



HAL
open science

Dynamique ultrarapide dans les boites quantiques

Simon Mizrahi

► **To cite this version:**

Simon Mizrahi. Dynamique ultrarapide dans les boites quantiques. Optique [physics.optics]. Institut Polytechnique de Paris, 2024. Français. NNT : 2024IPPAE006 . tel-04678498

HAL Id: tel-04678498

<https://theses.hal.science/tel-04678498v1>

Submitted on 27 Aug 2024

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.



INSTITUT
POLYTECHNIQUE
DE PARIS

NNT : 2024IPPAAE006

Thèse de doctorat



Dynamique ultrarapide dans les boîtes quantiques

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris
préparée à l'École nationale supérieure de techniques avancées

École doctorale n°626 École doctorale de l'Institut Polytechnique de Paris (EDIPP)
Spécialité de doctorat : Physique quantique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 26 avril 2024, par

SIMON GWÉNAËL MIZRAHI

Composition du Jury :

| | |
|--|--------------------|
| Luca Perfetti Professeur, École Polytechnique | Président |
| Angela Vasanelli Professeure, École Normale Supérieure | Rapporteur |
| Christophe Delerue Directeur de recherche, Université de Lille | Rapporteur |
| Juliette Mangeney Directrice de recherche, École Normale Supérieure | Examineur |
| Sébastien Sauvage Directeur de recherche, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies | Examineur |
| Davide Boschetto Professeur, École Nationale Supérieure de Techniques Avancées | Directeur de thèse |

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Davide Boschetto. Je le remercie d'avoir accepté de m'avoir pris sous son aile. Je le remercie pour ses conseils éclairés, de sa confiance en mes capacités, ainsi que de nos discussions vraiment enrichissantes sur la physique du solide, l'optique et la mécanique quantique.

Je suis également reconnaissant envers le jury de ma thèse qui a été présidé par Luca Perfetti. Je remercie aussi Angela Vasanelli, Christophe Delerue, Juliette Mangeney et Sébastien Sauvage qui m'ont fait l'honneur de faire partie de ce jury de thèse. J'exprime également ma gratitude à Angela Vasanelli et Christophe Delerue qui sont les rapporteurs de ce manuscrit.

Mes remerciements s'étendent également aux membres de l'équipe d'Emmanuel Lhuillier de l'Institut des NanoSciences de Paris qui m'ont généreusement approvisionné les échantillons nécessaires à mes expériences et qui m'ont fait part de leurs connaissances sur les boîtes quantiques colloïdales.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Sébastien Sauvage du Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, qui m'a fourni le calcul de la structure de bande du tellure de mercure dans sa forme de matériau massif ainsi que des discussions enrichissantes que j'ai eu avec lui dans le cadre du développement de mes simulations.

Je souhaite remercier toute mon équipe de recherche du groupe QUANTUM, en particulier à mon co-encadrant de thèse Emmanuel Péronne, pour ses conseils et son expertise. Ses remarques ont été instructives et ont contribué à façonner ce travail. Je lui suis reconnaissant pour le temps et l'énergie qu'il a investis dans ce projet. Mon collègue de laboratoire Mateusz Weis mérite également mes remerciements pour son amitié sincère et son soutien indéfectible tout au long de cette expérience et auprès duquel j'ai appris énormément sur la spectroscopie ultrarapide. Je remercie aussi Pierrick Lamplé pour son soutien et les nombreux moments passés ensembles.

Un grand merci à Guillaume Lambert et Amar Tafzi pour leur expertise technique et leur réactivité dans la résolution des problèmes du laser. Je remercie également Mouhcine Adraoui pour son assistance précieuse dans la gestion de l'électronique du setup expérimental. Sans leurs contributions, nos expériences auraient été grandement entravées.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers Sylvie Beaufile et Pascal Turban de l'Institut de Physique de Rennes qui m'ont permis de m'accrocher lors de moments très difficiles antérieurs à la thèse.

Enfin, je souhaite dédier ces remerciements à mes parents, pour leur amour inconditionnel et leur soutien sans faille depuis mon plus jeune âge. Leur présence a été une source de réconfort et de force tout au long de ce périple.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude fondamentale et les applications optoélectroniques des boîtes quantiques colloïdales de chalcogénure de mercure, avec une prépondérance pour le tellurure de mercure (HgTe). Celui-ci possède grâce au confinement quantique des porteurs, d'incroyables propriétés optiques lui permettant de modifier sa bande interdite et de couvrir l'intégralité du spectre infrarouge. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur une gamme spectrale comprise entre 2 et 4 microns, qui présente un grand intérêt pour les instruments de guidage mais aussi la détection de certains polluants. Cette étude a principalement été réalisée par l'utilisation de lasers femtosecondes, dans le cadre de la réalisation d'expériences de spectroscopie pompe-sonde. Cette technique a permis la caractérisation des propriétés électroniques des porteurs qui sont indispensables au développement et à la réalisation de sources lumineuses ainsi que de photodétecteurs. En effet, les données expérimentales obtenues dans le cadre de cette thèse ont abouti à la réalisation de la première diode électroluminescente centrée à une longueur d'onde de 2 microns ainsi que d'un photodétecteur centré à 4 microns et dont la température de fonctionnement a pu atteindre 200 K, à l'opposé des 80 K des photodétecteurs moyen infrarouge commerciaux. Pour finir, cette étude présente aussi le comportement du HgTe et du bismuth monocristallin en fonction de la température. Ce dernier nous ayant servi d'étalon pour cette partie de la thèse.

Abstract

This thesis focuses on the fundamental study and the optoelectronic applications of colloidal quantum dots of mercury chalcogenide, with a preponderance for mercury telluride (HgTe). Thanks to the quantum confinement of the carriers, HgTe has incredible optical properties allowing it to modify its band gap and cover the entire infrared spectrum. In this thesis, we focused on a spectral range between 2 and 4 microns, which is of great interest for guidance instruments but also for the detection of certain pollutants. This study was mainly carried out using femtosecond lasers, in the context of pump-probe spectroscopy experiments. This technique allowed the characterization of the electronic properties of the carriers that are essential to the development and realization of light sources and photodetectors. Indeed, the experimental data obtained in the framework of this thesis led to the realization of the first light-emitting diode centered at a wavelength of 2 microns as well as a photodetector centered at 4 microns and whose operating temperature could reach 200 K, unlike the 80 K of commercial mid-infrared photodetectors. Finally, this study also presents the behaviour of HgTe and monocrystalline bismuth as a function of temperature. The latter served as a standard sample for this part of the thesis.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 4 |
| Chapitre 1 - Propriétés électroniques des boîtes quantiques de Tellure de Mercure (HgTe) | 6 |
| 1 Structure de bande, cristallographie et dispersion des phonons dans le HgTe | 6 |
| 2 Calcul du spectre d'énergie d'une boîte quantique | 9 |
| 2.1 Du hamiltonien poly-électronique au hamiltonien mono-électronique . | 9 |
| 2.2 Théorie de la perturbation k.p | 10 |
| 3 Le confinement quantique et le modèle du puits quantique à trois dimensions | 12 |
| 3.1 Approximation de la fonction enveloppe | 12 |
| 3.2 Puits quantique à trois dimensions : cas du puits de potentiel infini . | 13 |
| 4 Croissance des films de boîtes quantiques | 15 |
| 5 Propriétés de transport | 17 |
| 5.1 Transport diffusif dans les semi-conducteurs | 17 |
| 5.2 Propriétés de transport dans les films de boîtes quantiques | 18 |
| Chapitre 2 - Propriétés optiques des semi-conducteurs | 21 |
| 1 Probabilités de transition | 21 |
| 1.1 Probabilité de transition pour une faible perturbation | 21 |
| 1.2 Couplage avec un continuum d'états et règle d'or de Fermi | 24 |
| 2 Modèle de Drude-Lorentz | 25 |
| 2.1 Oscillateur de Lorentz | 25 |
| 2.2 Force d'oscillateur | 26 |
| 2.3 Règle de sommation sur les états pour la force d'oscillateur | 28 |
| 2.4 Force d'oscillateur dans le cas des boîtes quantiques | 31 |
| 3 Densité conjointe des états | 33 |
| 3.1 Taux de transition interbande et densité conjointe des états dans un matériau massif | 33 |
| 3.2 Absorption et lien avec la fonction diélectrique | 37 |
| Chapitre 3 - Techniques expérimentales | 41 |
| 1 Optique non linéaire et spectroscopie ultrarapide | 41 |
| 1.1 Introduction à la spectroscopie ultrarapide | 41 |
| 1.2 Génération d'impulsions femtoseconde avec un laser titane :saphir . . | 43 |

| | | |
|-----|---|----|
| 1.3 | Principes de base de la conversion de fréquence | 44 |
| 1.4 | Génération de seconde harmonique | 48 |
| 1.5 | Caractérisation du profil temporel d'impulsions femtosecondes par autocorrélation | 50 |
| 1.6 | Amplificateur paramétrique optique | 52 |
| 1.7 | Principes de la détection synchrone dans le cadre de la mesure de la variation de réflectivité résolue en temps | 54 |
| 2 | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | 56 |

Chapitre 4 - Simulations des propriétés électroniques et optiques des boîtes colloïdales de HgTe **58**

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Calcul des propriétés électroniques des boîtes de HgTe | 59 |
| 1.1 | Cas de la boîte cubique | 59 |
| 1.2 | Correction par la théorie des perturbations stationnaire au premier ordre | 62 |
| 1.3 | Cas de la boîte sphérique | 63 |
| 1.4 | Correction non-parabolique de la masse effective | 65 |
| 1.5 | Comparaison des résultats entre les cas cubique et sphérique | 66 |
| 2 | Simulations des propriétés optiques d'un film de boîtes quantiques | 72 |
| 2.1 | Densité conjointe des états d'un film de boîtes quantiques | 72 |
| 2.2 | Relations de Kramers-Kronig pour la détermination de la partie réelle de la fonction diélectrique | 75 |
| 2.3 | Modèle de Bruggeman dans le cadre de la théorie des milieux effectifs | 76 |
| 2.4 | Indice de réfraction optique d'un film mince sur un substrat transparent | 77 |
| 2.5 | Comparaison avec les données expérimentales obtenues en spectroscopie infrarouge | 79 |

Chapitre 5 - Caractérisation par spectroscopie ultrarapide des films de boîtes colloïdales de HgTe dans le cadre d'applications optoélectroniques **84**

| | | |
|---|---|-----|
| 1 | Dynamique ultra-rapide dans les films de boîtes quantiques de HgTe | 84 |
| 2 | Recombinaison radiative et observation de la photoluminescence des nanocristaux de HgTe | 88 |
| 3 | Description des phénomènes de recombinaison Auger | 90 |
| 4 | Temps de vie associés aux différents types de recombinaison des excitons | 93 |
| 5 | Effet de la température sur les films de boîtes colloïdales | 98 |
| 6 | Utilisation des boîtes colloïdales pour l'application aux sources lumineuses | 101 |

| | | |
|--|--|------------|
| 7 | Application des nanocristaux de chalcogénure de mercure dans le cadre de la photodétection | 105 |
| Chapitre 6 - Étude en température du bismuth monocristallin | | 111 |
| 1 | Présentation du bismuth | 111 |
| 2 | Mécanismes de génération de phonon cohérents | 113 |
| 2.1 | Pré-requis de la génération de phonon cohérents | 113 |
| 2.2 | Génération impulsionnelle et dispersive de phonons cohérents | 115 |
| 3 | Réflectivité résolue en temps du bismuth dans l'infrarouge proche à différentes températures | 118 |
| 3.1 | Première analyse | 118 |
| 3.2 | Modélisation du bismuth photoexcité | 121 |
| Conclusion et perspectives | | 131 |
| Références | | 133 |

Introduction

Les boîtes quantiques de Tellurure de Mercure (HgTe) ont émergé comme des nanostructures d'un intérêt particulier en raison de leurs propriétés électroniques et optiques remarquables. Le HgTe dans sa forme de matériau massif (bulk) est un semimétal pour lequel le confinement quantique va permettre d'ouvrir sa bande interdite. Il en résulte une accordabilité remarquable de cette bande interdite en fonction de la taille des nanocristaux, capable de couvrir des transitions optiques sur tout la gamme de l'infrarouge. Cette propriété très intéressante du HgTe ouvre la voie à des applications prometteuses dans le domaine des photo-détecteurs et des sources lumineuses infrarouges. En particulier dans la gamme entre 0,62 eV (2 μm) et 0,31 eV (4 μm) de l'infrarouge proche et moyen où il y avait une lacune technologique en terme de sources lumineuses possédant un bon rendement quantique [1], ainsi que d'une intensité de seuil faible si nous prenons en compte les diodes laser [2]. Cette gamme spectrale est notamment utilisée pour les instruments de guidage des avions. De plus, la gamme spectrale entre 0,50 et 0,62 eV (2 - 2,5 μm) est d'une importance cruciale, étant donné que des gaz tel que le dioxyde de carbone (CO_2), l'ammoniac (NH_3) et les alcanes possèdent des raies d'absorption dans cette gamme spectrale. Leur détection est primordiale en cas de fuite d'hydrocarbures ou dans le cadre du contrôle de l'impact environnemental de ces polluants [2]. Enfin, les nanocristaux colloïdaux sont une alternative intéressante pour la fabrication de photodétecteurs à plus faible coût de fabrication que la croissance épitaxiale nécessaire à la réalisation de la partie active des photodétecteurs MCT et InSb usuels, avec potentiellement la possibilité de fonctionner à des températures plus hautes (supérieure à 80 K) que celles de ces photodétecteurs. L'utilisation de la dynamique ultrarapide va nous permettre d'obtenir une analyse approfondie du comportement des porteurs de ces boîtes colloïdales prometteuses et revêt une importance cruciale pour exploiter pleinement leur potentiel technologique. Bien que des études antérieures aient déjà scruté la dynamique à des échelles allant de quelques dizaines de picosecondes à la nanoseconde de ces boîtes colloïdales [3, 4]; cette thèse se distingue par notre capacité à sonder des échelles de temps encore plus petites, notamment dans la plage picoseconde et sub-picoseconde, ainsi que sur une large gamme de longueur d'ondes. Cette thèse s'attache ainsi à explorer les aspects fondamentaux des propriétés électroniques et optiques des boîtes quantiques de HgTe, en mettant l'accent sur la dynamique des porteurs dans des conditions variées. Nous montrerons que cette technique nous a permis d'obtenir des informations cruciales qui ont permis l'aboutissement du développement de la première LED compétitive centrée à 2 μm [2], ainsi qu'à la réalisation d'un photodétecteur fonctionnant à 4 μm avec une température

d'opération pouvant aller jusqu'à 200 K [5].

Le premier chapitre examine en détail les propriétés électroniques des boîtes quantiques de HgTe. En débutant par une analyse cristallographique et de la dispersion des phonons de ce matériau, nous nous plongerons dans les méthodes usuelles de description théorique de ces objets. La croissance des films de boîtes quantiques et les propriétés de transport sont également examinées, fournissant une base solide pour comprendre le comportement des porteurs dans ces nanostructures.

Le deuxième chapitre apporte un rappel sur les propriétés optiques des semi-conducteurs, en mettant en lumière les différents outils théoriques permettant l'étude des transitions optiques. Ces concepts fournissent le cadre nécessaire pour interpréter les résultats des expériences de spectroscopie présentés dans cette thèse.

Le troisième chapitre détaille les techniques expérimentales employées, notamment la spectroscopie ultrarapide et les prérequis à la réalisation de ces expériences. Ces outils expérimentaux sont essentiels pour sonder la dynamique temporelle des porteurs dans les boîtes quantiques de HgTe.

Le quatrième chapitre s'attaque aux simulations des propriétés électroniques et optiques des boîtes colloïdales de HgTe en utilisant les outils introduits dans le premier et second chapitre, établissant ainsi un pont entre la théorie et l'expérience.

Le cinquième chapitre présente les résultats de mesures de spectroscopie ultrarapide, réalisés sur des films purs ainsi que des mélanges de boîtes colloïdales de HgTe, dévoilant la dynamique ultra-rapide des porteurs et les propriétés optiques de ces nanostructures. La détermination de ces propriétés étant une étape cruciale pour des applications optoélectroniques infrarouges de ces nanocristaux. De plus, nous présenterons les résultats obtenus pour une diode électroluminescente utilisant ces nanocristaux.

Le sixième chapitre explore l'étude en température du bismuth monocristallin, que nous avons utilisé à la base pour l'étalonnage de notre cryostat, pour la réalisation de l'étude en température des boîtes de HgTe. Cependant, cette étude a dévoilé des observations inattendues dans la dynamique du phonon cohérent et ce chapitre offre ainsi une première incursion dans la compréhension de ces observations.

En combinant ces différents aspects, cette thèse offre une contribution significative à la compréhension des propriétés fondamentale des boîtes quantiques de HgTe, éclairant la voie vers des avancées futures dans le domaine des dispositifs optoélectroniques.

Chapitre 1 - Propriétés électroniques des boîtes quantiques de Tellurure de Mercure (HgTe)

Ce premier chapitre établit les bases conceptuelles nécessaires à la compréhension approfondie des propriétés électroniques des boîtes quantiques de HgTe. Nous débutons par une analyse de la structure de bande du matériau massif, de la cristallographie et de la dispersion des phonons dans le HgTe, éléments fondamentaux pour appréhender les interactions électron-phonon qui influencent les propriétés de ces nanostructures. Nous poursuivons avec des rappels sur le calcul de la structure de bande, en débutant avec le hamiltonien polyélectronique pour arriver à l'approximation du hamiltonien mono-électronique d'un solide. Celui-ci permettant une description suffisante des propriétés électroniques du matériau. La théorie de la perturbation $k.p$ est ensuite introduite afin de donner une base sur son utilisation dans la description de nanostructures. Le confinement quantique étant un élément clé de celles-ci, nous examinons le modèle du puits quantique à trois dimensions, complétant ainsi notre base théorique dans le cadre de l'étude des états électroniques confinés et de leurs propriétés. Nous abordons ensuite la croissance des films de boîtes quantiques, mettant en lumière les paramètres importants qui influent sur les propriétés électroniques résultantes. Enfin, nous explorons les propriétés de transport dans ces systèmes, en commençant par une discussion sur le transport diffusif dans les semi-conducteurs, pour ensuite élargir notre analyse aux spécificités du transport dans les films de boîtes quantiques. Cette section offre une perspective essentielle sur la mobilité électronique et les mécanismes de conduction dans ces nanostructures.

Ce premier chapitre établit ainsi un socle de connaissances fondamentales, essentiel pour l'interprétation approfondie des résultats expérimentaux et les travaux de modélisation qui suivront dans ce travail. En combinant une compréhension approfondie des propriétés électroniques avec des techniques de caractérisation avancées tel que la spectroscopie ultrarapide, nous sommes en mesure d'explorer de manière exhaustive le comportement des porteurs dans les boîtes quantiques de HgTe ; ouvrant ainsi la voie à des avancées significatives pour l'optoélectronique dans le domaine infrarouge.

1 Structure de bande, cristallographie et dispersion des phonons dans le HgTe

Le Tellurure de Mercure possède au contraire de beaucoup de composés II-VI, une structure de bande inhabituelle. En effet, il présente une bande des trous légers (LH) inversée

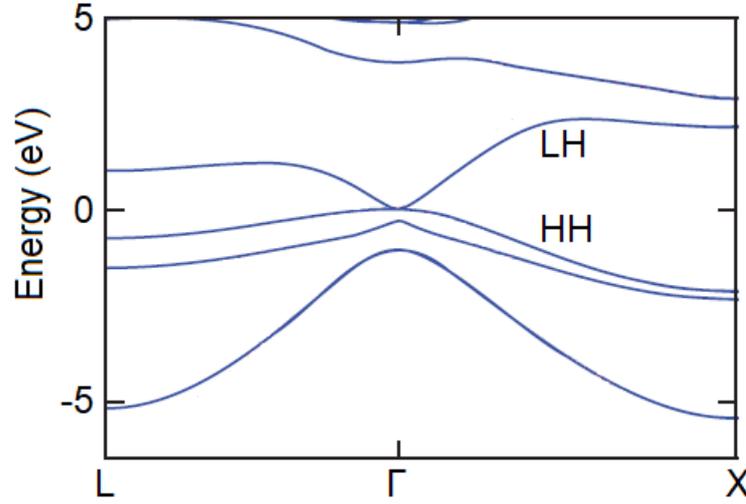
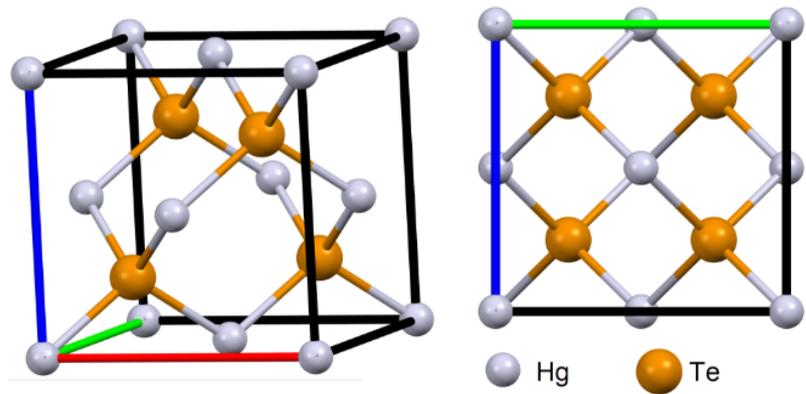
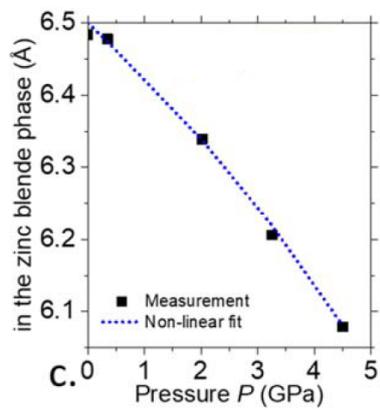


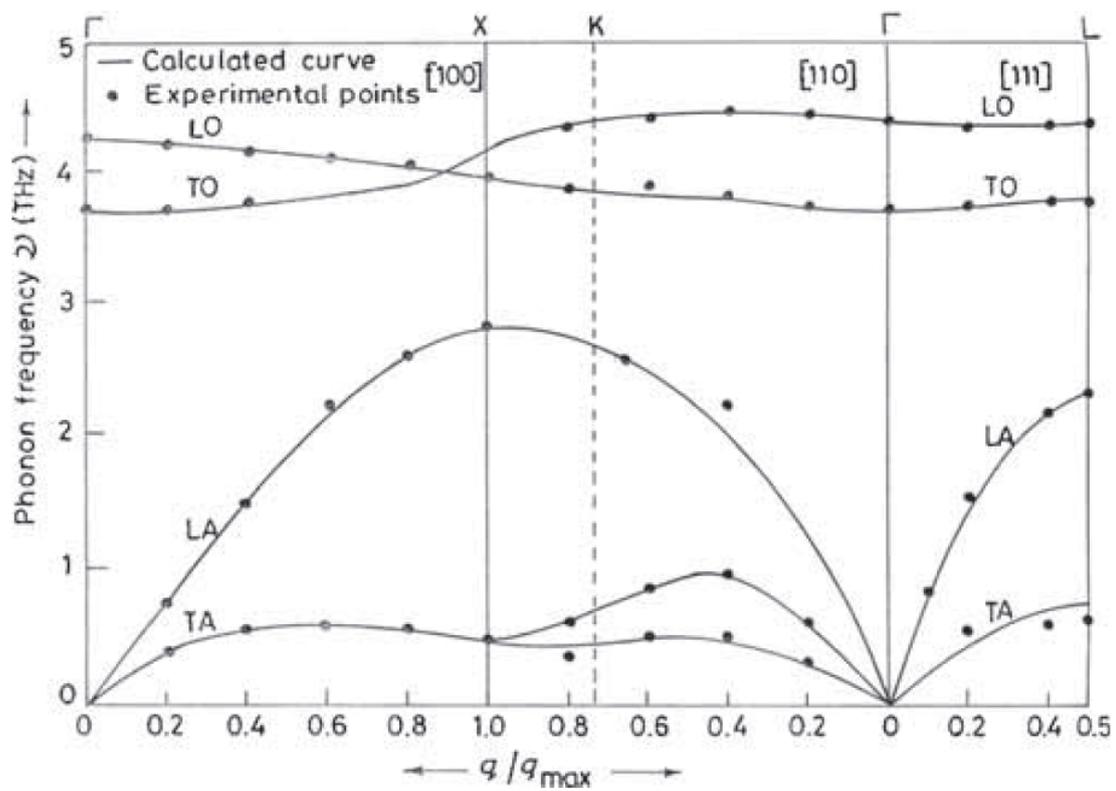
FIG. 1 : Structure de bande du HgTe obtenue par la méthode des liaisons fortes. (ref [6])

par rapport à la bande des trous lourds (HH). Ces deux bandes qui sont respectivement la bande de conduction et la bande de valence, sont représentées sur la figure 1. Le fort couplage spin-orbite du HgTe est responsable de cette structure de bande inversée [6, 7] et il en résulte une bande interdite nulle à cause de ce positionnement des bandes. Le HgTe est donc un semi-conducteur à bande interdite nulle et c'est pour cette raison qu'il présente une grande accordabilité sur toute la gamme de l'infrarouge lorsque les porteurs sont confinés [1]. Dans les conditions standards de température et de pression, le HgTe cristallise dans la structure blende [8]. Son groupe d'espace est le $F\bar{4}3m$ et son réseau de Bravais est le cubique faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille de 0,6465 nm rapporté dans la littérature à partir de mesures de diffraction aux rayons X [9]. Il est à noter que la phase blende, possède à pression atmosphérique, un point de fusion de 943 K [10] et subit une transition de phase solide-solide à température ambiante sous une pression de 1.4 GPa [8, 11]. Le HgTe recristallise alors dans une phase cinabre (réseau cristallin trigonal) semiconductrice [12] qui au-delà de 8 GPa cristallise dans une phase de type NaCl (réseau CFC) [13]. Cependant dans le cas des nanocristaux, la phase blende gagne en stabilité. C'est ainsi que la paramètre de maille relaxe vers une valeur de 0,65 nm (voir FIG 2a) et la transition de phase solide-solide est observée à partir de 3 GPa [7, 16]. Pour cette raison, nous pouvons supposer que les boîtes quantiques utilisées lors de nos expériences sont en phase blende. Celle-ci présente deux branches de phonons optiques dont les valeurs mesurées à de nombreuses reprises par différentes méthodes de spectroscopie, tel que des mesures de réflectivité à 8 K ($\nu_{TO} = 3.51$ THz et $\nu_{LO} = 3,96$ THz [17]) ou par diffusion neutronique à 290 K ($\nu_{TO} = 3.62$ THz à 290 K [18]). Et ce sans compter les mesures de décalage Raman, pour lesquelles il a été obtenu à 90 K, $\nu_{TO} = 3.51$ THz et $\nu_{LO} = 4.11$ THz [19], et enfin $\nu_{TO} = 3.54$ THz et $\nu_{LO} = 4.17$ THz (LO) à température ambiante [20].



(a)

(b)



(c)

FIG. 2 : (a) Évolution du paramètre de maille dans les nanocristaux de HgTe en fonction de la pression exercée (ref [7]). (b) Maille cubique faces centrées du HgTe (ref [14]). (c) Dispersion des phonons dans le HgTe (ref [15]).

2 Calcul du spectre d'énergie d'une boîte quantique

2.1 Du hamiltonien poly-électronique au hamiltonien mono-électronique

Lorsque nous étudions les propriétés électroniques d'un solide composé de N_e électrons de masse m , de N_n noyaux ou ions de masse M_n comprenant Z_n protons, il est convenu de trouver les états propres de son hamiltonien :

$$\hat{H} = \sum_n^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{\hat{P}_n^2}{2M_n} + \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_n - \vec{r}_i|} + \sum_{m>n}^{N_n} \frac{Z_n Z_m e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_n - \vec{R}_m|} + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.1)$$

Les \hat{P}_n , \hat{p}_i , \vec{R}_n , \vec{r}_i sont respectivement les opérateurs impulsion nucléaires, les opérateurs impulsion des électrons, les coordonnées nucléaires et les coordonnées des électrons. Un tel hamiltonien à N corps n'a pas de résolution analytique et seul une résolution approchée est possible, en utilisant plusieurs approximations pour le réduire à un problème à un corps. Dans cette partie, nous parlerons de ces différentes approximations à commencer par l'approximation de Born-Oppenheimer, aussi appelée approximation adiabatique. Cette approximation part du postulat que le rapport de la masse du noyau par la masse de l'électron $M_n/m \geq 1836$ est très grand. Par conséquent sur des échelles de temps courtes, ce sont les électrons qui vont se déplacer pour permettre au système d'atteindre son état d'équilibre tandis que les noyaux vont rester quasi-statiques. De ce fait, les noyaux sont considérés comme statiques et les mouvements des noyaux et des électrons sont découplés.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_N + \hat{H}_{el} \\ \hat{H}_N &= \sum_n^{N_n} \frac{\hat{P}_n^2}{2M_n} + \sum_{m>n}^{N_n} \frac{Z_n Z_m e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \\ \hat{H}_{el} &= \sum_n^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_n - \vec{r}_i|} + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Nous obtenons le hamiltonien électronique \hat{H}_{el} où les coordonnées nucléaires sont juste un paramètre. Cet hamiltonien est la base des principales méthodes de chimie quantique telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cependant, un tel calcul nécessiterait un investissement en temps et en puissance de calcul pour un résultat maigre dans le cadre de cette thèse. A partir de ce point, l'obtention d'un problème à un corps passe par deux conditions supplémentaires. La première consiste à ignorer les interactions entre électrons qui aboutit à un gas d'électrons libres se déplaçant dans un réseau périodique d'ions. Cette approximation est fonctionnelle pour certains métaux mais ne fonctionne pas pour des semiconducteurs ou des isolants. La deuxième condition consiste à considérer un électron fictif

qui somme les contributions des électrons libres subissant le potentiel induit par les noyaux et électrons de coeur du cristal. C'est l'approche du champ moyen, nous considérons un électron fictif sous l'influence d'une énergie potentielle induite par les ions du solide. Ce potentiel mono-électronique $U(\vec{r})$ possède donc la périodicité du cristal et nous pouvons écrire :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) \quad (1.3)$$

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \text{ pour tout vecteur } \vec{R} \text{ du réseau de Bravais (RB).}$$

D'après le théorème de Bloch, l'équation de Schrödinger (1.3) a pour solution la fonction d'onde :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.4)$$

Avec $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui contient donc la périodicité du cristal. Si nous implantons la fonction (1.4) dans l'équation (1.3), nous avons :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= E(\vec{k}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ \left(\frac{(\hbar\vec{k} + \hat{p})^2}{2m} + U(\vec{r}) \right) u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

A partir de ce point, une transformée de Fourier est appliquée sur l'équation de Schrödinger (1.5) dans la base des vecteurs du réseau réciproque. Cela permet d'utiliser la périodicité du réseau réciproque à notre avantage car dans le cas où un solide cristallin peut être approximé comme un milieu continu, le vecteur d'onde \vec{k} est défini à un vecteur \vec{K} du réseau réciproque près. Cela a pour conséquence que nous pouvons limiter la résolution de l'équation de Schrödinger à la première zone de Brillouin.

2.2 Théorie de la perturbation $\mathbf{k.p}$

Dans le cas des nanostructures, les états propres du système vont présenter des contributions provenant des bandes dégénérées ou proches en énergie de la bande n considérée [21, 14]. Si nous développons l'équation (1.5), nous obtenons pour la bande n :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar\vec{k}\cdot\hat{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \hat{H}_0 &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \hat{H}_{\vec{k}} &= \frac{\hbar\vec{k}\cdot\hat{p}}{m} \end{aligned} \quad (1.6)$$

L'hamiltonien obtenu peut être résolu par la méthode des perturbations. La première étape consiste à déterminer les états propres de \hat{H}_0 pour un vecteur \vec{k} donné, généralement un point extremum de la première zone de Brillouin, tel que le point Γ ($\vec{k} = \vec{0}$). Puis de faire le développement perturbatif de $\hat{H}_{\vec{k}}$ sur la base propre de \hat{H}_0 pour déterminer la structure de bande du reste du réseau réciproque. Pour le cas du point Γ , nous avons au premier ordre [22, 2.6] :

$$\begin{aligned} |u_{n,\vec{k}}\rangle &= |u_{n,\vec{0}}\rangle + \frac{\hbar}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n',\vec{0}} | \vec{k} \cdot \hat{\vec{p}} | u_{n,\vec{0}} \rangle}{E_{n,\vec{0}} - E_{n',\vec{0}}} |u_{n',\vec{0}}\rangle \\ E_n(\vec{k}) &= E_n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n',\vec{0}} | \vec{k} \cdot \hat{\vec{p}} | u_{n,\vec{0}} \rangle|^2}{E_{n,\vec{0}} - E_{n',\vec{0}}} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Les termes en $\vec{k} \cdot \hat{\vec{p}}$ sont déterminés expérimentalement et il sera démontré plus tard qu'ils sont liés aux éléments des transitions interbande de l'opérateur dipôle électrique. Leur calcul est à l'origine du nom de cette méthode de détermination de la structure électronique. Il est à noter qu'il est possible de prendre en compte le couplage spin-orbite en remplaçant l'opérateur impulsion $\hat{\vec{p}}$ par l'opérateur [23, Appendix G] :

$$\hat{\vec{\Pi}} = \hat{\vec{p}} + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\vec{\sigma} \wedge \vec{\nabla} U(\vec{r})) \quad (1.8)$$

La détermination des éléments $\vec{k} \cdot \hat{\vec{p}}$ et la prise en compte du couplage spin-orbite permet de rendre compte des mélanges de bandes dégénérées. Dans le cas où les bandes présentent de l'anisotropie, il est possible de réécrire l'énergie de l'équation (1.7) sous la forme [23, Appendix G] :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) + \sum_{i,j=x,y,z} \left(\frac{\hbar^2 \delta_{ij}}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n,\vec{0}} | \hat{p}_i | u_{n',\vec{0}} \rangle \langle u_{n',\vec{0}} | \hat{p}_j | u_{n,\vec{0}} \rangle}{E_{n,\vec{0}} - E_{n',\vec{0}}} \right) k_i k_j \quad (1.9)$$

Les k_i , les \hat{p}_i sont respectivement les coordonnées du vecteur d'onde et les opérateurs impulsions pour les trois directions de l'espace, tandis que δ_{ij} est le symbole delta de Kronecker. De cette expression de l'énergie, il est possible de déduire le tenseur de l'inverse de la masse effective dont les termes s'écrivent [23, Appendix G][22, 2.6] :

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n,\vec{0}} | \hat{p}_i | u_{n',\vec{0}} \rangle \langle u_{n',\vec{0}} | \hat{p}_j | u_{n,\vec{0}} \rangle}{E_{n,\vec{0}} - E_{n',\vec{0}}} \quad (1.10)$$

Grâce à la méthode k.p, nous obtenons la structure électronique du matériaux et nous possédons l'information sur la masse effective des porteurs. Nous pouvons donc dès à présent, en déduire l'effet du confinement quantique en utilisant le modèle de la particule dans un puits de potentiel.

3 Le confinement quantique et le modèle du puits quantique à trois dimensions

Dans les semiconducteurs, un exciton possède un rayon de Bohr traduisant la distance moyenne entre les porteurs de la paire électron-trou. Lorsque la taille du cristal est petite, l'espace d'occupation de la fonction d'onde des porteurs du matériau devient plus petite que le rayon de Bohr de l'exciton. Les porteurs sont alors confinés et la répulsion coulombienne devenant importante, entraîne un accroissement de la bande interdite [24]. Il en résulte un lien direct entre la taille du nanocristal et ses propriétés optiques. De tels nanocristaux sont appelés des boîtes quantiques et il est possible de simuler leur structure électronique, en utilisant le hamiltonien de la particule dans la boîte, aussi appelé puits quantiques à trois dimensions. Cette approximation permet d'obtenir des résultats ayant une bonne concordance avec les résultats expérimentaux et est basée sur l'approximation de la fonction enveloppe.

3.1 Approximation de la fonction enveloppe

L'approximation de la fonction enveloppe consiste à introduire une perturbation $V(\vec{r})$ qui est un potentiel de puits quantique possédant la géométrie du nanocristal. Afin de trouver la solution de ce développement perturbatif, nous tentons de l'exprimer sur la base des fonctions de Bloch du matériau massif. Cette solution s'écrit alors comme :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \int C(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} \quad (1.11)$$

Si nous supposons que la partie contenant la périodicité du cristal $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ varie peu dans l'espace réciproque, alors nous pouvons réécrire l'équation précédente comme :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) \text{ avec } \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \int C(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} \quad (1.12)$$

C'est ainsi que la fonction enveloppe $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ de la fonction d'onde, contient les informations relatives à l'hétérostructure. Dans le cadre du confinement quantique, le vecteur d'onde devient un opérateur avec $\hat{k} = -i\vec{\nabla}$. Si nous reprenons les équations (1.9) et (1.10), nous aboutissons à l'équation de Schrödinger du puits quantique dont la solution est la fonction enveloppe :

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \Delta \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = (E - E_n(\vec{0})) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

Dans cette équation, Δ est l'opérateur laplacien appliqué à la fonction d'onde $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ et m^*

est la masse effective de la bande considérée. Nous allons dans la suite montrer un exemple simple de résolution analytique de cette équation en prenant le cas du puits infini.

