au multi-puits, un détour par le puits unique hors excitation est nécessaire. Une fois définie son absorption de la façon la plus complète possible, l'adaptation au cas multiple se fait sans difficulté dans la mesure où les puits sont découplés. Nous pouvons alors tenir compte des porteurs qui les peuplent et étudier l'évolution de cette absorption.

E-1) Absorption d'un puits quantique piézo-électrique hors excitation

Notre but n'est pas ici de développer la théorie complète de ce phénomène, ce paragraphe n'y suffirait pas. Nous présenterons les principales étapes de ce calcul en nous inspirant de l'ouvrage de H. Haug et S.W. Koch [réf. 9] auquel nous ferons abondamment référence. Nous nous attacherons néanmoins à préciser trois aspects du problème:

- les calculs d'absorption présentés par Haug et Koch sont soit à deux soit à trois dimensions. Le cas intermédiaire, qui est le notre, n'est pas explicité. Nous nous attacherons, à partir du cas 2D, à détailler le passage au cas « pseudo 2D ».

- nous essaierons de plus d'isoler l'influence du champ piézo-électrique sur le calcul de l'absorption.

- nous proposons enfin une méthode simple permettant de calculer à la fois l'absorption excitonique et bande à bande dans les puits piézo-électriques.

E-1-1) Préliminaires

L'absorption dans un cristal d'une onde incidente de pulsation ω peut s'écrire de manière très générale [réf. 9 p12]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{n(\omega) \cdot c} \varepsilon''(\omega) \quad [\text{éq. IV-9}]$$

où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction (ou indice optique) du matériau, c la vitesse de la lumière et $\varepsilon''(\omega)$ désignant la partie imaginaire de la constante diélectrique. Si l'indice optique est lentement variable avec la pulsation dans le domaine d'étude, ce que nous supposons ici, l'expression précédente se simplifie en:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{n_0 \cdot c} \chi''(\omega) \quad [\text{éq. IV-10}]$$

où n_0 représente l'indice optique moyen, et $\chi''(\omega)$ la partie imaginaire de la susceptibilité électronique du matériau.

Il nous faut à présent exprimer $\chi(\omega)$ dans le cas d'une absorption par des excitons. L'expression de cette grandeur faisant intervenir les fonctions enveloppe excitoniques, nous allons les calculer avant de poursuivre.

Calcul des fonctions enveloppes excitoniques:

Notons qu'à partir de cet instant nous nous plaçons dans un cas purement bidimensionnel, l'adaptation au cas pseudo 2D sera faite ultérieurement.

Le calcul consiste en la résolution de l'équation dite de Wannier:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{\mu} + V(r) \right] \phi_v(r) = E_v \cdot \phi_v(r) \quad [\text{éq. IV-11}]$$

où r est la distance entre les deux particules, μ la masse réduite, $V(r)$ le potentiel d'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, dans notre cas $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$, et enfin le nombre quantique v indice les différentes énergies solutions de l'équation.

On distingue deux sortes de solutions: celles qui correspondent à un état lié des particules, appelé exciton de Wannier, se caractérisant par $E_v < 0$, et celles qui correspondent au continuum, les particules n'étant plus liées par interaction coulombienne; elles se caractérisent par $E_v > 0$. Nous ne nous intéressons qu'au premier niveau énergétique e1-h1 d'orbitale 1s des excitons, ainsi qu'au continuum e1-h1. Dans ce cas particulier, les fonctions enveloppes s'expriment:

cas des états liés:

$$\phi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{1}{2\pi a_{2D}^2}} \cdot \exp\left(-\frac{r}{2a_{2D}}\right) \quad [\text{éq. IV-12}]$$

$$a_{2D} = \frac{\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad [\text{éq. IV-13}]$$

a_{2D} est le rayon de Bohr à 2D, sa valeur est 4 fois plus faible que le rayon de Bohr à 3D.

$$E_v = -\frac{e^2}{32\pi\epsilon\epsilon_0 a_{2D}} \cdot \frac{1}{\left(v + \frac{1}{2}\right)^2} \quad v=0, 1, 2, \dots \quad [\text{éq. IV-14}]$$

le cas qui nous intéresse étant ici $v=0$

cas des états du continuum:

Les énergies solutions de l'équation de Wannier ne sont plus indicées par le nombre quantique v , mais par le vecteur d'onde k . Elles s'expriment en effet, dans l'approximation

parabolique: $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_x}$, le vecteur d'onde k est quantifié, mais, avec quelques

précautions, on peut traiter ces états comme un quasi-continuum.

$$\phi_{k,1s}(r) = \sqrt{\frac{k}{2R \cosh(\pi/4 a_{2D} k)}} \exp(\pi/8 a_{2D} k) \cdot \exp(-ikr) \quad [\text{éq. IV-15}]$$

R étant ici le rayon du disque considéré pour la normalisation dans le cas 2D. Dans ce formalisme, $\sum_k \equiv \frac{R}{\pi} \int dk$ [réf. 9 p190].

E-1-2) Calcul de l'absorption dans un cas purement 2D

Revenons donc au calcul de l'absorption. Haug et Koch déterminent $\chi(\omega)$ dans le cas qui nous intéresse, le résultat, en négligeant le terme non résonnant, est le suivant:

$$\chi(\omega) = -2 |d_{cv}|^2 \sum_v |\phi_v(r=0)|^2 \left[\frac{1}{\hbar(\omega + i\delta) - E_g - E_v} \right] \quad [\text{éq. IV-16}]$$

où v est le nombre quantique qui indice les solutions liées ou non de l'équation de Wannier, δ est un infiniment petit. Le terme d_{cv} est l'élément de matrice dipolaire électrique liant la bande de conduction et la bande de valence. Nous avons vu dans le chapitre II que ce terme s'écrivait:

$$d_{cv}^2 = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 m} \frac{\hbar^2}{(E_c - E_v)^2} E_p \quad [\text{éq. IV-17}]$$

L'expression de $\chi(\omega)$ devient donc:

$$\chi(\omega) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m} \cdot \frac{\hbar^2}{E_{e1-h1}^2} E_p \sum_v |\phi_v(r=0)|^2 \left[\frac{1}{\hbar(\omega + i\delta) - E_g - E_v} \right] \quad [\text{éq. IV-18}]$$

La dimension de $\chi(\omega)$ est ici le $m^3 \times \dim(|\phi_v(r=0)|^2)$, soit le *mètre* dans le cas présent. Cela peut paraître surprenant pour une susceptibilité électronique mais cela tient à l'aspect purement 2D du calcul effectué par Haug et Koch. En effet, dans ce cas de figure, l'épaisseur de l'échantillon étudié serait infiniment petite; définir alors une susceptibilité (et une absorption) n'aurait plus grand sens. Le calcul 2D est en fait réalisé sur un échantillon d'épaisseur finie, ce qui explique la dimension de χ , l'expression de l'absorption est ensuite ramenée à la dimension du m^{-1} par une division par l'épaisseur. Nous conserverons pour notre part une absorption sans dimension et un χ en mètres, puisque nous n'avons accès expérimentalement qu'à l'absorption de l'échantillon dans son ensemble.

Il vient donc:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{2\epsilon_0 m} \cdot \frac{\hbar}{n_0 c E_{e1-h1}} E_p \sum_v |\phi_v(r=0)|^2 \cdot \text{Im} \left[\frac{1}{\hbar(\omega + i\delta) - E_g - E_v} \right] \quad [\text{éq. IV-19}]$$

En utilisant l'identité de Dirac [réf. 9 p. 15], il vient:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2\epsilon_0 m n_0 c E_{e1-h1}} E_p \sum_v |\phi_v(r=0)|^2 \cdot \delta(\hbar\omega - E_g - E_v) \quad [\text{éq. IV-20}]$$

Cas des états liés:

En ne s'intéressant qu'au premier niveau des excitons, il vient:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{4\epsilon_0 m_0 n_0 c E_{e1-h1}} \cdot \frac{1}{a_{2D}^2} E_p \delta(\hbar\omega - E_g - E_0) \quad [\text{éq. IV-21}]$$

Le terme E_0 est l'énergie de liaison de l'exciton e1-h1 dans le formalisme 2D précédemment développé. Dans une description physique de l'absorption, la fonction δ doit

être convoluée par une fonction d'élargissement. Nous la prenons gaussienne, en accord avec les spectres expérimentaux observés. Il vient alors:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{4 \varepsilon_0 m n_0 c E_{e1-h1}} E_p \frac{1}{a_{2D}^2 \Delta \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\hbar \omega - E_g - E_0}{\Delta} \right)^2 \right] \quad [\text{éq. IV-22}]$$

Cas des états du continuum:

La sommation sur ν se transformant en sommation sur les k , il vient:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2 \varepsilon_0 m n_0 c E_{e1-h1}} E_p \sum_k \frac{k}{2 \cdot R \cdot \cosh(\pi/4 a_{2D} k)} \exp(\pi/4 a_{2D} k) \delta \left(\hbar \omega - E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_x} \right) \quad [\text{éq. IV-23}]$$

On passe d'une sommation sur les k à une intégrale, et l'on pose $\gamma = 16a_{2D}^2 k^2$, il vient:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2 \varepsilon_0 m n_0 c E_{e1-h1}} E_p \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{E_0/4} \cdot \frac{1}{32a_{2D}^2} \int_{\gamma} \frac{\exp(\pi/\sqrt{\gamma})}{\cosh(\pi/\sqrt{\gamma})} \delta \left(\frac{\hbar \omega - E_g}{E_0/4} - \gamma \right) \cdot d\gamma \quad [\text{éq. IV-24}]$$

Finalement il vient:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{4 \varepsilon_0 m n_0 c E_{e1-h1}} E_p \cdot \frac{1}{E_0} \cdot \frac{1}{8a_{2D}^2} \frac{\exp(\pi/\sqrt{\Gamma})}{\cosh(\pi/\sqrt{\Gamma})} \quad [\text{éq. IV-25}]$$

$$\text{avec } \Gamma = \frac{\hbar \omega - E_g}{E_0/4}$$

L'expression totale s'écrit donc:

[éq. IV-26]

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{32 a_{2D}^2 \varepsilon_0 m n_0 c E_{e1-h1}} \frac{E_p}{E_0} \left[\frac{8E_0}{\Delta \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\hbar \omega - E_g - E_0}{\Delta} \right)^2 \right] + \frac{\exp(\pi/\sqrt{\Gamma})}{\cosh(\pi/\sqrt{\Gamma})} \right]$$

On peut faire plusieurs remarques avant de passer au cas piézo-électrique:

- L'expression de l'absorption est ici valable pour tout système purement 2D, ou traité comme tel.
- elle tient compte de l'absorption excitonique e1-h1 d'orbitale 1s, ainsi que de l'absorption bande à bande e1-h1.
- le facteur de Sommerfeld est pris en compte dans l'absorption bande à bande [réf. 9 p194].
- $\alpha(\omega)$ est sans unité, on traite donc l'absorption du puits dans son ensemble.

E-1-3) Cas piézo-électrique

cas des états liés:

La fonction enveloppe excitonique dans le cas purement 2D ne possédait pas d'extension suivant z , dans le cas piézo-électrique (et pseudo-2D en général) elle en possède par contre une. Rappelons que dans ce cas:

$$\varphi_{\text{ex}}(\rho_{\text{eh}}, z_e, z_h) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \varphi_e(z_e) \cdot \varphi_h(z_h) \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{\rho_{\text{eh}}^2 + \alpha(z_e - z_h)^2}}{\lambda}\right) \quad [\text{éq. IV-27}]$$

Nous avons exprimé l'élément de matrice de transition dipolaire entre l'état « vide d'exciton » et l'état « exciton », au chapitre II, dans ce cas particulier. L'expression de l'absorption devient donc dans le cas d'une extension suivant z , et en ne considérant que les excitons e1-h1 1s:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2 \varepsilon_0 m n_0 c E_{\text{e1-h1}}} E_p \cdot \left| \int_L \frac{\varphi_{\text{ex}}(0, z, z)}{\sqrt{N_0}} \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega - E_g - E_b) \quad [\text{éq. IV-28}]$$

soit:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2 \varepsilon_0 m n_0 c E_{\text{e1-h1}}} E_p \frac{|\langle \varphi_e | \varphi_h \rangle|^2}{N_0} \cdot \delta(\hbar\omega - E_g - E_b) \quad [\text{éq. IV-29}]$$

où E_b est l'énergie de liaison de l'exciton e1-h1.

Elle n'est plus calculée dans un modèle purement 2D, mais par les méthodes Peyla ou variationnelle déjà évoquées.

En reprenant l'élargissement gaussien utilisé précédemment il vient finalement:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2 \epsilon_0 m n_0 c E_{e1-h1}} E_p \frac{|\langle \varphi_e | \varphi_h \rangle|^2}{N_0} \frac{1}{\Delta \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\hbar \omega - E_g + E_b}{\Delta} \right)^2 \right] \quad [\text{éq. IV-30}]$$

cas du continuum:

Ce cas est plus délicat à traiter que le précédent. Nous connaissons la forme des fonctions d'onde des particules libres dans le cas piézo-électrique, mais pas celle du continuum tel que nous l'avons défini. En effet la détermination de ces états en considérant les énergies propres positives de l'équation de Wannier [éq.IV-11], permet de tenir compte du facteur de Sommerfeld, c'est à dire d'une sorte de mémoire que les états ionisés (i.e. du continuum) gardent des états liés. Ce facteur est très important quand on s'intéresse au spectre d'absorption puisqu'il en modifie beaucoup la forme [réf. 4 p.196].

Afin de contourner ce problème nous allons utiliser un résultat en apparence anecdotique des références [réf. 7 et 10]. Ces travaux rapportent l'étude de l'absorption de multi-puits quantiques piézo-électriques CdTe/CdMnTe orientés <111>, hors excitations. L'étude théorique de l'absorption a été réalisée en considérant la fonction d'essai à deux paramètres variationnels que nous utilisons aussi dans ce travail et l'expression théorique de l'absorption excitonique est la même que celle présentée dans l'équation IV-30, bien que la manière de la déterminer soit très différente. Il ressort de ces travaux que les absorptions expérimentales et théoriques correspondent très bien pour la dizaine d'échantillons étudiés, ce qui valide la méthode que nous employons ici.

Le résultat « anecdotique » dont nous parlons plus haut est le suivant:

Si, au lieu de considérer la fonction d'essai à deux paramètres variationnels, on considère une fonction d'essai qui ne prenne pas en compte la corrélation de l'électron et du trou selon

l'axe de croissance, c'est à dire: $\varphi_x(\rho_{eh}, z_e, z_h) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \varphi_e(z_e) \cdot \varphi_h(z_h) \cdot \exp\left(-\frac{\rho_{eh}}{\lambda}\right)$, et que

l'on impose au paramètre λ de prendre pour valeur $\lambda = \sqrt{0.65 a_{3D}^2 + D_0^2}$, où D_0 est la distance suivant l'axe z séparant les maximums des fonctions enveloppe des électrons et des trous, on se rend alors compte que les absorptions expérimentales et théoriques continuent à très bien se

correspondre pour la dizaine d'échantillons étudiés. Cette transformation signifie simplement que le facteur de normalisation $N_0 = \text{fonction}(\alpha, \lambda)$ est très bien reproduit par l'expression: $\frac{\pi(0.65 a_{3D}^2 + D_0^2)}{2}$ (normalisation d'une fonction purement 2D), et qu'ainsi les absorptions sont égales dans les deux calculs.