3.2 Puits quantique à trois dimensions : cas du puits de potentiel infini

Dans le cas d'une boîte cubique de côté L , une résolution analytique simple est possible dans le cas d'un puits de potentiel infini que nous allons détailler dans cette section. Pour commencer, nous posons l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \Delta \varphi(x, y, z) + V(x, y, z) \varphi(x, y, z) = E \varphi(x, y, z) \quad (1.14)$$

Afin de simplifier la résolution, nous prenons l'origine du repaire cartésien sur l'un des coins de la boîte cubique. Le potentiel de l'hamiltonien de l'équation (1.14) prends donc la forme :

$$V(x, y, z) = \sum_{x_i=x,y,z} V_{x_i}(x_i) \text{ où } V_{x_i}(x_i) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x_i < 0 \text{ ou } x_i > L \\ 0 & \text{si } 0 \leq x_i \leq L \end{cases} \quad (1.15)$$

Avec ce développement, il est possible de réaliser une séparation des variables et de considérer une seule des directions de l'espace afin d'obtenir tous les états propres du système [21, 8.4, 8.6] [25, HI.2-c]. Nous nous retrouvons donc avec une résolution à une dimension pour laquelle l'équation de Schrödinger dans le puits s'écrit :

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \chi}{dx^2}(x) = E \chi(x) \text{ pour } 0 \leq x \leq L \quad (1.16)$$

Pour ce choix d'origine du repaire cartésien, les solutions de cette équation sont des ondes planes de la forme :

$$\chi(x) = A_+ e^{ikx} + A_- e^{-ikx} \quad (1.17)$$

A_+ et A_- sont des constantes et k est la norme du vecteur d'onde que l'on obtient en insérant la solution (1.17) dans l'équation (1.16) :

$$k = \sqrt{\frac{2m^* E}{\hbar^2}} \quad (1.18)$$

Afin de trouver les états propres de l'équation de Schrödinger à une dimension, nous devons nous reporter aux conditions initiales. Pour commencer la fonction d'onde doit être normalisable et doit donc tendre vers zéro pour $x = \pm\infty$. De plus, l'énergie doit être finie pour pouvoir être une quantité physique. Or, l'énergie cinétique devrait avoir une valeur infinie

pour compenser le potentiel en dehors de la boîte. Par conséquent, nous en déduisons que la fonction d'onde doit s'annuler en dehors du puits et nous obtenons deux conditions :

$$\begin{aligned}\chi(x=0) &= 0 \\ \chi(x=L) &= 0\end{aligned}$$

A partir de la première, nous pouvons déduire que $A_- = -A_+$ et nous posons :

$$\begin{aligned}A_+ &= A \\ A_- &= -A\end{aligned}$$

Ce qui nous permet de réécrire la seconde condition comme :

$$\begin{aligned}\chi(x=L) &= 0 \\ A(e^{ikL} - e^{-ikL}) &= 0\end{aligned}$$

Nous reconnaissons la formule du sinus et écrivons :

$$\begin{aligned}-2iA \sin(kL) &= 0 \\ \sin(kL) &= 0\end{aligned}$$

La précédente équation impose que $kL = n\pi$, avec n entier naturel. Cependant, si nous prenons $n = 0$, cela impose que la fonction d'onde est nulle en tout point de l'espace si nous nous référons aux conditions aux limites du puits. Par conséquent $n = 0$ n'est pas un état propre du système et nous obtenons les vecteurs d'ondes :

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \text{ pour } n \in \mathbb{N}^* \quad (1.19)$$

Nous allons maintenant déterminer la constante de normalisation A , en utilisant la condition de normalisation de la fonction d'onde :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\chi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (1.20)$$

Dans notre cas, nous obtenons :

$$4|A_n|^2 \int_0^L \sin^2(k_n x) dx = 1$$

Cette intégrale peut être simplifier en utilisant l'identité trigonométrique $\sin^2(x) = (1 - \cos(2x))/2$

$$4|A_n|^2 \int_0^L \sin^2(k_n x) dx = 2|A_n|^2 \left(\int_0^L (1 - \cos(2k_n x)) dx \right)$$

L'intégrale de $\cos(2k_n x)$ pour ce choix de bornes d'intégration est nulle car l'intégrale sur n périodes d'un cosinus est nulle, ce qui nous laisse :

$$\begin{aligned} 2|A_n|^2 \left(\int_0^L (1 - \cos(2k_n x)) dx \right) &= 1 \\ 2|A_n|^2 \int_0^L dx &= 1 \\ 2|A_n|^2 L &= 1 \end{aligned}$$

Nous déduisons du développement précédent que A_n doit nécessairement prendre la valeur suivante :

$$A_n = \sqrt{\frac{1}{2L}} e^{i\theta} \quad (1.21)$$

$e^{i\theta}$ est la phase de la fonction d'onde et nous prenons arbitrairement la valeur $A_n = -i/\sqrt{2L}$ pour la suite, ce qui nous donne finalement les fonctions propres :

$$\chi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x) \quad (1.22)$$

A ces états propres sont associées les énergies propres :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \frac{h^2 n^2}{8m^* L^2} \quad (1.23)$$

A partir des équations (1.22) et (1.23), nous pouvons en déduire les fonctions propres et les énergies propres du cas à trois dimensions :

$$\varphi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad (1.24)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m^* L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.25)$$

Ces résultats serviront de référence et cas limite pour les simulations du chapitre 4.

4 Croissance des films de boîtes quantiques

Les boîtes quantiques utilisées dans le cadre de cette thèse sont des boîtes colloïdales, dont les propriétés optiques peuvent être reproduites avec les modèles simples de confinement définis précédemment. Ces films de nanocristaux ont été obtenues par synthèse chimique. Celle-ci consiste à faire réagir des précurseurs à base de mercure et de tellure dans un solvant, afin de faciliter la germination et la croissance des nanocristaux. La synthèse commence par le mélange de 543 mg de HgCl_2 et de 50 mL d'oléylamine dans un flacon à trois cols, soumis à un dégazage sous vide à 110 °C. En parallèle, un mélange de 2 mL de tellure de trioctylphosphine (TOP :Te) et de 8 mL d'oléylamine est préparé, puis injecté dans le flacon qui aura au préalable été passé en atmosphère de diazote et stabilisé à une température entre

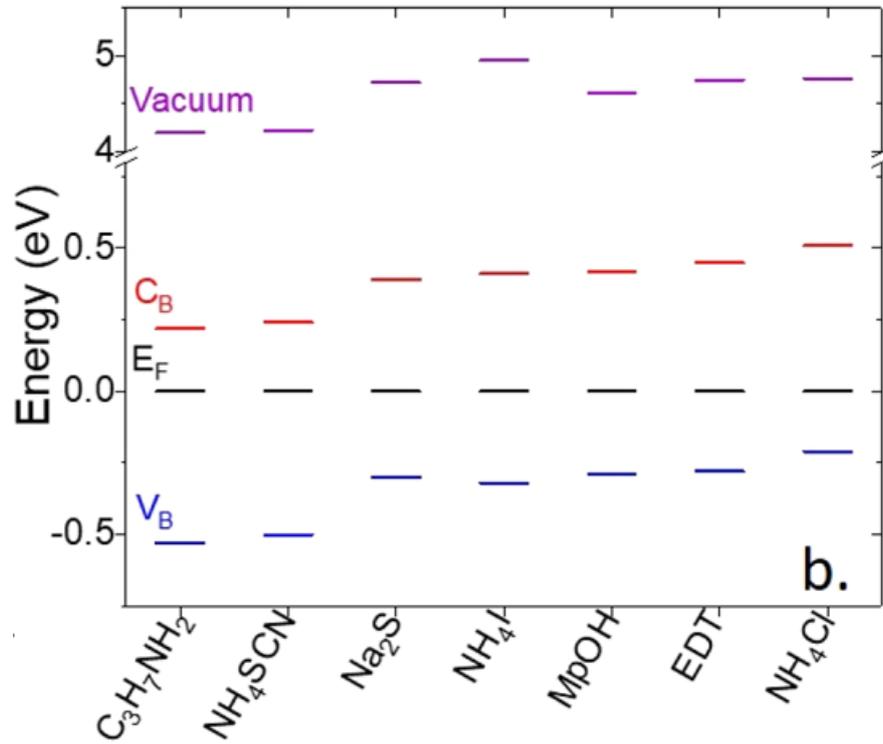


FIG. 3 : Positionnement du niveau de Fermi pour différents types de ligands de surface (ref [26])

70 et 80 °C [5]. Le choix de cette température est crucial car il permet le contrôle de la taille finale des nanoparticules. Après 3 minutes de réaction, une solution de 10 mL à 10 % de ligands de dodécane-thiol (DDT) dans du toluène est injectée dans la première solution, puis le tout est refroidi rapidement dans un bain d'eau froide. Les ligands permettent la passivation de la surface et d'éviter l'agglomération des boîtes quantiques, qui serait préjudiciable aux propriétés optoélectroniques du film [1]. Les nanocristaux sont ensuite précipités dans du méthanol et redispersés par deux fois dans du HgCl₂. Afin d'ôter la phase instable, la solution est centrifugée. Le reste est à nouveau précipité dans le méthanol puis finalement préservé dans du HgCl₂ de concentration 30 mg/mL [2]. Une procédure d'échange de ligands pour des ligands plus courts, peut être conduite afin de changer les propriétés de transport des boîtes quantiques [1]. Cette procédure est réalisée dans un solvant d'éthanol à 1 % ou de MeOH [26]. Le changement de ligand peut changer le positionnement du niveau de Fermi, comme il a été observé lors d'expériences de spectroscopie de photoémission ultra-violet et X pour différentes espèces de boîtes quantiques [26, 27]. Ce changement de position du niveau de Fermi dans le HgTe, est visible en FIG 3.

5 Propriétés de transport

Dans cette partie, nous allons discuter des propriétés de conduction de films de boîtes quantiques. Pour cela, nous allons parler du cas plus classique des semi-conducteurs bulk afin d'avoir un point de comparaison.

5.1 Transport diffusif dans les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs intrinsèques ne sont pas conducteur à cause de leur bande de conduction vide et leur bande de valence pleine. Cependant, cela change lorsque des électrons sont excités par absorption d'un photon et arrivent dans la bande de conduction. Cependant, il est possible de mesurer les propriétés de conduction des porteurs dans plusieurs cas particuliers. Tel que l'effet Hall classique, pour lequel un champ magnétique faible B_z est appliqué selon la direction z , orthogonale au plan d'un film semi-conducteur, soumis à un courant dans l'une des directions du plan. Nous choisissons arbitrairement la direction x et y associons la densité de courant j_x . Si il existe une différence de concentration ou de mobilité entre les électrons et les trous, alors un champ électrique E_y est présent, causé par la déviation et l'accumulation des porteurs induite par le champ magnétique, par l'intermédiaire de la force de Lorentz. A partir d'un traitement classique utilisant le principe fondamental de la dynamique, il est possible d'en déduire la formule de la constante de Hall R_H [23, 13.2] :

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} \quad (1.26)$$
$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_h - n\mu_e)}$$

En comparant des échantillons avec des concentrations d'électrons n et de trous p différentes, il est possible d'en déduire la mobilité des électrons μ_e et des trous μ_h . L'application d'un champ électrique secondaire peut aussi permettre l'apparition de canaux de conduction des porteurs, comme dans le cas des transistors à effet de champ. Les mesures d'effet Hall ou de conduction en fonction d'un potentiel dans le cadre d'un transistor à effet de champ, permettent ainsi d'obtenir la mobilité des porteurs dans un film semi-conducteur.

Pour le HgTe bulk, la mobilité des électrons et des trous dans les conditions standards de température et de pression sont respectivement $\mu_e = 2.10^4 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [28] et $\mu_h \sim 100 - 200 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [29, 30]. Cette disparité entre les deux types de porteurs peut s'expliquer à cause de la différence de couplage phononique de ces porteurs. En effet le calcul de la constante de couplage de l'hamiltonien de Fröhlich s'écrit [23, 8.6] :

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\hbar \varepsilon_0} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar \omega_{LO}}} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_L} \right) \quad (1.27)$$

ε_L et ε_∞ sont respectivement les constantes diélectriques à basse et haute fréquences et valent 21 [31] et 14 [32] pour le HgTe bulk. En utilisant les masses effectives obtenues par la méthode k.p, nous obtenons $\alpha_e \approx 0.7$ pour les électrons et $\alpha_h \approx 5$ pour les trous. Le couplage entre les trous et les phonons étant aussi important, la probabilité de collision entre les deux types de particules est grande et la mobilité des trous va se retrouver fortement réduite à cause de son interaction avec le réseau.

5.2 Propriétés de transport dans les films de boîtes quantiques

La mobilité des porteurs dans un film de boîtes quantiques est différente de celle d'un semiconducteur bulk. Bien que les phénomènes de collisions soient toujours présents, à cause du confinement quantique, les dimensions du nanocristal engendrent un transport balistique et non diffusif des porteurs dans les boîtes. Pour s'en convaincre, nous pouvons calculer la longueur d'onde thermique de De Broglie :

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m^* k_b T}} \quad (1.28)$$

Avec h , k_b et T qui sont respectivement la constante de Planck, la constante de Boltzmann et T la température fixée à 300 K. Nous obtenons pour les trous, $\lambda_{th} \approx 5.2$ nm. Pour les électrons, si nous utilisons la masse effective variable de la FIG 14b, nous obtenons une valeur supérieure à 10 nm pouvant aller jusqu'à 30 nm au centre de la zone de Brillouin. Les boîtes utilisées lors de nos expériences, ayant des dimensions de l'ordre de 8 à 10 nm, nous pouvons partir du principe que les porteurs ont un comportement purement quantique. De ce fait, le facteur limitant principal de la mobilité des porteurs, seront leur capacité à faire des sauts quantiques de boîte à boîte. Un porteur possédant une énergie inférieure à la barrière de potentiel V_0 doit transiter par effet tunnel. Bien que, dans certains systèmes auto-assemblés, il est possible d'observer un effet tunnel résonant, avec un comportement typique d'un interféromètre de Fabry-Perot lorsqu'il y a alignement des énergies des puits quantiques, les films de boîtes quantiques ont plusieurs sources de désordre qui annihilent toute possibilité de cohérence tunnel. Dans ces sources de désordre, nous pouvons compter la distribution de taille de boîtes [33], qui va élargir le positionnement des niveaux d'énergie, ou encore la présence de défauts à l'intérieur des boîtes ou à leur surface (ligands manquants ou de différentes tailles [34], coalescence de deux nanocristaux [35], ...). En prenant en compte toutes ces informations, il est possible de construire un modèle permettant de déduire la mobilité des porteurs dans les films de boîtes. Celle-ci étant dépendante de la conductance du film, nous pouvons partir de la formule de Landauer qui traduit la conductance de

nanostructures à basse température [36, 18] :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{j>i} T_{ij} \quad (1.29)$$

Les T_{ij} sont les probabilités de transmission entre les niveaux i et j de deux nanocristaux du film. Pour notre cas, la conduction se faisant au niveau des états 1S du premier exciton, que la barrière de potentiel V_0 est grande et que comme précisé plus haut, l'effet tunnel est non résonant (aussi appelé régime de saut tunnel), nous pouvons approximer la probabilité de transmission pour une séparation inter-boîte S comme [35] :

$$T_S \approx e^{-2\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}S} = e^{-2k_0S} \quad (1.30)$$

De plus, il a été observé que la conductivité des films de boîtes colloïdales augmente avec la diminution de la température et suit une loi d'Arrhenius [33, 37], ce qui implique des phénomènes de collisions réduisant la probabilité de saut tunnel. C'est pour toutes ces raisons que l'équation de diffusion d'Einstein du mouvement brownien est utilisé pour décrire ces systèmes. La mobilité s'écrit, dans le cadre de ce modèle, pour une distance moyenne centre à centre de boîtes quantiques D comme [35] :

$$\mu = \frac{eD^2}{6\tau_{hop}k_bT} \quad (1.31)$$

Afin d'inclure le comportement en loi d'Arrhenius à la mobilité des porteurs, nous pouvons l'introduire par l'intermédiaire du temps de saut quantique τ_{hop} [35] :

$$\frac{1}{\tau_{hop}} = \frac{1}{\tau_0} e^{-E_a/k_bT} \quad (1.32)$$

Avec $E_a = e^2/C$, l'énergie d'activation qui correspond à l'énergie nécessaire pour un électron pour effectuer un saut au travers du solvant de capacité électrique C du film. τ_0 est le temps de saut quantique intrinsèque que nous pouvons écrire [35] :

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{G}{C} \quad (1.33)$$

Si nous implantons les équations (1.29) et (1.30) dans la précédente équation, nous obtenons :

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{2e^2}{hC} e^{-2k_0S} = \frac{2E_a}{h} e^{-2k_0S} \quad (1.34)$$

En utilisant l'équation (1.32), l'équation (1.31) devient finalement [35] :

$$\mu = \frac{eD^2 E_a}{3hk_b T} e^{-2k_0 S - E_a/k_b T} \quad (1.35)$$

Si nous utilisons la formule de la capacité électrique d'une sphère métallique de rayon R dans un diélectrique, l'énergie d'activation s'écrit [33, 37] :

$$E_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad (1.36)$$

A titre d'exemple, si nous prenons la constante diélectrique du chloroforme $\epsilon = 4.81$, nous avons $E_a \approx 60$ meV. Avec $T = 300$ K, la mobilité des électrons mesurée d'un film de nanocristaux de HgTe avec des ligands de mercaptoethanol $\mu_e = 5.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [2], $k_0 \approx 10.9 \text{ nm}^{-1}$, nous obtenons une distance moyenne de séparation des boîtes $S \approx 0,37$ nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la taille moyenne supposée des ligands de ce film qui est inférieure à 0,5 nm.

Chapitre 2 - Propriétés optiques des semi-conducteurs

Ce chapitre se concentre sur un examen approfondi des propriétés optiques inhérentes aux semi-conducteurs, avec un accent particulier sur les subtilités de la force d'oscillateur dans le cas des boîtes quantiques. Il met en lumière les mécanismes qui régissent les transitions électroniques au sein de ces matériaux. Nous commençons par aborder les probabilités de transition, qui décrivent les phénomènes de transition provoqués par des perturbations externes. Cette analyse se focalise d'abord sur la probabilité de transition en cas de faible perturbation avec un focus sur les perturbations oscillantes. Puis nous explorons le couplage avec un continuum d'états permettant l'introduction de la règle d'or de Fermi. Cette partie nous permettra de consolider notre socle pour l'étude des transitions optiques. Ensuite, nous introduisons le modèle de Drude-Lorentz, un cadre théorique simple pour appréhender les propriétés optiques des matériaux. Nous détaillons ses composantes fondamentales, dont l'oscillateur de Lorentz et la force d'oscillateur. De plus, nous établissons la règle de sommation liée à celle-ci. Afin de compléter le cadre des transitions optiques, nous explorons ensuite la densité conjointe des états, une notion centrale dans la compréhension des processus d'absorption et d'émission. Cette section examine en détail le taux de transition interbande et sa relation avec la densité conjointe des états. Enfin, nous établissons le lien entre l'absorption optique et la fonction diélectrique, offrant ainsi une perspective globale sur les propriétés optiques des semi-conducteurs. Ce chapitre, en explorant les propriétés optiques des solides, constitue un maillon essentiel pour notre approche globale. Il forme, en tandem avec le chapitre précédent, un socle robuste pour l'étude de nos résultats expérimentaux ainsi que le développement de nos travaux de simulation, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives dans notre recherche.

1 Probabilités de transition

1.1 Probabilité de transition pour une faible perturbation

Dans cette section, nous allons définir la probabilité de transition d'un état quantique vers un autre en fonction du temps en présence d'une perturbation courte. Pour cela nous allons utiliser la méthode des perturbations au premier ordre, dépendante du temps. Encore une fois, nous utiliserons la théorie des perturbations dépendante du temps. Dans le cas général, nous cherchons à trouver une solution approchée de la forme :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi^{(0)}(\vec{r}, t) + \lambda\Psi^{(1)}(\vec{r}, t) + \lambda^2\Psi^{(2)}(\vec{r}, t) + \dots \quad (2.1)$$

λ est un paramètre sans dimension très inférieur à 1. Pour cela, nous devons considérer l'équation de Schrödinger dépendante du temps [25, XIII-B] :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\vec{r}, t) = \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \right) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

\hat{H}_0 et \hat{H}' sont respectivement le hamiltonien non-perturbé et la perturbation du système réel. Par l'introduction de paramètre λ , nous essayons d'étudier le système réel ($\lambda = 1$) pour lequel il est difficile de trouver une solution, par une résolution approchée du système faiblement perturbé. Ainsi, à partir de la solution (2.1) et le hamiltonien (2.2), nous obtenons le système d'équations :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi^{(0)}}{\partial t}(\vec{r}, t) &= \hat{H}_0 \Psi^{(0)}(\vec{r}, t) \\ \lambda i\hbar \frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial t}(\vec{r}, t) &= \lambda \left(\hat{H}_0 \Psi^{(1)}(\vec{r}, t) + \hat{H}' \Psi^{(0)}(\vec{r}, t) \right) \\ \lambda^2 i\hbar \frac{\partial \Psi^{(2)}}{\partial t}(\vec{r}, t) &= \lambda^2 \left(\hat{H}_0 \Psi^{(2)}(\vec{r}, t) + \hat{H}' \Psi^{(1)}(\vec{r}, t) \right) \\ &\dots \end{aligned}$$

Nous pouvons faire plusieurs constats. Premièrement, les fonctions $\Psi^{(0)}(\vec{r}, t)$ sont les fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé \hat{H}_0 qui s'écrivent $\Psi_n^{(0)}(\vec{r}, t) = e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \Phi_n(\vec{r})$ avec pour valeur propre E_n . En second, nous avons un système d'équations couplées qu'il est possible de résoudre par récurrence jusqu'à l'ordre maximal considéré. Finalement, ces équations couplées pour l'ordre N du développement sont de la forme :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(N)}}{\partial t}(\vec{r}, t) = \left(\hat{H}_0 \Psi^{(N)}(\vec{r}, t) + \hat{H}' \Psi^{(N-1)}(\vec{r}, t) \right) \quad (2.3)$$

En considérant des fonctions de la forme $\Psi^{(N)}(\vec{r}, t) = \sum_n a_n^{(N)}(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \Phi_n(\vec{r})$, l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \sum_n \left(i\hbar \frac{da_n^{(N)}}{dt}(t) + E_n a_n^{(N)}(t) \right) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \Phi_n(\vec{r}) &= \sum_n \left(E_n a_n^{(N)}(t) + \hat{H}' a_n^{(N-1)}(t) \right) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \Phi_n(\vec{r}) \\ i\hbar \sum_n \frac{da_n^{(N)}}{dt}(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \Phi_n(\vec{r}) &= \sum_n \hat{H}' a_n^{(N-1)}(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \Phi_n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Si nous multiplions la précédente équation par la fonction propre $e^{i\frac{E_m t}{\hbar}} \Phi_m^*(\vec{r})$ et intégrons sur tout l'espace, nous obtenons :

$$i\hbar \frac{da_m^{(N)}}{dt}(t) = \sum_n a_n^{(N-1)}(t) e^{i\frac{(E_m - E_n)t}{\hbar}} \int \Phi_m^*(\vec{r}) \hat{H}' \Phi_n(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Afin de simplifier la notation, nous utilisons la notation de Dirac avec $\Phi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n \rangle$:

$$i\hbar \frac{da_m^{(N)}}{dt}(t) = \sum_n \langle m | \hat{H}' | n \rangle a_n^{(N-1)}(t) e^{i\frac{(E_m - E_n)t}{\hbar}} \quad (2.5)$$

Nous considérons que l'état initial du système à $t = 0$, est l'état $|j\rangle$. Comme nous l'avons dis plus tôt, nous nous limitons à l'ordre 1 du développement perturbatif. Etant donné, que l'ordre zéro correspond au système non perturbé, alors toutes les amplitudes de transition correspondantes suivent $a_n(t = 0) = a_n^{(0)}$ avec $a_n^{(0)} = \delta_{nj}$. Afin de simplifier l'écriture, nous posons $a_m \equiv a_m^{(1)}$, ainsi que la fréquence de Bohr $\omega_{mj} = (E_m - E_j)/\hbar$ afin d'obtenir [38, 3.5] :

$$i\hbar \frac{da_m}{dt}(t) = \langle m | \hat{H}' | j \rangle e^{i\omega_{mj}t} \quad (2.6)$$

Nous pouvons maintenant intégrer cette équation par rapport au temps :

$$i\hbar a_m(t) = \int_0^t \langle m | \hat{H}' | j \rangle e^{i\omega_{mj}t'} dt' \quad (2.7)$$

Une perturbation peut être réinterprétée comme une somme de nombreuses perturbations périodiques interférant entre elles. Ainsi prenons le cas où :

$$\hat{H}' = \hat{V}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{V} e^{-i\omega t} \quad (2.8)$$

\hat{V} est un opérateur hermitien ne dépendant pas du temps. Si nous utilisons (2.8) dans l'équation (2.7), nous obtenons :

$$\begin{aligned} i\hbar a_m(t) &= \int_0^t \langle m | \hat{V}^\dagger | j \rangle e^{i(\omega_{mj} + \omega)t'} + \langle m | \hat{V} | j \rangle e^{i(\omega_{mj} - \omega)t'} dt' \\ a_m(t) &= \frac{i}{\hbar} \left(\langle m | \hat{V}^\dagger | j \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{mj} + \omega)t}}{\omega_{mj} + \omega} + \langle m | \hat{V} | j \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{mj} - \omega)t}}{\omega_{mj} - \omega} \right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Nous pouvons voir que le membre de gauche est important que dans le cas où ω tends vers $-\omega_{mj}$ et lorsque ω tends vers ω_{mj} pour le membre de droite. C'est ainsi que celui-ci est interprété comme l'amplitude de transition pour une excitation et comme l'amplitude de transition pour une relaxation pour le membre de gauche. Si nous prenons le cas d'une excitation ($\omega_{mj} > 0$), alors le membre de gauche devient négligeable. En faisant le module au carré de l'amplitude, nous obtenons la probabilité de transition en fonction du temps :

$$\begin{aligned} |a_m(t)|^2 &= \frac{|\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2}{\hbar^2} \left(\frac{2(1 - \cos((\omega_{mj} - \omega)t))}{(\omega_{mj} - \omega)^2} \right) \\ |a_m(t)|^2 &= \frac{|\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2}{\hbar^2} \left(\frac{4\sin^2((\omega_{mj} - \omega)t/2)}{(\omega_{mj} - \omega)^2} \right) \end{aligned}$$

Nous obtenons finalement la probabilité de transition en fonction du temps de l'état $|j\rangle$ vers l'état $|m\rangle$ [25, XIII-B] :

$$P_{jm}(t, \omega_{mj} - \omega) = \frac{|\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2 t^2}{\hbar^2} \text{sinc}^2 \left(\frac{(\omega_{mj} - \omega)t}{2} \right) \quad (2.10)$$

Nous pouvons noter deux faits pour cette probabilité. Pour commencer, à cause des propriétés du sinus cardinal, cette probabilité de transition est forte que à proximité de la résonance. De plus lorsque t tends vers l'infini tel que $t \gg 1/|\omega_{mj}|$, le sinus cardinal tend vers la fonction delta de Dirac centrée en ω_{mj} et nous obtenons :

$$P_{jm}(t) = \frac{|\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2 t^2}{\hbar^2} \quad (2.11)$$

De plus, nous pouvons remarquer que pour que cette probabilité soit physique, il est indispensable qu'elle soit inférieure ou égale à 1. Cela impose :

$$t \ll \frac{\hbar}{|\langle m | \hat{V} | j \rangle|} \quad (2.12)$$

Si nous associons cette condition avec celle qui nous a permis de faire tendre le sinus cardinal vers un delta de Dirac, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\omega_{mj}|} &\ll \frac{\hbar}{|\langle m | \hat{V} | j \rangle|} \\ |\langle m | \hat{V} | j \rangle| &\ll \hbar |\omega_{mj}| \end{aligned} \quad (2.13)$$

Par conséquent, nous en déduisons que cette formule de la probabilité de transition n'est valable que pour des perturbations faibles comparée à l'énergie de transition [25, XIII-C].

1.2 Couplage avec un continuum d'états et règle d'or de Fermi

Dans le cas des systèmes réels, il existe différentes sources d'élargissements des transitions (incertitude quantique, couplages avec des modes de vibrations, etc) sans compter les structures de bandes qui par définition ne sont pas des systèmes discrets. Par conséquent, Il est nécessaire de considérer un continuum d'états finaux. Pour cela, nous devons renormaliser la probabilité de transition de l'équation (2.10) avec la densité des états finaux [38, 5.1] :

$$P(t, \omega_{mj} - \omega) = \frac{|\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2 t^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \text{sinc}^2 \left(\frac{(\omega_{mj} - \omega)t}{2} \right) \rho(E_m) dE_m$$

Etant donné que le sinus cardinal est recentré sur la résonance avec une largeur $\Delta\omega = 4\pi/t$ de plus en plus petite avec la croissance de t , nous pouvons considérer que la densité d'état est une constante sur cette largeur. De plus, si nous utilisons la fréquence de Bohr pour faire un changement de variable, nous obtenons :

$$P(t, \omega_{mj} - \omega) = \frac{|\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2 \rho(E_m) t^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{sinc}^2 \left(\frac{(\omega_{mj} - \omega)t}{2} \right) d\omega_{mj}$$

Nous appliquons maintenant le changement de variable $x = (\omega_{mj} - \omega)t/2$ avec $dx = (t/2)d\omega_{mj}$, nous obtenons :

$$P(t, \omega_{mj} - \omega) = \frac{2|\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2 \rho(E_m) t}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{sinc}^2(x) dx$$

$$P(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2 \rho(E_m) t \quad (2.14)$$

Nous obtenons une probabilité de transition linéaire avec le temps dont la dérivée temporelle nous permet d'obtenir la probabilité de transition par unité de temps, aussi appelée "la règle d'or de Fermi" [25, XIII-C] :

$$\Gamma_{j \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | \hat{V} | j \rangle|^2 \rho(E_m) \quad (2.15)$$

2 Modèle de Drude-Lorentz

2.1 Oscillateur de Lorentz

Le modèle de Drude-Lorentz est un modèle semi-classique utilisé pour reproduire les propriétés optiques d'un matériaux. Il approxime le nuage électronique des atomes par un électron fictif oscillant lié à un noyau immobile, par un ressort dont la fréquence de résonance ω_0 correspond à une transition optique du système. Le noyau étant immobile, cela revient à approximer sa masse comme infinie, de ce fait la masse réduite du système est la masse de l'électron m . Le système est excité par un champ électrique extérieur et un mécanisme de dissipation d'énergie est implémenté dans les équations du mouvement, ce qui permet de simuler les différents mécanismes d'élargissement des transitions optiques. En utilisant la formule de la force de Lorentz et le principe fondamental de la dynamique, nous obtenons pour une transition optique l'équation du mouvement suivante [38, 3.1] :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}(t) + m\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt}(t) + m\omega_0^2 \vec{r}(t) = -e\vec{E}(t) \quad (2.16)$$

Nous avons Γ , la constante d'amortissement de la transition optique, e la charge élémentaire et le champ électrique extérieur $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ oscillant à la fréquence ω . La solution harmonique de l'équation (2.16) est :

$$\vec{r}(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \vec{E}(t) \quad (2.17)$$

En posant le moment dipolaire $\vec{d} = -e\vec{r}$ et en considérant la densité volumique des électrons n_e résonants avec la transition optique, nous pouvons écrire le champ de polarisation $\vec{P} = n_e \vec{d}$

[38, 2.5]. Nous en déduisons l'induction électrique du système \vec{D} avec la permittivité du vide ε_0 :

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{D} &= \varepsilon_0 \left(1 + \frac{n_e e^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \Gamma \omega} \right) \vec{E}\end{aligned}\quad (2.18)$$

Nous pouvons extraire la fonction diélectrique du système de l'équation (2.18) :

$$\varepsilon = 1 + \frac{n_e e^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \Gamma \omega}$$

Nous en déduisons la fonction diélectrique pour un matériau avec N résonances optiques :

$$\varepsilon = 1 + \sum_j^N \frac{n_{ej} e^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 - i \Gamma_j \omega}\quad (2.19)$$

Supposons que nous avons un atome hydrogénoïde dans son état fondamental. Si nous considérons la densité volumique totale des électrons n_e , nous pouvons l'associer à la densité volumique des électrons résonants avec la transition optique ω_j . Pour cela, nous posons $n_{ej} = f_j n_e$ avec f_j , la force d'oscillateur associée à la transition optique et qui dans le cas présent, traduit la probabilité de transition de l'électron comme le suggère la somme $\sum_j^N f_j = 1$. Nous obtenons [38, 3.1] :

$$\varepsilon = 1 + \sum_j^N \omega_p^2 \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i \Gamma_j \omega} \text{ avec la fréquence plasma } \omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m \varepsilon_0}}\quad (2.20)$$

Le modèle de Drude-Lorentz permet ainsi d'obtenir une version simplifiée de la fonction diélectrique. Nous allons démontrer dans la suite que ce modèle peut être aussi utilisé pour décrire des atomes polyélectroniques et même des solides en détaillant le concept de force d'oscillateur.

2.2 Force d'oscillateur

La force d'oscillateur est une quantité sans dimension qui permet de déduire le poids d'une transition optique. Elle dépend des éléments non-diagonaux de l'opérateur moment dipolaire, correspondant au moment dipolaire induit. Nous allons dans cette partie, la définir en utilisant la méthode des perturbations dépendante du temps pour un atome initialement dans son état fondamental $|0\rangle$. Nous étendrons cette définition par la suite aux solides.

Nous commençons par reprendre l'équation (2.6) obtenue à partir de l'équation de Schrödinger du système perturbé avec $|j\rangle = |0\rangle$:

$$i\hbar \frac{da_m}{dt}(t) = \langle m | \hat{H}' | 0 \rangle e^{i\omega_{m0}t} \quad (2.21)$$

Afin d'introduire la perturbation induite par le champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$, nous reprenons aussi la perturbation définie dans l'équation (2.8) pour laquelle nous posons :

$$\hat{V} = \frac{e\vec{r} \cdot \vec{E}_0}{2} \quad (2.22)$$

Dans notre cas, les éléments extra-diagonaux de cet opérateur sont donc :

$$V_{m0} = \frac{e\vec{E}_0 \cdot \vec{r}_{m0}}{2} \text{ avec } \vec{r}_{m0} = \langle m | \hat{r} | 0 \rangle \quad (2.23)$$

Nous implantons la précédente formule dans l'équation (2.21), puis nous l'intégrons par rapport au temps pour obtenir l'expression de l'amplitude de probabilité :

$$\begin{aligned} i\hbar a_m(t) &= \frac{e\vec{E}_0 \cdot \vec{r}_{m0}}{2} \int_0^t (e^{i(\omega_{m0}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{m0}-\omega)t'}) dt' \\ a_m(t) &= \frac{e\vec{E}_0 \cdot \vec{r}_{m0}}{2\hbar} \left(\frac{1 - e^{i(\omega_{m0}+\omega)t}}{\omega_{m0} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{m0}-\omega)t}}{\omega_{m0} - \omega} \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Afin de retrouver l'expression de la force d'oscillateur, nous devons maintenant déduire une expression du dipôle induit pour pouvoir construire le champ de polarisation. Pour cela nous écrivons [38, 3.5] :

$$\vec{d} = - \langle \Psi(t) | e\hat{r} | \Psi(t) \rangle \quad (2.25)$$

Avec $\Psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \Psi(t) \rangle = \sum_n a_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \Phi_n(\vec{r})$ qui nous donne si nous considérons que le premier ordre :

$$\begin{aligned} \vec{d} &= -e \left(\langle \Psi^{(1)}(t) | \hat{r} | \Psi^{(0)}(t) \rangle + \langle \Psi^{(0)}(t) | \hat{r} | \Psi^{(1)}(t) \rangle \right) \\ \vec{d} &= -e \left(\sum_{k,j} a_k^* e^{i\frac{E_k t}{\hbar}} \langle k | \hat{r} | j \rangle e^{-i\frac{E_j t}{\hbar}} + e^{i\frac{E_j t}{\hbar}} \langle j | \hat{r} | k \rangle a_k e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

En reprenant la condition sur les amplitudes de probabilités $a_n(t=0) = \delta_{n0}$ à l'équilibre, tous les produits scalaires de la précédente équation qui ne font pas intervenir l'état fondamental $|0\rangle$ vont disparaître :

$$\begin{aligned} \vec{d} &= -e \sum_m (a_m^* e^{i\omega_{m0}t} \langle m | \hat{r} | 0 \rangle + a_m e^{-i\omega_{m0}t} \langle 0 | \hat{r} | m \rangle) \\ \vec{d} &= -e \sum_m (a_m^* e^{i\omega_{m0}t} \vec{r}_{m0} + a_m e^{-i\omega_{m0}t} \vec{r}_{0m}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Si nous introduisons l'expression de l'amplitude de probabilité (2.24) dans l'équation précédente, nous obtenons :

$$\vec{d} = \frac{e^2 \vec{E}_0}{2\hbar} \sum_m |r_{m0}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{m0} + \omega} + \frac{1}{\omega_{m0} - \omega} \right) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2.28)$$

A partir de la formule du champ de polarisation $\vec{P} = n_e \vec{d}$ dans laquelle nous insérons l'équation (2.28), et de l'induction électrique \vec{D} de l'équation (2.18), nous en déduisons la fonction diélectrique :

$$\varepsilon = 1 + \frac{n_e e^2}{\hbar \varepsilon_0} \sum_m |r_{m0}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{m0} + \omega} + \frac{1}{\omega_{m0} - \omega} \right) \quad (2.29)$$

Nous retrouvons une formulation proche de la fonction diélectrique trouvée en équation (2.20) mais sans partie imaginaire. Cela provient du fait que nous n'avons pas introduit de mécanisme d'absorption du champ électromagnétique. Cependant, nous pouvons corriger cela de manière phénoménologique en substituant ω par $\omega + i\Gamma_m/2$:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 + \frac{n_e e^2}{\hbar \varepsilon_0} \sum_m |r_{m0}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{m0} + \omega + i\frac{\Gamma_m}{2}} + \frac{1}{\omega_{m0} - \omega - i\frac{\Gamma_m}{2}} \right) \\ \varepsilon &= 1 + \frac{2n_e e^2}{\hbar \varepsilon_0} \sum_m |r_{m0}|^2 \left(\frac{\omega_{m0}}{\omega_{m0}^2 - \omega^2 - i\Gamma_m \omega + \frac{\Gamma_m^2}{4}} \right) \end{aligned}$$

Si on suppose l'élargissement $\hbar\Gamma_m$ faible devant l'énergie de transition $\hbar\omega_{m0}$ alors nous pouvons négliger le terme en $\Gamma_m^2/4$ du dénominateur :

$$\varepsilon \approx 1 + \frac{2n_e e^2}{\hbar \varepsilon_0} \sum_m |r_{m0}|^2 \left(\frac{\omega_{m0}}{\omega_{m0}^2 - \omega^2 - i\Gamma_m \omega} \right) \quad (2.30)$$

Si nous comparons les résultats des équations (2.20) et (2.30), nous pouvons par identification en déduire la formule de la force d'oscillateur [38, 3.5] :

$$f_{m0} = \frac{2m\omega_{m0}}{\hbar} |r_{m0}|^2 \quad (2.31)$$

Finalement, nous obtenons une formule de la fonction diélectrique identique au modèle de Drude-Lorentz :

$$\varepsilon = 1 + \sum_m \omega_p^2 \frac{f_{m0}}{\omega_{m0}^2 - \omega^2 - i\Gamma_m \omega} \quad (2.32)$$