Si on réécrit légèrement différemment la fonction d'essai:

$$\varphi_x(\rho_{eh}, z_e, z_h) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \varphi_e(z_e) \cdot \varphi_h(z_h) \cdot \exp\left(-\frac{\rho_{eh}}{2 \cdot \lambda/2}\right), \text{ et qu'on la compare à l'expression}$$

purement 2D détaillée dans le préliminaire, on voit que $\lambda/2$ joue le rôle d'un pseudo rayon de Bohr à deux dimensions. On a alors $\lambda/2 = 1.6 \sqrt{a_{2D}^2 + (D_0/3.2)^2}$. Dans CdTe on a vu que $\epsilon=10$ et $\mu=0.067 \cdot m_0$, le rayon de Bohr à 2D vaut alors 19.4 Å et 77.5 Å à 3D. D_0 ne dépassant pas 100 Å dans nos échantillons, on voit que $\lambda/2$ varie entre 31 Å et 59 Å environ. Tout se passe donc comme si le rayon de Bohr 2D était étiré, jusqu'à presque atteindre la valeur 3D dans certains cas, à cause de la séparation spatiale des porteurs.

On peut ainsi reprendre le calcul effectué dans le cas purement 2D, en remplaçant a_{2D} par $\lambda/2$. L'absorption du continuum e1-h1 du puits quantique piézo-électrique s'écrit donc finalement:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{4 \epsilon_0 m n_0 c E_{e1-h1}} E_p \cdot \frac{1}{E_0} \cdot \frac{1}{2\lambda^2} \left| \langle \varphi_e | \varphi_h \rangle \right|^2 \frac{\exp(\pi/\sqrt{\Gamma})}{\cosh(\pi/\sqrt{\Gamma})}$$

$$\text{avec } \Gamma = \frac{\hbar\omega - E_g}{E_0/4} \text{ et } E_0 = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 \lambda/2}$$

[*éq. IV-32*]

Si $\Gamma < 0$ on pose $\alpha(\omega) = 0$

E-2) Passage au multi-puits

E-2-1) Introduction

Nous avons à présent l'expression de $\alpha(\omega)$ tant pour l'exciton que pour le continuum. Si $I_0(\omega)$ est la puissance incidente à la pulsation ω , la puissance en sortie d'un puits quantique est $I_0(\omega)(1-\alpha(\omega))$. Si à présent on empile N puits quantique, la puissance de sortie s'exprime simplement $I_0(\omega)(1-\alpha(\omega))^N$.

E-2-2) Premiers résultats

Nous avons simulé l'absorption de l'échantillon M173V, hors excitation, elle correspond donc au spectre sans pompe déjà présenté. Le calcul de l'absorption dans le continuum nécessite la détermination du paramètre λ , qui, pour cet échantillon, vaut 70 Å. Nous l'avons en fait aussi utilisé pour la fonction enveloppe de l'exciton. La justification d'une telle démarche est expliquée au début du paragraphe E-3.

Nous avons utilisé le spectre de transmission d'un substrat seul afin d'en décrire le comportement. Nos simulations sont donc le produit d'une absorption expérimentale pour le substrat et théorique pour le puits.

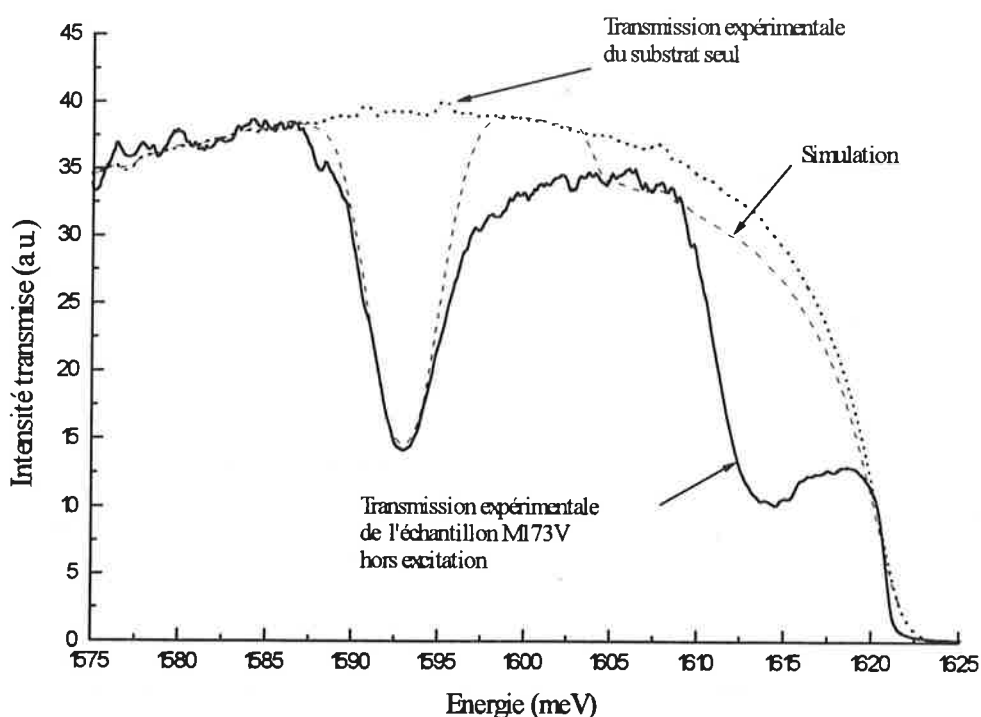


Figure IV-18 transmission expérimentale et simulée avec paramètre ajustable de l'échantillon M173V hors excitation.

La correspondance au niveau de l'exciton est excellente. L'absorption observé vers 1605 meV s'accorde très bien avec l'absorption calculée du continuum.

Une différence nette est néanmoins observée aux alentours de 1600 meV. Nous avons remarqué une luminescence supplémentaire, à la température de l'azote, sur l'échantillon M482V, et nous l'avons attribué par une analyse de forme, aux excitons $e1-h1$ 2s. On peut, dans cette simulation de la transmission, voir ici aussi leur signature. Mais on ne peut exclure la possibilité que certains puits quantiques, par des fluctuations de largeur par exemple, voit la position de leur transition excitonique fondamentale décalée vers le bleu et contribuer à

expliquer cette différence. Néanmoins cette dernière explication ne peut se justifier que si ces puits sont très différents de la majorité.

On pourrait penser aussi à une relaxation partielle de la structure et donc à une diminution du champ piézo-électrique au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface. Nous reparlerons de ces phénomènes dans le paragraphe E-3-3, où nous pourrions alors conclure à une absorption par les excitons e1-h1 2s.

E-3) Evolution avec la densité de porteurs

Nous nous plaçons toujours dans des limites de densité où l'on néglige les phénomènes à N-corps. Dans ce cadre, la densité de porteurs influera sur les paramètres suivants (conséquence de l'écrantage du champ piézo-électrique):

- le gap bande à bande E_g
- l'énergie de liaison E_b
- le recouvrement des fonctions enveloppe $|\langle \varphi_e | \varphi_h \rangle|$
- la distance entre les maximums des fonctions enveloppe, et donc λ

L'évolution des trois premiers nous est connue depuis le chapitre II, celle de λ mérite quelques commentaires. Pour les densités considérées, la forme des puits obtenue après écrantage partiel du champ piézo-électrique reste proche de celle qu'ils auraient si le champ piézo-électrique était légèrement plus faible (voir à ce propos le paragraphe consacré à l'influence du dopage résiduel sur les simples puits dans le chapitre II de ce mémoire). Le fait de remplacer les deux paramètres variationnels α et λ par un seul, dont on impose la valeur, a été validée hors excitation sur une dizaine de puits de largeurs différentes et exhibant des champs variés. On peut ainsi concevoir sans mal que l'on décrira bien l'évolution des ces deux paramètres variationnels en fonction de la densité, en considérant uniquement l'évolution de la distance des maximums des fonctions enveloppe, et en modifiant en conséquence le paramètre unique λ . Pour des densités n'excédant pas quelques 10^{11} cm^{-2} , l'évolution est linéaire et s'exprime pour cet échantillon: $\lambda(n) = \lambda_0 - 1.22 \frac{n}{10^{11}}$, où λ est en Å, n en cm^{-2} , et $\lambda_0 = 70 \text{ Å}$.

E-3-1) Première approche

Le programme de simulation n'appelle pas de commentaires particuliers à un détail près. On ne fournit pas au programme la puissance incidente de pompe, mais on lui indique la

densité de porteurs créée dans le premier puits. Si n_0 est cette densité, le i ème puits sera peuplé de $n_0(1-\alpha_{pompe})^i$. L'absorption par les puits de l'intensité de pompe reste un problème. Les expériences réalisées en pompage résonnant nous ont permis de constater qu'elle ne variait pas beaucoup que l'on excite dans le continuum ou dans l'exciton e1-h1. Face à ce flou, nous avons décidé de considérer, pour ces simulations, que la pompe est absorbée à hauteur de 2.4% dans chaque puits (voir C-1-1).

La figure IV-19 montre le résultat de ces calculs pour différentes densités, en tenant ou non compte de l'inhomogénéité de population des différents puits. Ne pas en tenir compte n'a aucune justification physique, mais permet de montrer l'influence de telles disparités sur ces matériaux non-linéaires, en effet compte tenu de l'absorption de la pompe, si le premier puits recevait 100 mW, le dernier ne recevrait que 38 mW.

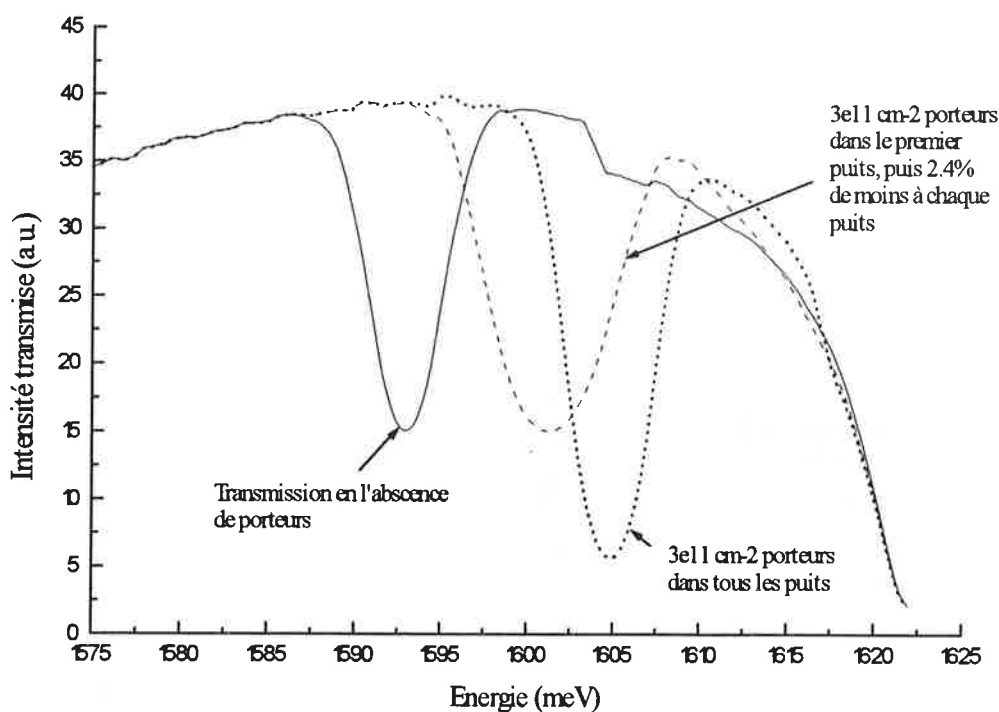


Figure IV-19 simulation de la transmission de l'échantillon M173V en l'absence de porteurs (trait plein), en considérant les porteurs uniformément répartis dans les différents puits (trait pointillé) et en les considérant répartis de façon inhomogène du fait de l'absorption de la pompe (trait haché)

On se rend compte très vite à la vue de ce calcul, que la position du maximum d'absorption ne peut pas nous fournir d'informations très précises sur le degré d'écrantage du champ piézo-électrique, ce que nous avons pourtant utilisé pour le traitement des spectres de luminescence. Mais, ceux-ci provenant d'un seul puits, les effets d'inhomogénéité n'existaient pas.

Reste que le calcul présenté est très loin de reproduire l'allure des spectres expérimentaux réalisés en présence de porteurs. Une raison possible est que nous n'avons tenu compte que d'une seule source d'inhomogénéité, et il en existe une multitude. Nous allons dans le paragraphe suivant en dénombrer quelques-unes et étudier leurs influences sur l'absorption simulée.

E-3-2) Où l'on tient compte des inhomogénéités

E-3-2-1) Aspect gaussien des faisceaux test et pompe.

Le faisceau pompe n'est pas uniforme, et au premier ordre la répartition d'intensité suit une loi gaussienne. On va ainsi créer dans chaque puits une densité de porteurs qui suivra elle aussi cette loi. Le faisceau test excursionne une zone à l'intérieur de cette répartition, la figure IV-20 illustre cette situation:

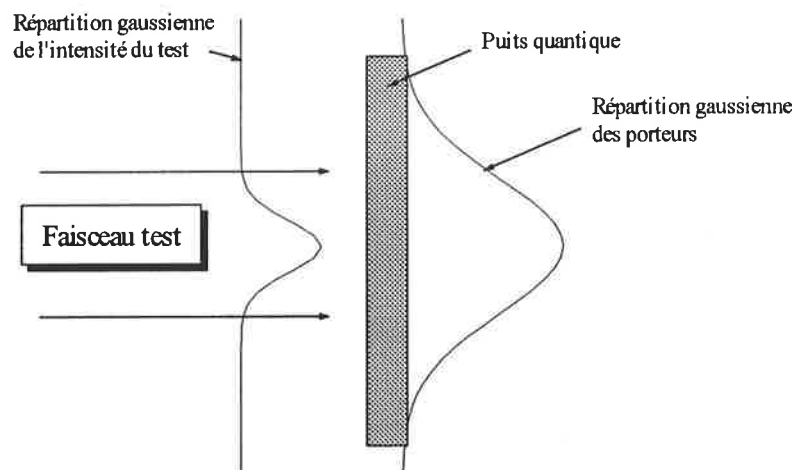


Figure IV-20 schématisation de l'arrivée du faisceau test gaussien venant excursionner l'échantillon peuplé de façon inhomogène du fait de l'aspect lui aussi gaussien du faisceau pompe.