2.3 Règle de sommation sur les états pour la force d'oscillateur

Nous avons étudié le cas où nous excitons le système dans l'état fondamental $|0\rangle$ vers l'état excité $|m\rangle$ mais dans les faits, il n'est pas obligatoire que l'état initial soit l'état fondamental. De plus la force d'oscillateur peut aussi décrire des relaxations comme nous allons le voir en mettant en évidence les règles de sommation pour un état de départ quelconque

$|n\rangle$. Pour cela nous allons reprendre la formule de la force d'oscillateur en (2.31) et faire une somme sur toutes les forces d'oscillateur des transitions de l'état initial $|n\rangle$ vers tous les autres états $|m\rangle$:

$$\sum_m f_{mn} = \sum_m \frac{2m\omega_{mn}}{\hbar} |r_{mn}|^2$$

Sachant que $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$ et que l'opérateur vecteur position \hat{r} est hermitien, nous pouvons écrire $|r_{mn}|^2 = \vec{r}_{mn} \cdot \vec{r}_{nm}$ et nous permet de faire apparaître le commutateur de l'hamiltonien et de l'opérateur vecteur position :

$$\begin{aligned} \sum_m f_{mn} &= \sum_m \frac{2m}{\hbar^2} \vec{r}_{nm} (E_m - E_n) \vec{r}_{mn} \\ &= \sum_m \frac{m}{\hbar^2} (\vec{r}_{nm} (E_m \vec{r}_{mn} - \vec{r}_{mn} E_n) - (E_n \vec{r}_{nm} - \vec{r}_{nm} E_m) \vec{r}_{mn}) \\ \sum_m f_{mn} &= \sum_m \frac{m}{\hbar^2} (\langle n | \hat{r} | m \rangle \langle m | [\hat{H}_0, \hat{r}] | n \rangle - \langle n | [\hat{H}_0, \hat{r}] | m \rangle \langle m | \hat{r} | n \rangle) \end{aligned}$$

Si nous utilisons la relation de fermeture $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$, nous obtenons finalement [38, 3.6] :

$$\sum_m f_{mn} = \frac{m}{\hbar^2} (\langle n | \hat{r} [\hat{H}_0, \hat{r}] | n \rangle - \langle n | [\hat{H}_0, \hat{r}] \hat{r} | n \rangle) \quad (2.33)$$

Nous allons maintenant calculer le commutateur $[\hat{H}_0, \hat{r}]$, nous commençons par le développer :

$$[\hat{H}_0, \hat{r}] = \frac{[\hat{p}^2, \hat{r}]}{2m} + [\hat{V}(\hat{r}), \hat{r}]$$

Le membre de droite est nul, étant donné que le potentiel ne dépend que de l'opérateur du vecteur position. Afin de calculer le membre de gauche, nous allons utiliser la relation $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$, ce qui nous permet d'obtenir :

$$[\hat{H}_0, \hat{r}] = \frac{1}{2m} (\hat{p} [\hat{p}, \hat{r}] + [\hat{p}, \hat{r}] \hat{p})$$

Il ne nous reste plus qu'à insérer le résultat du commutateur de l'opérateur impulsion et vecteur position $[\hat{p}, \hat{r}] = -i\hbar$ dans la précédente équation :

$$[\hat{H}_0, \hat{r}] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p} \quad (2.34)$$

Nous pouvons maintenant implanter l'équation (2.34) dans l'équation (2.33) et faire apparaître le commutateur de l'opérateur impulsion et du vecteur position [38, 3.6] :

$$\begin{aligned} \sum_m f_{mn} &= \frac{i}{\hbar} (\langle n | \hat{p} \hat{r} | n \rangle - \langle n | \hat{r} \hat{p} | n \rangle) \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle n | [\hat{p}, \hat{r}] | n \rangle \end{aligned}$$

$$\sum_m f_{mn} = 1 \quad (2.35)$$

L'équation (2.35) retrouve le résultat classique qui a été obtenu précédemment pour le modèle classique de Drude-Lorentz pour un atome hydrogénoïde. Cette équation a pour nom la règle de sommation sur les états de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK). Il est tentant d'interpréter la force d'oscillateur f_{mn} comme une probabilité de transition en se basant sur cette règle et que l'on aperçoit le terme $|\langle m | \hat{r} | n \rangle|^2$ dans la définition de f_{mn} . Cependant, la force d'oscillateur est négative dans le cas d'une relaxation et il y a le cas des atomes polyélectroniques à considérer, pour lesquels la règle de TRK est supérieure à 1 [39]. Pour le démontrer, nous reprenons le hamiltonien polyélectronique du chapitre 1 en ne considérant qu'un seul atome :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^Z \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R} - \vec{r}_i|} + \sum_{j>i}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Nous pouvons déjà exposer quelques propriétés des opérateurs impulsions \hat{p}_i et vecteurs position \hat{r}_i . Pour un tel système, l'opérateur moment dipolaire et ses termes extra diagonaux s'écrivent alors [40, IV.a] :

$$\begin{aligned} \vec{\hat{d}} &= -e\hat{r} \text{ avec } \hat{r} = \sum_{j=1}^Z \hat{r}_j \\ \vec{d}_{mn} &= -e\vec{r}_{nm} = -e \sum_{j=1}^Z \vec{r}_{j,nm} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Les opérateurs vecteurs position de différents électrons commutent, nous pouvons faire le même constat pour les opérateurs impulsion. De plus un opérateur impulsion d'un premier électron \hat{p}_i commute avec l'opérateur position \hat{r}_j d'un électron différent. Si nous prenons en compte tous ces facteurs, alors tout commutateur du hamiltonien polyélectronique avec l'opérateur vecteur position de n'importe quel électron du système serait :

$$[\hat{H}_{el}, \hat{r}_j] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}_j \quad (2.37)$$

En prenant en compte les équations de l'opérateur moment dipolaire (2.36), l'équation de sommation (2.33) et le précédent commutateur, nous obtenons pour la règle de sommation

des états :

$$\begin{aligned}
\sum_m f_{mn} &= \frac{m}{\hbar^2} (\langle n | \hat{r} [\hat{H}_{el}, \hat{r}] | n \rangle - \langle n | [\hat{H}_{el}, \hat{r}] \hat{r} | n \rangle) \\
&= \sum_{j=1}^Z \frac{m}{\hbar^2} (\langle n | \hat{r}_j [\hat{H}_{el}, \hat{r}_j] | n \rangle - \langle n | [\hat{H}_{el}, \hat{r}_j] \hat{r}_j | n \rangle) \\
&= \sum_{j=1}^Z \frac{i}{\hbar} (\langle n | \hat{p}_j \cdot \hat{r}_j | n \rangle - \langle n | \hat{r}_j \cdot \hat{p}_j | n \rangle) \\
&= \sum_{j=1}^Z \frac{i}{\hbar} (\langle n | [\hat{p}_j, \hat{r}_j] | n \rangle) \\
\sum_m f_{mn} &= \frac{i}{\hbar} (-i\hbar Z)
\end{aligned}$$

Nous obtenons finalement la règle de sommation des états pour un atome polyélectronique [40, IV.a] :

$$\sum_m f_{mn} = Z \quad (2.38)$$

La force d'oscillateur n'est donc pas une probabilité, c'est une quantité qui indique le nombre d'oscillateurs de Lorentz nécessaires pour reproduire la résonance d'une transition optique [38, 3.6]. Cela reste un calcul qui nous donne une information sur la probabilité que la transition se produise ou non en présence d'un champ électromagnétique.

2.4 Force d'oscillateur dans le cas des boîtes quantiques

Dans le cas des modèles de boîtes quantiques présentées dans le chapitre 1, nous pouvons observer des différences dans le calcul de la force d'oscillateur entre le cas des transitions interbande et les transitions intrabande. Afin d'étudier ces différences, nous allons d'abord calculer les états extra-diagonaux de la matrice du commutateur de l'équation (2.34) :

$$\begin{aligned}
\langle j | [\hat{H}_0, \hat{r}] | n \rangle &= -\frac{i\hbar}{m} \langle j | \hat{p} | n \rangle \\
\langle j | \hat{H}_0 \hat{r} | n \rangle - \langle j | \hat{r} \hat{H}_0 | n \rangle &= -\frac{i\hbar}{m} \langle j | \hat{p} | n \rangle \\
E_j \vec{r}_{jn} - \vec{r}_{jn} E_n &= -\frac{i\hbar}{m} \vec{p}_{jn} \\
\vec{r}_{jn} &= -\frac{i\hbar}{m(E_j - E_n)} \vec{p}_{jn}
\end{aligned} \quad (2.39)$$

Nous obtenons ainsi une expression des termes extra-diagonaux de l'opérateur vecteur position en fonction des termes extra-diagonaux de la matrice impulsion, que nous insérons dans la formule de la force d'oscillateur :

$$f_{jn} = \frac{2}{m\hbar(E_j - E_n)} |p_{jn}|^2 \quad (2.40)$$

Pour les états intrabandes, la formulation de la force d'oscillateur de l'équation (2.31) et de l'équation (2.40) donnent le même résultat [41] car dans le cas des boîtes quantiques, c'est l'enveloppe de l'onde de Bloch qui contient majoritairement l'information sur les énergies propres des états. Pour le démontrer, nous considérons les états de Bloch d'un cristal avec $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ la partie contenant l'information sur la périodicité du cristal et $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ l'enveloppe de l'onde de Bloch calculée à partir des modèles de boîte quantique du chapitre 1 :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{k}}(\vec{r})u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.41)$$

Nous commençons par calculer les termes non diagonaux de l'opérateur impulsion pour une transition entre deux états différents :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n,\vec{k}'} \left| \hat{p} \right| \psi_{n,\vec{k}} \rangle &= -i\hbar \int \psi_{n,\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}(\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})) d^3\vec{r} \\ &= -i\hbar \int \varphi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{n,\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}(\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})) d^3\vec{r} \\ &= -i\hbar \int \left(\varphi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}(\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})) u_{n,\vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + \varphi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) u_{n,\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}(u_{n,\vec{k}}(\vec{r})) \right) d^3\vec{r} \end{aligned}$$

Le membre de droite est nul à cause de l'orthogonalité des fonctions $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$. Quand au membre de gauche, si nous considérons que la fonction $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ varie peu en fonction de \vec{k} alors nous pouvons écrire :

$$\int u_{j,\vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3\vec{r} \approx \delta_{jn} \quad (2.42)$$

Grâce à ce développement, nous obtenons finalement :

$$\langle \psi_{n,\vec{k}'} \left| \hat{p} \right| \psi_{n,\vec{k}} \rangle = \langle \varphi_{\vec{k}'}^* \left| \hat{p} \right| \varphi_{\vec{k}} \rangle \quad (2.43)$$

Nous considérons maintenant le cas des transitions interbandes, pour lequel nous allons calculer l'impulsion pour une transition entre la bande de valence v et la bande de conduction c :

$$\langle \psi_{c,\vec{k}'} \left| \hat{p} \right| \psi_{v,\vec{k}} \rangle = -i\hbar \int \left(\varphi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}(\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})) u_{c,\vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}) + \varphi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) u_{c,\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}(u_{v,\vec{k}}(\vec{r})) \right) d^3\vec{r}$$

Si nous reprenons la relation de l'équation (2.42), nous en déduisons que le membre de gauche est nul. Pour le membre de droite, nous rappelons que la fonction $u_{v,\vec{k}}(\vec{r})$ possède la périodicité du réseau et par conséquent, celle-ci varie beaucoup plus vite que l'enveloppe $\varphi_{\vec{k}}$ de l'onde de Bloch. Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{c,\vec{k}'} \left| \hat{p} \right| \psi_{v,\vec{k}} \rangle &= -i\hbar \int \varphi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) u_{c,\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}(u_{v,\vec{k}}(\vec{r})) d^3\vec{r} \\ &= -i\hbar \langle \varphi_{\vec{k}'} \left| \varphi_{\vec{k}} \right\rangle \int u_{c,\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}(u_{v,\vec{k}}(\vec{r})) d^3\vec{r} \end{aligned}$$

$$\langle \psi_{c,\vec{k}'} | \hat{p} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle = \langle \varphi_{\vec{k}'} | \varphi_{\vec{k}} \rangle \vec{p}_{cv} \quad (2.44)$$

Maintenant nous implantons ce résultat dans l'équation (2.40), nous obtenons [41] :

$$f_{inter} = \frac{2|p_{cv}|^2}{m(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}})} |\langle \varphi_{\vec{k}'} | \varphi_{\vec{k}} \rangle|^2 \quad (2.45)$$

Dans le cadre du modèle k,p, l'impulsion \vec{p}_{cv} est nommé l'impulsion de Kane. Celle-ci est liée à l'énergie de Kane E_p par la relation :

$$E_p = \frac{|p_{cv}|^2}{2m} \quad (2.46)$$

Nous pouvons donc réécrire l'équation (2.45) :

$$f_{inter} = \frac{4E_p}{(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}})} |\langle \varphi_{\vec{k}'} | \varphi_{\vec{k}} \rangle|^2 \quad (2.47)$$

3 Densité conjointe des états

La densité conjointe des états est une fonction qui caractérise le nombre d'états résonants entre deux bandes d'un solide, pour une fréquence donnée. Elle est importante car elle permet de déduire les propriétés d'absorption d'un matériaux.

3.1 Taux de transition interbande et densité conjointe des états dans un matériau massif

Nous commençons par développer l'hamiltonien de la particule chargée dans un champ électromagnétique [38, Appendix E] :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{(\hat{p} - q\hat{A})^2}{2m} + V(\hat{r}) \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} - q\frac{\hat{p} \cdot \hat{A}}{2m} - q\frac{\hat{A} \cdot \hat{p}}{2m} + \frac{q^2 \hat{A}^2}{2m} + V(\hat{r}) \\ \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) - \frac{q}{2m}(\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}) + \frac{q^2 \hat{A}^2}{2m} \end{aligned}$$

Le dernier terme est négligeable. Pour la suite, nous poserons $q = -e$ ainsi que :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \\ \hat{H}' &= \frac{e}{2m}(\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}) \end{aligned} \quad (2.48)$$

Nous allons calculer le commutateur des opérateurs impulsion et vecteur potentiel :

$$\begin{aligned} [\hat{p}, \hat{A}] \Psi(\vec{r}, t) &= (\hat{p} \cdot \hat{A} - \hat{A} \cdot \hat{p}) \Psi(\vec{r}, t) \\ &= -i\hbar(\vec{\nabla} \cdot (\hat{A} \Psi(\vec{r}, t)) - \hat{A} \cdot \vec{\nabla}(\Psi(\vec{r}, t))) \\ &= -i\hbar(\vec{\nabla} \cdot \hat{A} \Psi(\vec{r}, t) + \hat{A} \cdot \vec{\nabla}(\Psi(\vec{r}, t)) - \hat{A} \cdot \vec{\nabla}(\Psi(\vec{r}, t))) \\ [\hat{p}, \hat{A}] \Psi(\vec{r}, t) &= -i\hbar \vec{\nabla} \cdot \hat{A} \Psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Nous obtenons le résultat :

$$[\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{A}}] = -i\hbar \vec{\nabla} \cdot \hat{\vec{A}} \quad (2.49)$$

Si nous utilisons ce commutateur nous pouvons réécrire la perturbation \hat{H}' comme :

$$\hat{H}' = \frac{e}{2m} (2\hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} - i\hbar \vec{\nabla} \cdot \hat{\vec{A}}) \quad (2.50)$$

Pour la suite, nous nous mettons dans la jauge de Coulomb [38, Appendix E] pour laquelle $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ et nous considérons un champ classique, ce qui nous donne finalement :

$$\hat{H}' = \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}} \quad (2.51)$$

Nous prenons deux états de Bloch :

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | v \rangle &= \psi_{v, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} u_{v, \vec{k}'}(\vec{r}) \\ \langle \vec{r} | c \rangle &= \psi_{c, \vec{k}'}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} u_{c, \vec{k}'}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.52)$$

Le premier correspond à un état de valence et le second à un état de conduction. Nous définissons \vec{A} :

$$\begin{aligned} \vec{A} &= \frac{A}{2} (e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}) \vec{a}_0 \\ A &= \|\vec{A}\| \\ \vec{a}_0 &= \frac{\vec{A}}{A} \end{aligned} \quad (2.53)$$

Nous calculons la perturbation :

$$\begin{aligned} H'_{cv} &= \langle c | \hat{H}' | v \rangle \\ &= -i \frac{e\hbar}{m} \int e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} u_{c, \vec{k}''}^*(\vec{r}) \vec{A} \cdot \vec{\nabla} (e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} u_{v, \vec{k}'}(\vec{r})) d^3 \vec{r} \\ H'_{cv} &= -i \frac{e\hbar A}{2m} \int (e^{-i((\vec{k}'' - \vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r} + \omega t)} + e^{-i((\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{k}) \cdot \vec{r} - \omega t)}) \\ &\times (i\vec{a}_0 \cdot \vec{k}' u_{c, \vec{k}''}^*(\vec{r}) u_{v, \vec{k}'}(\vec{r}) + u_{c, \vec{k}''}^*(\vec{r}) \vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} (u_{v, \vec{k}'}(\vec{r}))) d^3 \vec{r} \end{aligned}$$

Nous avons vu précédemment que dans le cas d'une perturbation oscillante, c'était la partie en $e^{-i\omega t}$ qui était lié aux phénomènes d'excitation, par conséquent nous ne gardons que l'exponentielle de gauche $e^{-i((\vec{k}'' - \vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r} + \omega t)}$ [38, 5.2]. De plus, nous devons prendre en considération la conservation de la pseudo-impulsion qui est définie à un vecteur du réseau réciproque \vec{K} près :

$$\vec{k}'' - \vec{k}' - \vec{k} \equiv \vec{0} [\vec{K}] \quad (2.54)$$

Par simplicité, nous prendrons le cas $\vec{K} = \vec{0}$ sachant que cela ne change pas le résultat. Enfin, nous pouvons comparer le vecteur d'onde d'un état de Bloch \vec{k}' au vecteur d'onde d'un rayonnement électromagnétique \vec{k} . Le paramètre de maille du HgTe est de $a = 0,65$

nm et nous prenons la longueur d'onde du photon de plus haute énergie que nous avons utilisée lors de nos expériences ($\lambda = 800$ nm), alors nous avons :

$$\begin{aligned} \lambda &\gg a \\ \frac{2\pi}{\lambda} &\ll \frac{2\pi}{a} \\ \|\vec{k}\| &\ll \|\vec{k}'\| \end{aligned} \quad (2.55)$$

La précédente relation démontre que même pour des photons de plusieurs eV, le vecteur d'onde d'un état de Bloch est très supérieur au vecteur d'onde d'un photon. Par conséquent, nous pouvons considérer dans l'équation (2.54), que $\vec{k} = \vec{0}$ et nous obtenons :

$$\vec{k}' = \vec{k}' \quad (2.56)$$

Par conséquent, dans le cas des transitions optiques non-médiées par des phonons alors nous ne pouvons avoir que des transitions directes verticales. Enfin, nous devons prendre en compte la conservation de l'énergie et ajouter un delta de Dirac :

$$\begin{aligned} H'_{cv} = -i \frac{e\hbar A}{2m} e^{-i\omega t} \int (i\vec{a}_0 \cdot \vec{k} u_{c,\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}) + u_{c,\vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} (u_{v,\vec{k}}(\vec{r}))) \\ \times \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) d^3\vec{r} \end{aligned}$$

Étant donné que la partie périodique des ondes de Bloch est orthogonale, nous en déduisons que le membre de gauche est nul et nous posons :

$$\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv} = -i\hbar \int u_{c,\vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} (u_{v,\vec{k}}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.57)$$

Ce qui nous permet de finalement écrire, pour l'élément extra-diagonal de \hat{H}' pour une transition interbande :

$$H'_{cv} = \frac{eA}{2m} \vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv} \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) e^{-i\omega t} \quad (2.58)$$

Maintenant si nous implantons ce terme dans l'équation de la règle d'or de Fermi (2.15), nous obtenons :

$$\Gamma_{v \rightarrow c}^{\vec{k}} = \frac{\pi e^2 A^2}{\hbar m^2} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (2.59)$$

Nous souhaitons renormaliser le taux de transition par rapport à l'espace réciproque afin d'obtenir un taux de transition par unité de temps et unité de volume :

$$\Gamma_{v \rightarrow c} = \frac{\pi e^2 A^2}{\hbar m^2} \int |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3}$$

Si nous supposons que $|\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2$ varie peu en fonction de \vec{k} , alors nous pouvons le considérer comme une constante et le sortir de l'intégrale :

$$\Gamma_{v \rightarrow c} = \frac{\pi e^2 A^2}{\hbar m^2} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \int \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} \quad (2.60)$$

A cause du delta de Dirac, nous en déduisons que l'intégrale est non-nulle que pour des valeurs de \vec{k} pour lesquelles $E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = \hbar\omega$. Ce qui correspond à des isosurfaces S d'énergie constante dans l'espace réciproque. Ainsi nous avons :

$$d^3\vec{k} = dS dk_{\perp} \quad (2.61)$$

Avec dk_{\perp} , un élément de vecteur d'onde orthogonal à l'élément de surface dS . Etant donné que cet élément de vecteur d'onde suit l'isosurface pour laquelle l'énergie de photon est constante, nous pouvons le lier par le gradient de la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction à l'élément d'énergie $d(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))$:

$$dk_{\perp} = \frac{d(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))|} \quad (2.62)$$

Nous implantons maintenant les équations (2.61) et (2.62) dans l'équation (2.60) :

$$\Gamma_{v \rightarrow c} = \frac{\pi e^2 A^2}{4\pi^3 \hbar m^2} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \int \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \frac{dS d(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))|}$$

Nous intégrons par rapport à la différence d'énergie pour finalement obtenir :

$$\Gamma_{v \rightarrow c} = \frac{\pi e^2 A^2}{4\pi^3 \hbar m^2} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \int \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = \hbar\omega}}$$

Nous remarquons que nous avons dans l'intégrale une densité par unité de volume et d'énergie. Par conséquent, nous pouvons l'associer à une densité d'états qui caractérise le nombre d'états de la "bande optique" $E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})$. Cette densité est la densité conjointe des états qui s'écrit [38, 5.3] :

$$\rho_{cv}(\omega) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = \hbar\omega}} \quad (2.63)$$

Il est intéressant de noter, que par identification avec l'équation (2.60) nous pouvons aussi écrire la densité conjointe des états comme :

$$\rho_{cv}(\omega) \equiv \frac{1}{4\pi^3} \int \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) d^3\vec{k} \quad (2.64)$$

En utilisant la définition de l'équation (2.63), nous obtenons le taux de transition entre la bande de valence et la bande de conduction par unité de temps et de volume, en fonction de la fréquence du photon incident [38, 5.3] :

$$\Gamma_{v \rightarrow c}(\omega) = \frac{\pi e^2 A^2}{\hbar m^2} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \rho_{cv}(\omega) \quad (2.65)$$

3.2 Absorption et lien avec la fonction diélectrique

Nous avons obtenu dans la précédente section le taux de transition par unité de temps et de volume. Nous allons maintenant l'utiliser pour calculer les propriétés d'absorption des matériaux. Pour cela nous allons faire le lien avec la physique classique. Pour cela nous considérons une onde électromagnétique plane avec les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} complexes :

$$\begin{cases} \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \end{cases} \quad (2.66)$$

\vec{E}_0 , \vec{B}_0 et ω sont respectivement les amplitudes du champ électrique et du champ magnétique et la fréquence d'oscillation du champ électromagnétique. Le vecteur \vec{k} est le vecteur d'onde, indiquant le sens de propagation de l'onde électromagnétique et formant un trièdre direct avec les champs électrique et magnétique. Si nous utilisons l'équation de Maxwell-Faraday, il est possible d'exprimer l'amplitude du champ magnétique en fonction de l'amplitude du champ électrique. L'équation de Maxwell-Faraday s'écrit [38, 2.2] :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (2.67)$$

Pour le cas d'une onde plane, il est facile de voir que chaque composante du gradient va faire ressortir la composante correspondante du vecteur d'onde, et que la dérivée partielle par rapport au temps va faire apparaître la fréquence du champ électromagnétique [38, 2.3] :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \wedge \vec{E}(\vec{r}, t) &= i\vec{k} \wedge \vec{E}(\vec{r}, t) \\ -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}(\vec{r}, t) &= i\omega \vec{B}(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

C'est ainsi que l'équation de Maxwell-Faraday devient :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{\vec{k} \wedge \vec{E}(\vec{r}, t)}{\omega} \quad (2.68)$$

Si nous choisissons un repère pour lequel le vecteur d'onde \vec{k} se propage selon la direction z, alors nous avons :

$$\begin{cases} \vec{E}(\vec{r}, t) = E(\vec{r}, t)\vec{u}_x \\ \vec{B}(\vec{r}, t) = B(\vec{r}, t)\vec{u}_y \\ \vec{k} = k\vec{u}_z \text{ avec } k = \|\vec{k}\| \end{cases}$$

Si nous prenons ces paramètres et que nous les implantons dans l'équation (2.68), alors nous obtenons :

$$\begin{aligned}\vec{B}(\vec{r}, t) &= \frac{k}{\omega} E(\vec{r}, t) \vec{u}_y \\ \|\vec{B}_0\| e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{u}_y &= \frac{k}{\omega} \|\vec{E}_0\| e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{u}_y \\ \|\vec{B}_0\| &= \frac{k}{\omega} \|\vec{E}_0\|\end{aligned}$$

Avec le développement précédent, nous obtenons l'expression du champ magnétique :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{k}{\omega} \|\vec{E}_0\| e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{u}_y \quad (2.69)$$

Nous allons maintenant considérer l'absorption de ce champ électromagnétique par un solide absorbant ayant l'indice de réfraction complexe $\underline{n} = n + i\kappa$. Ainsi le vecteur d'onde s'écrit en fonction de la longueur d'onde du champ électromagnétique λ :

$$\vec{k} = k_0(n + i\kappa) \vec{u}_z \text{ avec } k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (2.70)$$

Nous allons maintenant calculer le vecteur de Poynting du champ électromagnétique :

$$\begin{aligned}\vec{S} &= Re \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}^*}{\mu_0} \right) \\ &= \frac{k_0 n \|\vec{E}_0\|^2}{\mu_0 \omega} e^{-2k_0 \kappa z} \vec{u}_z \\ \vec{S} &= n \varepsilon_0 c \|\vec{E}_0\|^2 e^{-2k_0 \kappa z} \vec{u}_z\end{aligned}$$

La profondeur du matériaux absorbant est z . Nous pouvons obtenir l'intensité du champ électromagnétique grace à la moyenne de la norme du vecteur de Poynting :

$$I = \frac{\|\vec{S}\|}{2} \quad (2.71)$$

A partir de la précédente formule, nous obtenons l'intensité du champ électromagnétique absorbé $I(z)$:

$$I(z) = \frac{n \varepsilon_0 c \|\vec{E}_0\|^2}{2} e^{-2k_0 \kappa z} \quad (2.72)$$

Le coefficient d'absorption est obtenu à partir de la formule [38, 2.6] :

$$\alpha = -\frac{\vec{\nabla}(I(z)) \cdot \vec{u}_k}{I(z)} \text{ avec } \vec{u}_k = \frac{\vec{k}}{k} \quad (2.73)$$

Nous obtenons le coefficient d'absorption suivant :

$$\begin{aligned}\alpha &= 2k_0 \kappa \\ &= \frac{4\pi \kappa}{\lambda}\end{aligned}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa}{c} \quad (2.74)$$

Nous allons maintenant définir le coefficient d'absorption à partir du calcul quantique. Pour cela, il suffit de prendre en compte que le coefficient d'absorption peut être interprété comme le rapport du taux de transition due à l'absorption par unité de volume et de temps multiplié par l'énergie de photon et divisé par l'intensité du champ électromagnétique incident $I(z = 0)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{\Gamma_{v \rightarrow c}(\omega)\hbar\omega}{I(0)} \quad (2.75)$$

Nous allons définir l'amplitude du vecteur potentiel A présente dans l'équation du taux de transition (2.65), en partant du fait que le champ électrique est proportionnel à la dérivée temporelle du vecteur potentiel :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \propto -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}(\vec{r}, t)$$

En utilisant cette équation et en comparant les équations (2.53) et les équations (2.66) du champ électromagnétique, nous en déduisons :

$$A = \frac{2\|\vec{E}_0\|}{\omega} \quad (2.76)$$

Maintenant, nous comparons l'équation (2.74) et l'équation (2.75) afin de définir la partie imaginaire de l'index de réfraction en fonction du taux de transition :

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) &= \frac{\Gamma_{v \rightarrow c}(\omega)\hbar c}{2I(0)} \\ &= \frac{\pi\hbar e^2 A^2}{n\varepsilon_0 m^2 \|\vec{E}_0\|^2} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \rho_{cv}(\omega) \\ \kappa(\omega) &= \frac{4\pi\hbar e^2}{n\varepsilon_0 m^2 \omega^2} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \rho_{cv}(\omega) \end{aligned}$$

Nous avons vu dans la partie 2.2.4, que nous pouvons définir la force d'oscillateur en fonction de l'impulsion calculée pour une transition. C'est pour cela que nous posons :

$$f_{cv}(\omega) \equiv \frac{2|\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2}{m\hbar\omega} \quad (2.77)$$

Nous pouvons finalement réécrire la partie imaginaire de l'index de réfraction en fonction de la force d'oscillateur et de la densité conjointe des états :

$$\kappa(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{nm\omega\varepsilon_0} f_{cv}(\omega) \rho_{cv}(\omega) \quad (2.78)$$

Nous remarquons la présence de la partie réelle de l'indice de réfraction dans cette formulation de la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Or, la partie imaginaire de la fonction

diélectrique est $\varepsilon_2 = 2n\kappa$. Ainsi, à partir de l'équation (2.78), nous pouvons obtenir la partie imaginaire de la fonction diélectrique [38, 5.3] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m\omega\varepsilon_0} f_{cv}(\omega) \rho_{cv}(\omega) \quad (2.79)$$

Il est aussi possible d'obtenir la partie réelle de la fonction diélectrique en utilisant les relations de Kramers-Kronig [38, 6.1]. Nous écrivons aussi le coefficient d'absorption :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{ncm\varepsilon_0} f_{cv}(\omega) \rho_{cv}(\omega) \quad (2.80)$$

Grâce au formalisme que nous avons exposé, il nous est possible de faire le lien entre le calcul quantique avec les propriétés macroscopiques que nous pouvons mesurer dans nos expériences. Dans la suite, nous allons introduire les procédures des simulations que nous avons réalisé afin d'avoir une meilleure compréhension de nos résultats expérimentaux.

Chapitre 3 - Techniques expérimentales

Le présent chapitre est dédié à la présentation des techniques expérimentales cruciales qui ont été employées lors de cette thèse. Chacune apportant une contribution substantielle à la caractérisation et à la compréhension des échantillons de boîtes quantiques colloïdales. Nous commencerons par la spectroscopie laser ultrarapide pour laquelle nous mettrons en lumière son rôle essentiel dans la résolution temporelle fine des processus dynamiques ainsi que les contraintes associées à cette technique. Cela nous permettra d'introduire les différentes parties du dispositif de spectroscopie ultrarapide utilisé. Nous débuterons par la génération des impulsions ultracourtes par amplification à dérive de fréquence, pour continuer sur les processus de conversion de fréquence, pour lesquelles nous apportons des rappels d'optique non-linéaire, tel que la génération de seconde harmonique et l'amplification paramétrique optique. Pour conclure cette section, nous introduirons les principes sous-jacents à la détection synchrone qui nous a permis de faire des mesures précises de la réflectivité transitoire. Nous finirons ce chapitre par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui est une technique versatile qui nous a permis la caractérisation de nos échantillons de boîtes quantiques ainsi que des impulsions infrarouges en sortie de notre amplificateur paramétrique optique (OPA).

1 Optique non linéaire et spectroscopie ultrarapide

1.1 Introduction à la spectroscopie ultrarapide

La spectroscopie ultrarapide est une technique expérimentale permettant de mesurer des changements de la réponse optique d'un matériaux photoexcité, sur des échelles de temps comprises entre la nanoseconde et l'attoseconde, et ce malgré l'utilisation de photodétecteurs avec une réponse beaucoup plus lente. L'échantillon est excité avec une impulsion nommée "l'impulsion pompe" ou "impulsion de pompe". Le changement de la réponse optique est obtenu par la mesure du changement induit sur une seconde impulsion qui a interagit avec l'échantillon, grace à un photodétecteur. Cette dernière impulsion est nommée "impulsion de sonde" et possède un délai Δt avec l'impulsion de pompe appelé délai pompe-sonde (voir la figure 4). Ce délai est défini dans le cas de nos expériences par l'utilisation d'une ligne retard comme nous pouvons le voir en figure 5. En effet, si nous pouvons considérer que nos impulsions se déplacent à la vitesse de la lumière dans le vide c (cette approximation est valide tant que nous ne considérons pas des impulsions dans le domaine ultraviolet), alors

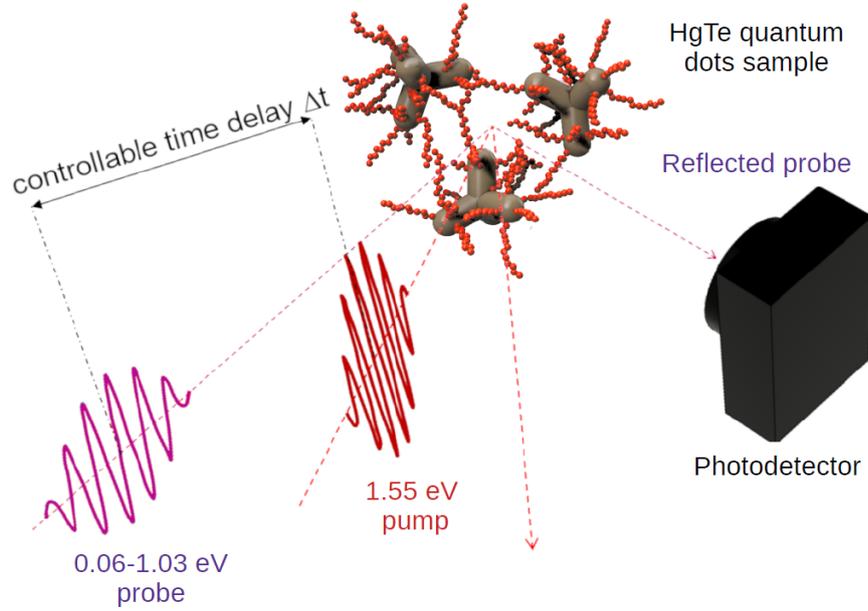


FIG. 4 : Schéma représentant les impulsions pompe et sondes séparées par un délai Δt et réfléchies par l'échantillon de boîtes quantique de HgTe. L'impulsion sonde réfléchiée est ensuite capturée par le photodétecteur.

nous pouvons définir le délai induit par la ligne retard comme :

$$\Delta t = 2 \frac{\Delta x}{c} \quad (3.1)$$

La quantité Δx est la distance entre le bord de la ligne retard et ses miroirs. Le facteur deux est dû au fait qu'il faut prendre en compte le trajet avant et après réflexion sur les deux miroirs de la ligne retard. Prenons une valeur de $\Delta x = 1 \mu\text{m}$, nous obtenons $\Delta t \approx 7 \text{ fs}$. Avec des changements de position micrométrique de la position des miroirs de la ligne retard, nous pouvons induire un délai pompe-sonde de l'ordre de la femtoseconde. Par conséquent, ce dispositif expérimental permet de reconstruire la dynamique résolue en temps du matériaux photoexcité en prenant une mesure à chacun des délais pompe-sonde disponible. Cependant, il y a plusieurs facteurs à prendre en compte. Pour commencer, il n'est pas possible de mesurer un évènement se produisant à une échelle de temps inférieure à la durée d'impulsion. C'est pour cela qu'il est obligatoire d'avoir un laser capable de produire des impulsions avec une durée aussi courte que possible. Pour continuer, si nous voulons avoir une analyse plus complète de la réponse résolue en temps, il nous faut pouvoir changer la longueur d'onde de la pompe et de la sonde, ce qui implique soit d'avoir plusieurs lasers, soit d'avoir la possibilité de faire de la conversion de fréquence. Par l'utilisation entre autre de doublage de fréquence ou d'amplification paramétrique optique. Pour finir, il n'est pas possible, sans compter le bruit du dispositif expérimental, d'avoir une bonne statistique sur la mesure si nous n'obtenons qu'une seule mesure par délai. Par conséquent, il est nécessaire

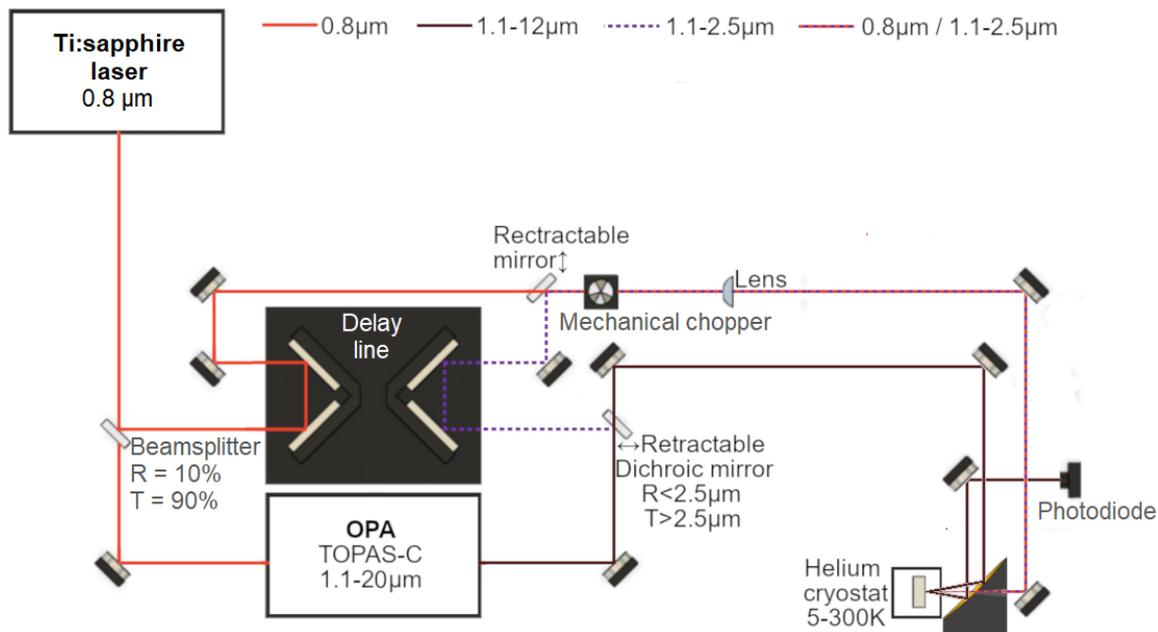


FIG. 5 : Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie ultrarapide. Les longueurs des chemins optiques ne sont pas respectées.

de faire un très grand nombre de mesures pour chaque délai pompe-sonde. Cela nécessite que avant chaque excitation par la pompe, le matériaux a eu le temps de revenir à son état d'équilibre et impose donc une condition sur la cadence du laser. Les sections suivantes vont donc introduire les différentes parties de notre dispositif expérimental en partant de la génération des impulsions laser pour finir sur notre dispositif de détection. Nous introduirons aussi les principes d'optique non linéaire intervenant dans les processus de conversion de fréquence que nous avons utilisé.

1.2 Génération d'impulsions femtoseconde avec un laser titane :saphir

Le laser employé dans ces expériences est un laser pulsé femtoseconde, généré par un système titane :saphir Legend Elite fabriqué par Coherent. La génération des impulsions laser comprend plusieurs étapes. Pour commencer, un laser de pompe produit par une diode laser haute puissance, est utilisé pour exciter un cristal de saphir dopé avec des ions de titane et constitue la première étape. Ce cristal est le milieu d'amplification, permettant l'amplification nécessaire pour le système laser, et est situé à l'intérieur de la cavité optique. Celle-ci représente le trajet optique que l'impulsion laser parcourt pour être amplifiée, et comprend l'ensemble des miroirs qui réfléchissent l'impulsion laser de manière itérative à travers le cristal de Ti :Saphir. Afin d'éviter d'endommager le cristal, la technique d'amplification utilisée est l'amplification à dérive de fréquence [42]. Celle-ci consiste à rallonger la durée d'impulsion pendant l'étape d'amplification. Pour cela les impulsions pompe sont

envoyé dans un système comprenant une paire de réseaux de diffraction disposés de telle manière à rallonger le trajet des longueurs d'onde les plus courtes. L'impulsion laser est étirée puis envoyée dans le milieu amplificateur. Enfin, une étape de compression est située en sortie de la cavité laser, qui comprend également une paire de réseaux de diffraction. Ceux-ci sont disposés afin d'écourter le chemin des impulsions à plus haute énergie de photon. Il en résulte que les différentes composantes spectrales de l'impulsion laser interfèrent de manière constructive et reforment une impulsion courte de haute intensité. Les impulsions en sortie sont centrées à 1,55 eV (800 nm) avec une durée de 35 femtosecondes. Elles ont une énergie de 1 mJ et le taux de répétition du laser est compris entre 1 et 5 kHz, bien que pour l'ensemble de nos expériences, nous ayons travaillé à 1 kHz.

Le laser titane :saphir joue un rôle central dans nos expériences, offrant une source lumineuse puissante et précise. Dans les prochaines sections, nous explorerons en détail les techniques de conversion de fréquence, dont la génération de seconde harmonique et l'utilisation d'un amplificateur paramétrique optique, éléments essentiels de nos avancées en dynamique ultrarapide.

1.3 Principes de base de la conversion de fréquence

La conversion de fréquence est un phénomène d'optique non linéaire lors duquel les photons d'un faisceau lumineux vont interagir avec un milieu non linéaire et produire des photons avec une fréquence différente de la fréquence incidente. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, lorsque un faisceau lumineux interagit avec un matériau, il induit un champ de polarisation qui dans le cas d'un matériau non linéaire s'écrit :

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad (3.2)$$

Avec \vec{P}_L , la polarisation associée aux phénomènes linéaires et qui est le champ de polarisation que nous avons vu dans la description des transitions optiques du chapitre 2. Le champ de polarisation \vec{P}_{NL} est quant à lui associé aux phénomènes d'optique non linéaire et tout comme pour le cas linéaire y est associée une fonction diélectrique. Étant donné que nous allons utiliser plutôt le champ de polarisation que l'induction électrique, nous allons utiliser la susceptibilité électrique χ pour décrire les phénomènes d'optique non linéaire. C'est ainsi que nous réécrivons le champ de polarisation total, sa partie linéaire et sa partie non linéaire comme :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \varepsilon_0 \chi \vec{E} \\ \vec{P}_L &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \\ \vec{P}_{NL} &= \varepsilon_0 (\chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) \end{aligned} \quad (3.3)$$

La susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ correspond au cas des transitions optiques linéaires que nous avons calculé précédemment, de sorte que l'on peut l'écrire en fonction de la fonction diélectrique :

$$\chi^{(1)} = \varepsilon - 1 \quad (3.4)$$

ε est la fonction diélectrique que nous avons calculée dans le chapitre 2. Les susceptibilités des ordres supérieurs correspondent aux processus optiques non linéaires qui impliquent l'intervention de deux ou plus ondes électromagnétiques tel que la génération d'harmoniques ou encore la génération de supercontinuum de lumière blanche. Si nous reprenons la formulation de l'induction électrique $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, alors en considérant les équations (3.3), nous pouvons écrire son équation d'onde comme [43, 2.1] :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1 + \chi^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) \quad (3.5)$$

Pour explorer ces phénomènes de manière approfondie, nous allons utiliser le formalisme quantique et nous appuyer sur la théorie des perturbations dépendantes du temps que nous avons développée dans le chapitre 2. Nous avons obtenu l'équation fondamentale qui régit l'évolution temporelle des amplitudes des états excités :

$$i\hbar \frac{da_m^{(N)}}{dt}(t) = \sum_n \langle m | \hat{H}' | n \rangle a_n^{(N-1)}(t) e^{i\frac{\omega_{mn}t}{\hbar}} \quad (3.6)$$

Cette équation fournit une base essentielle pour itérer le calcul des ordres supérieurs de l'amplitude de probabilité. Tout comme pour le calcul de la force d'oscillateur, celles-ci vont nous permettre de déduire les expressions des susceptibilités d'ordres supérieurs, par le calcul du dipôle induit ; ouvrant ainsi la voie à une compréhension approfondie des processus optiques non linéaires impliqués dans nos expériences. Pour cela, nous reprenons la perturbation induite par le champ électrique :

$$\hat{H}' = -\frac{\hat{d} \cdot \vec{E}_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

Dans les faits, l'optique non-linéaire nous force à sortir du cas monochromatique. Par conséquent, nous allons considérer à la place une somme discrète d'ondes planes. Afin d'éviter une notation trop lourde, nous allons considérer des fréquences ω_g qui sont positives et négatives. Par conséquent, pour chaque fréquence ω_g , il y a une fréquence de même valeur absolue mais de signe opposé. Pour chaque fréquence ω_g , nous associons une amplitude du champ électrique constante $\vec{E}(\omega_g)$. Cela nous permet de réécrire la perturbation comme :

$$\hat{H}' = -\sum_g \frac{\hat{d} \cdot \vec{E}(\omega_g)}{2} e^{i\omega_g t} \quad (3.7)$$

Afin de simplifier la notation de l'équation (3.6), nous écrivons les éléments de transition du moment dipolaire comme :

$$\vec{d}_{mn} = \langle m | \hat{\vec{d}} | n \rangle \quad (3.8)$$

En utilisant la précédente notation et en intégrant au cours du temps l'équation (3.6), nous obtenons [43, 3.2.3] :

$$a_m^{(N)}(t) = \sum_g \sum_n \frac{i\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{mn}}{2\hbar} \int_{-\infty}^t a_n^{(N-1)}(t') e^{i(\omega_{mn} - \omega_g)t'} dt' \quad (3.9)$$

C'est à partir de cette équation que les différents ordres du moment dipolaire induit sont déterminés. En considérant le développement perturbatif de $\Psi(\vec{r}, t)$, il s'écrit en notation de Dirac comme :

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi(t) \rangle &= \vec{d}^{(0)} + \lambda \vec{d}^{(1)} + \lambda^2 \vec{d}^{(2)} + \dots \\ &= \langle \Psi^{(0)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(0)}(t) \rangle \\ &+ \lambda \left(\langle \Psi^{(1)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(0)}(t) \rangle + \langle \Psi^{(0)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(1)}(t) \rangle \right) \\ &+ \lambda^2 \left(\langle \Psi^{(2)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(0)}(t) \rangle + \langle \Psi^{(1)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(1)}(t) \rangle + \langle \Psi^{(0)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(2)}(t) \rangle \right) \\ &+ \dots \end{aligned}$$

Le premier terme $\vec{d}^{(0)}$ est nul car l'opérateur moment dipolaire comprend l'opérateur vecteur position. Or, celui ci ne commute pas avec l'opérateur hamiltonien et la fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ est développée sur la base des états propres de l'hamiltonien non perturbé. Le terme du premier ordre $\vec{d}^{(1)}$ peut être calculé à partir de l'amplitude à l'ordre un [43, 3.2.3] :

$$a_m^{(1)}(t) = - \sum_g \frac{\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{m0}}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_{m0} - \omega_g)t}}{\omega_{m0} - \omega_g} \quad (3.10)$$

Le calcul ainsi que le résultat ne seront pas redonnés ici, car ils sont similaires à ce qui a déjà été réalisé dans le cadre de la démonstration de la force d'oscillateur. Les états $|m\rangle$ et $|n\rangle$ sont des états réels ou virtuels intervenant dans le processus non linéaire. L'état $|0\rangle$ est quant à lui, l'état fondamental. Si nous implantons la précédente équation dans l'équation (3.9), nous obtenons :

$$\begin{aligned} a_m^{(2)}(t) &= \sum_g \sum_n \frac{i\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{mn}}{2\hbar} \int_{-\infty}^t a_n^{(1)}(t') e^{i(\omega_{mn} - \omega_g)t'} dt' \\ &= \sum_{g,f} \sum_n \frac{i(\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{mn})(\vec{d}_{n0} \cdot \vec{E}(\omega_f))}{4\hbar^2(\omega_{n0} - \omega_f)} \int_{-\infty}^t e^{i(\omega_{n0} - \omega_f)t'} e^{i(\omega_{mn} - \omega_g)t'} dt' \\ a_m^{(2)}(t) &= \sum_{g,f} \sum_n \frac{(\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{mn})(\vec{d}_{n0} \cdot \vec{E}(\omega_f))}{4\hbar^2(\omega_{m0} - \omega_g - \omega_f)(\omega_{n0} - \omega_f)} e^{i(\omega_{m0} - \omega_g - \omega_f)t} \quad (3.11) \end{aligned}$$

Nous allons pouvoir calculer à partir des amplitudes de probabilité de l'ordre 0 à 2, le dipôle induit à l'ordre 2. Cela nous permettra d'en déduire la susceptibilité à l'ordre 2.

$$\begin{aligned}\vec{d}^{(2)} &= \langle \Psi^{(2)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(0)}(t) \rangle + \langle \Psi^{(1)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(1)}(t) \rangle + \langle \Psi^{(0)}(t) | \hat{\vec{d}} | \Psi^{(2)}(t) \rangle \\ &= \sum_{k,j} \left(a_m^{*(2)}(t) \langle k | \hat{\vec{d}} | j \rangle a_n^{(0)}(t) + a_m^{*(1)}(t) \langle k | \hat{\vec{d}} | j \rangle a_n^{(1)}(t) + a_m^{*(0)}(t) \langle k | \hat{\vec{d}} | j \rangle a_n^{(2)}(t) \right) e^{i\omega_{mn}t}\end{aligned}$$

Pour rappel, nous avons $a_m^{(0)}(t) = \delta_{m0}$ et si nous utilisons (3.8), nous obtenons :

$$\begin{aligned}\vec{d}^{(2)} &= \sum_{k,j} a_m^{*(2)}(t) \vec{d}_{m0} e^{i\omega_{m0}t} + a_m^{*(1)}(t) \vec{d}_{mn} a_n^{(1)}(t) e^{i\omega_{mn}t} + \vec{d}_{0n} a_n^{(2)}(t) e^{i\omega_{0n}t} \\ &= \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{g,f} \sum_{k,j} \left(\frac{(\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{nm})(\vec{d}_{0n} \cdot \vec{E}(\omega_f))}{(\omega_{m0} - \omega_g - \omega_f)(\omega_{n0} - \omega_f)} e^{-i(\omega_{m0} - \omega_g - \omega_f)t} \vec{d}_{m0} e^{i\omega_{m0}t} \right. \\ &\quad + \frac{(\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{0m}) e^{-i(\omega_{m0} - \omega_g)t} \vec{d}_{mn} (\vec{E}(\omega_f) \cdot \vec{d}_{n0}) e^{i(\omega_{n0} - \omega_f)t}}{(\omega_{m0} - \omega_g)(\omega_{n0} - \omega_f)} e^{i\omega_{mn}t} \\ &\quad \left. + \vec{d}_{0n} \frac{(\vec{E}(\omega_f) \cdot \vec{d}_{nm})(\vec{d}_{m0} \cdot \vec{E}(\omega_g))}{(\omega_{n0} - \omega_f - \omega_g)(\omega_{m0} - \omega_g)} e^{i(\omega_{n0} - \omega_f - \omega_g)t} e^{-i\omega_{n0}t} \right) \\ &= \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{g,f} \sum_{k,j} \left(\frac{(\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{nm})(\vec{d}_{0n} \cdot \vec{E}(\omega_f)) \vec{d}_{m0}}{(\omega_{m0} - \omega_g - \omega_f)(\omega_{n0} - \omega_f)} e^{i(\omega_g + \omega_f)t} \right. \\ &\quad + \frac{(\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{0m}) \vec{d}_{mn} (\vec{E}(\omega_f) \cdot \vec{d}_{n0})}{(\omega_{m0} - \omega_g)(\omega_{n0} - \omega_f)} e^{i(\omega_g - \omega_f)t} \\ &\quad \left. + \frac{\vec{d}_{0n} (\vec{E}(\omega_f) \cdot \vec{d}_{nm})(\vec{d}_{m0} \cdot \vec{E}(\omega_g))}{(\omega_{n0} - \omega_f - \omega_g)(\omega_{m0} - \omega_g)} e^{-i(\omega_g + \omega_f)t} \right)\end{aligned}$$

Enfin, nous pouvons améliorer la lisibilité de l'équation en remplaçant ω_g par $-\omega_g$ et ω_f par $-\omega_f$ lorsque nécessaire. Ce qui nous permet d'obtenir [43, 3.2.4] :

$$\begin{aligned}\vec{d}^{(2)} &= \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{g,f} \sum_{k,j} \left(\frac{(\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{nm})(\vec{d}_{0n} \cdot \vec{E}(\omega_f)) \vec{d}_{m0}}{(\omega_{m0} + \omega_g + \omega_f)(\omega_{n0} + \omega_f)} \right. \\ &\quad + \frac{(\vec{E}(\omega_g) \cdot \vec{d}_{0m}) \vec{d}_{mn} (\vec{E}(\omega_f) \cdot \vec{d}_{n0})}{(\omega_{m0} + \omega_g)(\omega_{n0} - \omega_f)} \\ &\quad \left. + \frac{\vec{d}_{0n} (\vec{E}(\omega_f) \cdot \vec{d}_{nm})(\vec{d}_{m0} \cdot \vec{E}(\omega_g))}{(\omega_{n0} - \omega_f - \omega_g)(\omega_{m0} - \omega_g)} \right) e^{-i(\omega_g + \omega_f)t}\end{aligned}\tag{3.12}$$

Nous allons dès à présent pouvoir déterminer la susceptibilité pour les processus à deux ondes. Pour cela, nous considérons l'ordre deux du champ de polarisation $\vec{P}^{(2)} = n_e \vec{d}^{(2)}$. De plus, nous voulons obtenir une expression de la forme $\vec{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2$, ce qui implique que la susceptibilité est un tenseur. Par conséquent, nous écrivons les composantes du champ de polarisation comme :

$$P_j^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{k,l} \sum_{g,f} \chi_{jkl}^{(2)}(\omega_g + \omega_f, \omega_f, \omega_g) E_k(\omega_f) E_l(\omega_g) e^{-i(\omega_g + \omega_f)t}\tag{3.13}$$

En comparant les équations (3.12) et (3.13), nous en déduisons les composantes du tenseur de la susceptibilité à l'ordre 2 :

$$\begin{aligned}
\chi_{jkl}^{(2)}(\omega_g + \omega_f, \omega_f, \omega_g) = & \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{m,n} \left(\frac{d_{nm,l} d_{0n,k} d_{m0,j}}{(\omega_{m0} + \omega_g + \omega_f)(\omega_{n0} + \omega_f)} \right. \\
& + \frac{d_{0m,l} d_{mn,j} d_{n0,k}}{(\omega_{m0} + \omega_g)(\omega_{n0} - \omega_f)} \\
& + \frac{d_{0n,j} d_{nm,k} d_{m0,l}}{(\omega_{n0} - \omega_f - \omega_g)(\omega_{m0} - \omega_g)} \\
& + \frac{d_{nm,k} d_{0n,l} d_{m0,j}}{(\omega_{m0} + \omega_f + \omega_g)(\omega_{n0} + \omega_g)} \\
& + \frac{d_{0m,k} d_{mn,j} d_{n0,l}}{(\omega_{m0} + \omega_f)(\omega_{n0} - \omega_g)} \\
& \left. + \frac{d_{0n,j} d_{nm,l} d_{m0,k}}{(\omega_{n0} - \omega_g - \omega_f)(\omega_{m0} - \omega_f)} \right)
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Cette formule permet d'avoir une base dans l'étude des processus à deux ondes, tel que la génération de seconde harmonique ou l'amplification paramétrique optique que nous allons voir dans la suite.

1.4 Génération de seconde harmonique

La génération de seconde harmonique (SHG) est un processus non linéaire fondamental dans lequel deux photons de même fréquence interagissent pour produire un photon de fréquence double de l'onde incidente. Mathématiquement, cela peut être décrit à l'aide d'équations de conversion qui mettent en relation les champs électromagnétiques des ondes incidentes et générées. C'est ainsi que ce phénomène s'inscrit dans le formalisme décrit précédemment et pour lequel $\omega_f = \omega_g = \omega$. Par conséquent, nous avons :

$$\vec{P}^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) \vec{E}^2(\omega) \tag{3.15}$$

Afin de déduire les contraintes sur la génération de seconde harmonique ainsi que la plupart des processus non linéaires, nous allons reprendre l'équation d'onde (3.5) et considérer trois ondes planes \vec{E}_1 , \vec{E}_2 et \vec{E}_3 colinéaires et se propageant selon l'axe z positif. Les deux premières correspondent à l'onde incidente qui va servir pour l'ajout de fréquence et la dernière correspond à l'onde émise après le processus non linéaire. Nous les définissons avec le formalisme complexe :

$$\vec{E}_i = A_i e^{i(k_i z - \omega_i t)} \tag{3.16}$$

A_i , ω_i et k_i sont respectivement l'amplitude, la fréquence et le vecteur d'onde de l'onde plane considérée. A partir des conditions que nous avons exposées, de l'équation précédente et de l'équation (3.15), nous pouvons réécrire l'équation d'onde du champ électrique \vec{E}_3 comme :

$$\frac{d^2 A_3}{dz^2} + 2ik_3 \frac{dA_3}{dz} = -\frac{\chi^{(2)} \omega_3^2}{c^2} A_1 A_2 e^{i(k_1 + k_2 - k_3)z} \tag{3.17}$$

Afin de simplifier la précédente équation, nous optons pour l'approximation de l'amplitude aux faibles variations. Celle-ci est valide si l'amplitude varie peu ou linéairement sur une distance comparable à la longueur d'onde de l'onde considérée :

$$\left| \frac{d^2 A_3}{dz^2} \right| \ll \left| k_3 \frac{dA_3}{dz} \right| \quad (3.18)$$

Celle-ci nous permet d'ignorer le premier terme de l'équation d'onde (3.17) et si nous écrivons $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$, nous obtenons finalement [43, 2.2] :

$$\frac{dA_3}{dz} = \frac{i\chi^{(2)}\omega_3^2}{2k_3c^2} A_1 A_2 e^{i\Delta kz} \quad (3.19)$$

Dans les faits, nous obtenons un système d'équations couplées pour les trois ondes planes. L'équation d'évolution pour A_1 et A_2 sont :

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dz} &= \frac{i\chi^{(2)}\omega_1^2}{2k_1c^2} A_3 A_2^* e^{-i\Delta kz} \\ \frac{dA_2}{dz} &= \frac{i\chi^{(2)}\omega_2^2}{2k_2c^2} A_3 A_1^* e^{-i\Delta kz} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Si nous ignorons temporairement la déplétion des ondes incidentes, nous pouvons remarquer que si $\Delta k = 0$, alors l'amplitude de la 3ème onde augmente linéairement. Dans le cas contraire, son intensité va osciller et retomber à zéro pour une épaisseur du milieu linéaire comparable à l'inverse de Δk . Cette condition est appelée la condition d'alignement de phase ou de phase-matching et permet de montrer une première limitation sur les processus non linéaires. Dans les faits, cette condition impose que :

$$\frac{n(\omega_1)\omega_1}{c} + \frac{n(\omega_2)\omega_2}{c} = \frac{n(\omega_3)\omega_3}{c} \quad (3.21)$$

Ce qui implique dans le cas de la génération de seconde harmonique, où $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et $\omega_3 = 2\omega$, que :

$$n(2\omega) = n(\omega) \quad (3.22)$$

Dans les faits, cette condition est très difficile à réaliser et impose l'utilisation de changement de température ou l'utilisation de métamatériaux [43, 2.4]. Cependant, l'approche la plus courante est l'utilisation de cristaux biréfringents orientés en fonction de la direction de propagation de l'onde incidente. Tel que le bêta-borate de baryum, aussi appelé BBO, que nous avons utilisé afin de produire des impulsions centrées à 3,09 eV (400 nm) dans le cadre de nos expériences de spectroscopie ultrarapide mais aussi dans le cadre de la caractérisation des impulsions produites par le laser, grâce à l'utilisation d'un autocorrélateur.

1.5 Caractérisation du profil temporel d'impulsions femtosecondes par auto-corrélation

Maintenant que nous avons établi les bases théoriques de la génération de seconde harmonique (SHG), nous pouvons explorer son utilisation dans la caractérisation d'impulsions optiques. L'autocorrélation d'impulsions est une technique permettant de mesurer la durée temporelle des impulsions lumineuses. Elle repose sur la détection de la seconde harmonique générée par l'interaction de deux impulsions identiques dans un cristal non linéaire [44]. La mesure de la durée de l'impulsion laser par des méthodes optoélectroniques est très limitée à cause du temps de réponse des photodiodes et des oscilloscopes. C'est ainsi que l'autocorrélation se présente comme une méthode simple de mesure de durée d'impulsions ultracourtes. L'idée centrale de ce dispositif est d'envoyer un même train d'impulsions dans deux chemins distincts par une lame séparatrice. Un des chemins inclut une ligne de retard ajustable. Les deux faisceaux sont ensuite focalisés dans un cristal non linéaire tel qu'un BBO et génèrent de la seconde harmonique.

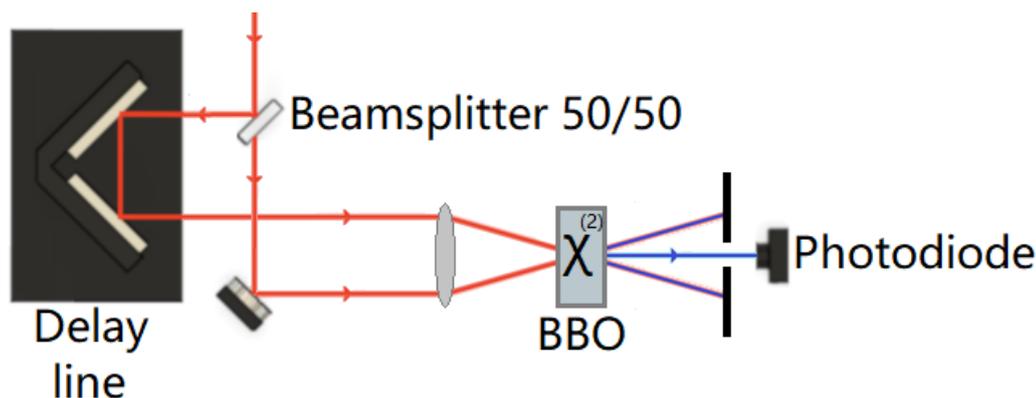


FIG. 6 : Schéma du dispositif expérimental d'autocorrélation. Le tracé en rouge représente le chemin optique du faisceau analysé. Les tracés indigo représentent les faisceaux mélangant l'impulsion d'origine et sa seconde harmonique. Le tracé bleu représente la seconde harmonique générée lorsqu'il y a corrélation entre les deux chemins optiques.

Si nous considérons un champ électrique complexe $\vec{E}(t)$, alors son intensité est $I(t) \propto |\vec{E}(t)|^2$. Or, si le délai τ induit par la ligne retard permet la rencontre simultanée des impulsions des deux chemins optiques, alors les impulsions vont interférer et générer un troisième faisceau de seconde harmonique. Son intensité suit la fonction d'auto-corrélation d'intensité définie par :

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) \cdot I(t - \tau) dt \quad (3.23)$$

Si nous bloquons les deux autres faisceaux comme sur la figure 6, alors même un détec-

teur avec une réponse longue est capable de mesurer un signal proportionnel à l'intensité décrite dans l'équation précédente. Il peut être démontré que la largeur de l'auto-corrélation d'intensité d'une impulsion est liée à la largeur d'intensité. Etant donné que l'autocorrélation revient à faire un produit de convolution entre les profils d'intensité des deux bras de l'autocorrélateur, il est très facile d'en déduire la largeur temporelle de l'impulsion analysée. Dans le cas du produit de convolution de deux gaussiennes, nous obtenons une gaussienne dont l'écart type est défini comme $\sigma_\tau = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$. Les deux profils gaussiens étant identiques, il est facile de déduire que la largeur à mi-hauteur du profil résultant de l'autocorrélation est $\sqrt{2}$ supérieure à la largeur à mi-hauteur de l'impulsion analysée. Un exemple de mesure d'autocorrélation est disponible en figure 7. Par conséquent, l'autocorrélation d'intensité

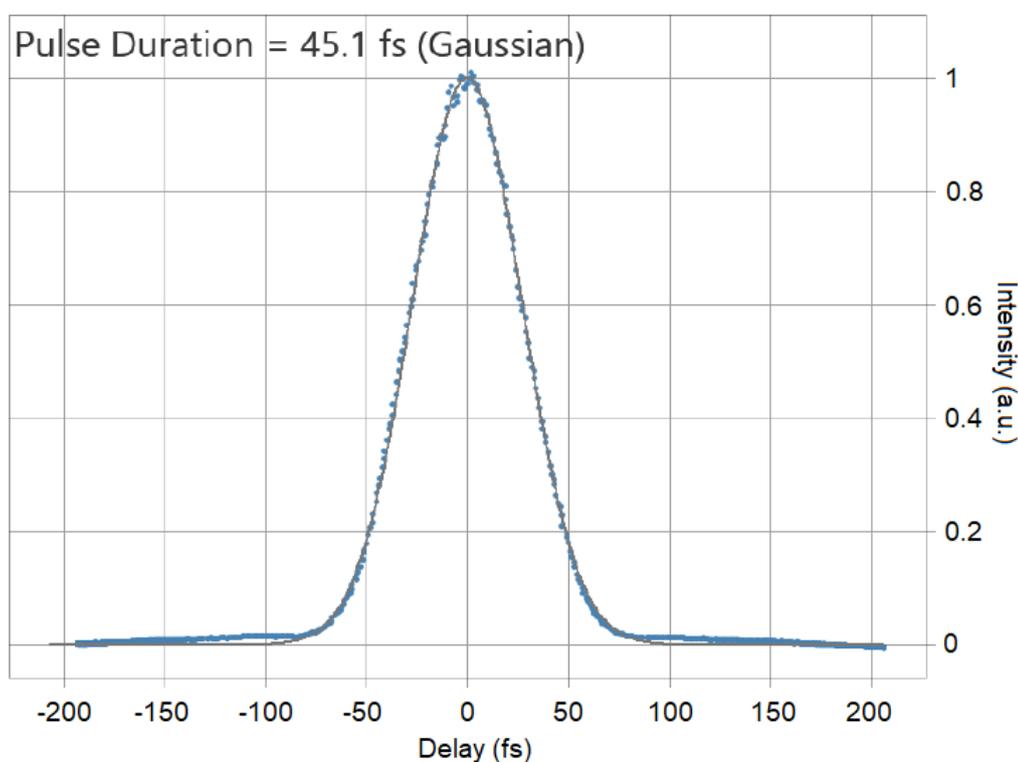


FIG. 7 : Mesure obtenue à partir du dispositif d'autocorrélation en fonction du délai entre les deux bras de l'autocorrélateur.

est une technique permettant l'estimation du profil temporel d'impulsions ultracourtes. En mesurant la largeur du profil de l'autocorrélation d'intensité, la durée temporelle d'une impulsion peut être déterminée, fournissant des informations précieuses pour les applications laser ultra-rapides. Cependant, ce procédé ne donne pas d'information sur la phase spectrale de l'impulsion ainsi que sur son intensité.

1.6 Amplificateur paramétrique optique

L'amplification paramétrique optique est un processus non linéaire permettant d'amplifier des signaux optiques à des longueurs d'onde spécifiques par l'intermédiaire d'une interaction avec un milieu non linéaire. Tout comme la génération de seconde harmonique, c'est un processus de conversion à deux ondes excepté que le faisceau pompe a cette fois-ci la fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Le faisceau pompe est accompagné d'un faisceau signal de fréquence ω_1 , ce qui va permettre d'engendrer une soustraction des fréquences ω_3 et ω_1 dans le cristal non linéaire. L'absorption d'un photon pompe et la présence d'un photon signal, permet ainsi une émission stimulée d'un second photon signal ainsi que d'un photon dit "idler" de fréquence ω_2 . Afin de comprendre le phénomène, nous pouvons reprendre les équations

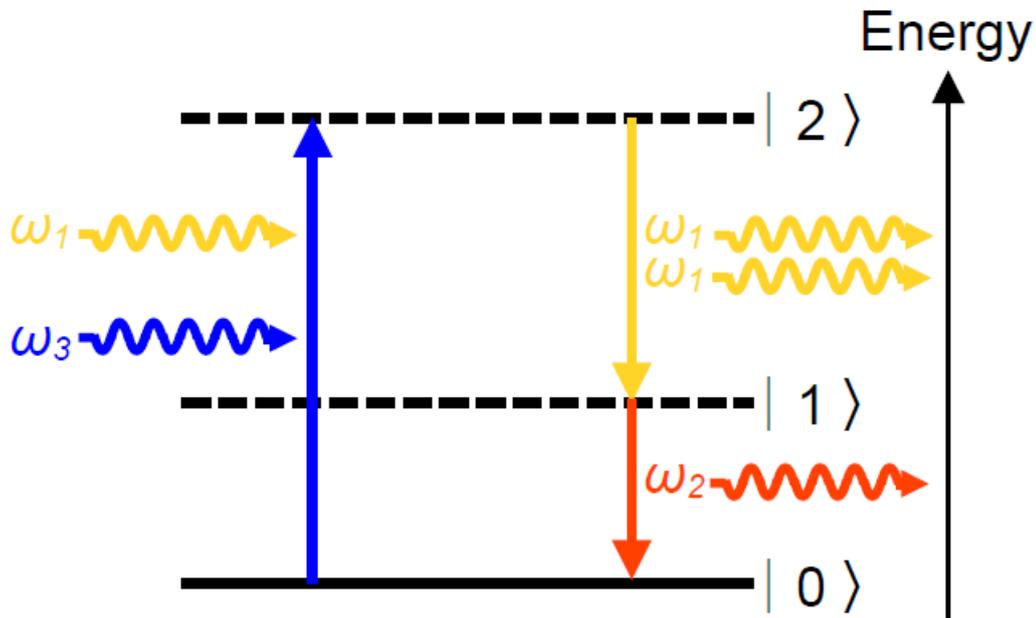


FIG. 8 : Schéma montrant le processus d'amplification paramétrique optique. Un photon d'énergie $\hbar\omega_3$ est absorbé par un électron qui transite de son état fondamental $|0\rangle$ vers un état virtuel $|2\rangle$ excité. La présence du photon signal d'énergie $\hbar\omega_1$ permet à l'électron de se désexciter une première fois vers l'état virtuel $|1\rangle$ et d'émettre un photon de même énergie. Puis l'électron retourne à l'état fondamental en émettant le photon idler d'énergie $\hbar\omega_2$.

(3.20), pour lesquelles nous allons considérer qu'il n'y a pas de déplétion de la pompe (A_3 est une constante) et que la condition d'alignement de phase est respectée. Si nous dérivons par rapport à z la deuxième équation (3.20) et remplaçons la dérivée première de A_1^* par le complexe conjugué de la première équation (3.20), nous obtenons :

$$\frac{d^2 A_2}{dz^2}(z) = \frac{(\omega_1 \omega_2 \chi^{(2)})^2}{4k_1 k_2 c^4} |A_3|^2 A_2(z) \quad (3.24)$$

Nous nous retrouvons avec une équation différentielle de la forme [43, 2.8] :

$$\frac{d^2 A_2}{dz^2}(z) = q^2 A_2(z) \text{ avec } q^2 = \frac{(\omega_1 \omega_2 \chi^{(2)})^2}{4k_1 k_2 c^4} |A_3|^2 \quad (3.25)$$

La solution générale de cette équation est :

$$A_2(z) = C \cosh(qz) + D \sinh(qz) \quad (3.26)$$

C et D sont des constantes à déterminer en fonction des conditions initiales. Par le même raisonnement que pour A_2 , il est possible d'obtenir l'équation de l'évolution du faisceau signal avec $A_1(z)$ ayant la même solution générale que $A_2(z)$.

Dans nos expériences, nous avons employé un OPA commercial appelé TOPAS-C, fabriqué par l'entreprise Light Conversion. Ce dispositif offre la possibilité de générer des impulsions optiques accordables, dont l'énergie de photon est comprise entre 0,06 et 1,13 eV (20 - 1,1 μm); par l'intermédiaire de trois processus non linéaires : une étape de génération de continuum de lumière blanche et deux étapes d'amplification paramétrique optique. Le

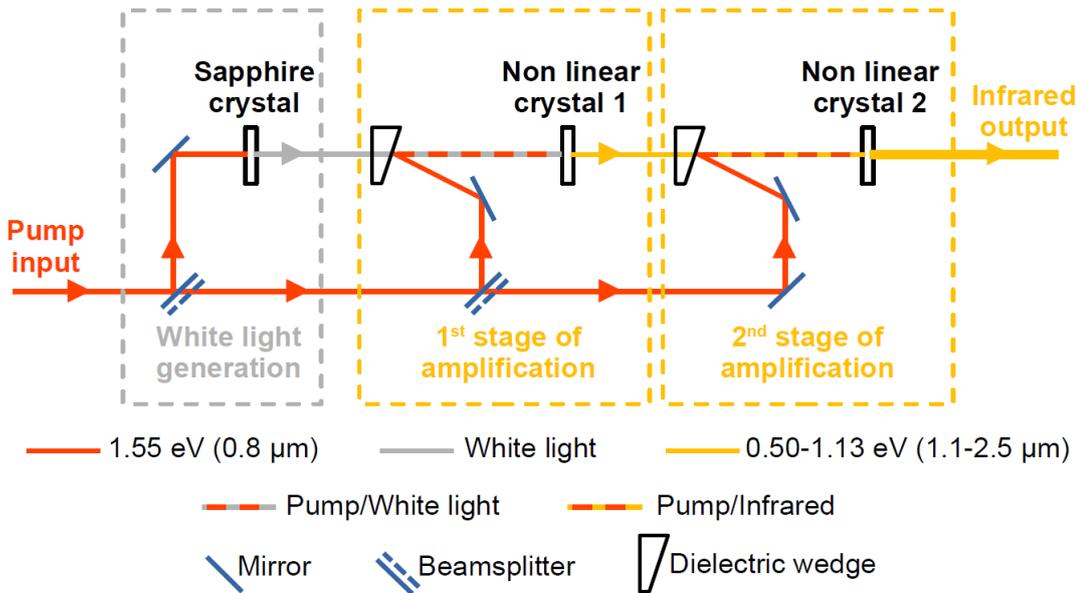


FIG. 9 : Schéma simplifié de l'amplificateur paramétrique optique.

faisceau pompe qui est composé d'un train d'impulsions ultra courtes avec une polarisation verticale et centrées à 1,55 eV en entrée, va être scindé par deux fois avec deux lames séparatrices successives, afin d'obtenir trois chemins optiques de pompage, permettant de fournir l'énergie nécessaire à la réalisation des processus non linéaires comme nous pouvons le voir sur la figure 9. Le premier chemin permet de pomper un cristal de saphir et de générer un supercontinuum de lumière blanche avec une limite basse d'énergie de photon de 0,78 eV (1,6 μm) [45]. Il est important de noter que pour notre cadence, il ne faut pas dépasser une énergie de 0,25 mJ par impulsion, sinon les processus non linéaires sont

saturés et peuvent même déclencher de la génération de continuum de lumière blanche dans les cristaux non linéaires. De ce fait, il y a un risque d'endommager ces cristaux à cause du surplus d'énergie par impulsion. Le faisceau de lumière blanche généré contient toutes les longueurs d'ondes possibles pour le faisceau signal. La longueur d'onde signal est sélectionnée au niveau du premier étage d'amplification, par le délai entre le faisceau de lumière blanche et le faisceau pompe du second chemin de pompage. Lors du premier étage d'amplification optique, une partie de la pompe est convertie en faisceau signal ainsi qu'en faisceau idler et la lumière blanche non convertie est filtrée. Ces deux faisceaux sont ensuite envoyés dans le second étage d'amplification, pompé par le faisceau du troisième chemin de pompage. Finalement, ce qui reste du faisceau pompe est filtré par un miroir dichroïque et ne laisse passer que les faisceaux infrarouge signal et idler qui ont respectivement une polarisation verticale et horizontale. Il est à noter que notre OPA possède aussi un dispositif rétractable de génération de soustraction de fréquences permettant de convertir une partie du signal dans des longueurs d'ondes allant de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain (0,06 - 0,49 eV).