On constate donc que les ailes du faisceau test vont excursionner des zones de plus faibles densités que le sommet. Nous avons mesuré lors de ces expériences des dimensions à mi-hauteur de $40\mu\text{m}$ pour le test et $100\mu\text{m}$ pour la pompe. n_0 correspond maintenant à la densité maximale de porteurs dans le premier puits. Au niveau informatique, on se place en coordonnées cylindriques, r désignant la position dans le plan du puits. Connaissant n_0 , l'absorption de la pompe, et la largeur de la gaussienne, on tire simplement $n_i(r,i)$ où i indice le

numéro du puits considéré. Pour une énergie donnée ω , l'intensité du test en sortie du multi-puits s'exprime:

$$I(\omega) = 2\pi \int_r I_0(r) \prod_{i=1}^N (1 - \alpha(\omega, n_i(r, i))) \cdot r \cdot dr \quad [\text{éq. IV-33}]$$

Où N est le nombre total de puits et I_0 l'intensité gaussienne du faisceau test incident. Les résultats de cette simulation sont présentés dans la figure IV-21.

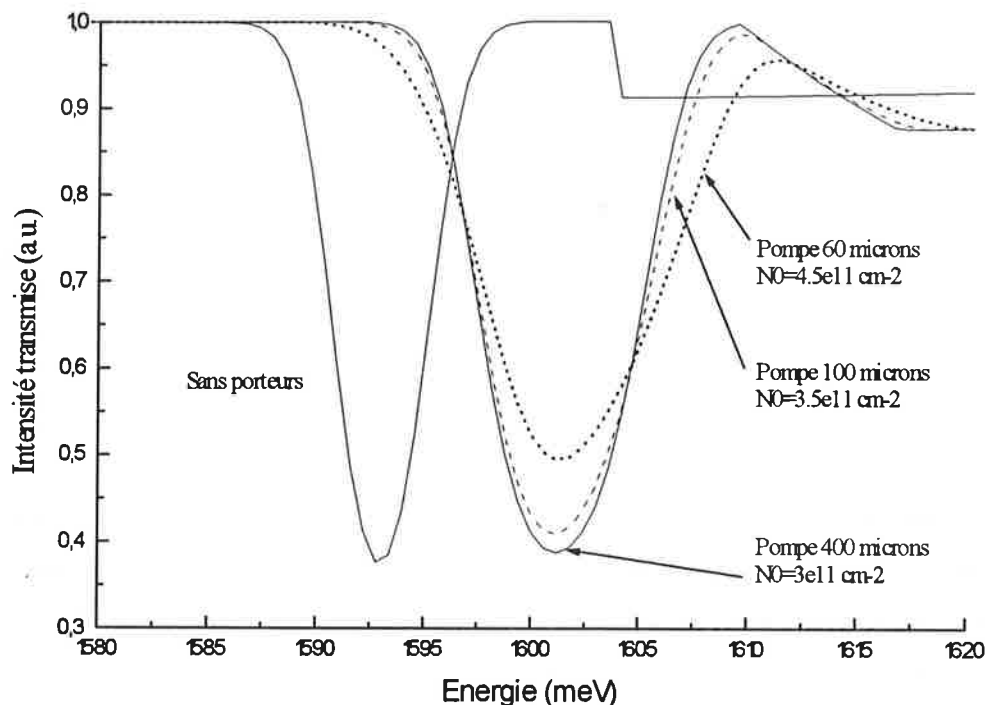


Figure IV-21 simulation du spectre de transmission de l'échantillon M173V hors excitation, et en présence de porteurs pour différentes largeurs à mi-hauteur du spectre de pompe. Le faisceau test est de 40 μm .

Nous avons supprimé la transmission du substrat pour plus de clarté. Le faisceau test fait toujours 40 μm de large.

Le cas où la pompe atteint 400 μm de large correspond en fait à une excitation homogène en regard de la petite taille du faisceau test.

La situation de l'expérience (100 μm) laisse entrevoir quelques traces d'inhomogénéité. La forme des spectres est légèrement différente, et nous avons augmenté dans ce dernier cas la valeur de n_0 afin de faire correspondre les minima de transmission. Ceci montre que les ailes du test excursionnent des zones où la densité a chuté. Ceci étant dit, l'influence dans le cas de l'expérience reste minimale, et ne modifiera pas fondamentalement les résultats de la simulation.

Nous avons porté pour information le cas d'une pompe plus étroite ($60\mu\text{m}$) où les effets se font nettement sentir. Il correspond à la largeur qu'aurait la tache sans la lentille de défocalisation que nous avons ajoutée.

E-3-2-2) Effet de la largeur de la raie excitonique

La largeur de la raie d'absorption excitonique $e1-h1$ hors excitation est d'environ 5 meV. Nous avons observé en luminescence, pour de très faibles excitations, des largeurs environ deux fois inférieures. Nous avons attribué ces élargissements d'une part à une dispersion de la valeur du gap autour d'une valeur nominale E_{g0} , et d'autre part à des recombinaisons excitoniques à $k \neq 0$. Ces explications restent valables pour chaque puits d'un multi-puits. Néanmoins on peut concevoir que la valeur E_{g0} varie légèrement d'un puits à l'autre dans la structure. Cette seconde source d'élargissement explique les 5 meV mesurés expérimentalement.

Dans les simulations des spectres de transmission nous avons considéré jusqu'à présent un élargissement constant d'un puits à l'autre, et indépendant de la densité.

Afin de tenir compte de l'influence des porteurs nous allons utiliser un des résultats obtenus en luminescence. Nous avons en effet constaté que la largeur à mi-hauteur variait, au premier ordre, linéairement avec la densité totale de porteurs. On peut donc tenir compte de l'influence des porteurs sur l'élargissement de chaque puits. Comment, par contre, intégrer la dispersion de E_{g0} d'un puits à l'autre?

Nous n'avons aucun moyen de connaître la position en énergie de chacun des 40 puits, et lors des essais que nous avons effectués, nous nous sommes rendu compte que la forme de cette dispersion a une influence importante sur l'allure de nos simulations. Il faudra donc prendre avec prudence les résultats finals obtenus. Néanmoins nous avons déterminé en début de chapitre que la densité de porteurs résiduels était suffisamment faible pour provoquer une variation du champ piézo-électrique effectif des puits le long de la structure. La tendance de cette variation était un décalage de la transition fondamentale des puits vers le rouge au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface. Des expériences de luminescence à très basse puissance et en excitant dans les barrières ont été réalisées sur cet échantillon. Cette excitation non résonnante permettait de ne peupler que les premiers puits. Le maximum du spectre de luminescence ainsi obtenu est pointé à 1589 meV, soit dans la partie basse énergie de l'absorption, ce qui est cohérent avec la description précédente.

Nous avons tenu compte de ce phénomène en considérant une variation linéaire de la position de la transition fondamentale des puits, de telle sorte que sur l'ensemble de la structure le décalage soit de 4.1 meV. Si on ajoute à cela une largeur intrinsèque de 2.4 meV par puits, déterminée en photoluminescence, on retrouve bien la largeur à mi-hauteur de 5 meV du spectre de transmission.

La variation globale de 4.1 meV est en bon accord avec les valeurs trouvées dans le cas de faibles dopages résiduels.

Nous avons enfin considéré un élargissement linéaire en fonction de la densité de paires de pente $0.5 \cdot 10^{11} \text{ meV} \cdot \text{cm}^{-2}$, cette valeur correspondant à celle trouvée dans le chapitre III.

La figure IV-22 montre l'influence de ces effets sur la forme des spectres simulés pour une densité de $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ porteurs.

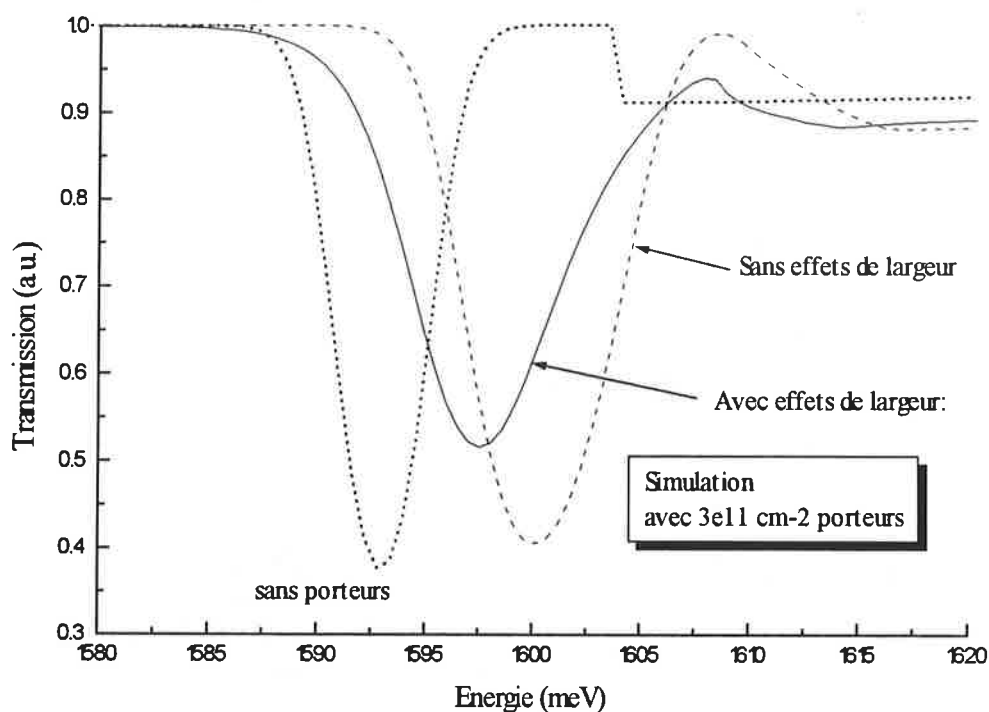


Figure IV-22 influence de la largeur du spectre d'émission excitonique causée par la densité de porteurs et par une distribution de la position des transitions fondamentales dans le multi-puits (voir texte)

Ces effets sont assez considérables, comme on peut s'en rendre compte.

E-3-3) Comparaison à l'expérience

Nous allons à présent tenter de simuler les spectres expérimentaux obtenus en tenant compte des trois types d'inhomogénéité présentés. Si on a pu montrer que la taille du faisceau

pompe par rapport à celle du faisceau test était suffisante pour gommer l'effet des ailes de la pompe, les effets des trois autres sont très importants. L'inhomogénéité de population d'un puits à l'autre causée par l'absorption progressive de la pompe est aisément simulable. Rappelons néanmoins que nous considérons qu'elle est centrée sur l'exciton e1-h1 dans nos calculs, alors que les expériences se font en excitant dans le continuum. Il reste donc une imprécision quant à la valeur de l'absorption de pompe. Les effets de largeurs sont eux décrits de manière phénoménologique, sans réelle assurance de validité. Leurs influences étant très importantes, les résultats des simulations doivent être considérés avec prudence. La figure IV-23 illustre les résultats en considérant donc que l'énergie de la transition fondamentale se décale vers le rouge au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface.

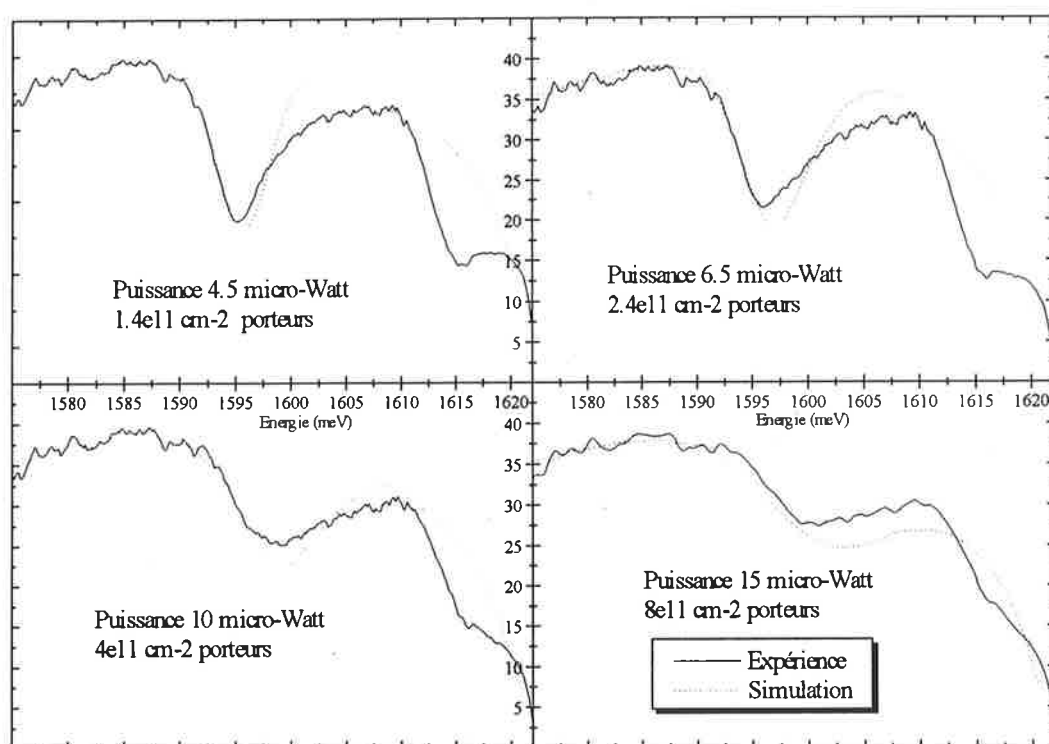


Figure IV-23 simulations et spectres de transmission expérimentaux en fonction de la puissance de pompe. Ils sont enregistrés 50 ps après le assage de la pompe, à une température de 10 K. Les densités de paires sont celles injectées dans le programme de simulation.

E-3-3-1) Discussion générale.

Les simulations correspondent qualitativement assez bien à l'expérience. Mais nous avons vu dans le précédent chapitre qu'au-delà de $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ les excitons étaient très perturbés par les effets à N-corps, dont nous ne tenons pas compte dans cette simulation. La

conséquence principale est une forte diminution de leur force d'oscillateur (voir chapitre V), ceci étant d'autant plus vrai pour les puits en surface, les plus peuplés. Notre modèle surestime donc la force d'oscillateur globale de la transition, d'autant plus que la densité augmente, ce qui s'accorde bien avec les différences observées entre la simulation et l'expérience.

On peut par contre être surpris qu'il n'y ait pas plus de différences, notamment pour le spectre à 15 μW , quand les densités nécessaires au modèle devraient quasiment ioniser tous les excitons et « tuer » l'absorption. D'une part, du fait de l'inhomogénéité du peuplement, les puits les plus enterrés sont beaucoup moins excités que ceux en surface. Dans le cas du spectre à 10 μW , où $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ porteurs sont nécessaires dans le premier puits, le dernier ne sera peuplé au maximum que de $1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, ce qui laisse supposer que des excitons peuvent encore être stables (voir le chapitre III et le chapitre V). Et d'autre part, en anticipant une nouvelle fois sur les résultats du prochain chapitre, il y a renormalisation du gap bande à bande, et l'exciton est progressivement remplacé, au fur et à mesure que la densité augmente, par les paires libres. La relative bonne correspondance entre simulation et expérience même aux densités élevées trouve ici son explication: il est très probable qu'une bonne partie de l'absorption, simulée par notre modèle purement excitonique, soit en réalité de l'absorption par des paires libres. Cette interprétation est cohérente avec le phénomène observé aux puissances 10 et 15 μW sur le flanc basse énergie, à savoir un décalage vers le bleu de ce flanc par rapport à la simulation:

-pour les deux puissances inférieures ce flanc est bien décrit. Par contre, pour les spectres à 10 et 15 μW , les densités de porteurs nécessaires à la simulation sont suffisantes pour que l'on puisse considérer que l'absorption est due pour beaucoup aux paires libres. Un tel type d'absorption est beaucoup plus sensible au remplissage de bande que l'absorption excitonique. Ce phénomène est lié au principe d'exclusion de Fermi: à très forte densité de porteurs, les états du bas des bandes de conduction et de valence tendent à se remplir tous, empêchant ainsi la création de nouvelles paires par absorption de photons à ces énergies. Elle est alors principalement le fait des états à plus hautes énergies, moins peuplés. Par cette saturation, on peut ainsi observer un décalage vers le bleu de l'absorption, ce qui semble être le cas pour les puissances 10 et 15 μW .

E-3-3-2) Rapport entre la puissance et la densité de paires

La figure IV-24 illustre cette dépendance.

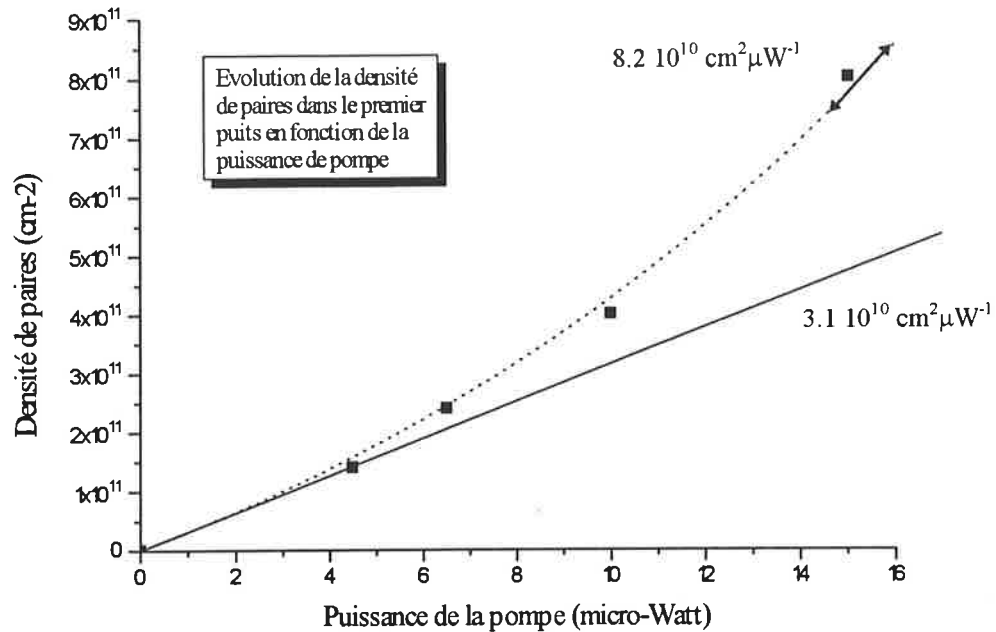


Figure IV-24 évolution de la densité de paires déterminée par les simulations (voir figure IV-19) en fonction de la puissance de pompe

On peut être surpris par cette dépendance non-linéaire, mais son explication tient à nouveau aux propriétés du champ piézo-électrique. Nous avons pu vérifier expérimentalement que son écrantage était instantané à l'échelle de la durée de la pompe (voir C-1-a), ainsi au fur et à mesure que la pompe traverse un puits quantique, son absorption crée des paires électrons-trous qui écrantent partiellement le champ piézo-électrique... et qui augmentent donc la force d'oscillateur. La fin de la pompe sera donc plus absorbée que le début, et ce d'autant plus qu'elle est intense. On s'attend donc à une dépendance sur-linéaire de la densité en fonction de la puissance, ce que notre simulation montre bien. Les ordres de grandeur sont de plus parfaitement respectés puisque pour une densité de $8.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ la force d'oscillateur doit augmenter d'un facteur 2.5 environ par rapport au cas zéro porteur, ce que l'on retrouve très bien au niveau de la pente.

E-3-3-3) Absorption non-prise en compte vers 1600-1605 meV

L'absorption non-simulée, vers 1600-1605 meV, pourrait être attribuée à quelques puits quantiques différents de la majorité. Son décalage vers le bleu par rapport à la raie principale élimine les puits de surface et les simulations des structures effectuées dans le paragraphe D n'indiquent pas que des puits puissent être ainsi perturbés.

Il est par contre concevable qu'une relaxation partielle de la structure se produise. Dans un tel cas de figure le champ piézo-électrique des puits de surface serait plus faible qu'ailleurs, la transition étant donc décalée vers le bleu. Cette hypothèse est en contradiction avec les expériences de photoluminescence déjà décrites.

Reste donc la possibilité d'un accident lors de la croissance. Nous avons tenté de simuler des fluctuations de largeur et de contraintes à l'intérieur de l'échantillon de manière à reproduire cette absorption. Il faut alors supposer des variations brusques et localisées de plusieurs mono-couches atomiques de la largeur des puits, ainsi qu'une chute énorme du rayon de Bohr effectif, λ_0 , qui passait de 70 Å à 50 Å. Les configurations ainsi atteintes ne s'accorde pas avec la qualité habituelle de nos puits.

Seuls les excitons ns (2s, 3s,...) permettent à notre avis d'expliquer l'absorption détectée vers 1600-1605 meV. Nous n'avons pas pu simuler théoriquement leur absorption, n'étant pas capable de fabriquer une fonction d'onde les décrivant correctement dans le cas piézo-électrique. Ce problème est complexe puisque nous ne pouvons pas avoir recours à une forme variationnelle. En effet, à moins de parfaitement connaître l'espace où doit se trouver cette fonction, on risque par cette méthode de tendre vers le cas 1s. Si on construit la forme variationnelle de telle sorte qu'elle soit orthogonale à la forme 1s, rien ne nous assure que la fonction finalement déterminée soit suffisamment proche de la réalité pour qu'elle soit utilisable dans le calcul de l'absorption.

Ces formes variationnelles donnent de très bons résultats dans les calculs d'énergies de liaison, mais l'utilisation directe de l'allure des fonctions enveloppe déterminées doit être traitée avec beaucoup de précautions. Nous l'avons utilisée pour notre part dans le cas 1s car cette démarche a été validée par ailleurs dans ce cas précis [réf.10].

F) Conclusion

La modélisation des spectres expérimentaux a permis, malgré les nombreuses hypothèses qu'elle a nécessitées, de conclure:

- qu'une partie de l'absorption observée provenait sans doute des excitons 2s.
- que les phénomènes à N-corps perturbent nos interprétations à des densités équivalentes à celles déterminées dans le chapitre III
- que les constantes de temps de retour à l'équilibre et les déplacements observés aux temps courts éliminent la possibilité d'un écrantage du champ à

longue distance, comme observé dans les III-V et attestent donc que les porteurs photo-crées dans les puits écrantent bien localement les champs piézo-électriques intrinsèques.

- que les inhomogénéités d'excitation avaient, sur nos structures, des effets importants au niveau de l'élargissement des spectres, rendant leur interprétation délicate.
- et qu'enfin les spectres enregistrés pendant la durée de la pompe montrent le caractère ultra-rapide de l'écrantage du champ piézo-électrique. La résolution instrumentale ne nous permet de donner qu'une majoration de la dynamique, soit typiquement 100 fs.

Références du chapitre IV

- [1] D. R. Harken et al., Appl. Phys. Lett., **66**, p. 857 (1995)
- [2] D. S. McCallum et al., J. Appl. Phys., **70**, p. 6891 (1991)
- [3] A. N. Cartwright et al., J. Appl. Phys., **73**, p. 7767 (1993)
- [4] W. Langbein, M. Hetterich et C. Klingshirn à paraître dans
- [5] I. Lawrence, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 20 oct. 1994, « *Transfert d'excitation dans les hétéro-structures semi-magnétiques CdTe/CdMnTe* »
- [6] Bassani et al., J. of Cristal Growth, **138**, p. 607 (1994)
- [7] R. André, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 16 sept. 1992, « *Effet piézo-électrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe* »
- [8] H. K. Gummel, IEEE Transactions on electron devices, **oct. 1965**, p. 455
- [9] H. Haug et S. W. Koch, « *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors* » (2nd édition, World Scientific, 1993)
- [10] André et al., à paraître dans Phys. Rev. B (1995)
- [11] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, « *Numerical Recipes* » (Cambridge University Press 1988)
- [12] P. Van Halen et D.L. Pulfrey, J. Appl. Phys., **57**, p. 5271 (1985) rectifié dans J. Appl. Phys., **59**, p. 2264 (1986)

Chapitre V

Etude des phénomènes à N-corps

Avant propos: Nous avons jusqu'à présent considéré que les porteurs (électrons et trous) n'interagissaient entre eux que par l'intermédiaire du potentiel de Coulomb, et que leurs états pouvaient être décrits par des Hamiltoniens à une particule. Nous avons de ce fait négligé deux types d'effets qui apparaissent dès que le système comprend plus d'une particule:

- d'une part la répulsion qu'exerce chaque électron sur ses voisins (le problème est identique pour les trous)

- et d'autre part les interactions d'échanges (deux particules qui échangent leur vecteur k) et de corrélation (faisant intervenir 3 particules ou plus).

Ces phénomènes à N-corps, comme nous le verrons dans ce chapitre, ont des implications beaucoup plus importantes dans le cas de paires libres que dans le cas des excitons. C'est ce qui nous a permis de les négliger, a priori, dans les études réalisées dans les précédents chapitres. Comme nous le verrons aussi, ce type de calcul est déjà très complexe dans le cas des paires libres, et le devient encore davantage dans le cas des excitons. C'est pourquoi nous nous attacherons d'abord à étudier le cas d'un plasma d'électrons purement 2D. Nous verrons ensuite l'adaptation au cas pseudo-2D piézo-électrique, puis les conséquences au niveau des excitons.

Dans tout ce chapitre, les variables écrites en caractères gras sont des vecteurs, et des scalaires dans le cas contraire.

A) Plasma d'électrons purement 2D

A-1) Introduction

La démarche la plus complète serait de résoudre l'équation de Schrödinger associée à un système à N particules, comme nous l'avons fait dans le cas à une particule. La détermination de la partie cinétique d'un tel Hamiltonien ne pose pas de problème puisque qu'il est la somme de N parties cinétiques d'Hamiltoniens à une particule. La partie "potentiel", quant à elle, fait

intervenir une somme double sur toutes les particules. La fonction d'onde associée au système à N particules doit être construite avec précaution. En effet si le produit des N fonctions d'onde à une particule vérifie bien la partie purement cinétique de l'équation de Schrödinger, il ne satisfait pas au principe d'anti-symétrie propre aux fermions [réf. 1]. Si $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)$ est la fonction d'onde du système, où les \mathbf{r}_i sont les positions des différentes particules, ce principe impose que:

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad [\text{éq. V-1}]$$

Si ϕ est le produit des fonctions d'onde à une particule, ce principe n'est pas vérifié. Ce problème conduit immédiatement au suivant, à savoir que la base des fonctions propres qui nous permet de construire, par combinaison linéaire, toutes les fonctions d'onde à une particule n'est pas adaptée au cas N particules. Il nous faut donc construire une nouvelle base. Slater [réf. 1] a montré que l'on pouvait définir les fonctions d'onde de cette nouvelle base à partir des états de l'ancienne base, sous la forme d'un déterminant qui porte son nom:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{r}_1) & \dots & u_1(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ u_N(\mathbf{r}_1) & \dots & u_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad [\text{éq. V-2}]$$

où les u_α sont les fonctions d'onde de l'ancienne base (les $\exp(i \mathbf{k}_\alpha \mathbf{r})$ pour les systèmes 3D classiques) et Ψ est une des nouvelles fonctions de la nouvelle base. Celle ci est donc une somme de N! termes, chacun d'eux étant le produit de N fonctions.

On voit vite que le traitement de telles fonctions et de tels Hamiltoniens par les méthodes classiques de la mécanique quantique est absolument impossible. Il a donc été nécessaire de concevoir un formalisme mathématique adapté à ce cas. C'est ce qu'on appelle « la seconde quantification ». Elle n'enlève rien à la physique (les approximations viendront plus tard!), mais permet simplement de manipuler et d'exprimer les différents opérateurs de manière utilisable. Son inconvénient majeur mais inévitable est son aspect justement très mathématique, les concepts physiques sous-jacents se noient très vite dans le formalisme pour qui n'y est pas parfaitement familiarisé.

Il faut de plus garder en mémoire que les phénomènes de renormalisation sont des problèmes passionnants si l'en est, mais très délicats et complexes à traiter. A titre d'exemple nous verrons que les nombreuses approximations que nous serons amenés à faire ne sont pas toujours simples à justifier.

Ces considérations ont guidé la démarche adoptée par la suite: nous essaierons, autant que faire se peut, de présenter les calculs de renormalisation de manière simple et la plus « physique » qui soit, quitte à ne pas les détailler voir même, pour certains, à n'en donner que le résultat. Le lecteur désireux d'avoir une approche plus complète de la question pourra se référer aux ouvrages de Taylor [réf. 1], et de Haug [réf. 4] auxquels nous ferons abondamment référence, ainsi qu'aux ouvrages et travaux de Schmitt-Rink [réf. 5], Mahan [réf. 6], Nozières [réf. 2], Ryan [réf. 13] et Tränkle [réf. 14].