1.7 Principes de la détection synchrone dans le cadre de la mesure de la variation de réflectivité résolue en temps

Dans les parties précédentes, nous avons parlé des outils utilisés afin de produire les impulsions à la longueur d'onde désirée ainsi que les outils de caractérisation. Dans cette partie, nous allons décrire le dispositif de détection synchrone nous permettant de reconstruire le signal résolu en temps. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5, le faisceau est séparé en deux par une lame séparatrice qui réfléchit 10% du faisceau et transmet le reste. Le faisceau transmis est envoyé dans notre OPA afin de pouvoir faire de la conversion de longueur d'onde du proche infrarouge à l'infrarouge lointain en fonction de nos besoins. Ce chemin optique a principalement été utilisé comme chemin sonde. Le faisceau réfléchi qui correspond au trajet de la pompe passe par une ligne retard permettant de créer le délai Δt entre le faisceau pompe et le faisceau sonde. Un chopper mécanique a été placé sur le trajet de la pompe afin d'induire une modulation à 500 Hz, ne laissant ainsi passer qu'une impulsion sur deux. Pour certaines de nos expériences, nous avons disposé un cristal de BBO afin de doubler la fréquence de pompe. Il est à noter que le chemin sonde possède aussi un miroir dichroïque rétractable permettant de rejeter ou d'injecter sur le trajet pompe le proche infrarouge, lorsque nous souhaitons utiliser l'infrarouge moyen-lointain pour sonder notre échantillon. Après le chopper mécanique, le faisceau pompe passe par une lentille permettant de focaliser le laser sur l'échantillon. Le choix de la lentille est adapté à la fréquence

optique du faisceau pompe afin d'éviter les aberrations chromatiques. Comme le faisceau sonde comprend une très large gamme de fréquences, nous avons choisi de le focaliser avec un miroir parabolique en or afin d'éviter les aberrations chromatiques. Après avoir été réfléchi par l'échantillon, il est récupéré par ce même miroir parabolique et envoyé vers une photodiode. Il est à noter que nous avons aussi utilisé un cryostat à hélium liquide nous permettant d'atteindre des basses températures jusqu'à 5 K.

Grâce à ce dispositif expérimental, nous sommes en capacité de retracer la dynamique temporelle électronique et phononique d'un échantillon en mesurant le signal réfléchi par l'échantillon pour différents délais pompe-sonde induits par la ligne retard. Pour quantifier avec précision les variations de réflectivité induites par le faisceau de pompe, une technique de détection synchrone a été mise en œuvre. C'est dans cette optique, que nous avons utilisé un amplificateur à détection synchrone commercial SR380 de Stanford Research Systems. La détection synchrone permet d'extraire des signaux de faible amplitude enfouis dans le bruit de fond en synchronisant la détection avec un signal de référence. Pour cela, le signal d'entrée $s(t)$ provenant de la photodiode est multiplié par une fonction sinusoïdale à la fréquence du signal de référence ou de ses harmoniques. Puis d'intégrer ce produit pendant un temps d'intégration donné. Si le signal d'entrée est périodique, alors celui-ci est décomposable en série de Fourier.

$$s(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{+\infty} a_n \cos(\omega_n t + \varphi_n) \text{ avec } \omega_n = 2\pi n \nu_0 \quad (3.27)$$

ν_0 est la fréquence fondamentale, de période T_0 et les coefficients de Fourier sont les nombres a_0 et a_n . φ_n est la phase de l'harmonique considérée. Il est important de noter que contrairement à la phase du bruit, celle-ci n'est pas aléatoire. Or, la procédure décrite précédemment revient à faire un produit scalaire sur la base orthogonale dite de Fourier et permet de récupérer la composante du signal à la fréquence fondamentale ou de ses harmoniques. Pour un temps d'intégration T donné, l'amplificateur va exécuter numériquement le calcul suivant pour l'harmonique n :

$$X_n = \frac{2}{T} \int_0^T s(t) \cos(\omega_n t + \phi) dt$$

$$Y_n = \frac{2}{T} \int_0^T s(t) \sin(\omega_n t + \phi) dt$$

La phase ϕ est la phase de l'amplificateur à détection synchrone. Nous utilisons les identités trigonométriques $\cos(a + b) = \cos(a)\cos(b) - \sin(a)\sin(b)$ et $\sin(a + b) = \sin(a)\cos(b) +$

$\cos(a)\sin(b)$ afin d'obtenir :

$$X_n = \frac{2}{T} \int_0^T s(t) (\cos(\omega_n t) \cos(\phi) - \sin(\omega_n t) \sin(\phi)) dt$$

$$Y_n = \frac{2}{T} \int_0^T s(t) (\sin(\omega_n t) \cos(\phi) + \cos(\omega_n t) \sin(\phi)) dt$$

Si le temps d'intégration est suffisamment long, alors le calcul précédent donne :

$$X_n = a_n \cos(\theta_n)$$

$$Y_n = a_n \sin(\theta_n)$$
(3.28)

Nous avons $\theta_n = \phi - \varphi_n$, la différence entre la phase de l'amplificateur et la phase de l'harmonique. Maintenant que nous avons mis en place ce développement, il est facile de voir comment nous pouvons récupérer le signal de la réflectivité transitoire. Supposons que le signal est proportionnel à la réflectivité pour la sonde considérée. Par simplicité, prenons le cas où la phase de l'amplificateur est choisie pour obtenir $\theta_1 = 0$. Si nous considérons la composante fondamentale à 500 Hz du signal qui porte l'information du changement induit par la pompe, nous avons :

$$X_1 = a_1 \propto \Delta R(\Delta t)$$
(3.29)

Enfin, nous pouvons récupérer la réflectivité de référence en prenant le signal de la deuxième harmonique à 1 kHz, correspondant à la cadence de la sonde :

$$\sqrt{X_2^2 + Y_2^2} = |a_2| \propto R$$
(3.30)

Ainsi en divisant l'équation (3.29) par (3.30), nous obtenons la variation relative de la réflectivité pour le délai pompe-sonde considéré :

$$\frac{X_1}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2}} = \frac{\Delta R}{R}(\Delta t)$$
(3.31)

2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique de caractérisation optique, qui permet par interférométrie de caractériser une source infrarouge ou de déduire la réponse infrarouge d'un échantillon. Etant donné que pour toute énergie de photon, il est possible d'associer une impulsion qui a pour norme $|\vec{p}| = \hbar|\vec{k}|$, si nous envoyons le rayonnement infrarouge à caractériser dans un interféromètre de Michelson, et que nous mesurons l'intensité du faisceau recombiné en fonction du délai entre les deux bras de l'interféromètre, il nous est possible de générer un interférogramme. Cette procédure revient physiquement à faire une transformée de Fourier du domaine impulsional vers le

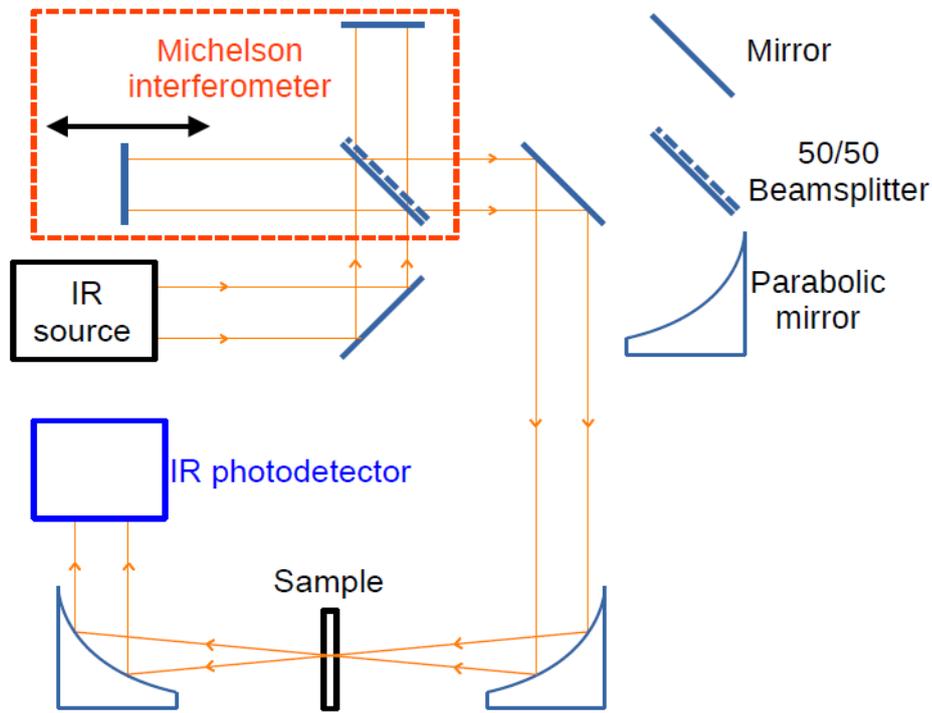


FIG. 10 : Schéma du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

domaine spatial. Par conséquent, une transformée de Fourier inverse de l'interférogramme permet de retrouver le spectre de la source infrarouge considérée. Dans le cas de la caractérisation d'un échantillon, il suffit de mettre celui-ci sur le chemin du faisceau recombinaison afin d'observer le changement induit sur l'interférogramme (voir figure 10). En comparant les interférogrammes avec et sans échantillon, il est possible de récupérer la réponse infrarouge de l'échantillon.

Nous avons utilisé un spectromètre FTIR commercial de modèle Nicolet IS-50 du constructeur Thermo Fisher Scientific avec lequel nous avons pu réaliser la caractérisation de nos faisceaux infrarouges ainsi que de nos échantillons. Un exemple d'interférogramme réalisé pour un échantillon de nanocristaux de HgTe déposé sur une lame de verre, ainsi que le spectre en transmission obtenu après transformée de Fourier inverse de l'interférogramme $I_t(\omega)$ sont disponibles en figure 11. Le spectre en transmission est obtenu en divisant $I_t(\omega)$ par la transformée de Fourier inverse de l'interférogramme de la référence $I_0(\omega)$.

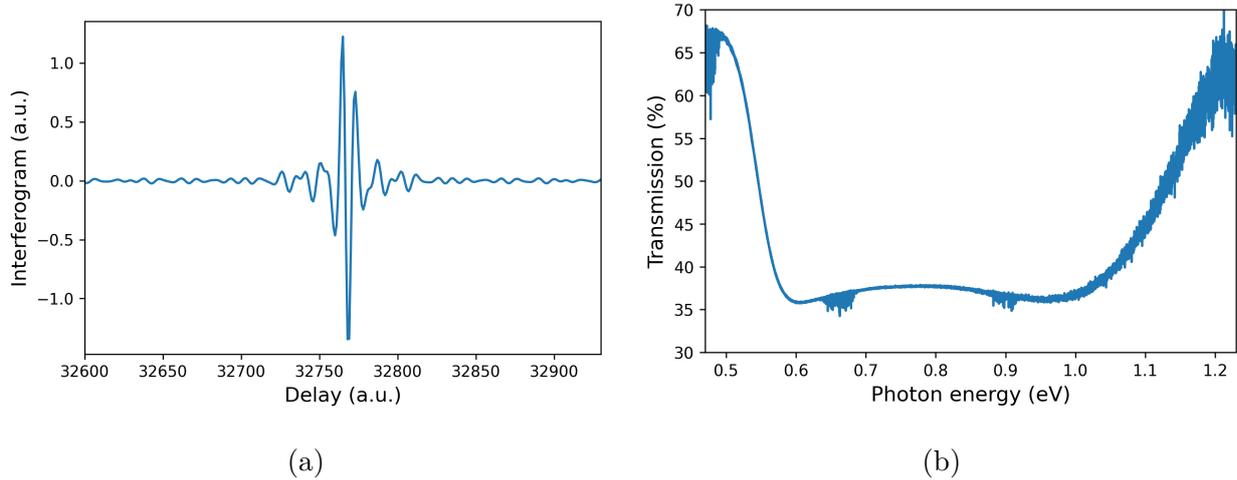


FIG. 11 : (a) Interférogramme généré pour un échantillon de boîtes quantiques de HgTe déposé sur une lame de verre. (b) Spectre en transmission obtenu après transformée de Fourier inverse du même interférogramme puis division par la transformée de Fourier inverse de l'interférogramme de référence.

Chapitre 4 - Simulations des propriétés électroniques et optiques des boîtes colloïdales de HgTe

Ce chapitre se concentre sur la modélisation et la simulation des boîtes quantiques colloïdales en utilisant le modèle du puits quantique avec un potentiel fini comme point de départ. Le calcul sera appliqué aux bandes LH et HH du modèle k.p à 14 bandes de la référence [7]. Nous utiliserons les masses effectives provenant du modèle. Ainsi la bande de valence (bande HH) aura une masse $m_{HH}^* = 0,69m_e$, tandis que la bande de conduction (bande LH) aura une masse effective variable à cause de la non-parabolicité de la bande avec $m_{LH}^* = 0,013m_e$ au point Γ .

Dans la première section, nous explorons le calcul des propriétés électroniques des boîtes de HgTe, en mettant l'accent sur les cas de la boîte cubique et de la boîte sphérique afin de comparer leur similitudes et leurs différences. Dans cette optique, nous utiliserons la méthode des perturbations afin de démontrer la négligeabilité de l'erreur commise lors de la séparation des variables dans la résolution de l'hamiltonien du cas cubique.

Dans la seconde section, nous élargissons notre analyse pour inclure les propriétés optiques d'un film constitué de ces boîtes quantiques. Nous examinons en détail la densité conjointe des états, ainsi que les relations de Kramers-Kronig pour la détermination de la partie réelle de la fonction diélectrique. En utilisant le modèle de Bruggeman dans le cadre de la théorie des milieux effectifs, nous calculons l'indice de réfraction optique d'un film mince

déposé sur un substrat transparent. Ces résultats sont ensuite comparés avec les données expérimentales obtenues en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ouvrant ainsi la voie à une interprétation approfondie de nos observations en spectroscopie ultrarapide.

Ce chapitre représente une étape cruciale dans notre démarche visant à établir une base solide pour l'analyse et la compréhension des résultats de spectroscopie résolue en temps de ces systèmes complexes. Par l'intermédiaire de nos simulations, nous sommes en mesure d'élargir notre compréhension de la réponse photo-induite des boîtes quantiques colloïdales, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles avancées dans le domaine de l'optoélectronique.

1 Calcul des propriétés électroniques des boîtes de HgTe

Pour commencer, nous devons déterminer le spectre d'énergie de ces boîtes. Pour cela nous allons passer en revue le cas des boîtes cubiques et sphériques dans le cadre du modèle du puits de potentiel fini.

1.1 Cas de la boîte cubique

Dans le cas d'une boîte cubique de côté L , une résolution analytique simple est possible. Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas d'un puits de potentiel infini mais dans le cas d'un potentiel fini avec le centre de la boîte pour origine du repaire cartésien, l'équation de Schrödinger prend alors la forme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \Delta \Psi(x, y, z) + V_0 \Theta(x^2 - \frac{L^2}{4}) \Theta(y^2 - \frac{L^2}{4}) \Theta(z^2 - \frac{L^2}{4}) = E \Psi(x, y, z) \quad (4.1)$$

Dans cette équation, Θ est la fonction de Heaviside, V_0 est la hauteur de barrière et Δ est l'opérateur laplacien appliqué à la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$. m^* est la masse effective du porteur considéré et il est important de noter qu'elle peut être différente entre l'intérieur et l'extérieur de la boîte. A cause de la forme du potentiel, il n'est plus possible de faire la séparation des variables du cas du potentiel infini. Une résolution approchée peut être obtenue en approximant le potentiel de l'hamiltonien de l'équation (4.1), tel que :

$$V(x, y, z) \approx \sum_{x_i=x,y,z} V_{x_i}(x_i) \text{ où } V_{x_i}(x_i) = \begin{cases} V_0 & \text{si } |x_i| > L/2 \\ 0 & \text{si } |x_i| \leq L/2 \end{cases} \quad (4.2)$$

Ce développement permet une séparation des variables et de réaliser une résolution géométrique pour l'une des directions de l'espace et d'en déduire par addition les états propres du système confiné dans les trois dimensions [21, 8.4, 8.6] [25, HI.2-c]. Cependant à cause de

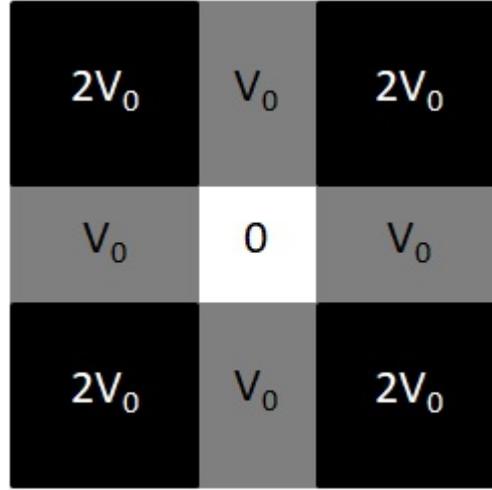


FIG. 12 : Carte du potentiel dans le cas d'une structure 1D (fil quantique) dans l'approximation des directions découplées.

l'addition des hamiltoniens pour chaque direction de l'espace, le potentiel de l'extérieur de la boîte possède au niveau des arrêtes et des sommets du cube un surplus de barrière de V_0 et $2V_0$ respectivement, comme illustré sur la FIG. 12 pour le cas d'un fil quantique.

La résolution géométrique du hamiltonien à une dimension nécessite en premier, de déterminer les fonctions propres à l'intérieur et à l'extérieur du puits quantique. L'équation de Schrödinger dans le puits s'écrit :

$$\frac{-\hbar^2}{2m_{in}^*} \frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) = E\varphi(x) \quad (4.3)$$

m_{in}^* est la masse effective du porteur dans le puits et les solutions de cette équation sont de la forme :

$$\varphi_n(x) = A \cos(k_n x) \text{ si } n \text{ est impair.}$$

$$\varphi_n(x) = A \sin(k_n x) \text{ si } n \text{ est pair.}$$

k_n est le nombre quantique de la norme du vecteur d'onde avec n , un entier supérieur à 1 indiquant l'ordre croissant des énergies propres. A est une constante de normalisation. En insérant ces fonctions dans l'équation (4.3), nous en déduisons une expression de l'énergie :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_{in}^*} \quad (4.4)$$

En second lieu, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger en dehors du puits :

$$\frac{-\hbar^2}{2m_{out}^*} \frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + V_0\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (4.5)$$

Les solutions de cette équation sont des fonctions correspondant à des ondes évanescentes. En prenant en compte que la fonction d'onde doit être normalisable et tendre vers zéro à

l'infini, nous en déduisons sa forme $\varphi_n(x) = Be^{\pm q_n x}$ où l'exponentiel croissante correspond au cas $x < -L/2$ et l'exponentiel décroissante au cas $x > L/2$. B est une constante de normalisation et q_n est le nombre quantique de norme de vector d'onde à l'extérieur de la boîte. Si nous posons $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_{out}^*}$, implantons la solution trouvée et l'équation (4.4) dans l'équation (4.5), nous obtenons la première condition à la résolution géométrique du système :

$$k_0^2 = \frac{m_{out}^*}{m_{in}^*} k_n^2 + q_n^2 \quad (4.6)$$

La seconde condition est déduite de la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première. Cependant, il existe d'autres conditions de continuité possibles tel que les conditions de Bastard et permet de prendre en compte les changements importants de masse effective. Cette condition s'écrit comme [46, III-Appendix A] :

$$\frac{1}{m_{in}^*} \vec{\nabla} \Psi_{in}(\vec{r}) = \frac{1}{m_{out}^*} \vec{\nabla} \Psi_{out}(\vec{r}) \quad (4.7)$$

Cependant, nous nous sommes limités dans le cadre de ce travail à la condition de continuité de la dérivé première. Ici, le résultat est obtenu en étudiant la continuité du côté gauche du puits. Ce choix est arbitraire, le résultat est le même quelque soit le côté choisi.

$$\begin{cases} \varphi_{out}(x = -L/2) = \varphi_{in}(x = -L/2) \\ \varphi'_{out}(x = -L/2) = \varphi'_{in}(x = -L/2) \end{cases}$$

Solutions paires

Solutions impaires

$$\begin{cases} B e^{-q_n L/2} = A \cos(k_n L/2) \\ q_n B e^{-q_n L/2} = k_n A \sin(k_n L/2) \end{cases} \quad \begin{cases} B e^{-q_n L/2} = -A \sin(k_n L/2) \\ q_n B e^{-q_n L/2} = k_n A \cos(k_n L/2) \end{cases}$$

Si nous divisons l'équation de continuité de la dérivée première par l'équation de continuité de la fonction d'onde, nous obtenons finalement la seconde condition nécessaire à la résolution géométrique du système :

$$\begin{aligned} q_n &= k_n \tan(k_n L/2) \quad \text{pour les solutions paires} \\ q_n &= -k_n \cot(k_n L/2) \quad \text{pour les solutions impaires} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Un exemple de résolution géométrique est disponible en FIG. 13a, la courbe bleue est l'équation (4.6), les courbes rouges et jaunes correspondent aux équations (4.8). L'intersection de ces courbes permet d'obtenir les valeurs propres de l'équation de Schrödinger à une dimension et d'en déduire les valeurs propres à trois dimensions (FIG. 13b).

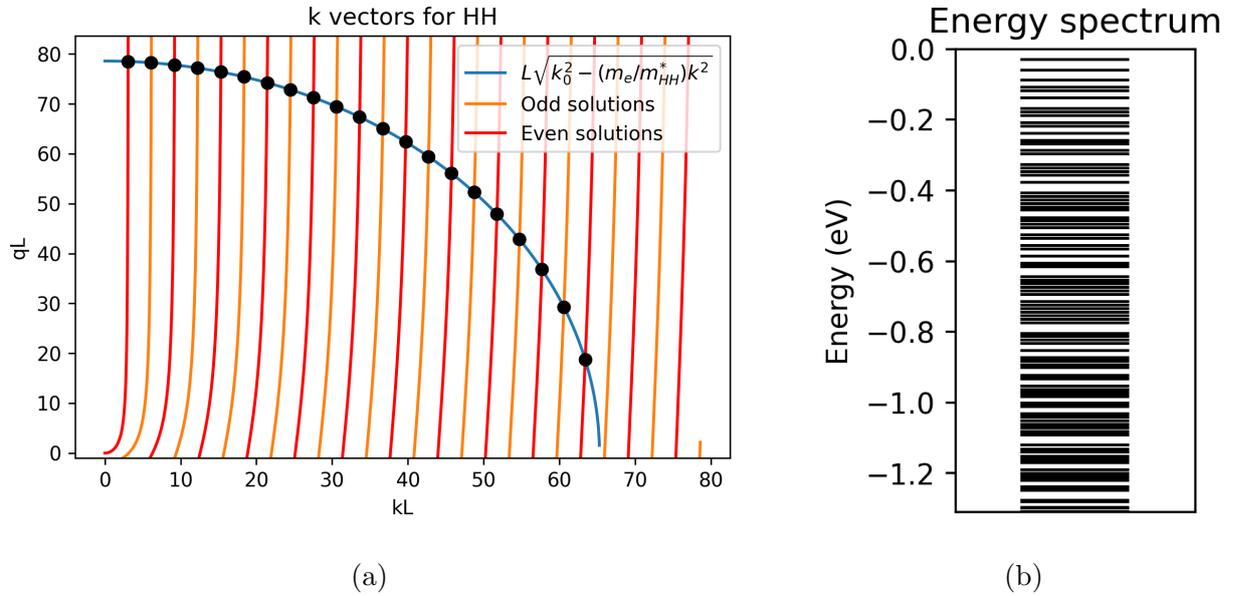


FIG. 13 : (a) Résolution géométrique à une dimension pour la bande de valence du HgTe. (b) Spectre d'énergie pour la bande de valence du HgTe. Paramètres : $V_0 = 4,52$ eV, $m_{in}^* = m_{HH}^* = 0,69m_e$, $L = 7,22$ nm. m_e est la masse de l'électron.

1.2 Correction par la théorie des perturbations stationnaire au premier ordre

Etant donné l'approximation faite sur le potentiel de la boîte cubique de l'équation (4.2), nous sommes en droit de nous demander son impact sur les valeurs propres obtenues. Pour cela, nous allons utiliser la théorie des perturbations stationnaires au premier ordre pour inclure une correction au potentiel de la boîte au niveau des arêtes et des sommets du cube [21, 8.4].

$$\hat{H}_1 = \begin{cases} -2V_0 & \text{si } |x|, |y|, |z| > L/2 \\ -V_0 & \text{si } |x|, |y| > L/2 \text{ et } |z| \leq L/2 \\ -V_0 & \text{si } |y|, |z| > L/2 \text{ et } |x| \leq L/2 \\ -V_0 & \text{si } |z|, |x| > L/2 \text{ et } |y| \leq L/2 \\ 0 & \text{autre-part.} \end{cases} \quad (4.9)$$

Les valeurs diagonales dans la base des $\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \langle x, y, z | n_x, n_y, n_z \rangle$, nous donnent :

$$\begin{aligned}
\langle n_x, n_y, n_z | \hat{H}_1 | n_x, n_y, n_z \rangle = & -V_0 \left(\frac{2|B_x|^2|B_y|^2|B_z|^2}{q_{n_x}q_{n_y}q_{n_z}} e^{-(q_{n_x}+q_{n_y}+q_{n_z})L} \right. \\
& + \frac{L}{2} \left(\frac{|A_x|^2|B_y|^2|B_z|^2}{q_{n_y}q_{n_z}} (1 \pm \text{sinc}(k_{n_x}L)) e^{-(q_{n_y}+q_{n_z})L} \right. \\
& + \frac{|B_x|^2|A_y|^2|B_z|^2}{q_{n_x}q_{n_z}} (1 \pm \text{sinc}(k_{n_y}L)) e^{-(q_{n_x}+q_{n_z})L} \\
& \left. \left. + \frac{|B_x|^2|B_y|^2|A_z|^2}{q_{n_x}q_{n_y}} (1 \pm \text{sinc}(k_{n_z}L)) e^{-(q_{n_x}+q_{n_y})L} \right) \right)
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Le \pm devant le sinus cardinal a pour origine la parité de la fonction d'onde. Si elle est en sinus, alors nous obtenons un $+$ et si elle est en cosinus, nous obtenons un $-$. Essayons d'évaluer grossièrement un ordre de grandeur de cette correction. Imaginons un état qui prend pour les 3 directions de l'espace, les valeurs de k et de q correspondant à la valeur de qL la plus faible de la FIG. 13a. Et ce tout en gardant les paramètres de ce calcul $V_0 = 4,52$ eV et $L = 7,22$ nm. Nous prendrons comme valeur pour la norme des constantes de normalisations $|A_i|^2 \sim \frac{1}{L}$, ajoutons à cela que la continuité de la fonction d'onde impose :

$$|B_i|^2 = \begin{cases} |A_i|^2 \cos^2\left(\frac{k_i L}{2}\right) e^{q_i L} & \text{pour les solutions paires} \\ |A_i|^2 \sin^2\left(\frac{k_i L}{2}\right) e^{q_i L} & \text{pour les solutions impaires} \end{cases}$$

Avec ces conditions, nous avons $kL \approx 63.39$ et $qL \approx 18.79$ que nous implantons dans l'équation (4.10) et obtenons :

$$\langle n_x, n_y, n_z | \hat{H}_1 | n_x, n_y, n_z \rangle \sim -0,0001 \text{ eV} \tag{4.11}$$

Ce résultat en accord avec la littérature [47], nous montre que même pour des niveaux d'énergie dont la fonction d'onde possède un comportement évanescent plus faible, que l'approximation de séparation des variables donne de très bons résultats pour la boîte cubique avec potentiel fini.

1.3 Cas de la boîte sphérique

Le modèle de la boîte sphérique est assez élégant car la symétrie du système permet une résolution de l'équation de Schrödinger sans faire d'approximation. Ceci est la conséquence du potentiel du système étant central, ce qui permet une séparation des variables identique à celle du hamiltonien d'un atome hydrogénoïde. C'est ainsi que les fonctions propres de l'équation de Schrödinger s'écrivent sous la forme $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ [21, 8.8], avec les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \phi)$ solutions de la partie angulaire du hamiltonien et

permettent d'obtenir l'hamiltonien radial :

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 R_{n,l}}{dr^2}(r) - \frac{2}{r} \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{dR_{n,l}}{dr}(r) + V_{eff}(r)R_{n,l}(r) = ER_{n,l}(r) \quad (4.12)$$

Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ est défini tel que :

$$V_{eff}(r) = \begin{cases} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_{in}^* r^2} & \text{si } r \leq L \\ V_0 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_{out}^* r^2} & \text{si } r > L \end{cases} \quad (4.13)$$

Prenons le cas de l'équation de Schrödinger en dehors de la boîte, que nous réécrivons ainsi :

$$r^2 \frac{d^2 R_{n,l}}{dr^2}(r) + 2r \frac{dR_{n,l}}{dr}(r) + \left(\frac{2m_{out}^*}{\hbar^2} (V_0 - E)r^2 - l(l+1) \right) R_{n,l}(r) = 0 \quad (4.14)$$

Maintenant, nous posons $\xi = qr$ avec la norme du vector d'onde en dehors de la boîte $q = \sqrt{\frac{2m_{out}^*(V_0 - E)}{\hbar^2}}$. Nous pouvons ainsi écrire $R_{n,l}(r) = u_{n,l}(\xi)$ dont les dérivées premières et secondes sont :

$$\begin{aligned} \frac{dR_{n,l}}{dr}(r) &= \frac{d\xi}{dr} \frac{du_{n,l}}{d\xi}(\xi) = q \frac{du_{n,l}}{d\xi}(\xi) \\ \frac{d^2 R_{n,l}}{dr^2}(r) &= \frac{d\xi}{dr} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\xi}{dr} \frac{du_{n,l}}{d\xi}(\xi) \right) = q^2 \frac{d^2 u_{n,l}}{d\xi^2}(\xi) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Si nous implantons ces dérivées dans l'équation (4.14), nous obtenons finalement l'équation de Bessel sphérique :

$$\xi^2 \frac{d^2 u_{n,l}}{d\xi^2}(\xi) + 2\xi \frac{du_{n,l}}{d\xi}(\xi) + (\xi^2 - l(l+1))u_{n,l}(\xi) = 0 \quad (4.16)$$

La même manipulation peut être appliquée pour le cas à l'intérieur de la boîte excépté que ξ prendra la valeur $\xi = kr$ avec $k = \sqrt{\frac{2m_{in}^* E}{\hbar^2}}$. Les solutions de l'équation de Bessel sphérique sont des combinaisons linéaires complexes des fonctions de Bessel sphériques de premier et de second ordre :

$$\begin{aligned} j_l(\xi) &= (-\xi)^l \left(\frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{\sin(\xi)}{\xi} \right) \right)^l \\ y_l(\xi) &= -(-\xi)^l \left(\frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{\cos(\xi)}{\xi} \right) \right)^l \end{aligned} \quad (4.17)$$

La fonction de Bessel sphériques de second ordre $y_l(\xi)$ n'est pas de carré sommable à cause de sa divergence en $\xi = 0$. Par conséquent, la fonction radiale dans la boîte quantique est

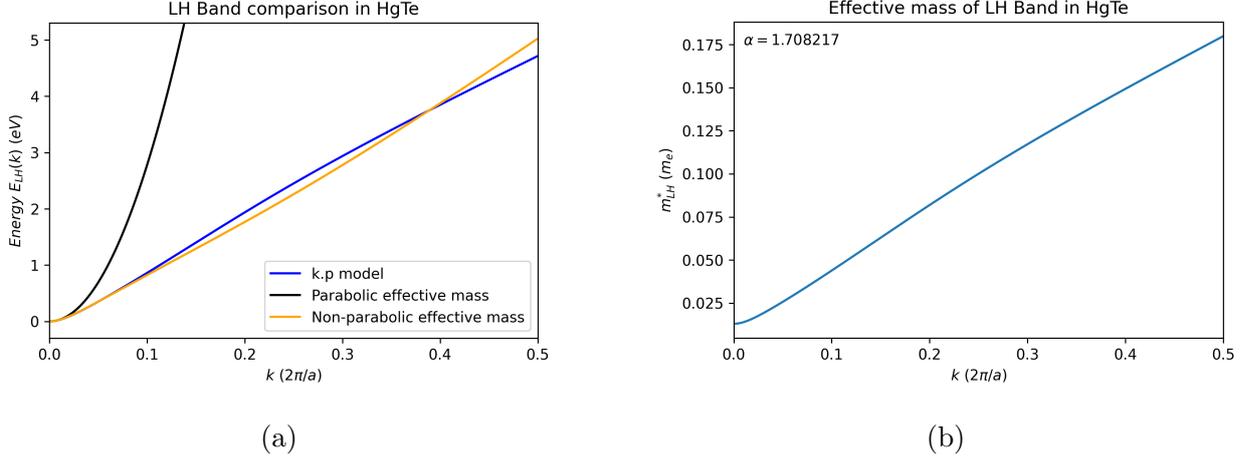


FIG. 14 : (a) Comparaison de la bande de conduction du HgTe entre le modèle k.p (bleu), l'usuel approximation parabolique de la masse effective (noir) et l'approximation non-parabolique de la masse effective utilisée dans nos calculs (orange). (b) Masse effective de la bande LH en unité de masse de l'électron.

de la forme $u_{n,i}(\xi) = A j_i(\xi)$ où A est une constante de normalisation. En dehors de la boîte, nous recherchons une solution évanescence que nous obtenons avec les fonctions sphériques de Hankel de premier ordre qui s'écrivent $h_l^{(1)}(i\xi) = j_l(i\xi) + i y_l(i\xi)$. La dernière étape de résolution de l'équation de Schrödinger radiale consiste à étudier la continuité de la fonction d'onde à $r = L$, le rayon de la boîte. Cette étape doit être réalisée pour chaque valeur du nombre quantique azimutal l pour trouver toutes les énergies propre. Ici, nous donnerons l'exemple du cas $l = 0$, où A et B sont des constantes de normalisation, ce qui nous donnera une équation similaire à l'équation (4.8) du cas cubique à une dimension :

$$\begin{cases} A j_0(k_{n,0}L) = B h_0^{(1)}(iq_{n,0}L) \\ A \frac{d\xi}{dr} \frac{dj_0}{d\xi} \Big|_{\xi=k_{n,0}L} = i B \frac{d\xi}{dr} \frac{dh_0^{(1)}}{d\xi} \Big|_{\xi=iq_{n,0}L} \end{cases}$$

$$\begin{cases} A \frac{\sin(k_{n,0}L)}{k_{n,0}L} = -B \frac{e^{-q_{n,0}L}}{q_{n,0}L} \\ k_{n,0}A \left(\frac{\cos(k_{n,0}L)}{k_{n,0}L} - \frac{\sin(k_{n,0}L)}{(k_{n,0}L)^2} \right) = q_{n,0}B \left(\frac{e^{-q_{n,0}L}}{q_{n,0}L} + \frac{e^{-q_{n,0}L}}{(q_{n,0}L)^2} \right) \end{cases}$$

Il ne reste plus qu'à diviser l'équation de continuité de la dérivée première par l'équation de continuité de la dérivée seconde pour obtenir :

$$q_{n,0} = -k_{n,0} \cot(k_{n,0}L) \quad (4.18)$$

1.4 Correction non-parabolique de la masse effective

La première bande de conduction du HgTe, aussi appelée la bande LH (Light Hole), a pour masse effective au point Γ de la zone de Brillouin $m_{LH}^* = 0,013m_e$ [7]. Cependant, la

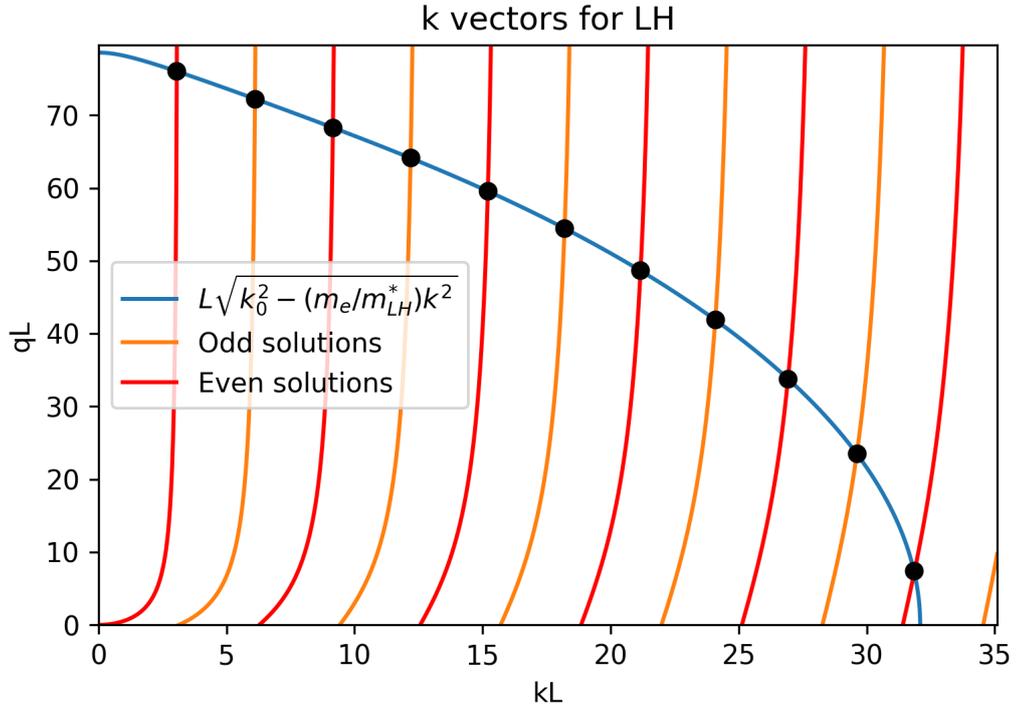


FIG. 15 : Résolution géométrique à une dimension pour la bande de conduction du HgTe en utilisant l'approximation non-parabolique de la masse effective. Paramètres : $V_0 = 4,52$ eV, $L = 7,22$ nm.

bande LH ne peut pas être approximé de manière convaincante avec une bande parabolique comme il est possible de le voir en FIG 14a.

Afin de pouvoir utiliser la résolution géométrique présentée plus tôt, il est donc nécessaire d'opter pour une masse effective non constante. Dans les faits, cela consiste à la faire dépendre de l'énergie et il est possible de trouver dans la littérature plusieurs formules [48, 21]. A cause de sa fidélité visible en FIG 14a, nous avons choisi cette version de la masse effective variable [21, 2.4.1] :

$$m^*(E(k)) = m^*(E(0))(1 + \alpha E(k))^{1/3}(1 + 2\alpha E(k))^{2/3} \quad (4.19)$$

Le paramètre α est un paramètre qui doit être ajusté pour correspondre à la bande considérée. Dans le cas de la bande LH, nous avons $\alpha = 1,708217$ eV⁻¹. La masse effective en fonction du vecteur d'onde est représenté en FIG 14b.