A-2) Principe

L'idée maîtresse de la plupart des calculs de renormalisation est de se ramener « par tous les moyens raisonnables » à un traitement à une particule. Sur une population de N particules, on va étudier l'influence sur l'une d'elles des N-1 voisines. Cette influence se traduit par un potentiel d'interaction coulombien. Il s'exprime dans le cas simple par: $V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$, le passage dans l'espace réciproque par transformée de Fourier donne, dans le cas deux dimensions:

$$V^{2D}(q) = \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0 q} \quad [\text{éq. V-3}]$$

Afin de tenir compte de l'influence des N-1 autres particules, on peut montrer [réf.4 p142] qu'il faut remplacer ce potentiel par un potentiel dit « écranté » qui s'exprime:

$$V_s^{2D}(q, \omega) = \frac{V^{2D}(q)}{\epsilon(q, \omega)} \quad [\text{éq. V-4}]$$

Afin d'obtenir cette expression il suffit de partir de l'Hamiltonien à une particule et d'ajouter au potentiel coulombien classique un potentiel effectif simulant l'influence des N-1 autres. L'expression finale est obtenue en considérant que le potentiel total obéit à l'équation de Poisson, et en utilisant l'approximation de la phase aléatoire (dite *RPA*). Cette dernière n'est pas simple à expliquer et à justifier. Schématiquement le principe en est le suivant:

Les procédés d'interactions entre particules sont virtuellement infinis. Comme nous l'avons déjà dit, les plus simples s'expriment:

$\{ a_{k'}^\dagger a_k^\dagger a_k a_{k'} \}$. Nous avons introduit les opérateurs destruction d'une particule dans l'état k (a_k) et création d'une particule dans l'état k (a_k^\dagger). Cette écriture signifie simplement que deux particules k et k' sont détruites et recrées en échangeant leurs rôles (il y a conservation du

vecteur k). Mais il en existe d'autres, d'ordres plus élevés, faisant intervenir un plus grand nombre de particules. Un exemple d'ordre supérieur est le suivant:

$$\{ a_k^+ a_k^+ a_{K-q} a_{k+q} \quad a_{k+q}^+ a_{K-q}^+ a_K a_k \}$$

Une représentation schématique peut être la suivante:

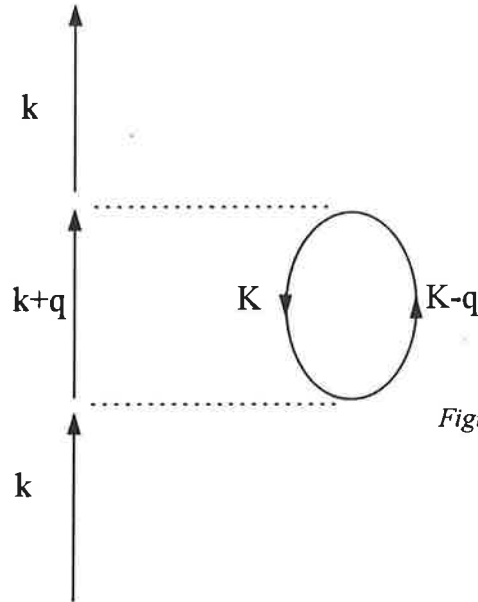


Figure V-1

Schéma d'une interaction. Les traits en pointillés symbolisent une interaction. Celui du bas transforme les états k et K , en $k+q$ et $K-q$

Un moyen d'appréhender la R.P.A. est de postuler la dépendance temporelle suivante:

$$\langle a_k^+ a_k \rangle(t) = e^{-i(\omega_k - \omega_{k'})t} \langle a_k^+ a_k \rangle(0) \quad [\text{éq. V-5}]$$

Le traitement des interactions d'échange et de corrélation nous amène à considérer des expressions du type:

$$\sum \langle a_k^+ a_k \rangle(t) \text{ soit:} \quad [\text{éq. V-6}]$$

$$\langle a_k^+ a_k \rangle(0) \cdot \sum_{k,k'} e^{-i(\omega_k - \omega_{k'})t}$$

L'approximation de la phase aléatoire nous permet de considérer que la contribution des termes où $k \neq k'$ sera négligeable devant ceux où $k = k'$. Les équations peuvent alors se factoriser et permettre la détermination de l'expression de $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ dans l'équation V-4.

On se rend compte dans l'expression du potentiel écranté, que c'est le terme $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ qui contient la modification. Il faut le comprendre comme une correction à la constante diélectrique ϵ . Cette dernière a été introduite afin d'utiliser les résultats d'électromagnétisme obtenus dans le vide, dans des matériaux denses très divers. L'idée, comme dans les calculs à N-corps, est de se ramener *in fine* au cas d'une particule unique dans le vide. Dans les deux cas les epsilons apportent les corrections nécessaires pour se ramener à ce cas idéal.

La détermination de $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ nous permettra ici d'estimer les effets de renormalisation.

A-3) La formule de Lindhard

Elle apparaît naturellement quand le calcul précédent est réalisé complètement, et donne la dépendance de $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}}}{\hbar(\omega + i\delta) + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \quad [\text{éq. V-7}]$$

Le vecteur d'onde \mathbf{q} est ici associé à un vecteur de transfert permettant à une particule d'un état \mathbf{k} de passer à un état $\mathbf{k} \pm \mathbf{q}$, ce passage étant conditionné par le remplissage de ces deux états représenté par la fonction de Fermi f . L'infiniment petit δ est un terme dispersif que l'on peut souvent prendre strictement nul dès le départ, mais qui, pour certains calculs, nécessite d'être conservé jusqu'à leurs termes.

Avant d'étudier dans le cas général les implications de cette formulation, nous allons nous intéresser au cas où \mathbf{q} est petit. Le résultat obtenu dans ce cas nous permettra d'introduire presque naturellement l'approximation suivante, connue sous le nom de *Plasmon-Pole Approximation (PPA)*.

A-3-1) Le cas des petits q

Nous souhaitons déterminer le ou les zéros de ϵ , c'est à dire la ou les fréquences pour lesquelles $\epsilon=0$ (ce ou ces zéros seront les pôles de ϵ^{-1}). Cette condition signifie que le système évolue spontanément, sans qu'il y ait besoin d'excitation extérieure.

Nous allons tout d'abord effectuer deux développements au premier ordre:

$$\longrightarrow E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2 - \mathbf{k}^2] \approx -\frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m} \quad [\text{éq. V-8}]$$

$$\longrightarrow f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} - \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} + \dots - f_{\mathbf{k}} \approx -\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \quad [\text{éq. V-9}]$$

La sommation sur k devient alors:

[*éq. V-10*]

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}}}{\hbar(\omega + i\delta) + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \approx \sum_{\mathbf{k}} \sum_i \left\{ \frac{-q_i \frac{\partial f}{\partial k_i}}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m}} \right\} \approx \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_i \left\{ -q_i \frac{\partial f}{\partial k_i} \left[1 + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m\omega} \right] \right\}$$

où i indice les coordonnées de l'espace. Dans le cas 2D elles se réduisent à x et y . Le terme proportionnel à la dérivée de f par rapport à k_i disparaît lors de l'intégration sur k , il ne nous reste donc que:

$$\frac{-1}{m\omega^2} \sum_i \sum_j 2 \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} q_i q_j k_j \frac{\partial f}{\partial k_i} \quad [\text{éq. V-11}]$$

Nous devons tenir compte du spin, c'est pourquoi le facteur 2 apparaît lors du passage à l'intégrale. Une intégration par partie des termes $k_j \frac{\partial f}{\partial k_i}$ nous laisse simplement avec

l'expression: $\frac{-nq^2}{m\omega^2}$, où n est la densité d'électrons. Ainsi l'expression de $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ devient:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - V_{\mathbf{q}} \frac{nq^2}{m\omega^2} \quad [\text{éq. V-12}]$$

On remplace $V_{\mathbf{q}}$ par son expression 2D, et l'on introduit la fréquence plasma 2D, il vient alors pour finir:

$$\boxed{\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{q}, \omega) &= 1 - \frac{\omega_{pl}^2(\mathbf{q})}{\omega^2} \\ \text{et donc} \\ \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) &= 1 + \frac{\omega_{pl}^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_{pl}^2(\mathbf{q})} \quad \text{avec} \quad \omega_{pl}^2(\mathbf{q}) = \frac{e^2 n}{2\epsilon\epsilon_0 m} q \end{aligned}} \quad [\text{éq. V-13}]$$

On retrouve ainsi le résultat du modèle classique (dit de Drude) qui modélisait le plasma d'électrons par un ensemble d'oscillateur harmonique. La réaction du système à une perturbation électromagnétique est régie, dans ce modèle, par la formule ci-dessus.

A-3-2) Cas général

On peut réécrire la formule de Lindhard de la manière suivante:

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - V_{\mathbf{q}} \cdot \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{\hbar\omega + E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} - \frac{1}{\hbar\omega + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \right\} \quad [\text{éq. V-14}]$$

On voit alors que la partie droite de l'équation présente des singularités (des pôles) déterminée par les deux formulations:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m} k \cdot q \cdot \cos\theta$$

et

$$\hbar\omega = -\frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m} k \cdot q \cdot \cos$$

[éq. V-15]

où θ est l'angle fait par les deux vecteurs \mathbf{k} et \mathbf{q} .

On peut montrer [réf. 4] que ces pôles sont très proches des zéros de ε que nous recherchons. Il est courant de les considérer égaux, ce que nous ferons ici. Nous parlerons à présent de pôles pour caractériser ces points particuliers, étant entendu que ce sont les pôles de ε^{-1} .

On remarque vite que l'ensemble des pôles déterminés par la seconde formule est inclus dans ceux déterminés par la première. On peut tracer dans le cas particulier où $T=0$ K l'ensemble des pôles, puisque k est nécessairement inférieur à k_{Fermi} . Ils sont compris entre deux morceaux de paraboles déterminés en prenant $\cos\theta = \pm 1$.

C'est ce que nous avons tracé sur la figure V-2. Nous y avons aussi porté le résultat de l'approximation PPA dont nous parlerons dans le paragraphe suivant. Nous avons enfin tracé la courbe $\omega = \frac{\hbar q^2}{2m}$, où ω est la pulsation associée au vecteur de transfert \mathbf{q} . Cette relation de dispersion est utilisée dans de nombreux cas lorsque l'on veut calculer des phénomènes à N-corps dit « dynamiques », nous en reparlerons dans le paragraphe I-5.

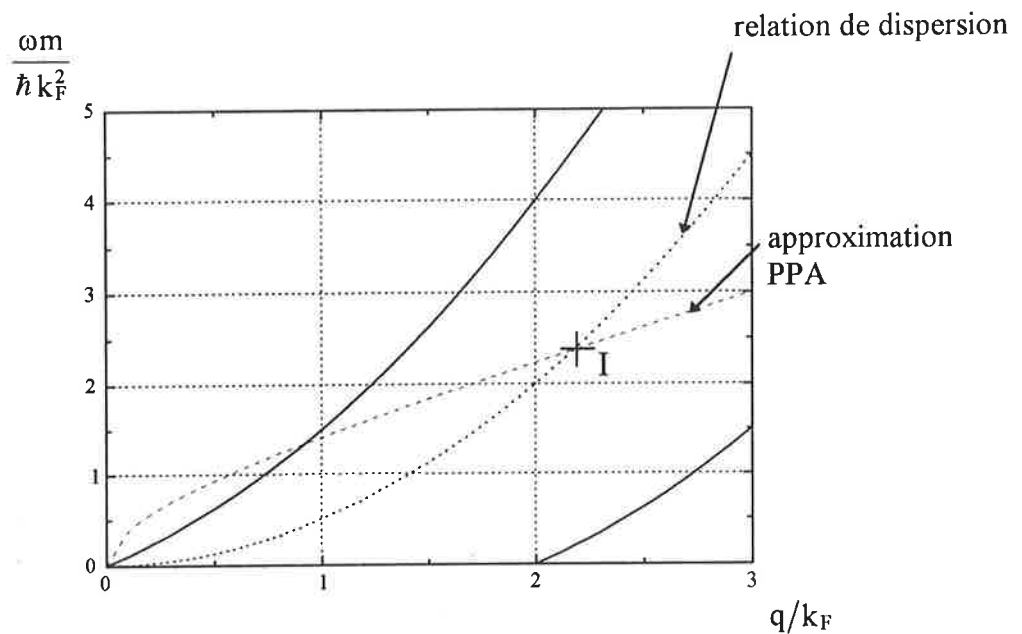


Figure V-2 représentation des pôles de la formule de Lindhard, de l'approximation du Pôle Plasmon et de la relation de dispersion entre ω_q et q .

La région située entre les deux morceaux de paraboles est appelée le continuum d'excitation double (en anglais: *continuum of pair excitation*). Chacun de ces pôles correspond physiquement à une transition d'un électron d'un état k vers un état $k \pm q$; ces transitions sont appelées excitations doubles (*pair excitation*). Elles ne sont pas à confondre avec des transitions électron-trou classiques. C'est une zone où le plasma se comporte plus comme la superposition d'états individuels, que comme un véritable ensemble. Typiquement quand la courbe de dispersion d'une excitation collective (appelée mode plasmon) pénètre dans cette région, elle se désagrège en une multitude d'excitations doubles élémentaires, et son effet en est amoindri [réf. 4].

Afin de pouvoir estimer la valeur de $\varepsilon(q, \omega)$, il faut avoir recours à une nouvelle approximation, développée dans le paragraphe suivant.

A-4) L'Approximation du Pôle Plasmon

Il s'agit de transformer le continuum de pôles de ε^{-1} décrit précédemment par un seul pôle effectif !

Cette brève introduction montre bien la violence de l'approximation envisagée. Comme le dit Overhauser [réf. 7] il faut ici, plus qu'ailleurs peut-être, garder à l'esprit que ce n'est qu'un modèle. Il donne d'excellents résultats mais reste une description quasi-phénoménologique de la réalité. L'esprit de cette approximation est le suivant: il s'agit de simuler l'influence des excitations doubles **en deçà** d'une certaine limite, **au-delà de laquelle** le système réagit de nouveau de façon collective. C'est pourquoi l'appellation du pôle plasmon est employée. En effet le pôle unique qui reste dans la formulation de ϵ , correspond à une excitation collective du plasma, et correspond donc à $\epsilon(q,\omega)=0$. Le modèle doit de plus tendre vers la formulation trouvée rigoureusement pour les petits q , et vérifier certaines relations, notamment celle de Kramers Kronig [réf. 4].

Finalement il vient [réf. 4]:

$$\epsilon^{-1}(q, \omega) = 1 + \frac{\omega_{pl}^2(q)}{\omega^2 - \omega_q^2(q)} \quad [\text{éq. V-16}]$$

$$\text{où } \omega_q^2(q) = \omega_{pl}^2(q) \cdot \left[1 + \frac{q}{\kappa} \right] + \frac{\hbar^2 q^4}{16m^2}$$

Le terme κ est le « vecteur d'onde d'écrantage » (*screening wavenumber*), son inverse mesure, au premier ordre, la distance effective au delà de laquelle le potentiel est écranté [réf. 4 p.146]. Il vaut dans le cas 2D:

$$\kappa = \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{me^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2} f_{k=0} \quad [\text{éq. V-17}]$$

où μ est le potentiel chimique des électrons.

Les deux expressions sont équivalentes, et elles sont toutes deux utilisées dans la littérature, avec néanmoins une préférence pour la première. Notons aussi que cette expression est valable quelque soit la température.

Nous avons tracé dans le paragraphe précédent la dispersion de ce pôle en fonction de coordonnées réduites: elle s'exprime:

$$\frac{\omega m}{\hbar k_F^2} = \sqrt{\frac{me^2}{4\pi\hbar^2\epsilon\epsilon_0 k_F} q' + \frac{q'^2}{2}} \quad [\text{éq. V-18}]$$

Nous l'avons exprimée pour une densité de $2.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, soit une constante de 1.5 associée au terme en $q'=q/k_f$ sous la racine. Nous avons à présent tous les éléments nécessaires

à l'estimation des phénomènes de renormalisation, il ne nous manque que leurs expressions. Le paragraphe suivant va combler cette lacune.

A-5) Expression des énergies de trou de coulomb et d'échange écranté

Comme nous l'avons déjà dit, la première correspond à la répulsion qu'exercent les électrons vis à vis de leurs voisins, la seconde correspond quant à elle à la renormalisation due aux interactions entre particules qui les font s'échanger de multiples manières.

Nous indiquerons dans la suite par « sx » tout ce qui est relatif à l'échange écranté (c'est à dire calculé dans le potentiel écranté calculé précédemment), et par « ch » tout ce qui est relatif au trou de coulomb. Ces abréviations viennent de l'anglais et sont universellement employées dans la littérature.