1.5 Comparaison des résultats entre les cas cubique et sphérique

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats obtenus pour le modèle cubique et le modèle sphérique. Pour cela, nous avons réalisé des calculs numériques pour des boîtes quantiques avec un gap de 0,62 eV (2 μ m). Cela correspond à un cube de côté $L = 7,22$ nm et à une sphère de rayon 4,27 nm. La barrière de potentiel V_0 est fixée à une valeur

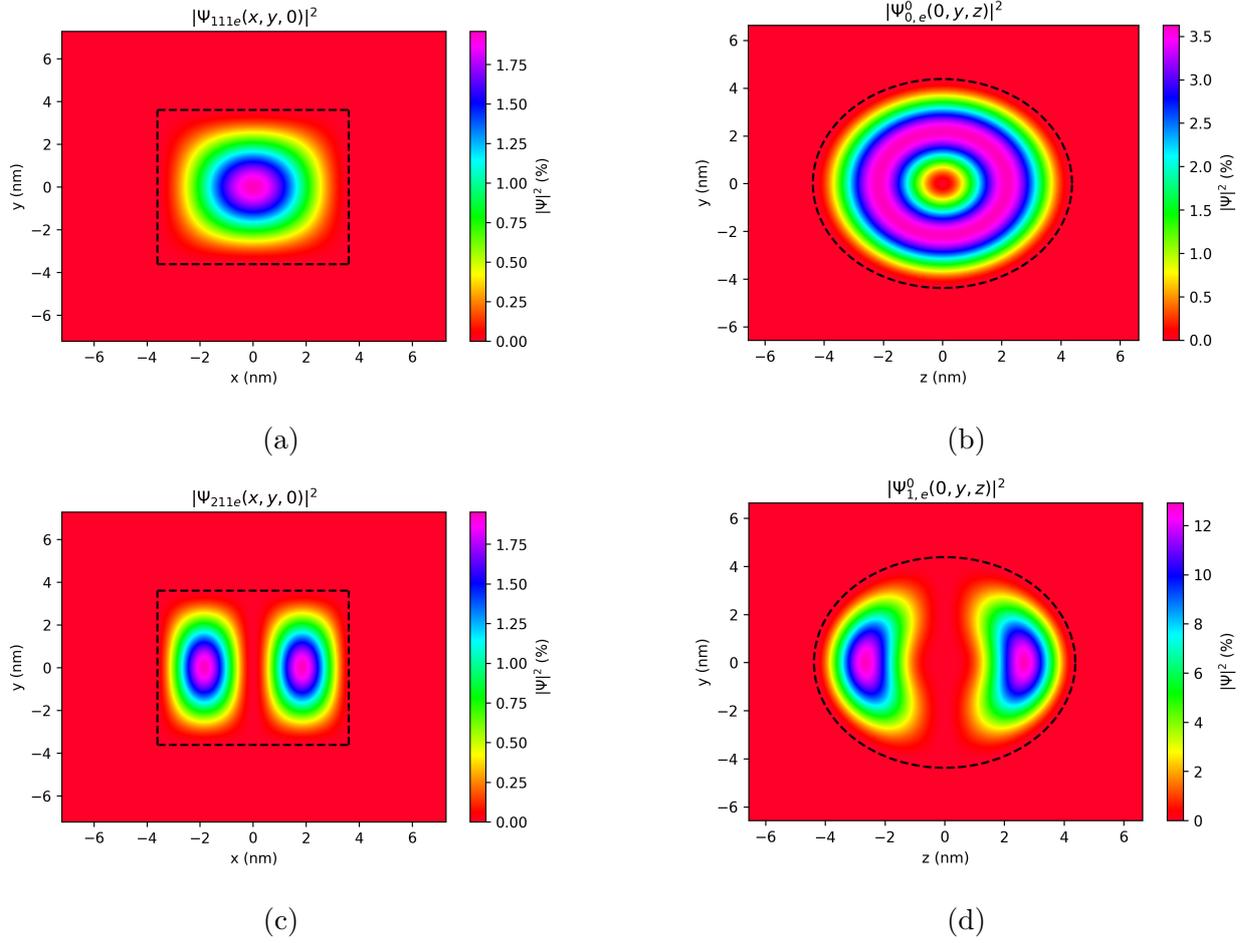


FIG. 16 : Densité de probabilité pour le cas cubique et sphérique des états 1Se et 1Pe. Le trait en pointillé indique le bord de la boîte quantique. Cubique : (a) 1Se. (c) 1Pe. Sphérique : (b) 1Se. (d) 1Pe.

de 4,52 eV, provenant des expériences de spectroscopie photoélectrique X réalisées sur les boîtes [26]. Cette barrière de potentiel traduit donc l'énergie de liaison de l'électron. Pour la suite, nous utiliserons les notations du cas sphérique pour le cas cubique pour faciliter la comparaison entre les deux. Cependant, il est important de noter que le cas cubique utilise des nombres quantiques différents du cas sphérique comme nous l'avons vu précédemment. La densité de probabilité des deux premiers états propres de la bande de conduction a été représentée en FIG 16.

Comme nous pouvons le voir dans la table 1, il y a concordance entre les énergies calculées pour les états S et P pour les deux modèles. Les orbitales D ont les mêmes ordres de grandeur mais nous pouvons observer une dégénérescence différente ainsi qu'une scission des énergies dans le cas cubique. Cela s'explique par le fait que la répartition des orbitales est différente dans les deux modèles. A partir des calculs du spectre d'énergie pour des boîtes cubiques et sphériques, respectivement de taille et de rayon L différent, il a été possible de déterminer

TAB. 1 : Tableau des quatre premiers états propres de la bande de conduction et de la bande de valence du HgTe

| État | Nombre quantique azimutal l | Énergie (eV) | | Dégénérescence | |
|------|-------------------------------|---------------------|-----------|----------------|-----------|
| | | Cubique | Sphérique | Cubique | Sphérique |
| 2Se | 0 | 1,297205 | 1,301885 | 2 | 2 |
| 1De | 2 | 1,107850/1,238727 | 1,184967 | 6/6 | 10 |
| 1Pe | 1 | 0,882961 | 0,899408 | 6 | 6 |
| 1Se | 0 | 0,592441 | 0,592441 | 2 | 2 |
| 1Sh | 0 | -0,029751 | -0,029676 | 2 | 2 |
| 1Ph | 1 | -0,059502 | -0,060847 | 6 | 6 |
| 1Dh | 2 | -0,089254/-0,109088 | -0,100170 | 6/6 | 10 |
| 2Sh | 0 | -0,119005 | -0,119102 | 2 | 2 |

pour chaque état propre $|n\rangle$, des relations de la forme :

$$E_n(L) = \frac{a_n}{L^2} + \frac{b_n}{L} + c_n \quad (4.20)$$

Ces courbes sont représentés pour les états 1S, 1P, 1D et 2S, des bandes de valence et de conduction, pour le modèle cubique et sphérique, sur les figures 17 et 18 respectivement. De plus, les paramètres a_n , b_n et c_n sont disponibles pour ces états dans les tables 2 pour le cas cubique et 3 pour le cas sphérique.

Nous pouvons voir que les états de valence ont très majoritairement un comportement en $1/L^2$ comme nous pouvons l'attendre si nous nous référons au modèle du puits infini. Cependant, le cas cubique semble aussi posséder un léger comportement en $1/L$ à cause des coefficients b_n non négligeables pour ces états. Si nous nous intéressons aux niveaux de conduction, nous remarquons que le comportement en $1/L^2$ est absent pour la majorité de ces états et seulement présent à moindre mesure pour l'état 1Se et l'état 1Pe. Cela est symptomatique de la non-parabolicité de la bande LH et entraîne un comportement en $1/L$ majoritaire.

En inversant ces relations, il nous a été possible de définir des relations permettant d'obtenir la taille caractéristique L pour une morphologie de boîte, associée à une largeur de bande interdite effective E_g donnée. En effet, si nous posons :

$$E_g = E_{1Se} - E_{1Sh}$$

Il est important de noter que nous avons négligé l'interaction coulombienne entre l'électron et le

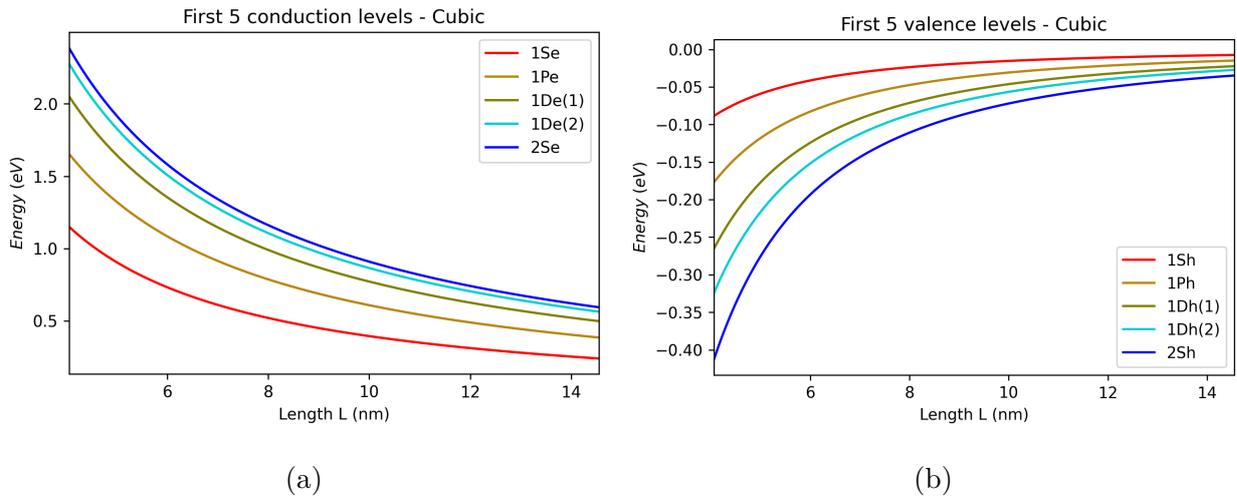


FIG. 17 : Energie des 5 premiers niveaux de (a) conduction et de (b) valence en fonction du côté L de la boîte cubique pour HgTe.

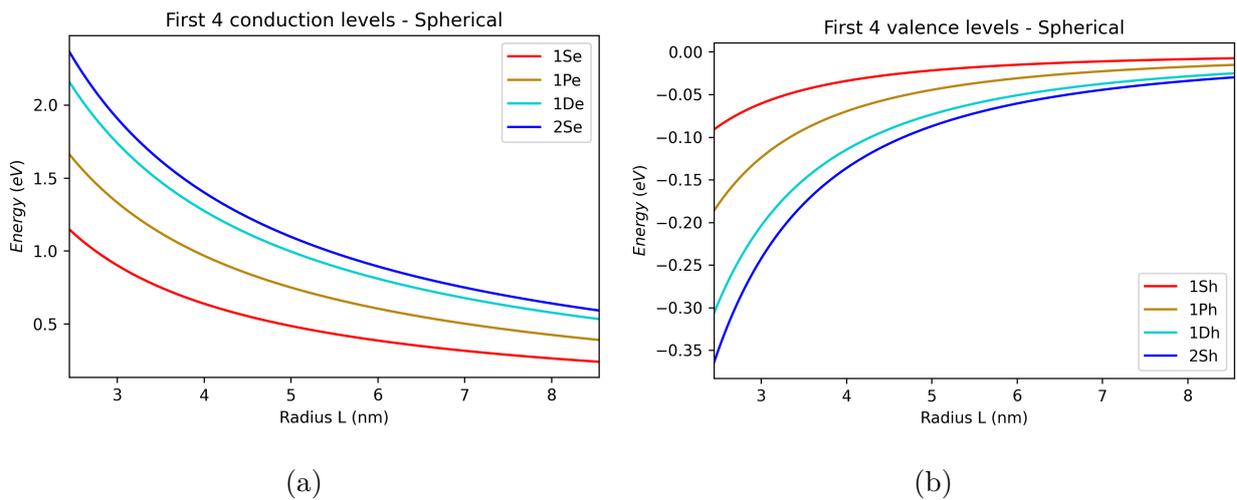


FIG. 18 : Energie des 4 premiers niveaux de (a) conduction et de (b) valence en fonction du rayon L de la boîte sphérique pour HgTe.

TAB. 2 : Tableau des paramètres de l'équation (4.20) pour les 5 premiers niveaux de conduction et de valence des boîtes quantiques de HgTe, en considérant le modèle cubique.

| Niveau | a_n (eV.nm ⁻²) | b_n (eV.nm ⁻¹) | c_n (eV) |
|--------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1Se | 1,2 ± 0,1 | 4,74 ± 0,02 | -0,091 ± 0,001 |
| 1Pe | 0,0 ± 0,1 | 7,15 ± 0,02 | -0,106 ± 0,001 |
| 1De(1) | 0,0 ± 0,2 | 8,75 ± 0,04 | -0,103 ± 0,002 |
| 1De(2) | 0,0 ± 0,3 | 9,65 ± 0,05 | -0,100 ± 0,002 |
| 2Se | 0,0 ± 0,2 | 10,08 ± 0,05 | -0,099 ± 0,002 |
| 1Sh | -1,388 ± 0,005 | -0,020 ± 0,001 | (51 ± 4) 10 ⁻⁵ |
| 1Ph | -2,758 ± 0,006 | -0,045 ± 0,001 | (123 ± 5) 10 ⁻⁵ |
| 1Dh(1) | -4,127 ± 0,008 | -0,070 ± 0,002 | (195 ± 7) 10 ⁻⁵ |
| 1Dh(2) | -5,042 ± 0,009 | -0,086 ± 0,002 | (241 ± 8) 10 ⁻⁵ |
| 2Sh | -6,41 ± 0,01 | -0,111 ± 0,002 | (313 ± 9) 10 ⁻⁵ |

TAB. 3 : Tableau des paramètres de l'équation (4.20) pour les 4 premiers niveaux de conduction et de valence des boîtes quantiques de HgTe, en considérant le modèle sphérique.

| Niveau | a_n (eV.nm ⁻²) | b_n (eV.nm ⁻¹) | c_n (eV) |
|--------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1Se | 0,74 ± 0,04 | 2,72 ± 0,01 | -0,087 ± 0,001 |
| 1Pe | 0,17 ± 0,03 | 4,28 ± 0,01 | -0,1122 ± 0,0008 |
| 1De | 0,00 ± 0,02 | 5,572 ± 0,006 | -0,1188 ± 0,0004 |
| 2Se | 0,00 ± 0,02 | 6,080 ± 0,007 | -0,1195 ± 0,0005 |
| 1Sh | -0,5458 ± 0,0002 | (1.8 ± 0,5) 10 ⁻⁴ | (-8 ± 4) 10 ⁻⁶ |
| 1Ph | -1,1161 ± 0,0002 | (9 ± 7) 10 ⁻⁵ | (2 ± 5) 10 ⁻⁶ |
| 1Dh | -1,8362 ± 0,0002 | (1.5 ± 0,8) 10 ⁻⁴ | (1 ± 6) 10 ⁻⁶ |
| 2Sh | -2,1831 ± 0,0002 | (4 ± 1) 10 ⁻⁴ | (-16 ± 8) 10 ⁻⁶ |

trou. Cependant, nous montrerons que nous arriverons malgré tout à reproduire les données expérimentales. Par conséquent, nous utiliserons l'appellation exciton pour désigner une paire électron-trou même si nous prenons pas en compte l'énergie de liaison de cet exciton. Nous pouvons réécrire l'équation précédente avec l'équation (4.20) :

$$E_g = \frac{a_{1Se} - a_{1Sh}}{L^2} + \frac{b_{1Se} - b_{1Sh}}{L} + c_{1Se} - c_{1Sh}$$

Pour simplifier l'écriture, nous posons $a_{1S} = a_{1Se} - a_{1Sh}$, $b_{1S} = b_{1Se} - b_{1Sh}$ et $c_{1S} = c_{1Se} - c_{1Sh}$, afin d'obtenir :

$$E_g = \frac{a_{1S}}{L^2} + \frac{b_{1S}}{L} + c_{1S}$$

Si nous inversons l'équation précédente, nous obtenons un polynôme du second degré dont la résolution nous permettra d'obtenir une fonction $L = f(E_g)$:

$$L^2 - \frac{b_{1S}}{E_g - c_{1S}}L - \frac{a_{1S}}{E_g - c_{1S}} = 0 \quad (4.21)$$

Ce polynôme a pour racines :

$$L_{\pm} = \frac{b_{1S}}{2(E_g - c_{1S})} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4a_{1S}}{b_{1S}^2}(E_g - c_{1S})} \right)$$

En accord avec les tables 2 et 3, a_{1S} et b_{1S} ont des valeurs positives. Par conséquent, seul la racine L_+ a un sens physique et nous obtenons les relations reliant le côté de la boîte cubique et le rayon de la boîte sphérique avec l'énergie du premier exciton :

$$L(E_g) = \frac{b_{1S}}{2(E_g - c_{1S})} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4a_{1S}}{b_{1S}^2}(E_g - c_{1S})} \right) \quad (4.22)$$

Les valeurs des coefficients pour les boîtes sphériques et cubiques sont disponibles dans la table 4 et les courbes associées sont représentées en figure 19.

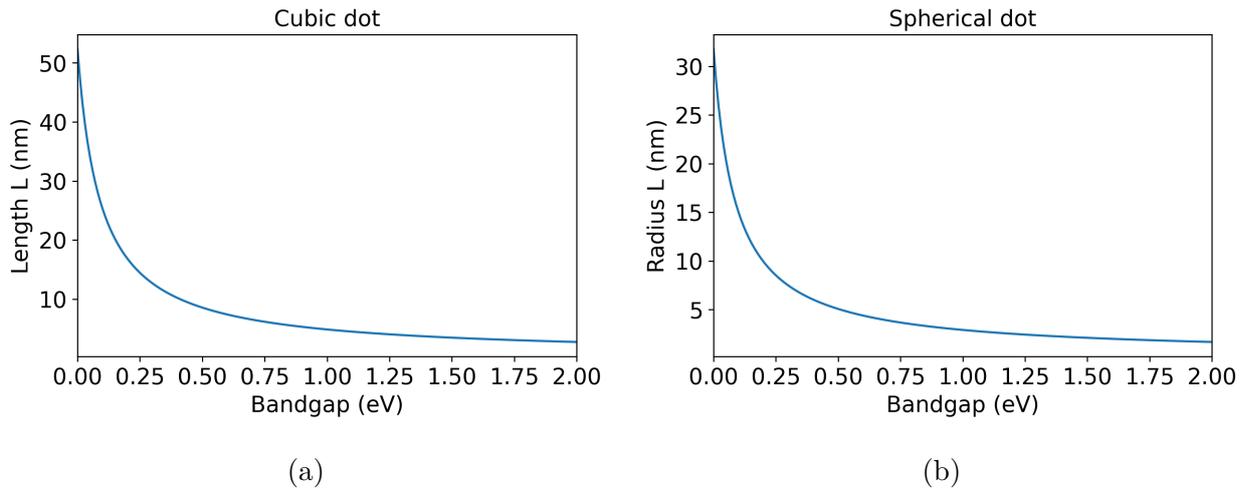


FIG. 19 : Courbes représentant la longueur caractéristique de la boîte quantique de HgTe pour une morphologie (a) cubique et (b) sphérique d'après les simulations.

| Morphologie | a_{1S} (eV.nm ⁻²) | b_{1S} (eV.nm ⁻¹) | c_{1S} (eV) |
|-------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|
| Cubique | 2,6 ± 0,1 | 4,76 ± 0,02 | -0,092 ± 0,001 |
| Sphérique | 1,29 ± 0,04 | 2,72 ± 0,01 | -0,087 ± 0,001 |

TAB. 4 : Tableau des paramètres de l'équation (4.22) pour le cas cubique et sphérique des boîtes quantiques de HgTe.

2 Simulations des propriétés optiques d'un film de boîtes quantiques

Dans cette section, nous décrivons en détail les simulations numériques que nous avons pratiquées, pour reproduire les propriétés optiques de nos films de boîtes quantiques à partir des calculs de spectres d'énergie, de force d'oscillateur ainsi que de la densité conjointe des états. Le but étant de pouvoir construire la fonction diélectrique de ces boîtes colloïdales et d'en déduire l'indice de réfraction, ainsi que la réflectivité, la transmission ou l'absorption associée.

2.1 Densité conjointe des états d'un film de boîtes quantiques

Le calcul de la densité conjointe des états peut être assez complexe à cause de la détermination des isosurfaces dans l'espace réciproque. Etant donné qu'elle décompte le nombre de transitions optiques possibles par unité de volume, nous pouvons faire une somme de deltas de Dirac normalisé par un volume Ω qui peut être le volume de la maille primitive ou bien la taille d'une boîte quantique [49] :

$$\rho_{cv}(\omega) \equiv \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (4.23)$$

Nous allons démontrer qu'il est possible d'exprimer la densité conjointe des états en fonction de la densité d'états de valence et la densité d'états de conduction. Nous commençons par faire la transformée de Fourier de la densité conjointe des états :

$$F(\rho_{cv}(\omega)) = \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} e^{2i\pi \frac{(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))t}{\hbar}} \quad (4.24)$$

Maintenant, nous réarrangeons la transformée de Fourier tel que :

$$\begin{aligned} F(\rho_{cv}(\omega)) &= \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} e^{2i\pi \frac{(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))t}{\hbar}} \\ &= \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} e^{2i\pi \frac{E_c(\vec{k})t}{\hbar}} e^{-2i\pi \frac{E_v(\vec{k})t}{\hbar}} \\ F(\rho_{cv}(\omega)) &= \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} F(\delta(E_c(\vec{k}) - \hbar\omega)) F(\delta(E_v(\vec{k}) + \hbar\omega)) \end{aligned}$$

Si nous nous limitons à la première zone de Brillouin, nous pouvons voir que cette suite est convergente et nous pouvons écrire :

$$F(\rho_{cv}(\omega)) = \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}_c} \sum_{\vec{k}_v} F(\delta(E_c(\vec{k}_c) - \hbar\omega)) F(\delta(E_v(\vec{k}_v) + \hbar\omega)) \delta_{\vec{k}_v, \vec{k}_c}$$

$\delta_{\vec{k}_v, \vec{k}_c}$ est le symbole de Kronecker et permet d'assurer la conservation de l'impulsion. Nous pouvons reconnaître la densité d'état d'une boîte quantique. Pour une boîte quantique avec $2N$ états discrets, la densité d'état s'écrit [23, 6.12] :

$$\rho_{QD}(E) = 2 \sum_{n=0}^{N-1} \delta(E - E_n) \quad (4.25)$$

Ainsi, nous pouvons exprimer la transformée de Fourier de la densité conjointe des états en fonction de la transformée de Fourier de la densité d'états de conduction et la transformée de Fourier de la densité d'états de valence :

$$F(\rho_{cv}(\omega)) = \frac{1}{2\Omega} F(\rho_{QD}^c(\hbar\omega)) F(\rho_{QD}^v(\hbar\omega)) \delta_{\vec{k}_v, \vec{k}_c}$$

Etant donné que le produit de deux transformée de Fourier est la transformée de Fourier du produit de convolution de ces deux fonctions, nous pouvons finalement écrire :

$$\rho_{cv}(\omega) = \frac{1}{2\Omega} (\rho_{QD}^c * \rho_{QD}^v)(\hbar\omega) \delta_{\vec{k}_v, \vec{k}_c}$$

Afin de limiter la surestimation du nombre de transitions optiques, le produit de convolution des densités d'états de conduction et de valence est multiplié par une constante de normalisation β [49]. Celle-ci est définie comme :

$$\beta = \frac{2 \int \rho_{QD}^j(\hbar\omega) \hbar d\omega}{\int ((\rho_{QD}^c * \rho_{QD}^v)(\hbar\omega)) \delta_{\vec{k}_v, \vec{k}_c} \hbar d\omega} \quad (4.26)$$

$\rho_{QD}^j(E)$ est la densité d'état de valence ou de conduction. Le choix est fait à partir de celle qui est la plus faible des deux. Ainsi la densité conjointe des états pour une boîte quantique est :

$$\rho_{cv}(\omega) = \frac{\beta}{2\Omega} (\rho_{QD}^c * \rho_{QD}^v)(\hbar\omega) \delta_{\vec{k}_v, \vec{k}_c} \quad (4.27)$$

Cependant pour un système réel tel que pour nos films de boîtes quantiques, nous devons prendre en compte les phénomènes d'élargissement des transitions optiques. Afin de prendre en compte ces élargissements, nous avons premièrement évalué l'élargissement homogène grâce à la relation d'incertitude d'Heisenberg, permettant de relier la largeur homogène ΔE et le temps de demi-vie de l'exciton τ :

$$\Delta E \cdot \tau \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.28)$$

Pour un temps de demi-vie de 2 ns [3], nous obtenons $\Delta E = 170$ neV. De plus, l'énergie du phonon LO du HgTe est $E_{LO} = 17$ meV [20]. Ces échelles d'énergies sont par conséquent négligeables comparées aux énergies de photon, variant entre plusieurs centaines de

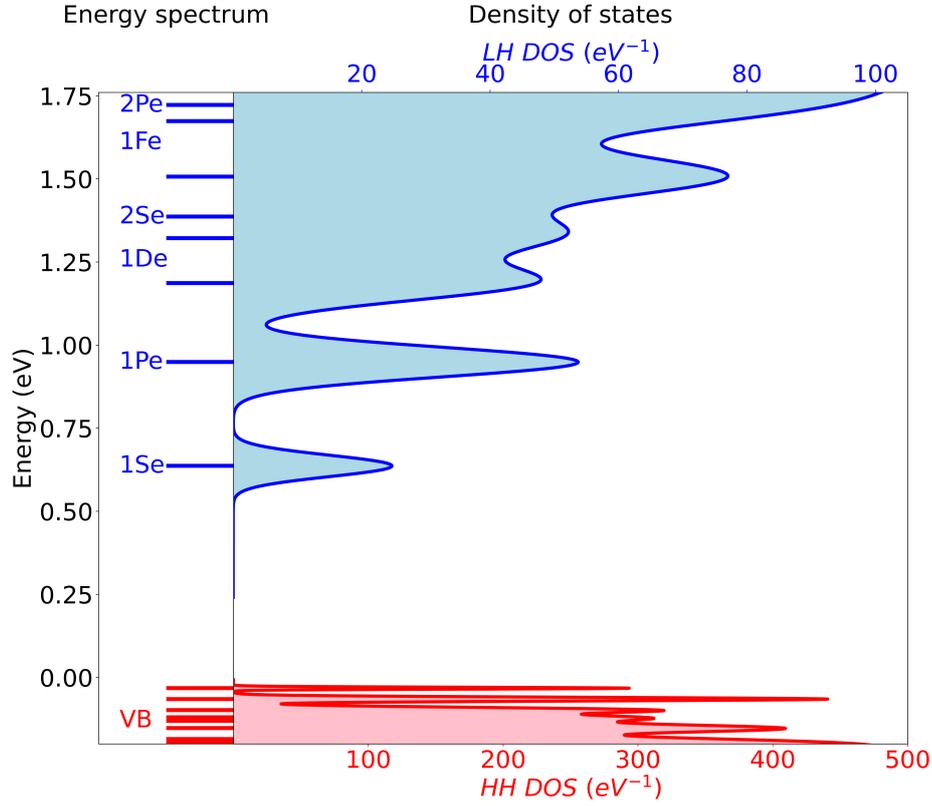


FIG. 20 : Spectre d'énergie d'une boîte cubique de HgTe de côté $L = 6,78$ nm ainsi que la densité d'états associé au film.

meV jusqu'à plusieurs eV, utilisées lors de nos expériences. Nous en déduisons que l'origine principale de l'élargissement des transitions optiques est la distribution en taille des nanocristaux. En utilisant un ajustement gaussien à la courbe d'absorbance, nous en avons déduit la largeur inhomogène de la transition optique du premier exciton. Sachant que la fonction delta de Dirac peut être décrite comme le cas limite où la variance de la distribution normale tend vers 0, en utilisant la largeur inhomogène déduite de l'absorbance et les équations (4.20), il est possible de déduire une distribution gaussienne de la taille des boîtes centrée sur une taille moyenne $\langle L \rangle$. Ainsi que la largeur de chaque état quantique pour une boîte ayant cette taille moyenne, ce qui nous permet d'obtenir la densité d'états des boîtes du film mince :

$$\rho_{film}(E) = \sum_{n=0}^{N-1} \sqrt{\frac{2}{\pi\sigma_n^2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-E_n}{\sigma_n}\right)^2} \quad (4.29)$$

Un exemple du spectre d'énergie d'une boîte cubique de 6,78nm de côté et la densité d'état associée déduite du développement présenté est disponible en FIG 20 ainsi que le produit de la force d'oscillateur avec la densité conjointe des états en FIG 21. A partir de ces résultats, il va nous être possible de déduire la fonction diélectrique des nanocristaux de HgTe pour la taille moyenne voulue. Dans la suite, nous utiliserons les résultats obtenus pour le cas de la

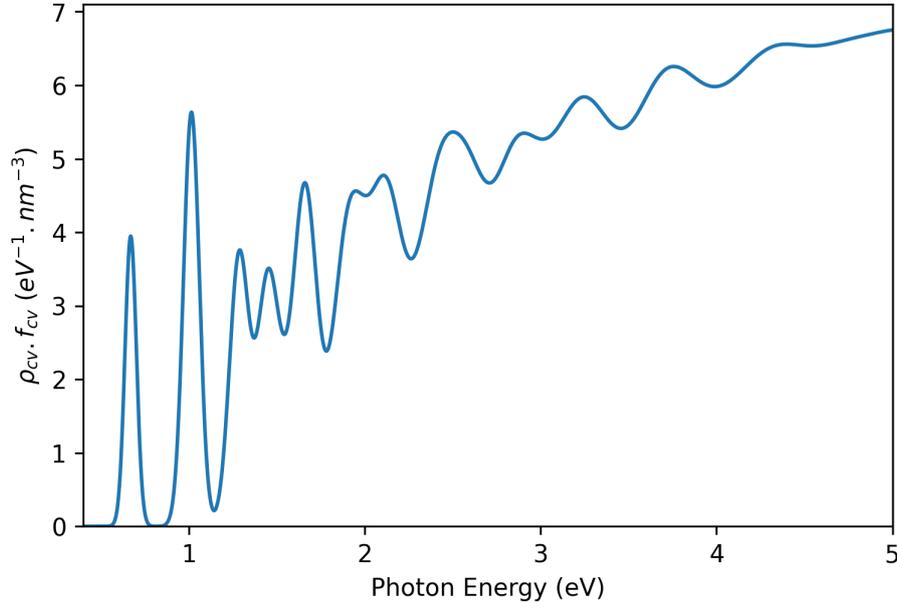


FIG. 21 : Produit de la force d'oscillateur par la densité conjointe des états calculée pour une boîte cubique de HgTe de côté $L = 6,78$ nm

morphologie cubique car celle-ci pourra être utilisée dans des calculs ultérieurs à cette thèse comme base pour des boîtes avec des morphologies plus atypiques.

2.2 Relations de Kramers-Kronig pour la détermination de la partie réelle de la fonction diélectrique

Nous avons démontré dans le chapitre 2 qu'il est possible de déterminer la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence optique ω , à partir du calcul des forces d'oscillateur f_{cv} et de la densité conjointe des états ρ_{cv} , en utilisant l'équation :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m\omega\varepsilon_0} f_{cv}(\omega) \rho_{cv}(\omega) \quad (4.30)$$

Afin de calculer l'indice de réfraction, il est nécessaire d'obtenir aussi la partie réelle de la fonction diélectrique. Pour cela, nous avons implémenté numériquement les relations de Kramers-Kronig qui indiquent le lien entre la partie réelle et imaginaire de fonctions complexes analytiques sur le demi-plan complexe supérieur. Elles permettent ainsi d'obtenir la partie réelle manquante de la fonction diélectrique, à condition d'avoir la partie imaginaire sur une large gamme de fréquences. Pour la fonction diélectrique, ces relations s'écrivent [38, 6.1] :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{aligned} \quad (4.31)$$

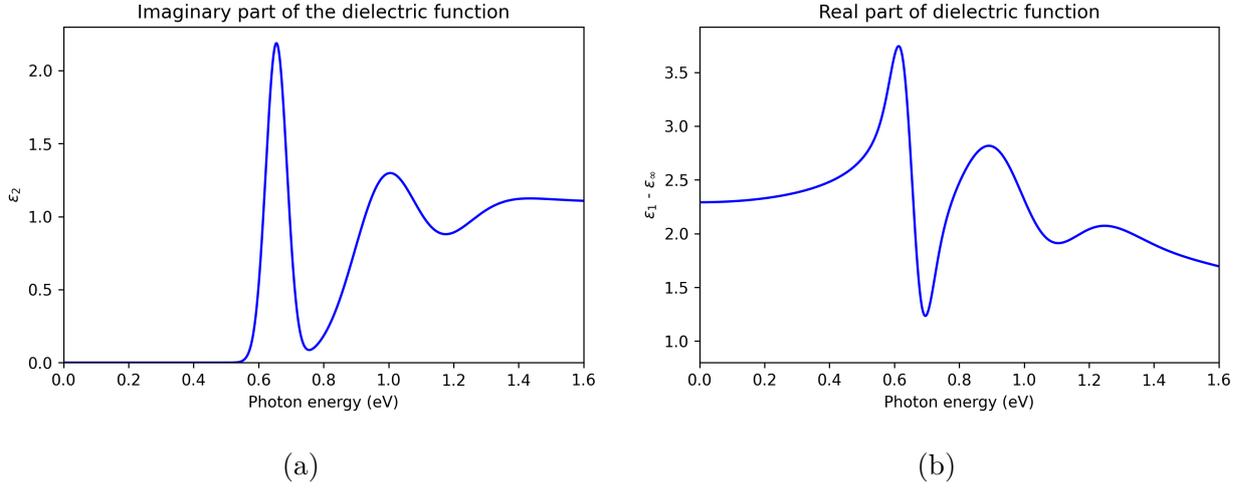


FIG. 22 : (a) Partie imaginaire de la fonction diélectrique et (b) partie réelle calculée à partir de l'équation (4.33).

\mathcal{P} est la valeur principale de Cauchy. Numériquement, la partie réelle de la fonction diélectrique ε_1 est calculée en utilisant une version discrétisée de la partie imaginaire ε_2 avec un pas de discrétisation $\Delta\omega$ suffisamment petit. C'est ainsi que la première équation (4.31) devient [50] :

$$\varepsilon_1(\omega_j) - 1 = \frac{2}{\pi} \sum_{l \neq j} \frac{\omega_l \varepsilon_2(\omega_l)}{\omega_l^2 - \omega_j^2} \Delta\omega \quad (4.32)$$

Il est cependant à noter qu'il peut être nécessaire d'ajouter une valeur ε_∞ à la partie réelle calculée de la fonction diélectrique afin de prendre en compte les contributions à haute fréquence qui ne sont pas incluses dans le modèle [51]. Nous avons ainsi :

$$\varepsilon_1(\omega_j) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \sum_{l \neq j} \frac{\omega_l \varepsilon_2(\omega_l)}{\omega_l^2 - \omega_j^2} \Delta\omega \quad (4.33)$$

Nous avons donc pu calculer la fonction diélectrique (voir figure 22). Cependant, celle-ci ne prend en compte que les boîtes quantiques "nues". Nous n'avons pas pris en compte l'environnement chimique des nanocristaux. Pour palier à cela, nous avons utilisé le modèle de Bruggeman qui, dans le cadre de la théorie des milieux effectifs, permet de définir une fonction diélectrique effective pour un milieu composite.

2.3 Modèle de Bruggeman dans le cadre de la théorie des milieux effectifs

Le modèle de Bruggeman est un outil fondamental dans la théorie des milieux effectifs permettant de caractériser les propriétés macroscopiques de matériaux composites en fonction de leur structure microscopique. Elle se base sur une approximation de champ moyen des dipôles des inclusions de l'échantillon, induits par un champ électrique extérieur. Ce développement permet d'obtenir l'équation de Maxwell-Garnett, qui relie la permittivité

effective d'un matériau composite à la permittivité des phases constitutives et à la fraction volumique des inclusions. Le modèle de Bruggeman diffère de l'équation de Maxwell-Garnett en considérant aussi la phase du solvant. Ces approches permettent ainsi de déterminer la fonction diélectrique d'un matériau effectif ayant les mêmes propriétés que le matériau composite [52].

L'équation du modèle de Bruggeman pour un échantillon comprenant deux phases différentes peut être exprimée comme suit [51, 53] :

$$f_{NC} \frac{\varepsilon_{NC} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{NC} + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f_{NC}) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (4.34)$$

ε_{eff} représente la permittivité globale du matériau composite, tandis que ε_{NC} et ε_m sont respectivement les permittivités des nanocristaux et du milieu. La fraction volumique f_{NC} indique la proportion de la phase des boîtes quantiques par rapport au volume total et dans le cas de nanocristaux sphériques s'expriment en fonction de leur rayon R_{NC} et de la taille des ligands L_{lig} peuplant leur surface [53] :

$$f_{NC} = 0,64 \frac{R_{NC}^3}{(R_{NC} + L_{lig})^3} \quad (4.35)$$

Le facteur 0,64 correspond à la compacité dans le cas d'un empilement aléatoire de sphères. Dans les faits, la fraction volumique est un paramètre à ajuster pour obtenir la meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux. Il est important de noter que le modèle de Bruggeman reste valable tant que le champ macroscopique externe varie peu dans l'environnement des inclusions. Cela implique que les inclusions doivent être suffisamment petites par rapport à la longueur d'onde du champ électromagnétique en jeu [52]. Dans notre cas, ce n'est pas un problème car les nanocristaux de HgTe ont des tailles de l'ordre du nanomètre alors que les longueurs d'onde infrarouge considérées sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns.

2.4 Indice de réfraction optique d'un film mince sur un substrat transparent

Maintenant que nous avons calculé la fonction diélectrique du film, nous avons la possibilité de définir son indice optique. Si nous posons la norme de la fonction diélectrique comme $|\varepsilon| = \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$, nous pouvons utiliser les relations [38, 3.1] :

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\frac{1}{2}(|\varepsilon| + \varepsilon_1)} \\ \kappa &= \sqrt{\frac{1}{2}(|\varepsilon| - \varepsilon_1)} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Cependant, il est nécessaire de considérer une dernière étape afin de pouvoir déterminer la réflectivité et la transmission du film. En effet, les échantillons considérés sont des matériaux à plusieurs couches et si l'épaisseur du film est du même ordre de grandeur ou plus

petite que la longueur d'onde du rayonnement infrarouge, alors nous avons des phénomènes d'interférences de type Fabry-Perot qui entrent en jeu.

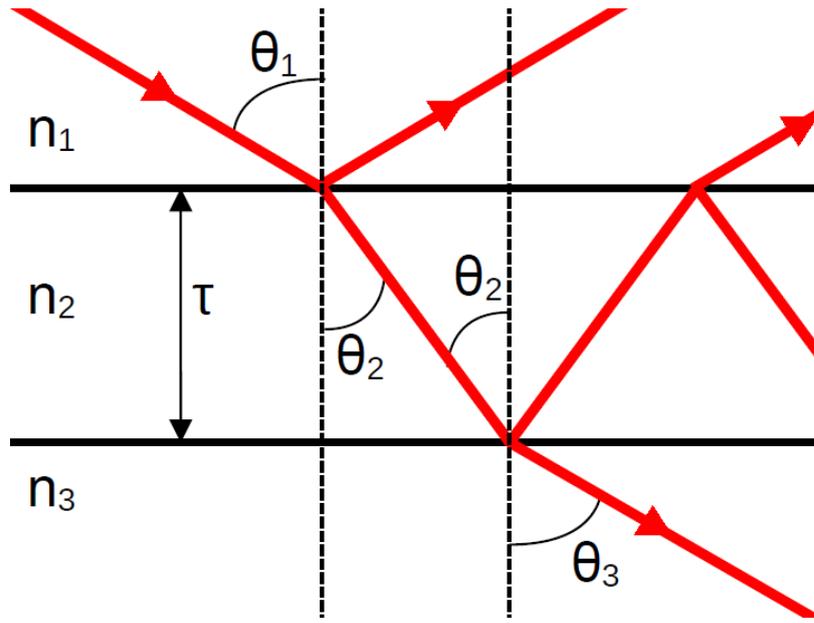


FIG. 23 : Schéma représentant la propagation de la lumière dans un milieu multi-couche. Les indices optiques n_1 , n_2 et n_3 appartiennent respectivement à l'air, la couche mince et le substrat.

Comme, nous pouvons le voir sur la figure 23, le rayonnement électromagnétique est réfléchi plusieurs fois à l'intérieur de la couche mince d'indice $n_2 = n + i\kappa$ et d'épaisseur τ . Nous allons supposer que toutes les couches sont non-magnétiques et isotropes. De plus, nous associons respectivement les indices n_1 et n_3 à l'air et au substrat. Ces deux indices sont supposés réels et constants dans la gamme de fréquence d'intérêt. Pour l'interface entre l'air et la couche mince, nous écrivons les coefficients de Fresnel suivant :

$$\begin{aligned} r_{12} &= \frac{n_1 \cos(\theta_1) - n_2 \cos(\theta_2)}{n_1 \cos(\theta_1) + n_2 \cos(\theta_2)} \\ t_{12} &= \frac{2n_1 \cos(\theta_1)}{n_1 \cos(\theta_1) + n_2 \cos(\theta_2)} \end{aligned} \quad (4.37)$$

L'interface entre la couche mince et le substrat se voit associée aux coefficients de Fresnel :

$$\begin{aligned} r_{23} &= \frac{n_2 \cos(\theta_2) - n_3 \cos(\theta_3)}{n_2 \cos(\theta_2) + n_3 \cos(\theta_3)} \\ t_{23} &= \frac{2n_2 \cos(\theta_2)}{n_2 \cos(\theta_2) + n_3 \cos(\theta_3)} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Si \vec{k} est le vecteur d'onde dans la couche mince, que $\vec{\tau}$ est un vecteur de norme τ orthogonal aux deux interfaces, alors nous pouvons écrire $2\vec{k} \cdot \vec{\tau} = a + ib$ avec :

$$\begin{aligned} a &= 2n\omega\tau \cos(\theta_2)/c \\ b &= 2\kappa\omega\tau \cos(\theta_2)/c \end{aligned} \quad (4.39)$$

Enfin, les coefficients de Fresnel associés à la couche mince sont définis en utilisant les coefficients des équations (4.37) et (4.38) et les nombres a et b définis juste avant, par les relations [54, 1.6.2] :

$$\begin{aligned} r &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{ia+b}}{1 + r_{12}r_{23}e^{ia+b}} \\ t &= \frac{t_{12}t_{23}e^{ia+b/2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{ia+b}} \end{aligned} \quad (4.40)$$

En utilisant les équations précédentes, nous pouvons finalement calculer la réflectivité et la transmission :

$$\begin{aligned} R &= |r|^2 \\ T &= \frac{n_3 \cos(\theta_3)}{n_1 \cos(\theta_1)} |t|^2 \end{aligned}$$

Nous obtenons finalement les formules de la réflectivité et de la transmission pour un film mince sur un substrat :

$$\begin{aligned} R &= \frac{|r_{12}|^2 + |r_{23}|^2 e^{-2b} + r_{23}^* r_{12} e^{-ia-b} + r_{12}^* r_{23} e^{ia-b}}{1 + r_{12} r_{23} e^{ia-b} + r_{12}^* r_{23}^* e^{-ia-b} + |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 e^{-2b}} \\ T &= \frac{n_3 \cos(\theta_3)}{n_1 \cos(\theta_1)} \frac{|t_{12}|^2 |t_{23}|^2 e^{-b}}{1 + r_{12} r_{23} e^{ia-b} + r_{12}^* r_{23}^* e^{-ia-b} + |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 e^{-2b}} \end{aligned} \quad (4.41)$$

2.5 Comparaison avec les données expérimentales obtenues en spectroscopie infrarouge

Nous avons réalisé des simulations en partant d'un modèle de puits quantique à trois dimensions afin de déterminer le spectre en énergie des boîtes et de calculer la force d'oscillateur des différentes transitions optiques disponibles. Nous avons associé des distributions gaussiennes à chaque niveau, pour rendre compte de la dispersion en taille et calculer par produit de convolution la densité conjointe des états. A partir de ces calculs, il a été possible de calculer la fonction diélectrique des nanocristaux de HgTe. Afin de prendre en compte l'environnement chimique, nous avons utilisé la méthode de Bruggeman pour estimer les propriétés électromagnétiques effectives de nos films minces de boîtes. La fonction diélectrique de la phase du solvant a été supposée constante dans la gamme de longueur d'onde d'intérêt et a pour valeur $\varepsilon_m = 2,126$. Cette valeur a été déduite de l'indice optique du dodécane-thiol [55], qui est le ligand utilisé pour passiver la surface des nanocristaux. Cependant, comme nous pouvons le voir avec la figure 24, nous avons un accord avec les données en transmission que jusqu'à 0,65 eV. Etant donné que les positions des résonances excitoniques sont correctes, nous avons décidé de tenter d'utiliser une distribution asymétrique des tailles de boîtes. C'est pour cela que nous avons considéré l'utilisation de la distribution normale

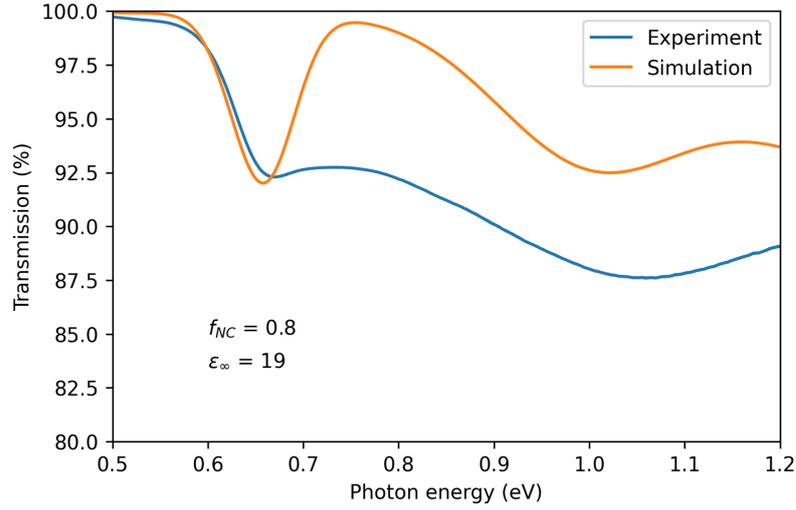


FIG. 24 : Comparaison entre la transmission d'un film de HgTe sur substrat saphir obtenue par spectroscopie infrarouge et la simulation.

asymétrique qui a pour formule :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\zeta \frac{x-\mu}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right) \quad (4.42)$$

μ et σ sont respectivement la valeur moyenne et l'écart type de la distribution normale traditionnelle. ζ est un paramètre qui va permettre de contrôler le sens et l'importance de l'asymétrie de la distribution normale comme nous pouvons le constater en figure 25.

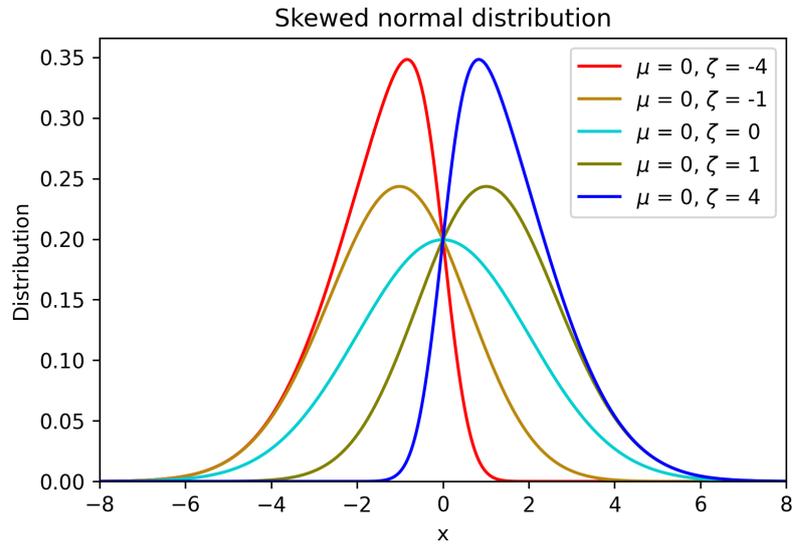


FIG. 25 : Courbes pour différentes valeurs du paramètre ζ de la distribution normale asymétrique. La valeur $\zeta = 0$ correspond à la distribution normale.

La distribution asymétrique que nous avons choisi a pour paramètre $\zeta = 23$. Nous avons aussi augmenté l'élargissement gaussien que nous avons multiplié par 15 comme nous pouvons le voir sur la figure 26. Celle-ci compare la distribution normale d'origine avec la

distribution normale asymétrique. Celle-ci a été normalisée par rapport au maximum de la distribution normale afin de montrer leurs comportements similaires sur la partie négative de x .

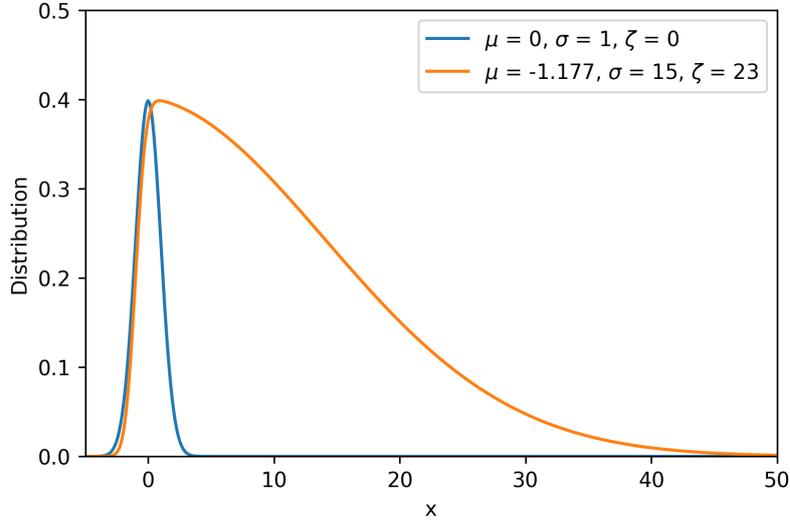


FIG. 26 : Comparaison entre la distribution normale et la distribution asymétrique sélectionnée. La distribution asymétrique a été normalisée par le maximum de la distribution normale.

Afin de palier le déplacement du maximum, nous avons dû changer la valeur moyenne afin d'avoir le bon décalage. Le décalage choisi est de la forme :

$$\mu = \mu_0 - \sigma \sqrt{2 \ln(2)} \quad (4.43)$$

μ_0 est la position du maximum de la distribution normale symétrique.

Nous pouvons observer le résultat obtenu pour la distribution asymétrique en figure 27. A première vue, il y a une bien meilleure correspondance entre la simulation et les données expérimentales. Pour cette simulation, nous avons dû considérer un volume effectif Ω d'un cube de côté 8,39 nm pour le calcul de la densité conjointe des états. Il est donc supérieur au côté $L = 6,89$ nm considéré dans notre modèle cubique. Une hypothèse pour expliquer ce changement est que comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 1, les nanocristaux de HgTe sont des tripodes et donc ce plus grand côté permet de simuler une boîte effective occupant la place occupé par un tripode. Nous avons observé l'élargissement gaussien, des transitions causé par la distribution en taille symétrique et nous avons remarqué qu'il suivait une progression linéaire tel que $\sigma_0(\hbar\omega) = a\hbar\omega$ avec $a = 0,0422 \pm 0,0001$, une constante sans dimension. Il est à noter qu'il existe d'autres sources d'élargissement tel que le couplage électron-phonon et il a été démontré dans de précédentes études [56] que l'élargissement

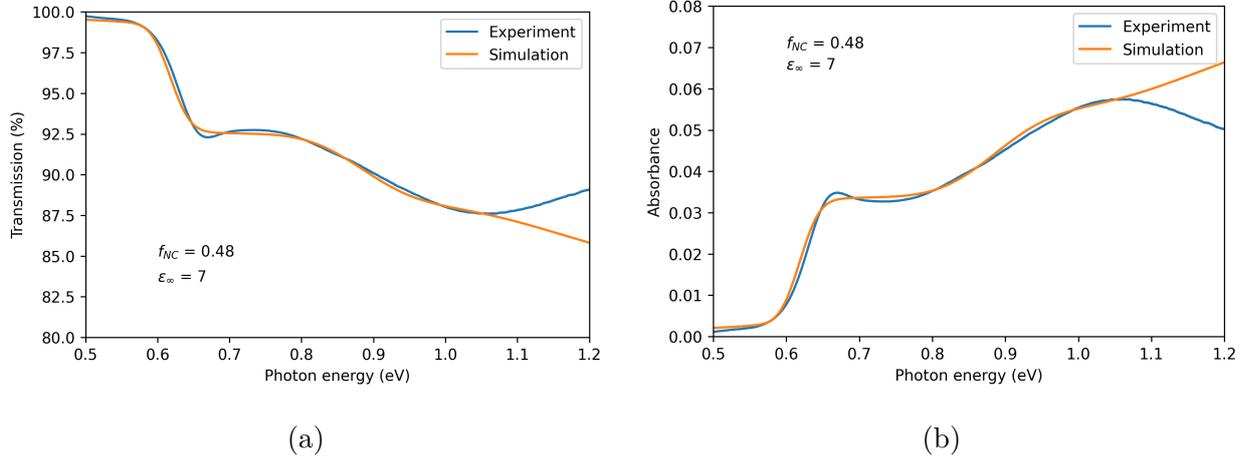


FIG. 27 : Comparaison des données expérimentales de (a) Transmission et d’Absorbance (b) d’un film de boîtes quantiques avec la simulation.

gaussien des transitions suivait la relation :

$$\sigma(\hbar\omega) = \sigma_0 + b(\hbar\omega - E_{1S}) \quad (4.44)$$

E_{1S} est l’énergie de la transition du premier exciton et vaut 0,657 eV pour la taille de boîte considérée. Dans le cadre de nos simulations, la valeur de la constante b donnant le meilleur accord avec les données expérimentales est $b = 0,15$. En prenant en compte l’élargissement asymétrique et la formule de σ_0 , nous obtenons finalement :

$$\sigma(\hbar\omega) = 2,883\hbar\omega - 2,25E_{1S} \quad (4.45)$$

Dans le cadre du calcul de la fonction diélectrique, la constante diélectrique à haute fréquence donnant le meilleur accord était $\varepsilon_\infty = 7$ et la fraction volumique obtenue pour le modèle de Bruggeman est $f_{NC} = 0,48$. Enfin, l’épaisseur τ du film mince a été fixée à 53 nm et qui est l’ordre de grandeur attendu.

Par conséquent, à partir d’un modèle simple utilisant la théorie de la perturbation k.p ainsi que le modèle du puits quantique ; il a été possible de produire une simulation convaincante des propriétés optiques du film. Nous avons utilisé les résultats du calcul cubique car ceux-ci seront plus facilement transférables à des calculs ultérieurs pour des morphologies atypiques de boîtes quantiques, en utilisant la méthode des perturbations de manière similaire à celle que nous avons exposé pour le calcul de la correction au premier ordre du spectre d’énergie (section 4.1.2). Cependant, il est à noter que nous avons du utiliser des distributions de taille de boîtes asymétriques pour reproduire les résultats de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. De plus, nous avons obtenu une valeur de la constante diélectrique à haute fréquence beaucoup plus faible que la valeur de 14 indiquée par des

études antérieures [32]. Or, les inconsistances obtenues par la distribution normale peuvent être expliquées par l'existence de transitions optiques qui ne sont pas prises en compte dans ce modèle simple, comme le laissent à penser certains résultats expérimentaux [57] et théoriques [58] antérieurs. Cette distribution de taille asymétrique ne représente donc pas la réalité et doit être considérée comme un outil permettant de palier les inconsistances de ce modèle. Cependant, ces simulations nous offrent une base, qui nous permettra de beaucoup mieux appréhender nos résultats obtenus en réflectivité résolue en temps et d'en déduire une interprétation des résultats expérimentaux.

Chapitre 5 - Caractérisation par spectroscopie ultra-rapide des films de boîtes colloïdales de HgTe dans le cadre d'applications optoélectroniques

Les films de boîtes quantiques colloïdales de HgTe représentent des matériaux prometteurs dans le domaine de l'optoélectronique en raison de leurs propriétés d'accordabilité uniques sur toute la gamme infrarouge. Cela implique cependant de bien connaître la dynamique des porteurs et ce chapitre se concentre sur la caractérisation avancée de ces films par spectroscopie ultrarapide. Grâce à cette technique, nous examinerons les processus temporels essentiels qui régissent leur comportement optique et électronique de ces échantillons. Une attention particulière sera portée aux processus se produisant à l'échelle picoseconde et sub-picoseconde ainsi qu'aux phénomènes de recombinaison radiatif et non-radiatif de ces boîtes qui jouent un rôle important dans le rendement quantique des dispositifs optoélectroniques. Le chapitre rapporte aussi notre investigation de l'effet de la température sur la dynamique des porteurs avec une attention particulière aux échelles de temps courtes. Ces études préliminaires sont ensuite étendues aux utilisations polyvalentes des boîtes de HgTe, dans le cadre d'applications aux sources lumineuses et aux photodétecteurs infrarouge. La spectroscopie ultrarapide permet dans ce cadre d'obtenir des informations cruciales à la réalisation de dispositifs performants.

1 Dynamique ultra-rapide dans les films de boîtes quantiques de HgTe

Nous avons réalisé la mesure de la réflectivité résolue en temps de films minces de nanocristaux colloïdaux de HgTe déposés sur un substrat de saphir, en utilisant la spectroscopie pompe-sonde. La taille des nanocristaux a été ajustée pour que le confinement quantique produise une bande interdite effective entre 0,62 et 0,65 eV, correspondant à une transition optique entre 1,9 et 2 μm . Ces échantillons ont été excités par nos impulsions pompe à 1,55 eV et modulées à 500 Hz. L'impulsion sonde utilisée étant l'impulsion infrarouge, de durée temporelle de 50-60 fs, avec une énergie de photon entre 0,50 et 1,03 eV produite avec la conversion de fréquence de notre OPA. L'impulsion pompe et l'impulsion sonde ont respectivement une tache focale de 500 μm et de 300 μm de diamètre sur l'échantillon. Les impulsions sont détectées avec notre dispositif de détection synchrone après interaction avec l'échantillon. Pour cette gamme de fréquence nous avons utilisé un photodétecteur In-

GaAs, capable de détecter dans le proche infrarouge entre 0,48 et 1,03 eV. Dans le cadre de

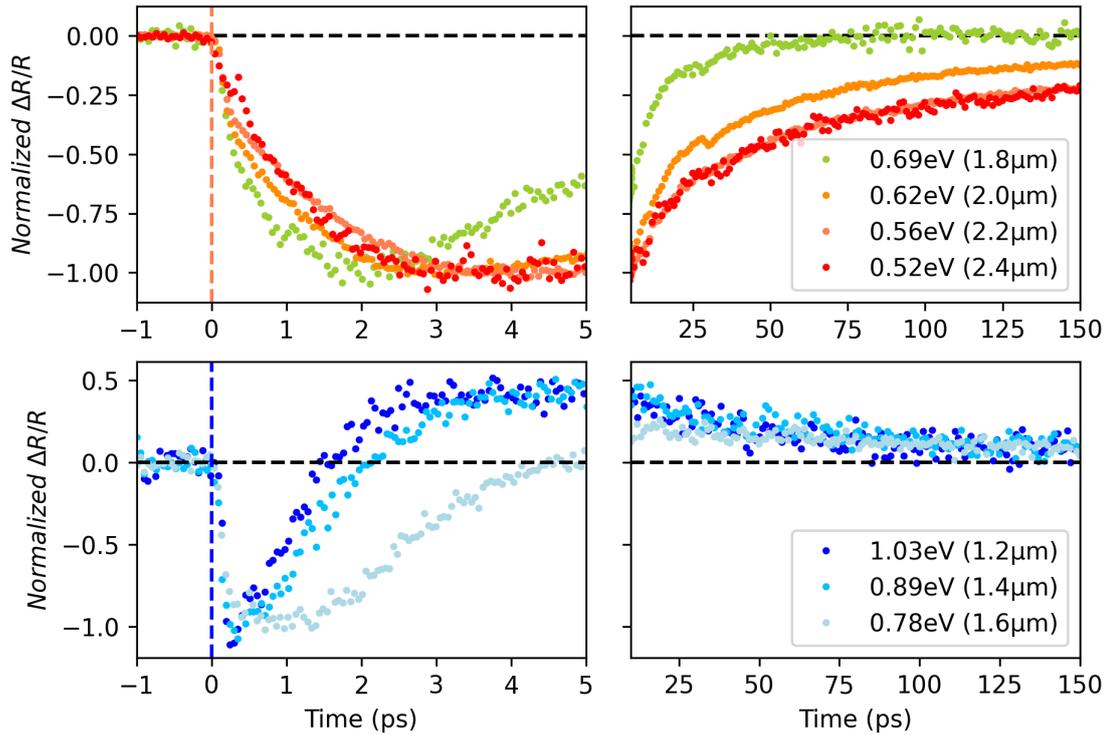


FIG. 28 : Réflectivité transitoire normalisée d'un film de boîtes avec un premier exciton à 0,62 eV et possédant des ligands de dodécane-thiol, comprise entre 0,52 et 1,03 eV (2,4 à 1,6 μm) pour une fluence de $60 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

nos expériences pour cette gamme de fréquence, nous avons observé deux types de traces comme nous pouvons le voir sur la figure 28. Les nanocristaux pour lequel ces courbes ont été obtenues, dont la surface est recouverte d'une couche de passivation composée de ligands de dodécane-thiol, qui sont des chaînes carbonées longues se terminant par un groupe thiol d'une longueur de 1,5 nm ou plus.

D'après nos calculs de force d'oscillateur, un scénario probable pour une pompe d'énergie 1,55 eV est que comme représenté en figure 30, des électrons d'états plus profonds des états de valence sont promus vers des états de conduction de haute énergie. Au cours des premières picosecondes après excitation par la pompe, nous observons à toutes les longueurs d'ondes, une première variation négative ultra-rapide que nous baptisons le régime 1 sur la figure 29, avec une durée de 300 fs. Nous interprétons cette variation comme la relaxation des trous vers le haut de la bande de valence, causant la désactivation des deux premières transitions excitoniques. En effet, les mesures de mobilité de la littérature [28, 29, 30] semblent supporter que les trous ont un meilleur couplage avec les phonons que les électrons comme nous en avons discuté dans le chapitre 1. Un autre argument qui peut être mis en avant est que l'écart d'énergie entre les états de valence est beaucoup plus faible que celui des états de

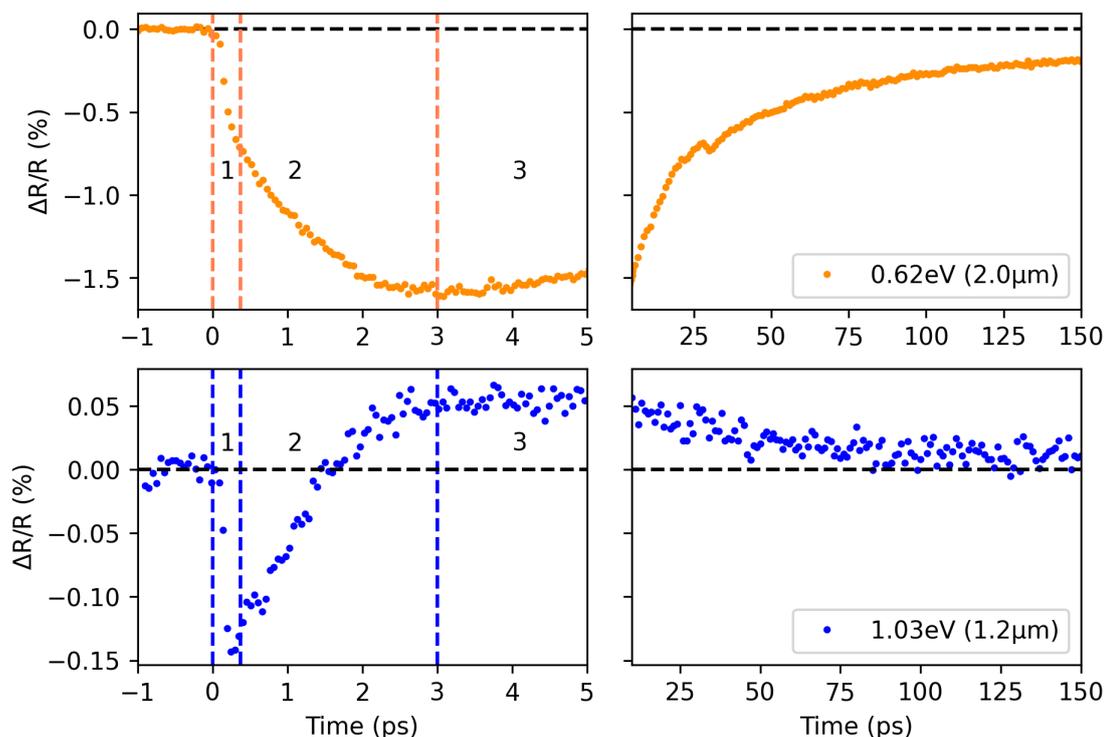


FIG. 29 : Réflectivité transitoire d'un film de boîtes avec un premier exciton à 0,62 eV et possédant des ligands de dodécane-thiol, pour des énergies de photon de 0,62 eV (2,0 μm) et 1,03 eV (1,2 μm), pour une fluence de 60 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

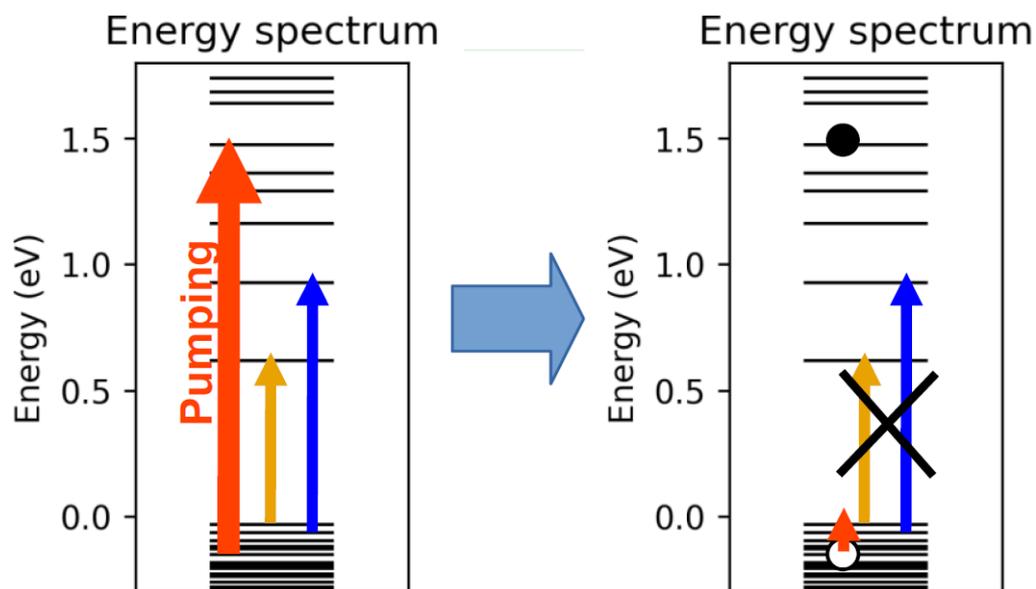


FIG. 30 : Schéma décrivant la dynamique de pompage et la relaxation rapide des trous vers le haut de la bande de valence dans les boîtes quantiques de HgTe. Cette dernière causant l'importante diminution de la réflectivité pour des énergies proches du premier et second exciton.

conduction. En moyenne, cet écart pour les états de valence est de l'ordre de 17 meV d'après nos calculs du spectre d'énergie. Cet écart est par conséquent du même ordre de grandeur que l'énergie thermique ($k_B T \approx 25$ meV à température ambiante). Cette première variation négative de la réflectivité transitoire est suivie d'une diminution plus lente que nous baptisons le régime 2 sur la figure 29. Nous interprétons celui-ci comme la relaxation des électrons vers le premier état de conduction et va dans le sens de cette disparité de couplage entre les types de porteurs et les phonons. De plus, nous pouvons observer pour les énergies de photon supérieures à 0,78 eV, que au contraire le signal retourne à zéro et devient positif dans le même laps de temps. Cela va dans le sens que les deux types de porteurs ont thermalisé au premier exciton, et que nous la transition du second exciton est de nouveau active. De plus, nous savons que d'après le calcul des forces d'oscillateur intrabande, une transition optique de l'état 1Se vers l'état 2Pe existe et s'active avec la présence des électrons thermalisés. Ces deux transitions observables avec nos impulsions sonde de plus haute énergie sont représentées par les flèches bleues de la figure 31. Pour finir cette description de la

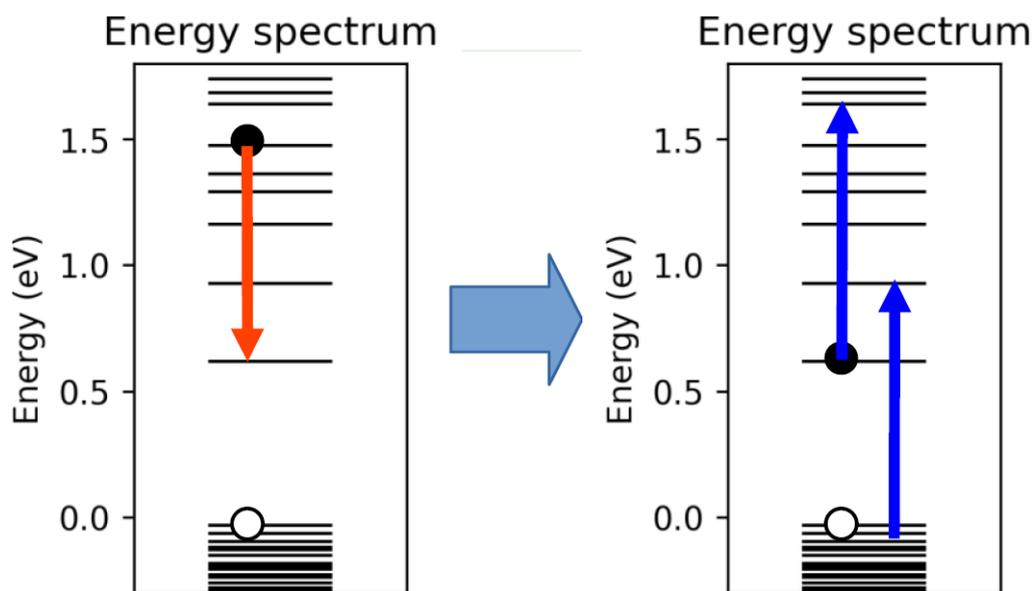


FIG. 31 : Schéma décrivant la dynamique de thermalisation des électrons et l'activation du second exciton et de la transition intrabande observée dans les boîtes quantiques de HgTe.

réflectivité résolue en temps, la longue queue de décroissance correspond à la relaxation des électrons vers leurs états de valence initiaux par des processus de recombinaison radiatif et non-radiatifs que nous allons décrire dans la suite et qui correspondent au régime 3 sur la figure 29. Il est important de rappeler que la distribution en taille des boîtes élargit toutes les transitions optiques considérées et explique pourquoi nous pouvons observer ces dynamiques sur les différentes énergies de photon exposées en figure 28. C'est particulièrement flagrant lorsque nous regardons le signal pour la sonde à 0,78 eV, pour laquelle le signal présente un

mélange des dynamiques observées autour des premiers excitons. Enfin, cette interprétation des dynamiques aux temps ultra-courts dépend de mesures de mobilité sur des échantillons bulk de HgTe. Comme expliqué dans le chapitre 1, le phénomène dominant dans la mesure de mobilité d'échantillons de boîtes colloïdales est la capacité des porteurs de faire des sauts entre boîtes. Afin de vérifier ces hypothèses, il est possible de faire des simulations, ainsi que des mesures de spectroscopie ultrarapide dans la gamme du térahertz afin d'avoir une observation plus "directe" de la dynamique des trous.

2 Recombinaison radiative et observation de la photoluminescence des nanocristaux de HgTe

La recombinaison radiative joue un rôle crucial dans les propriétés optiques des échantillons de boîtes colloïdales. Lorsque des porteurs de charge sont photoexcités à la suite de l'absorption de photons, ils peuvent se recombiner et restituer l'énergie absorbée. La recombinaison radiative se produit lorsque ces porteurs de charge en se recombinant, libèrent cette énergie sous la forme de photons (voir figure 32). Ce phénomène est essentiel pour les applications en optoélectronique, telles que les diodes électroluminescentes et les dispositifs photovoltaïques, où la gestion précise de la recombinaison radiative permet d'optimiser l'efficacité et les performances des composants. La photoluminescence des nanocristaux col-

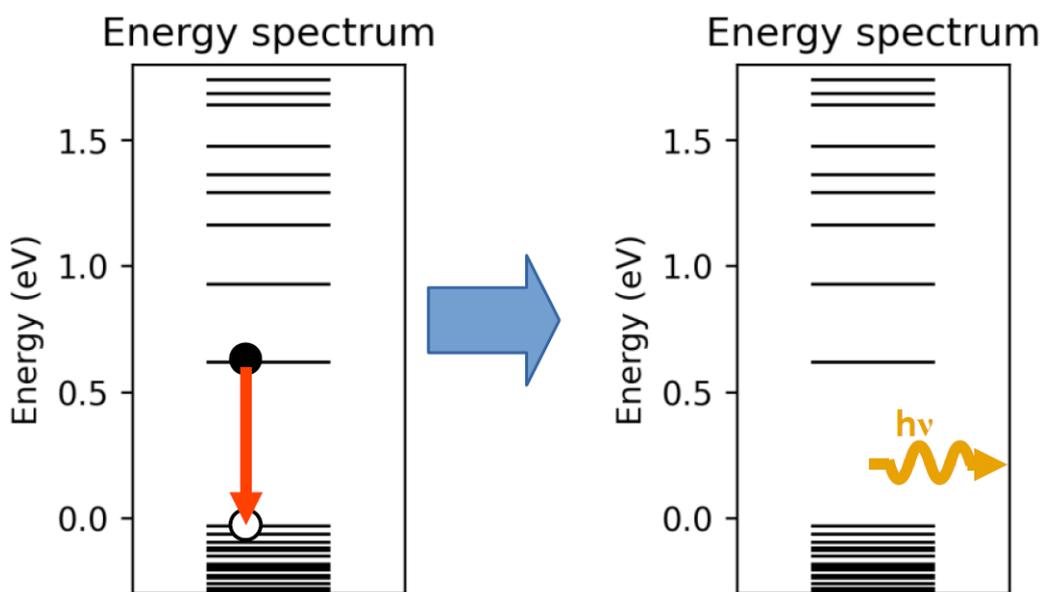


FIG. 32 : Schéma de la recombinaison radiative dans les boîtes quantiques de HgTe

loïdaux de HgTe a été largement étudiée en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques infrarouges. Les boîtes quantiques de HgTe présentent une forte luminescence infrarouge à température ambiante, les rendant adaptés à diverses applications dans la plage infrarouge proche et moyenne [59, 60, 1]. Les propriétés optiques des

boîtes quantiques colloïdales de HgTe ont été étudiées, y compris leur structure électronique, les spectres dépendants de la taille et le rendement quantique de photoluminescence [61, 3]. C'est ainsi que des précédentes études ont pu observer l'évolution du temps de vie de la recombinaison radiative en fonction de la taille de la boîte. Par exemple, les boîtes avec une absorption à 0,62 eV auront un temps de vie radiatif de 2 ns alors que pour un premier exciton à 0,46 eV, il est plutôt de l'ordre de 400 ps [3].