De façon très générale ces deux énergies s'expriment [réf. 4-8]:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{ch}}(\mathbf{k}, \omega_{\mathbf{k}}) &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mathbf{k}'} [V_s^{2D}(\mathbf{k}', \omega_{\mathbf{k}}) - V^{2D}(k')] \\ \text{et} & \\ \Sigma_{\text{sx}}(\mathbf{k}, \omega_{\mathbf{k}}) &= -\sum_{\mathbf{k}'} [V_s^{2D}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'}) \cdot f(k')] \end{aligned} \quad \text{[éq. V-19]}$$

Elles représentent les corrections à apporter à l'énergie d'une particule $(\mathbf{k}, \omega_{\mathbf{k}})$ et sont valables à toutes températures.

La résolution complète de ces équations montre que dans la plupart des cas la dispersion en \mathbf{k} des énergies d'échange et de trou de coulomb est négligeable [réf. 7]. Il suffit donc d'en calculer la valeur en $\mathbf{k}=0$ pour avoir une bonne estimation de la renormalisation. Les expressions se simplifient donc en:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{ch}}(\mathbf{k} = 0, 0) &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mathbf{k}'} [V_s^{2D}(\mathbf{k}', 0) - V^{2D}(k')] \\ \text{et} & \\ \Sigma_{\text{xs}}(\mathbf{k} = 0, 0) &= -\sum_{\mathbf{k}'} [V_s^{2D}(\mathbf{k}', \omega_{\mathbf{k}'}) \cdot f(k')] \end{aligned} \quad \text{[éq. V-20]}$$

Le terme d'échange tient compte de la dispersion en pulsation $\omega_{\mathbf{k}'}$, le calcul ainsi effectué est dit « dynamique ». On peut en effet montrer [réf. 4] que ce terme correspond au temps de réponse du système à une excitation. Une approximation usuelle est de le fixer à zéro, et de traiter le problème en « statique », c'est à dire en supposant un temps de réponse instantané.

Cette approximation ne se justifie que si l'on reste loin de la résonance plasmon, c'est à dire si la fonction de Fermi est quasi-nulle à l'approche du point d'intersection I de la figure V-2.

Nous n'avons pas besoin dans les calculs réalisés par la suite d'excursionner de très fortes densités, et cette condition est vérifiée dans notre cas. C'est pourquoi nous avons utilisé le calcul statique. Notons néanmoins qu'il surestime quelque peu l'énergie de renormalisation finalement calculé [réf. 9]. Finalement les expressions des énergies considérées s'écrivent:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{ch}}(\mathbf{k} = 0) &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mathbf{k}'} [V_s^{2D}(\mathbf{k}', 0) - V^{2D}(\mathbf{k}')] \\ \text{et} & \\ \Sigma_{\text{sx}}(\mathbf{k} = 0) &= -\sum_{\mathbf{k}'} [V_s^{2D}(\mathbf{k}', 0) \cdot f(\mathbf{k}')] \end{aligned} \quad [\text{éq. V-21}]$$

La somme de ces deux contributions sera appelée *énergie de renormalisation*.

B) Le cas du plasma électrons-trous

Le calcul précédent est bien adapté au cas de semi-conducteurs fortement dopés, où un plasma d'électrons ou de trous existe par ionisation des impuretés. Le cas d'un plasma photo-créé est plus complexe car il mélange les deux sortes de particules. Il s'avère que, moyennant quelques adaptations, le calcul précédent reste valable [réf. 5-9-10]. Nous avons pour notre part considéré deux plasmas séparés, n'interagissant pas entre eux. La raison est une fois de plus liée à la séparation spatiale des porteurs dans les puits piézo-électriques. Nous avons vu que le facteur κ^{-1} mesurait la longueur d'écrantage. Il vaut 27 Å dans le cas des électrons et 11 Å dans le cas des trous à 0 K, et diminue avec la température. Les maximums des fonctions densités de probabilité des électrons et des trous sont séparés dans les échantillons que nous étudions d'environ 50 Å, il est donc inutile et même faux de tenir compte d'une quelconque interaction dans le cadre du modèle utilisé.

C) Cas pseudo-2D et formalisme finalement utilisé

C-1) Mise en équation définitive

Comme nous l'avons dit précédemment nous traiterons les électrons et les trous séparément, pour chacune des particules considérées les expressions sont formellement les

mêmes, seules les masses et les fonctions d'ondes changent. C'est pourquoi nous n'indiquerons pas nos expressions explicitement afin de séparer les deux cas.

Le dernier problème a trait à l'aspect pseudo-2D de nos structures et donc à l'étalement des fonctions enveloppe suivant z . Nous introduisons cet effet au niveau du potentiel d'interaction coulombien non-écranté et de sa transformée de Fourier, en suivant en cela l'exemple de Wendler et Pechstedt [réf. 12]: le potentiel coulombien purement 2D est pondéré par la densité de probabilité des particules. Il vient

$$V(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \int_0^{+\infty} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\theta \varphi^*(z) \varphi^*(z') \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z-z')^2}} \varphi(z) \varphi(z') e^{iq\rho \cos\theta}$$

[éq. V-22]

Si les fonctions φ tendent vers des fonctions de Dirac, on retrouve bien l'expression purement 2D.

Il vient ensuite:

$$V(q) = \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \int_0^{+\infty} \rho d\rho \frac{\varphi^2(z) \varphi^2(z')}{\sqrt{\rho^2 + (z-z')^2}} J_0(q\rho)$$

[éq. V-23]

où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0. Les propriétés d'intégration de cette fonction mènent finalement à:

$$V(q) = \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0 q} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \varphi^2(z) \varphi^2(z') e^{-q|z-z'|}$$

[éq. V-24]

et donc:

$$V_s^{2D}(q) = \frac{V^{2D}(q) \cdot F(q)}{\epsilon(q, \omega)}$$

[éq. V-25]

$$F(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \varphi^2(z) \varphi^2(z') e^{-q|z-z'|}$$

Ce facteur de forme influence les différents termes présents dans l'expression de $\epsilon(q, \omega)$. Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats obtenus, et définit le formalisme adopté pour nos calculs:

$$V_s^{2D}(q) = \frac{V^{2D}(q) \cdot F(q)}{\epsilon(q, \omega)}$$

$$F(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \varphi^2(z) \varphi^2(z') e^{-q|z-z'|}$$

$$\epsilon^{-1}(q, \omega) = 1 + \frac{\omega_{pl}^2(q)}{\omega^2 - \omega_q^2(q)}$$

$$\omega_q^2(q) = \omega_{pl}^2(q) \left[1 + \frac{q}{\kappa} \right] + \frac{\hbar^2 q^4}{16m^2}$$

$$\omega_{pl}^2(q) = \frac{e^2 n}{2\epsilon\epsilon_0 m} q F(q)$$

$$\kappa(q) = \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0} \frac{\partial n}{\partial \mu} F(q)$$

[éq. V-26]

C-2) Résultats

La figure V-3 représente pour les échantillons M482V et M151V les énergies de renormalisation calculées à 100 K, et celles calculées à 120 K pour le M482V seul.

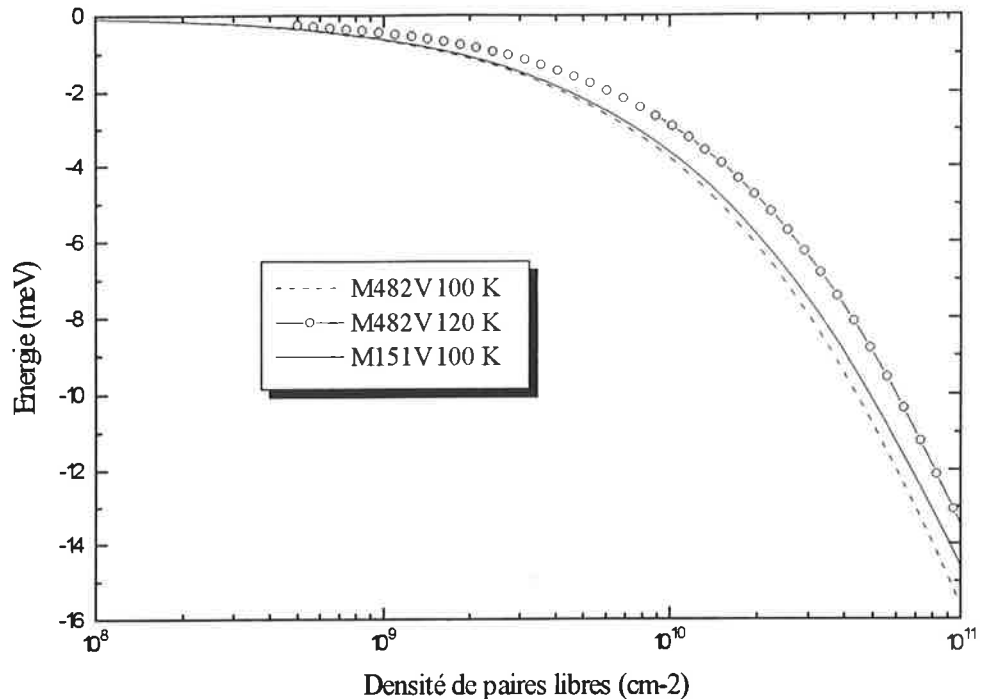


Figure V-3 renormalisation calculée à 100 K pour le M482V et le M151V, et calculée à 120 K pour le M482V seul.

Le facteur de forme F dépend des fonctions enveloppe; elles sont calculées pour chaque densité par la méthode décrite dans le chapitre II. C'est ce facteur qui induit les différences entre les deux échantillons à 100 K.

Nos expériences ne permettent pas de mesurer la valeur du gap renormalisé, ainsi nos calculs ne peuvent pas être comparés directement à l'expérience. Cela complique la détection d'éventuelles erreurs dans le programme de simulation réalisé. La comparaison avec les données tant expérimentales que théoriques de la littérature (voir par exemple les références 5-8-11-14) attestent que nos résultats sont bien dans la bonne gamme d'énergie pour les densités considérées. Nous avons repris les données de la référence 8 et obtenu les mêmes résultats à quelques meV près. Cette différence s'explique fort bien en considérant que nous avons négligé l'influence des bandes e_2 et h_2 dans nos calculs, ce qui se justifie pour les puits piézo-électriques, mais qui s'avère être une approximation moins valide dans les puits carrés traités dans ces travaux.

De plus, nous retrouvons dans la gamme de densité $3 \cdot 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ une dépendance en $n^{1/3}$ de la renormalisation, qui est un résultat universel tant à 2D qu'à 3D [réf. 14-10-15-16].

On constate qu'une renormalisation du gap d'une énergie comparable à l'énergie de liaison se produit vers $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Afin d'illustrer cela la figure V-4 représente:

- l'évolution du gap bande à bande en fonction de la densité totale de paires (trait haché) sans tenir compte de la renormalisation. L'effet est ici celui de l'écrantage du champ piézo-électrique. Même si la structure est peuplée en partie d'excitons nous avons montré au chapitre II que pour ce phénomènes les paires libres et liées se comportaient à peu près identiquement.

- l'évolution de la transition excitonique e1h1. Les mêmes remarques s'appliquent aussi. Nous n'avons pas tenu compte de la renormalisation, en supposant que celle-ci n'influence pas la position de la transition excitonique (nous reviendrons sur ce point dans la suite).

- l'évolution du gap bande à bande en tenant compte de la renormalisation, et en supposant que les excitons agissent sur celle-ci comme les paires libres.

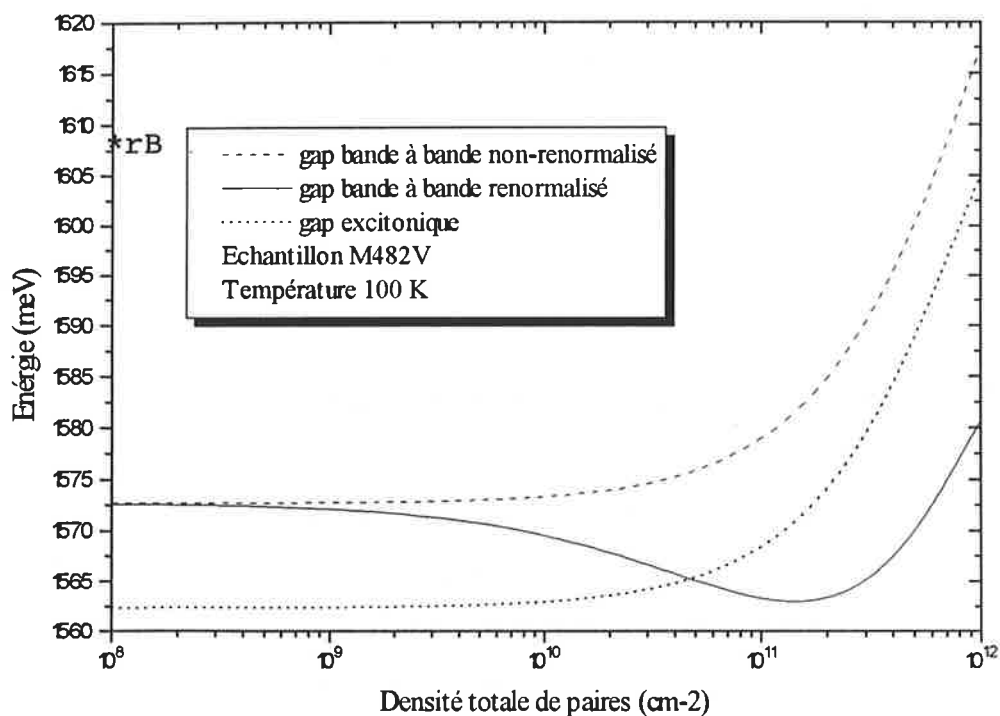


Figure V-4 évolution de la transition bande à bande en tenant ou non compte de la renormalisation, et position de la transition excitonique.

Les hypothèses effectuées nous conduirait à conclure que vers $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, l'énergie de liaison des excitons s'annule. Cette configuration est en générale associée à une disparition brutale des paires liées (appelée transition de Mott. Nous reviendrons en détail dans la suite de ce chapitre sur ces notions).

Or les dépouillements que nous avons effectués dans le chapitre III nous conduisaient, notamment à l'hélium (où nous obtenons une température des excitons de 100 K qui

correspond à celle utilisée pour les calculs de la figure V-4), à des densités totales de paires de plus de 10^{11} cm^{-2} , tout en continuant à associer la luminescence observée aux excitons. Nous considérons néanmoins que toutes les paires étaient des excitons.

Dans l'hypothèse où ceux-ci participent comme des paires libres à la renormalisation, la figure V-4 nous montre une contradiction flagrante entre les conclusions du chapitre III et les présents calculs. Nous allons montrer qu'il n'en est heureusement rien, en nous attachant à définir le plus complètement possible le rôle exact que les excitons jouent dans les phénomènes de renormalisation.

Dans la suite nous représenterons dans nos figures:

- **POUR LES PAIRES LIBRES**: leur énergie de renormalisation; soit la différence $c E$ entre la courbe en trait haché et la courbe en trait plein de la figure I.

- **POUR LES EXCITONS**: la différence entre la courbe en pointillés et la courbe en trait haché; soit l'opposé de leur énergie de liaison

D) La place des excitons dans les phénomènes de renormalisation

D-1) Le cas des systèmes non piézo-électriques

Que ce soit à 2D ou à 3D l'exciton peut alors être considéré comme une entité hydrogénoïde électriquement neutre, et, pour les états s , non-polarisé et difficilement polarisable. Cette dernière propriété les rend très peu sensibles à l'environnement électrique du milieu dans lequel ils évoluent. Cette description a deux conséquences:

- les excitons seront bien moins efficaces que les paires libres dans l'écrantage de la constante diélectrique; et ce sont elles qui le provoqueront

- une population d'excitons seuls ne commencera à être perturbée que lorsque la densité de paires sera suffisante pour que, dans le rayon de Bohr, la probabilité de trouver une troisième particule devienne importante. Cette idée a été développée pour la première fois par N.F. Mott [réf. 20] et conduit à prédire une brusque disparition des excitons à des densités voisines de $1/(\pi a_B^2)$ dans les systèmes 2D. Le problème n'est malheureusement pas aussi simple; en effet cette transition n'a, à notre connaissance, jamais été clairement observée pour les excitons, et, à l'inverse, les travaux de Fehrenbach et al. [réf. 19] tendent à

montrer que les excitons restent stables à des densités 10 à 100 fois supérieures à la densité de Mott.

Qu'en est-il à présent de l'influence des paires libres sur les excitons ?

L'écrantage de la constante diélectrique par ces paires libres provoque une diminution de l'énergie de liaison des excitons, parfaitement compensée par le déplacement vers le rouge du gap bande à bande. Le résultat pour les paires liées est que leur énergie ne varie pas. Cette description est valable à 3D et a été maintes fois vérifiée [réf. 22-23]. Les cas 2D et pseudo-2D sont quant à eux encore sujet à caution:

Les calculs effectués par C. Ell et S. Schmitt-Rink [réf. 5] prévoient un léger décalage vers le rouge de la transition excitonique peu avant leur disparition (quand l'énergie de liaison s'annule). Notons que d'autres prédictions théoriques vont dans le même sens [réf. 24].

Des résultats expérimentaux de K.H. Schlaad, Ch. Weber et al. [réf. 21] montrent quant à eux, de légers déplacements vers le bleu de la transition excitonique sous l'effet de l'augmentation de la densité de paires libres, d'autant plus grands que le puits est étroit. Pour des puits d'une dizaine de nm le déplacement ne dépasse pas la fraction de meV et les auteurs considèrent être pratiquement revenus au cas 3D.

Comme on peut le voir l'étude des cas 2D et pseudo-2D est loin d'être terminée.

Il est néanmoins acquis que les excitons ne participent que très marginalement à l'écrantage de la constante diélectrique, et ne sont globalement pas affectés par celui provoqué par les paires libres: les déplacements induits restent très petits en regard de l'énergie de liaison.

En appliquant ces résultats à notre cas nous pouvons:

- expliquer, dans les expériences à l'hélium, la présence d'excitons à des densités supérieures à celle prévue pour leur ionisation (*i.e.* l'annulation de leur énergie de liaison, voir figure V-4) dans la mesure où nous avons alors conclu que la phase excitonique était très majoritaire et donc peu à même de provoquer une renormalisation.

- calculer pour l'expérience à l'azote la renormalisation induite par les paires libres (nous avons alors montré qu'un équilibre existait entre les phases libre et liée). Nous

aurions alors à comparer les densités maximums d'excitons que nous avons déterminées, à la densité d'ionisation critique (annulation de l'énergie de liaison, voir figure V-4) causée par la renormalisation des paires libres.

Bien qu'il soit tentant, comme on peut s'en rendre compte, d'employer une telle démarche, nous allons à présent voir que les résultats obtenus dans le cas de puits non-piézo-électriques ne peuvent être utilisés dans notre cas sans quelques précautions.

D-2) Passage au cas piézo-électrique

La justification principale de la discussion précédente tenait à la neutralité électrique de l'exciton, à son absence de polarité et à sa difficile polarisabilité dans les états s .

Rappelons quelques propriétés de l'exciton piézo-électrique:

- il est fortement polarisé, et nous avons montré qu'il se comportait vis à vis de l'écrantage du champ piézo-électrique quasiment comme une paire libre. S'il peut ainsi influencer son environnement, quand est-il de la réciproque?

- nous avons montré que ces excitons se comportaient également comme des paires libres vis à vis de l'élargissement par collision.

Il peut alors paraître tentant de poursuivre l'analogie et de traiter ces excitons comme des paires libres, également vis à vis des effets à N-corps. Mais la neutralité électrique des excitons reste une réalité même dans le cas piézo-électrique, et la polarisation de nos excitons n'empêchera pas que les interactions resteront moins fortes que celles des porteurs libres, du fait de la présence du trou.

Nous sommes en fait dans l'incapacité d'estimer l'effet de la structure particulière des excitons piézo-électrique sur leur comportement dans les effets à N-corps et c'est pourquoi nous avons envisagé dans la suite deux hypothèses:

1) les excitons piézo-électriques se comportent comme des excitons « classiques » et ne sont pas, en première approximation, affectés par la renormalisation des paires libres pour ce qui est de leur énergie de transition. Nous supposons de plus qu'eux-mêmes ne provoquent pas de renormalisation significative des paires libres.

2) les excitons piézo-électriques participent identiquement aux paires libres à la renormalisation du gap bande à bande, mais, par contre, leur position énergétique n'est toujours pas affectée au premier ordre .

Nous allons voir les implications de ces deux hypothèses à travers les expériences réalisées au chapitre III à la température de l'hélium. La discussion nous permettra d'éliminer l'une d'elle avant d'étudier l'expérience réalisée à la température de l'azote.

E) Confrontation à l'expérience

E-1) Expériences à la température de l'hélium

Nous étions arrivés, après dépouillement de ces expériences, à la conclusion que seule la phase excitonique perdurait dans les deux échantillons (il faut néanmoins enlever les spectres aux temps très courts pour le M482V, voir le chapitre III). Ainsi, dans l'hypothèse 1, aucune renormalisation n'est à attendre et nos dépouillements restent pleinement valables.

L'hypothèse 2 est discutée à présent:

La figure V-5 présente en fonction de la densité totale de paires, qui se confond ici avec la densité d'excitons (voir chapitre III), les données suivantes:

- la renormalisation du gap bande à bande en considérant que tous les excitons y participent en trait plein.
- l'opposé de l'énergie de liaison des excitons (voir la fin du chapitre C-2 et la courbes V-4)
- la position des points tirés du dépouillement des expérience du chapitre III (en cercles ouverts). Nous avons alors pu les positionner sur une courbe: Energie excitonique en fonction de la densité totale de paire. Leur positionnement est ici réalisé en y soustrayant à nouveau l'énergie des paires libres (voir la fin du chapitre C-2 et la courbes V-4)

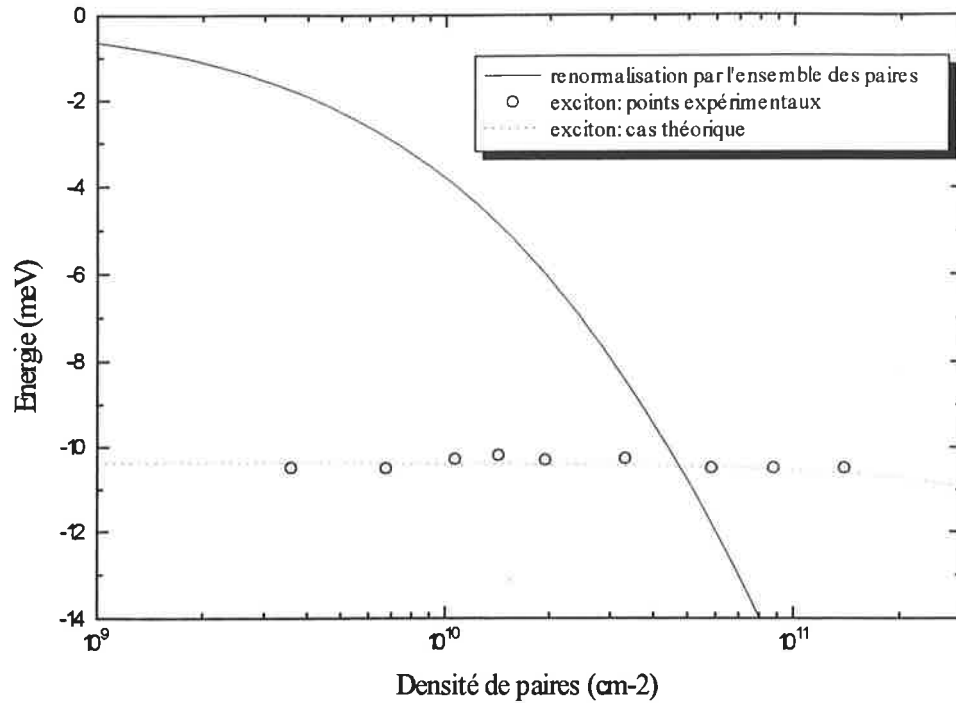


Figure V-5 renormalisation du gap bande à bande (traits plein) et positions théorique et expérimentale des excitons (voir texte). Ce dépouillement concerne l'expérience sur l'échantillon M482V plongé dans un bain d'hélium, excité sous forte intensité. La température des porteurs est de 100 K.

L'hypothèse où les excitons participent à la renormalisation du gap bande à bande au même titre que les paires libres n'est pas envisageable d'après notre calcul, comme nous l'avons déjà laissé entendre dans la discussion de la figure V-4. En effet cette situation conduirait à l'annulation de leur énergie de liaison vers $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ alors que nous continuons à les observer bien au delà.

Nous sommes donc conduit à conclure que l'effet des excitons sur la renormalisation du gap bande à bande est bien moindre que celui des paires libres, sans malheureusement avoir d'éléments pour le quantifier. L'hypothèse 2 est néanmoins mise ici en défaut.

E-2) Expérience à la température de l'azote sur le M482V

Ces expériences nous avaient permis de conclure qu'à cette température les paires libres et liées coexistaient, leurs proportions respectives étant déterminées par un équilibre thermodynamique. Nous allons ainsi pouvoir calculer la renormalisation induite par les seules paires libres.

La figure V-6 présente en fonction de la densité totale de paires (libres et liées) les données suivantes:

- la renormalisation du gap bande à bande en considérant que seules les paires libres participent (hypothèse 1 du paragraphe précédent) en trait plein.
- l'opposé de l'énergie de liaison des excitons (voir la fin du chapitre C-2 et la courbes V-4)
- la position des points tirés du dépouillement des expérience du chapitre III (en cercles ouverts). Nous avons alors pu les positionner sur une courbe: Energie excitonique en fonction de la densité totale de paire. Leur positionnement est ici réalisé en y soustrayant à nouveau l'énergie des paires libres (voir la fin du chapitre C-2 et la courbes V-4)

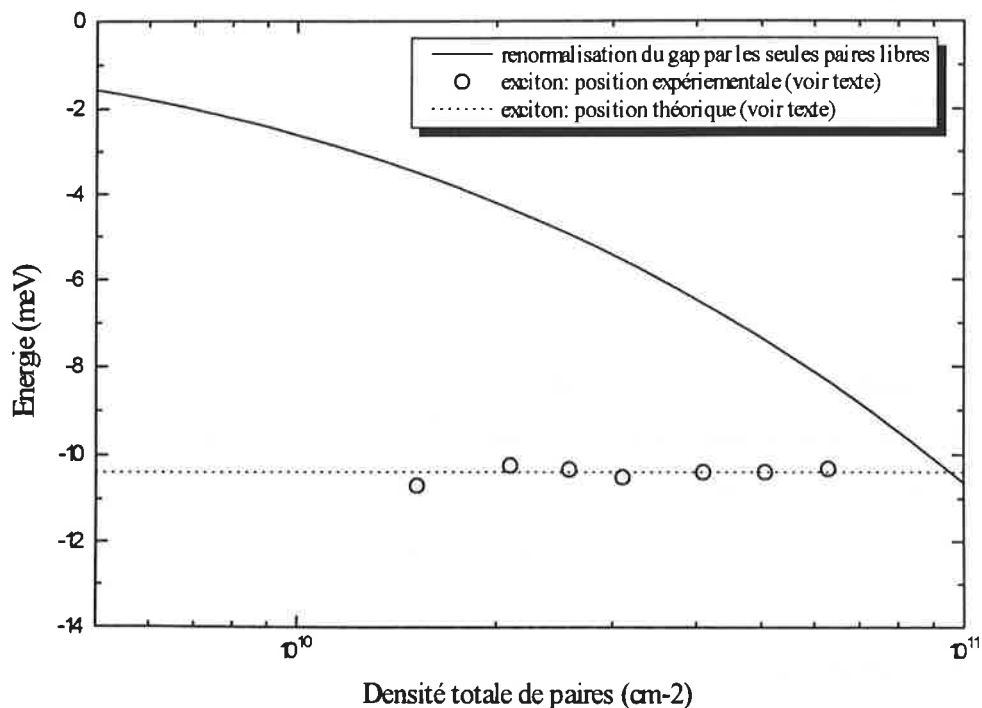


Figure V-6 renormalisation du gap bande à bande (traits plein) et positions théorique et expérimentale des excitons (voir texte). Ce dépouillement concerne l'expérience sur l'échantillon M482V plongé dans un bain d'azote, excité sous faible intensité. La température des porteurs est ici de 120 K

La détermination de la renormalisation du gap bande à bande quand seules les paires libres y participent mérite quelques explications:

- la méthode est la suivante: nous avons vu que pour une densité N totale de paires, l'écrantage du champ piézo-électrique dépend de N , mais nous supposons que la renormalisation des paires libres ne dépend que de leur propre densité. Nous devons ainsi estimer pour chaque densité totale la proportion de paires libres et liées, en fonction de

l'énergie de liaison des excitons qui dépend à présent de l'énergie de renormalisation, et donc de N . Elle en dépendait déjà du fait de l'écrantage du champ piézo-électrique qui modifie la forme du puits, mais de façon relativement douce. Cette nouvelle dépendance est par contre très forte. Le calcul est une nouvelle fois auto-consistant: pour N donné, il faut trouver la proportion de paires libres provoquant une renormalisation telle que l'énergie de liaison trouvée alors, implique un rapport entre paires libres et liées identique à celui qui sert de point de départ au calcul. La détermination de ce rapport utilise une nouvelle fois le modèle thermodynamique présenté au chapitre II.

La position des points expérimentaux se trouve bien en deçà de la densité prévue pour leur ionisation ce qui conforte nos constatations expérimentales. Cette courbe nous montre néanmoins que nous devrions tenir compte dans les dépouillements du chapitre III de la diminution de l'énergie de liaison dans le calcul de l'équilibre excitons-paire libres. L'effet principal serait d'augmenter la proportion de paire libres, d'autant plus que la densité totale est élevée. Le résultat sur le dépouillement est minime, en effet nous passerions d'une proportion de 20% d'excitons aux faibles densités et 40% pour les fortes dans le cas que nous avons traité, à respectivement 17% et 30 % en tenant compte de la chute de l'énergie de liaison et pour une température de 120 K. La précision de nos mesure à l'azote et le peu de points à notre dispositions font que, même en tenant compte de la renormalisation des paires libres, le dépouillement reste parfaitement possible à 120 K en modifiant quelque peu Λ et en diminuant de 0.25 meV l'énergie du gap excitonique hors excitation que nous avons considéré.

F) Conclusion

Bien qu'il faille prendre avec beaucoup de précautions ces calculs et les discussions qui les accompagnent, nous avons montré que dans l'hypothèse réaliste où les excitons piézo-électriques ne participaient que très peu à la renormalisation des paires libres (comme dans le cas non-piézo-électrique), les effets de renormalisation du gap ne devait pas influencer les dépouillements des expériences à l'hélium que nous avons réalisés dans le chapitre III. L'expérience réalisée à l'azote nous permet de conforter cette conclusion dans la mesure où la renormalisation des paires libres présentes, ne modifie pas nos dépouillement dans la gamme de densité que nous avons étudiée.

Il nous faut pourtant tempérer cette conclusion. Nous avons en effet supposé que la position de la transition excitonique n'était pas perturbée par la renormalisation du gap. Nous n'avons malheureusement aucun moyen de vérifier cette hypothèse et nous ne pouvons écarter la possibilité de déplacements parasites vers le rouge ou vers le bleu. Notons néanmoins que rien dans la littérature ne permet de supposer que la totalité des déplacements vers le bleu que nous avons observés puisse être attribuable à de tels phénomènes.

Un déplacement lié aux phénomènes à N-corps vers le rouge nous aurait conduit à sous-estimer l'écrantage, un déplacement vers le bleu à le sur-estimer.

Références du chapitre V

- [1] P. Taylor, « *A Quantum Approach to the Solid State* » (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1970)
- [2] P. Nozières, « *Theory of Interacting Fermi Systems* » (New York, W. A. Benjamin, Inc, 1964)
- [3] D. Thouless, « *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems* » (New York, Academic Press, 1967)
- [4] H. Haug et S. W. Koch, « *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors* » (2nd édition, World Scientific, 1993)
- [5] S. Schmitt-Rink et C. Ell, *J. of Lumi.*, **30**, p. 585 (1985)
- [6] D. Mahan, « *Many Particules Physics* » (Plenum, New York 1981, chap. 5)
- [7] Overhauser, *Phys. Rev. B*, **3**, p. 1888 (1971)
- [8] C. Ell et H. Haug, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **159**, p. 117 (1990)
- [9] S. Schmitt-Rink, C. Ell et H. Haug, *Phys. Rev. B*, **33**, p. 1183 (1986)
- [10] S. Schmitt-Rink et al., *Solid Stat. Comm.*, **52**, p. 123 (1984)
- [11] M. S. C. Luo, Schmitt-Rink et A. Pinczuk et al., *Phys. Rev. B*, **48**, p. 11086 (1993)
- [12] L. Wendler et R. Pechstedt, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **138**, p. 197 (1986)
- [13] J. C. Ryan et al., *Phys. Rev. B*, **47**, p. 9615 (1993)
- [14] G. Tränkle et al., *J. de Physique, Colloque C5*, supplément au n°11, **48**, p385 (1987)
- [15] M. Cappizzi et al., *Phys. Rev. B*, **29**, p. 2028 (1984)
- [16] O. Hildebrand et al., *Phys. Rev. B*, **17**, p. 4475 (1978)
- [17] H. Haug et S. Schmitt-Rink, *Progr. Quant. Electron.*, **9**; n°1 (1984)
- [18] S. Schmitt-Rink et al., *Phys. Rev. B*, **32**, p. 6601 (1985)
- [19] G. W. Fehrenbach et al., *Phys. Rev. Lett.*, **49**, p1281 (1982)
- [20] N. F. Mott, « *Metal insulator transitions* », (Taylor & Francis, London, 1974)
- [21] K.H. Schlaad et al., *Phys. Rev. B*, **43**, 4268 (1991)

[22] Y.C. Chang et G.D. Sanders, Phys. Rev B, **32**, 5521 (1985)

[23] P. Nozière et C. Comte, J. Phys. (Paris), **43**, 1083 (1982)

[24] W. Schäfer et al., *Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Stockholm, 1986 (World Scientific, Singapore 1987)

Conclusion générale

Ce travail a permis de caractériser l'écrantage du champ piézo-électrique dans les structures à puits quantiques II-VI CdTe/CdMnTe <111> par porteurs photo-crées, par l'étude, tant en luminescence qu'en absorption, de la transition excitonique e1-h1, et de façon plus marginale des transitions bande à bande:

- La dynamique d'apparition de l'écrantage est un phénomène ultra-rapide (inférieure à 100 fs).
- Les constantes de temps de retour à l'état fondamental après excitation sont pilotées, dans nos échantillons, par des recombinaisons non-radiatives, et sont de l'ordre de la nanoseconde. Il semble néanmoins qu'elles soient dépendantes du recouvrement des fonctions enveloppes des électrons et des trous.
- Le déplacement de la transition excitonique e1h1 vers le bleu est au maximum de 10 meV et correspond typiquement à une densité totale de paires de 10^{11} cm⁻². Les densités supérieures provoquent l'apparition de phénomènes à N-corps qui perturbent notre description.

Nous avons montré que l'effet piézo-électrique inverse pouvait être négligé.

Nous avons pu mettre en évidence des propriétés originales de l'exciton piézo-électrique dans nos structures:

- Le champ piézo-électrique polarise fortement l'exciton. Cette configuration particulière les rend quasiment aussi efficaces que les paires libres, pour ce qui est de leur capacité à écranter ce champ.
- Nous avons pu montrer que l'élargissement par collision exciton-exciton de la transition e1h1 associée, était d'une efficacité comparable à l'élargissement par

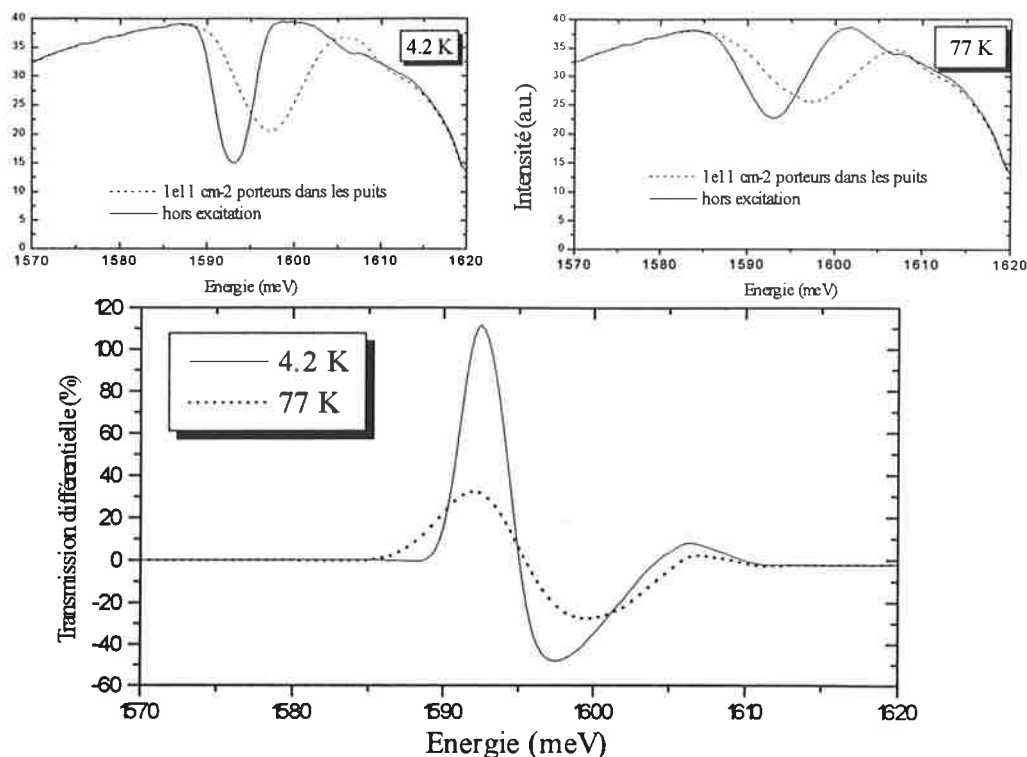
collision exciton-porteur libre, ce qui n'est pas le cas dans les systèmes à puits carrés classiques.

Nous avons de plus observé un élargissement linéaire de cette transition en fonction de la température un ordre de grandeur au moins supérieur à celui observé dans les systèmes non piézo-électriques. Nous l'avons attribué à une amplification de l'effet du couplage aux phonons acoustiques causée par le champ permanent présent dans nos structures.

Enfin l'étude des phénomènes à N-corps tend à montrer que l'exciton piézo-électrique semble, conserver vis à vis de ces phénomènes, une neutralité observée par ailleurs dans les systèmes à 3D et de façon encore contestée dans les systèmes 2D. Mais notre étude mérite à ce niveau d'être encore approfondie.

Ces conclusions nous amènent à penser au futur des puits quantiques piézo-électriques. Nous avons montré que la réalisation d'un interrupteur optique était possible à basse température. Les modulations observées sont en effet plus que suffisantes pour un tel dispositif. De plus, les inhomogénéités d'excitation peuvent être en grande partie compensées si l'on excite l'échantillon coté puits et coté substrat, ce qui ne peut qu'améliorer le contraste des modulations.

Néanmoins le fonctionnement à température ambiante d'un tel interrupteur peut s'avérer délicat du fait des largeurs de raie qui augmentent. Nous avons simulé le comportement du multi-puits M173V à l'hélium et à l'azote en supposant que l'excitation était homogène, et en tenant compte de l'élargissement avec la température de la raie.



Notons que nous n'avons pas tenu compte de la variation du gap de CdTe en fonction de la température, afin de faciliter la comparaison.

L'effet de l'élargissement est clairement visible au niveau de l'absorption différentielle, où le contraste à la température de l'hélium est nettement meilleur qu'à celle de l'azote.

Ce phénomène d'élargissement avec la température (lié d'après nous à une amplification des effets du couplage aux phonons acoustiques dans le domaine 4 K-80 K environ) est donc très gênant pour ce dispositif, mais revêt d'un point de vue fondamental un grand intérêt. S'il était confirmé à la fois par une étude expérimentale poussée (dépendance en fonction du champ, de la largeur...) et théorique, il permettrait une étude de ces couplages dans de très bonnes conditions, les effets en étant aisément mesurables.

L'élargissement par collisions dont nous avons parlé, mérite lui-aussi d'être approfondi, n'ayant à notre connaissance jamais été observé.

Comme nous avons pu le voir les puits piézo-électriques sont très sensibles aux effets des champs électriques de surface. Ces propriétés en font de très bons candidats pour une étude fine de ces effets, et le modèle que nous avons développé peut être une bonne base de départ pour une telle étude.

Enfin, l'étude des phénomènes à N-corps dans ces structures, et notamment leurs effets sur les excitons, est à notre avis une étude très complexe s'il en est, mais très intéressante.

Résumé

Lorsqu'une hétérostructure contrainte est élaborée avec un axe polaire comme direction de croissance - par exemple $\langle 111 \rangle$ pour les semi-conducteurs à structure zinc-blende - les déformations induisent un champ piézo-électrique qui, dans les structures II-VI CdTe/CdMnTe étudiées ici, est de l'ordre de 10^7 V/m dans le puits quantique.

Ce champ modifie localement la structure de bande et tend à séparer spatialement les électrons et les trous. Il en résulte un décalage vers le rouge de la transition fondamentale électron-trou (typiquement quelques dizaines de meV).

Les porteurs, séparés spatialement, créent un champ électrique qui s'oppose au champ piézo-électrique en compensant les effets, ce qui décale vers le bleu l'énergie d'émission ou d'absorption quand la densité augmente. Cette propriété est très intéressante, étant à même de donner naissance à un interrupteur tout optique ultra-rapide.

Nous avons réalisé des expériences de photoluminescence résolues en temps dans lesquelles des déplacements d'environ 10 meV de l'émission excitonique ont été observés. Une étude théorique complète nous a permis de montrer que les excitons piézo-électriques ont une efficacité d'écrantage équivalente, à quelques pour-cent, près à celle des électrons et des trous libres, et que les déplacements observés était consistant avec un tel écrantage.

Des expériences d'absorption résolues en temps sur des multi-puits quantiques ont montré des résultats similaires et ont permis de conclure quant à l'aspect ultra-rapide (inférieur à la centaine de femtoseconde) de l'écrantage. Nous avons enfin pu mettre en lumière tant expérimentalement que théoriquement l'importance cruciale des inhomogénéités (excitation, élargissement homogène...) dans de telles structures.

Nous avons vérifié que les phénomènes à N corps n'influençaient pas nos résultats dans la gamme de densité étudiée.

Enfin nous avons mis en évidence des propriétés particulières des excitons piézo-électrique: une forte augmentation de l'effet du couplage aux phonons acoustiques, et une grande efficacité de collision exciton-exciton, par rapport au cas du puits carré.

Mots clefs:

Puits quantiques - Piézo-électricité - Ecrantage du champ piézo-électrique - Excitons - Spectroscopie optique en temps résolu - Phénomènes à N corps - CdTe/CdMnTe

Abstract

Large piezoelectric field appears when strained heterostructures are grown along a polar axis, such as $\langle 111 \rangle$ axis in semiconductors with the zinc-blende structure. Its value is about 10^7 V/m for CdTe/CdMnTe quantum wells we studied.

This field strongly modifies the band structure and tends to spatially separate electrons and holes. The fundamental transition energy is then red shifted (typically 50 meV).

A second electric field appears, due to the separation of the carriers, and tend to compensate the effect of the piezoelectric field. The transition energy is then blue shifted when the density increase and this behaviour may be used for an ultra fast optical device.

In order to study it, we have performed time-resolved photoluminescence experiments and a blue shift of the excitonic emission of about 10 meV has been observed. We have built a theoretical model which has shown that, first, excitons are able to screen the piezoelectric field with almost the same efficiency than free carriers, and second, that the blue shift measured is consistent with such a screening.

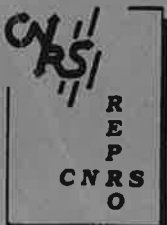
Time resolved absorption measurements on multiple quantum wells have demonstrated the ultra fast characteristic of the screening of the piezoelectric field (less than 100 fs) and both experiments and theoretical modelling have pointed the importance of inhomogeneity in such structures (excitation, broadening...).

A study of many body effects have shown that they don't disturb our experiments in the range density we studied.

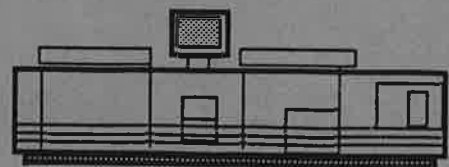
Eventually, we have demonstrated some particular behaviour of piezoelectric excitons: large increasing of the effect of acoustic phonons coupling, and a great efficiency of exciton-exciton collision.

Key words:

Quantum well - Piezoelectricity - Screening of the piezoelectric field - Exciton - Time resolved optical spectroscopy - Many body effect - CdTe/CdMnTe



Grenoble, novembre 1995



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.