Nous avons pu mesurer par nous-même la luminescence de nos échantillons. Pour cela nous les avons éclairés avec une lampe bleue centrée à 3,06 eV (405 nm), puis nous avons collecté le rayonnement émis par l'échantillon et analysé celui-ci avec notre spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. De telles mesures sont disponible en figure 33 où elles sont comparées au spectre d'absorbance des échantillons considérés. La première chose que nous pouvons constater est le décalage vers le rouge de la photoluminescence comparé au bord d'absorption de ces échantillons. En effet, l'échantillon de la figure 33a possède un bord d'absorption à 0,689 eV mais son pic de luminescence est centré à 0,665 eV. Quant à l'échantillon de la figure 33b, son signal de photoluminescence est centré à 0,704 eV alors que son bord d'absorption est à 0,761 eV. Ce décalage vers le rouge, aussi appelé décalage de Stokes de la

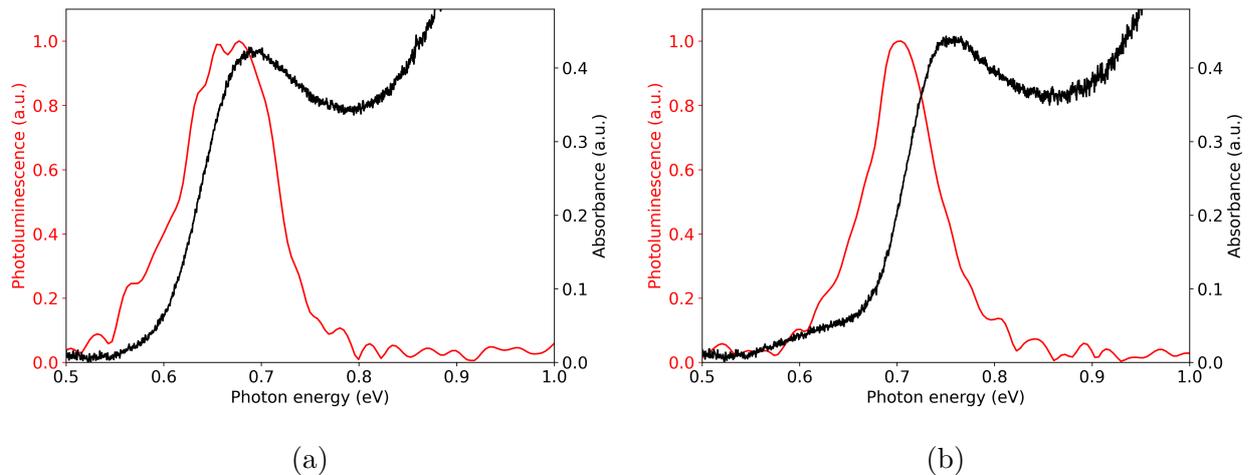


FIG. 33 : Absorbance et photoluminescence de deux échantillons de boîtes quantiques de HgTe sur substrat de verre pour un premier exciton est centré pour le premier échantillon à (a) 0,689 eV (photoluminescence centrée à 0,665 eV) et à (b) 0,761 eV pour le second échantillon (photoluminescence centrée à 0,704 eV).

photoluminescence, peut avoir plusieurs causes possibles tel que le couplage exciton-phonon [62, 63]. Il peut aussi être lié à la présence d'une structure fine des niveaux excitoniques, à cause d'une interaction d'échange entre les électrons et les trous [64, 65], générant ainsi des excitons qui sont dits "lumineux" ou "sombres". Ces derniers sont invisibles dans les spectres d'absorption mais possèdent une énergie plus faible les rendant plus favorable à une recom-

binaison radiative [65, 66]. Une autre possibilité est l'aggrégation des nanocristaux car il a été observé expérimentalement que la dilution de boîtes de PbS en solution, peut réduire le décalage de Stokes [66].

Un autre point de contrôle des propriétés optiques est la forme des boîtes colloïdales. Dans le cas du HgTe, celle-ci peut être contrôlée. La forme tétraédrique présente une réduction de la séparation spin-orbite et la transition associée à la promotion d'un électron du 2ème état de valence vers le premier état de conduction est plus importante pour des boîtes sphériques [57]. C'est en considérant tous ces facteurs, que les boîtes quantiques de HgTe ont été utilisés dans le développement de dispositifs électroluminescents dans l'infrarouge proche, démontrant leur potentiel pour des applications pratiques [67, 68, 69]. En résumé, les propriétés de photoluminescence des boîtes quantiques colloïdales de HgTe sont influencées par le couplage exciton-phonon, la présence d'excitons sombres et lumineux, ainsi que par la structure électronique et la forme des nanocristaux. Comprendre et maîtriser ces facteurs est crucial pour optimiser les performances de leur capacité d'émission de rayonnement infrarouge. En particulier pour la production de dispositifs électroluminescents, qui sont limités par la présence de processus non-radiatifs.

3 Description des phénomènes de recombinaison Auger

La recombinaison Auger est un phénomène de recombinaison non-radiatif des excitons, et qui se produit dans le cas des boîtes quantiques semi-conductrices lorsque celle-ci sont chargées avec des porteurs en plus de l'exciton. Il y a donc plusieurs types de phénomènes de recombinaison Auger mais, dans tous les cas, il y a recombinaison de l'exciton qui va transmettre son énergie aux porteurs surnuméraires au lieu d'émettre un photon. Le trion positif X^+ et le trion négatif X^- correspondent à la situation où la boîte est chargée avec un exciton, et respectivement avec un trou ou un électron supplémentaire. Dans le cas du trion positif, lors de la recombinaison de l'exciton, l'énergie est transmise à un électron d'un niveau d'énergie plus bas dans les états de valence, ce qui va donc faire "perdre de l'énergie" au trou qui va prendre la place de l'électron qui a été excité, comme indiqué en figure 34a. Pour le trion négatif, l'énergie de l'exciton recombinaison est transmise à l'électron supplémentaire en bande de conduction et va donc l'exciter vers un état plus haut des états de conduction (figure 34b). Les triions sont générés lorsque un porteur est excité dans une boîte déjà chargée et va se lier avec l'exciton [70, 71, 72]. Un tel événement peut se produire lorsque un porteur reste piégé sur un état de surface pendant un temps beaucoup plus long que le temps de recombinaison radiative, et inférieure à la cadence de pompage dans une expérience pompe-sonde [56]. Le cas qui a cependant la probabilité la plus forte dans les

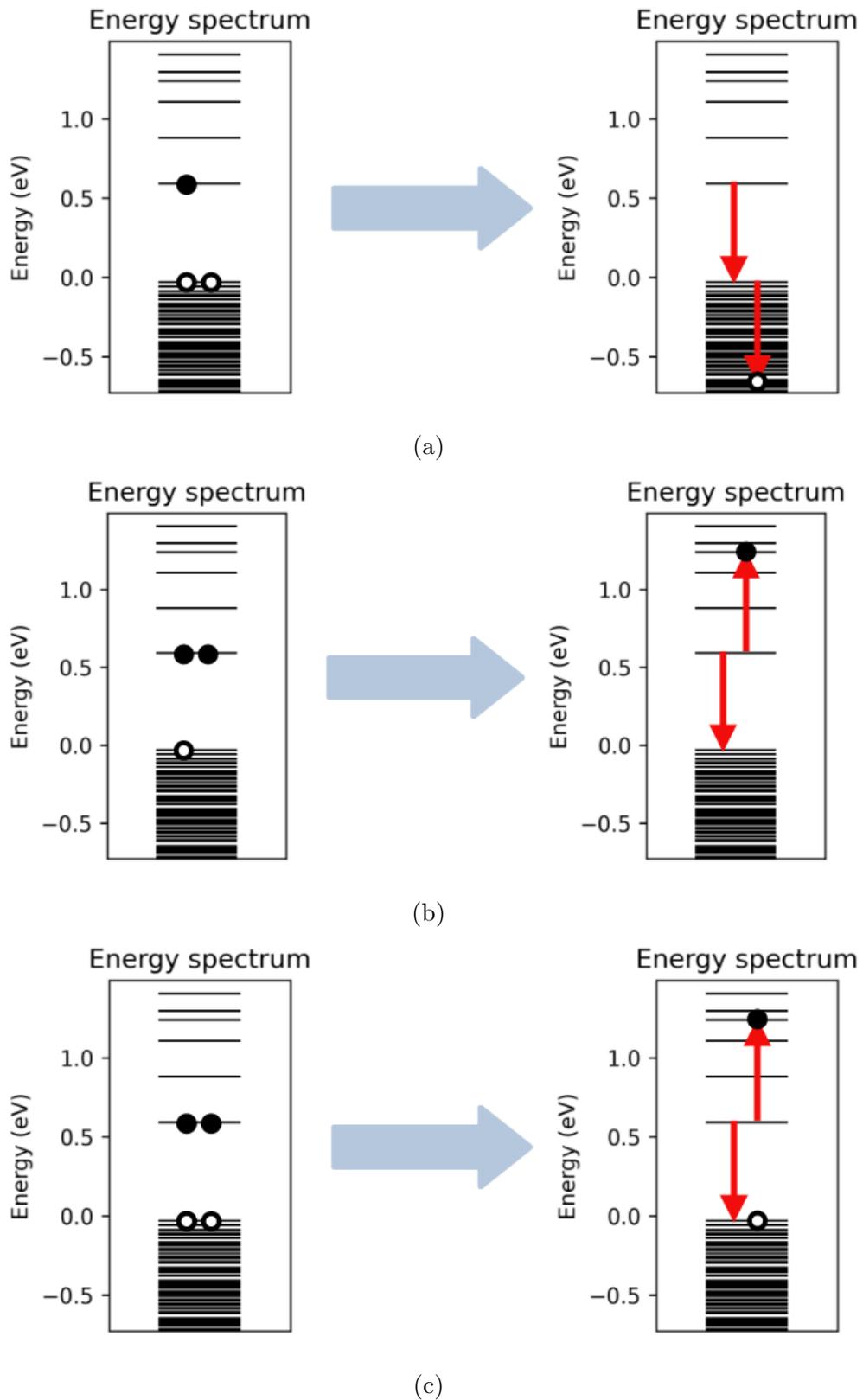


FIG. 34 : (a) Schéma de la recombinaison du trion X^+ . (b) Schéma de la recombinaison du trion X^- . (c) Schéma de la recombinaison d'un biexciton XX avec promotion de l'électron de la seconde paire.

évènements de collisions entre deux porteurs identiques est le cas de la recombinaison de biexcitons. Ceux-ci correspondent à deux paires liées électron-trou, un va se recombinaison et transmettre son énergie au second exciton, résultant soit dans la promotion de l'électron ou la rétrogradation du trou de la seconde paire comme nous le montrons en figure 34c. Ce dernier point montre un lien entre les processus de recombinaison des trions et du biexciton. En effet, il a été démontré expérimentalement [73, 74] et théoriquement [75] dans le cas de boîtes quantiques de Sélénium de Cadmium (CdSe) avec différentes passivations de surface, que les taux de transitions de ces processus pouvaient être reliés par la relation :

$$\frac{1}{\tau_{XX}} = \frac{2}{\tau_{X^+}} + \frac{2}{\tau_{X^-}} \quad (5.1)$$

Le taux de transition pour les trions présentent un facteur 2 à cause du spin du porteur solitaire. Ces taux de transitions peuvent être calculés à partir de la règle d'or de Fermi [76] ou bien avec un modèle phénoménologique similaire au développement perturbatif du modèle de Drude-Lorentz [75] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Gamma}{\hbar} \sum_n \frac{|\langle f_n | \hat{H}' | i \rangle|^2}{(E_{f_n} - E_i)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (5.2)$$

Les états $|i\rangle$ et $|f_n\rangle$ sont les états initiaux et finaux du processus Auger. Γ est l'élargissement causé par le couplage électron phonon. Dans les deux cas, la perturbation utilisée est le potentiel coulombien entre les composants de la quasi-particule considéré :

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (5.3)$$

Afin d'obtenir ces taux de transition, la spectroscopie ultrarapide est un outil indispensable permettant de les déduire à partir de la dynamique résolue en temps des propriétés optiques des échantillons. Dans le cas où la fluence utilisée n'est pas trop haute, il est possible de considérer une description basée sur la statistique de Poisson. Pour laquelle, le nombre moyen d'excitons générés par boîte quantique est calculé en fonction de la fluence de l'impulsion pompe F et de la section efficace σ pour la fréquence du photon de pompe considérée [70] :

$$\langle N_0 \rangle = \sigma F \quad (5.4)$$

A partir du nombre moyen d'excitons de l'équation précédente, il est possible de calculer la probabilité initiale d'avoir généré N excitons [77] :

$$P_N(t=0) = \frac{\langle N_0 \rangle^N}{N!} e^{-\langle N_0 \rangle} \quad (5.5)$$

Après excitation par l'impulsion pompe, la probabilité qu'il y a N excitons par boîte quantique suit l'équation d'évolution suivante [77] :

$$\frac{dP_N}{dt}(t) = \frac{P_{N+1}(t)}{\tau_{N+1}} - \frac{P_N(t)}{\tau_N} \quad (5.6)$$

Nous nous retrouvons donc avec un système d'équations à partir duquel il est possible de retrouver les temps de recombinaison radiative (τ_1) et non radiative τ_N à partir des données expérimentales. C'est ainsi que les taux de recombinaison intrinsèque peuvent être déterminés dans des échantillons avec une bonne séparation des nanocristaux, et suivent une loi en N^3 , tel que [77, 4] :

$$\frac{1}{\tau_N} = \frac{N^3 C_A}{V^2} \quad (5.7)$$

Avec C_A et V qui sont respectivement le coefficient Auger et le volume de la boîte quantique considérée. Le coefficient Auger dans le cadre des nanostructures est défini en fonction du rayon du nanocristal comme [78] :

$$C_A = \gamma r^3 \quad (5.8)$$

Dans des études antérieures, le coefficient γ a pu être déterminé pour des échantillons de boîtes colloïdales de HgTe peu agrégées, dont la surface est couverte de ligands de dodecanéthiol. Il a pour valeur $\gamma = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [4]. Il est important de noter cependant que les taux obtenus sont très dépendants de la passivation de la surface des boîtes colloïdales. En effet, la réduction de la taille des ligands va, en plus de causer un décalage vers le rouge du bord d'absorption, entraîner une augmentation de l'efficacité des processus Auger [79]. Or, le développement de dispositifs électroluminescents nécessite que les porteurs injectés puissent transiter vers les nanocristaux luminescents. C'est pour cela que les processus Auger sont donc un facteur limitant à prendre en compte dans le développement de tels dispositifs.

4 Temps de vie associés aux différents types de recombinaison des excitons

Afin de retrouver les temps de vie des différents processus de recombinaison, nous avons utilisé un modèle d'ajustement à la courbe simple utilisant deux fonctions exponentielles :

$$f(t) = a_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (5.9)$$

Ainsi à chaque processus sont associés une amplitude a_i et un temps de vie τ_i . Afin de se concentrer sur les processus de recombinaison excitonique, nous avons appliqué cet ajustement à la courbe aux données expérimentales présentées dans la partie 1, sur les boîtes couvertes de ligands de dodecanéthiol pour une fluence de $60 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, pour les énergies égales et inférieures à celle de l'exciton. Un exemple d'ajustement à la courbe est visible en figure 35. La procédure d'ajustement a convergé vers les valeurs présentées en figure 36. Nous constatons que pour ces données expérimentales, l'amplitude du processus rapide est plus importante et représente en moyenne 63,3 % du signal et que le temps de vie obtenu

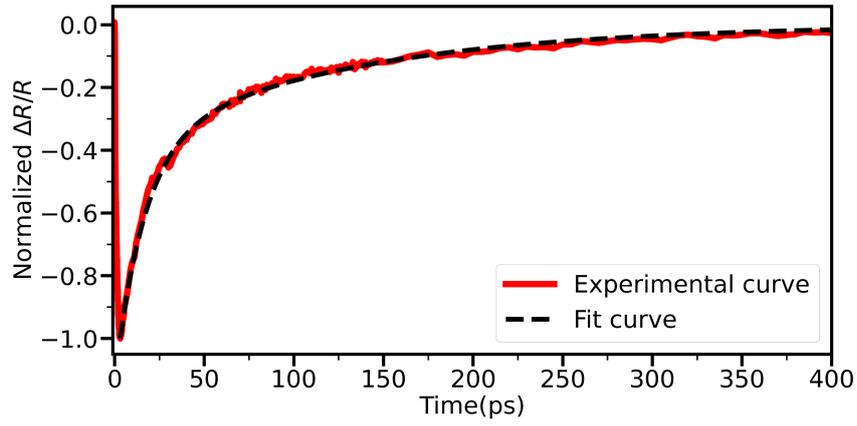


FIG. 35 : Courbe de réflectivité transitoire normalisée pour un délai compris entre -1 et 500 ps, à 0,62 eV (2 μm), pour des boîtes colloïdales de HgTe avec un premier exciton à 0.62 eV (2 μm). La courbe rouge correspond aux données expérimentales tandis que la courbe noire correspond à un ajustement à la courbe utilisant l'équation (5.9).

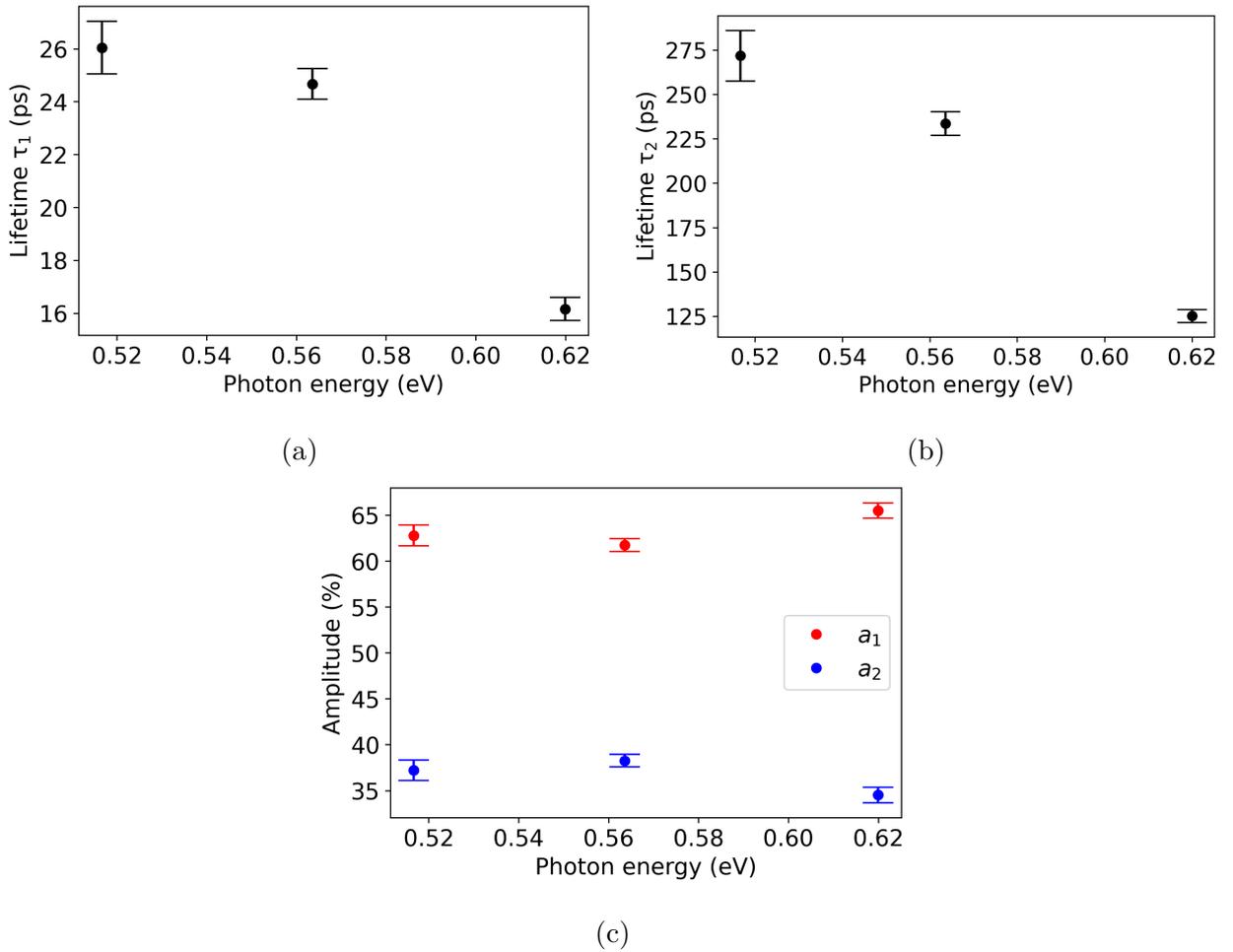


FIG. 36 : Temps de vie obtenu avec l'ajustement à la courbe en fonction de l'énergie de photon de sonde pour (a) le processus de relaxation rapide et (b) le processus de relaxation lente. (c) Amplitudes normalisées par le maximum du signal, associées aux deux processus.

varie entre 16 et 26 ps. Ces constantes de temps nous laissent à penser que le processus de recombinaison rapide est due à la recombinaison du biexciton. En effet, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors d'études antérieures [4]. Les temps obtenus pour le second processus de relaxation varient entre 125 et 270 ps. Ces temps de vie sont très inférieurs à ce qui est présenté dans la littérature et qui est de l'ordre de la nanoseconde [3, 4, 79]. Ces temps ne sont pas compatibles avec des processus Auger différents de la recombinaison du biexciton. Pour s'en convaincre, nous pouvons reprendre l'équation (5.1) qui nous indique que nous devrions observer 3 temps de relaxation dans le cas où il y a génération de trions. Pour commencer, il n'est pas possible que l'un des temps de vie de recombinaison du trion soit inférieur ou égal à celui du biexciton car nous obtiendrions un taux de recombinaison du trion de signe opposé négatif. Par conséquent, ils ne nous restent que deux cas limites, soit les processus de recombinaison de trions sont complètement symétriques et difficilement différenciables, soit l'un de ces deux processus a une très faible probabilité de se produire. Afin de tester ces hypothèses nous pouvons implanter les temps de vie que nous avons trouvé pour la recombinaison du biexciton de 26 ps pour τ_{XX} et considérer ces cas limites. Pour commencer, essayons de voir ce qui se passe si nous considérons que l'un des deux processus de recombinaison de trions a une faible probabilité (τ_{X+} qui tend vers l'infini par exemple), alors nous obtenons :

$$\tau_{X-} = 2\tau_{XX} \quad (5.10)$$

Ce qui nous donne une valeur de 52 ps et est un ordre de grandeur inférieur à la valeur trouvée pour le processus long. Si nous supposons maintenant que les processus de trions sont complètement symétriques ($\tau_{X+} = \tau_{X-}$), alors l'équation (5.1) nous donne un temps de vie pour les trions de 104 ps. Ce résultat a le bon ordre de grandeur mais reste très inférieur à la valeur trouvée expérimentalement de 270 ps. Pour finir, il est peu probable que nous ayons à faire à des processus impliquant des recombinaisons de triexcitons car comme il a été observé dans le cas des boîtes colloïdales de CdSe, ces processus se produisent à des échelles de temps encore plus courtes que celle du biexciton [75, 80]. Afin de compléter notre investigation des phénomènes de recombinaison, nous avons conduit des expériences sur des échantillons avec une bande interdite de 0,65 eV, en faisant varier la fluence entre 5 et 80 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'impulsion pompe et l'impulsion sonde ont respectivement une tache focale de 1 mm et de 300 μm de diamètre sur l'échantillon. Le signal de réflectivité transitoire obtenu est visible en figure 37. La dynamique à temps court reste consistante tandis que celle à temps long change comme nous pouvons l'observer en figure 37b, où la queue du signal devient beaucoup plus raide à haute fluence. L'analyse de ces données expérimentales

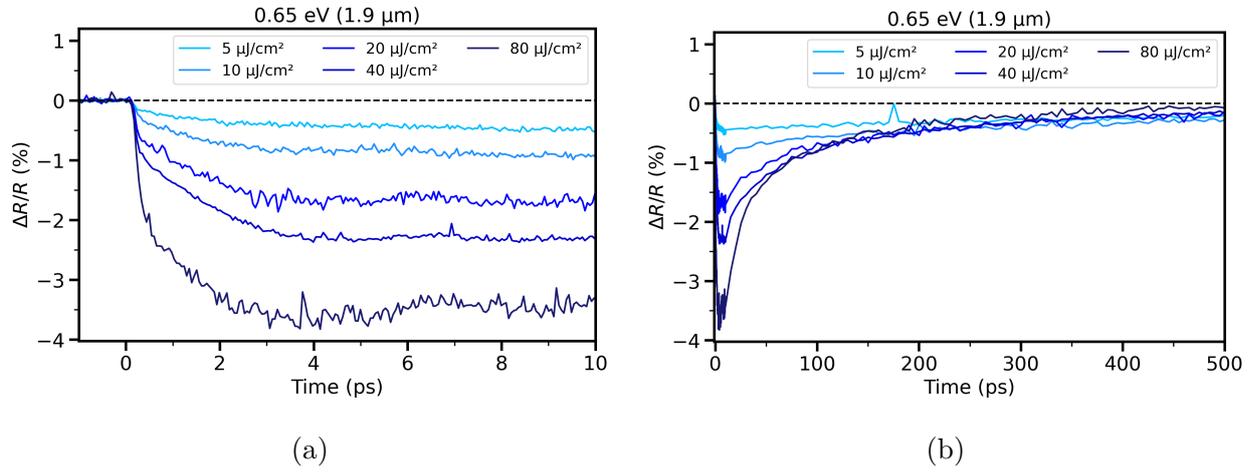
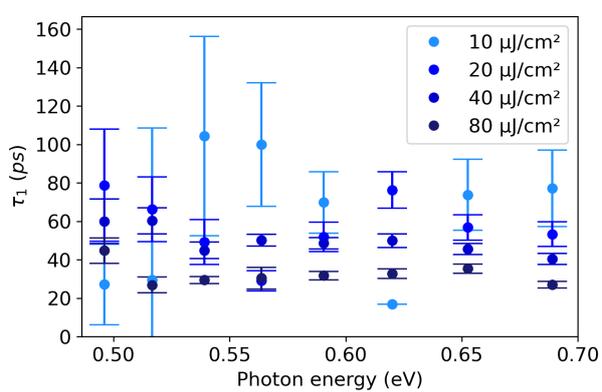
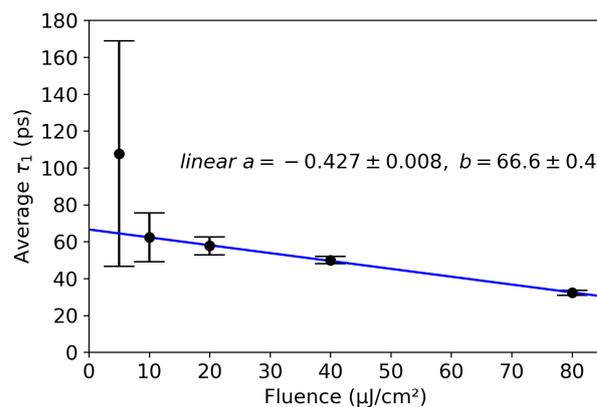


FIG. 37 : Réflectivité résolue en temps de boîtes colloïdales de HgTe avec un premier exciton à 0,65 eV, à une énergie de photon de 0,65 eV (a) entre -1 et 10 ps, et (b) entre 0 et 500 ps.

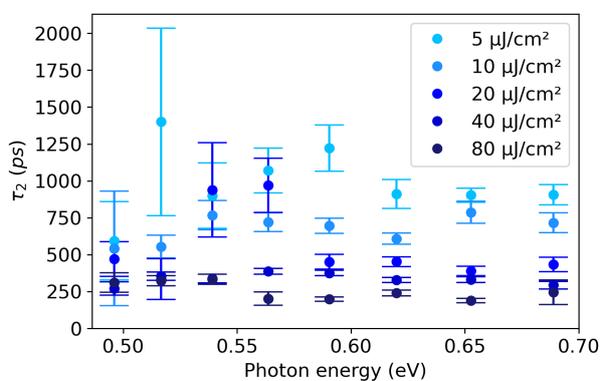
fait apparaître une dépendance avec la fluence des deux temps de vie extraits. Comme nous pouvons le voir sur les figures 38a et 38c, les temps de vie τ_1 et τ_2 gardent une valeur similaire quelque soit la longueur d'onde de la sonde mais différent de fluence à fluence. Cela reste discutable cependant dans le cas de la relaxation rapide, étant donné que les barres d'erreur sont importantes pour les données aux plus basses fluences et se répercutent sur la moyenne de τ_1 en fonction de la fluence (voir figure 38b). En effet, si nous enlevons les points avec des barres d'erreurs importantes, nous pouvons moyenner sur les points restants, pour toute énergie de photon et toute fluence et obtenir une valeur de $\langle \tau_1 \rangle = 42 \pm 5$ ps. Celle-ci est beaucoup plus proche de l'ordre de grandeur attendu d'après la littérature concernant la recombinaison Auger du biexciton [4, 61, 81] et consolide son interprétation. Nous avons malgré tout apposé un fit linéaire à la moyenne de τ_1 , qui correspond à la ligne bleu de la figure 38b et nous donne $\tau_1(F) = -0,427F + 66,6$ où F est la fluence de la pompe. L'évolution de τ_2 en fonction de la fluence est plus atypique car comme nous pouvons le voir sur la figure 38c, les temps de vie obtenus s'étendent à quelques centaines de picosecondes entre 20 et 80 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, à des valeurs de l'ordre de la nanoseconde pour 5 et 10 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. C'est d'autant plus flagrant lorsque nous considérons la valeur moyenne de τ_2 en fonction de la fluence du faisceau pompe et semblent suivre une loi de la forme $\tau_2(F) = (\tau_{2,0} - \tau_{2,\infty})e^{-F/F_0} + \tau_{2,\infty}$ (voir figure 38d). $\tau_{2,0}$ correspond au temps de vie à basse fluence et vaut $\tau_{2,0} = 1,2 \pm 2$ ns ; tandis que $\tau_{2,\infty}$ correspond au temps de vie à haute fluence et possède pour valeur $\tau_{2,\infty} = 268 \pm 70$ ps. Enfin la valeur du paramètre de l'exponentielle obtenu est $F_0 = 14 \pm 5$ $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le temps de vie $\tau_{2,0}$ laisse à penser que le processus de relaxation plus lente s'avèrent effectivement être la recombinaison radiative de l'exciton qui d'après les études antérieures est de l'ordre de la nanoseconde [4, 61]. Cette disparité du temps de vie de la recombinaison radiative peut être



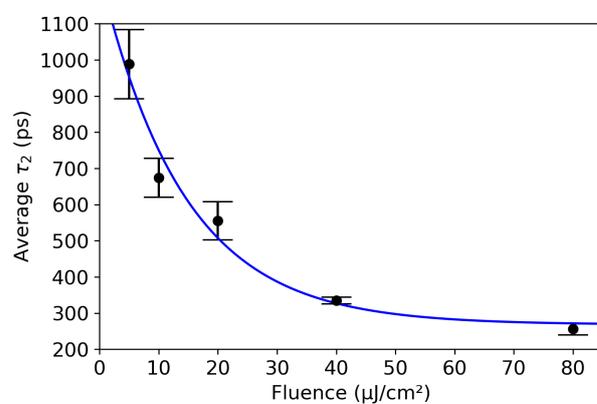
(a)



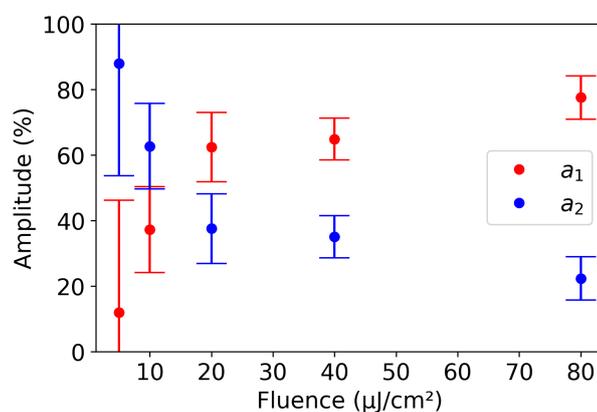
(b)



(c)



(d)



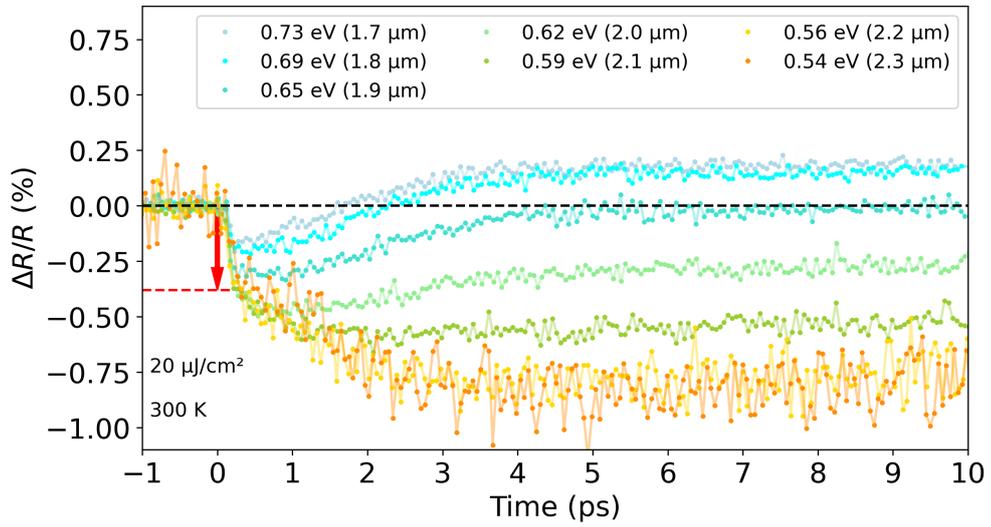
(e)

FIG. 38 : Temps de vie (a) τ_1 et (b) τ_2 obtenus avec le modèle de fit pour le temps de relaxation court en fonction de la fluence et de l'énergie de photon. Moyenne de (b) τ_1 et (d) τ_2 en fonction de la fluence. (e) Amplitudes normalisées moyennées des processus de recombinaison en fonction de la fluence.

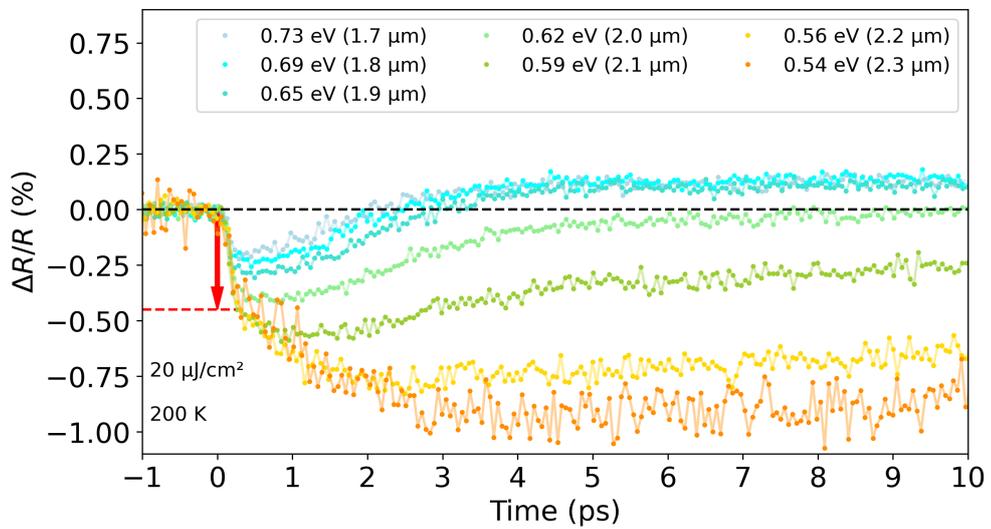
due à différents facteurs tel que l'environnement chimique et la passivation de la surface des nanocristaux. En effet, si les ligands sont trop courts ou que la surface n'est plus protégée, il en résulte une agrégation des boîtes qui impacte les taux de recombinaison radiative et non-radiative [4]. Une autre possibilité est que la fluence est suffisante pour générer une densité de porteurs photoexcités importante. Or, il a été observé que cela va accroître la probabilité d'effet tunnel entre les boîtes et entraîne une augmentation des possibilités de recombinaison de paires électron-trou, que le processus soit radiatif ou non [82].

5 Effet de la température sur les films de boîtes colloïdales

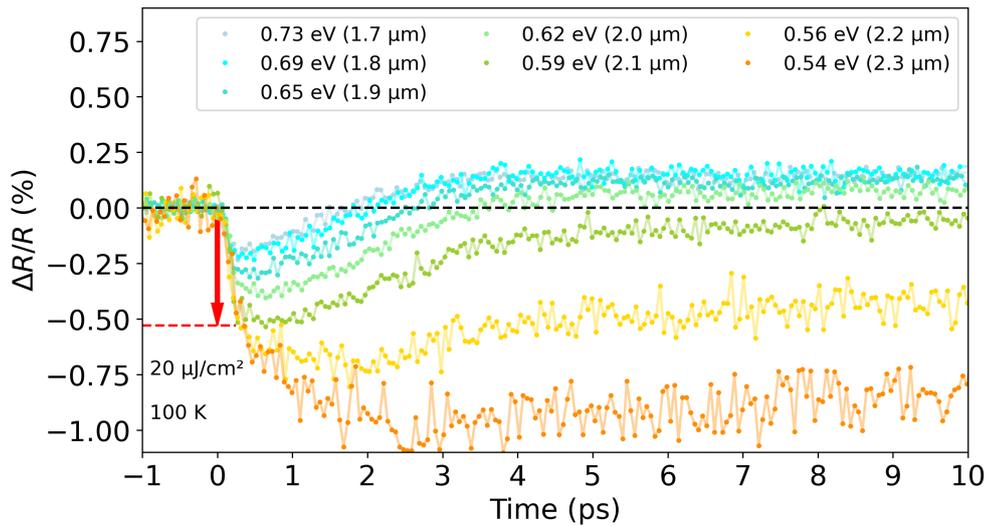
Nous avons réalisé des expériences pompe-sonde tout en changeant la température de l'échantillon. Pour cela l'échantillon a été placé dans notre cryostat capable d'atteindre des températures entre 7 et 300 K. L'échantillon de films de boîtes analysé est composé de boîtes de HgTe avec une bande interdite effective de 0,62 eV (2 μm) et "encapsulés" avec des ligands de dodécane-thiol. L'échantillon a été excité avec une impulsion pompe centrée à 1,55 eV (800 nm), tandis que l'énergie de photon de la sonde était dans une gamme comprise entre 0,54 et 0,73 eV (1,7 - 2,3 μm). Les taches focales de la pompe et de la sonde ont respectivement un diamètre de 1 mm et 300 μm . Comme nous pouvons le voir en figure 39, l'inversion du signe semble changer de position, étant donné que la courbe qui passe la ligne noire en pointillé du zéro sont les signaux à 0,65 eV et 0,62 eV à respectivement 300 et 200 K. De plus à 100 K, nous constatons que le signal à 0,59 eV est très proche de subir le changement de signe du signal. Comme nous en avons discuté dans la partie 1, nous interprétons l'origine du changement de signe comme du signal intrabande généré par les porteurs photoexcités. Par conséquent, ce déplacement du changement de signe indique un resserrement de l'écart d'énergie entre les niveaux de conduction. De plus, la diminution progressive du maximum de la partie négative du signal avec la diminution de température nous indique un décalage vers le rouge de la résonance du premier exciton, en accord avec les observations d'expériences antérieures sur les boîtes de HgTe [3, 7]. Nous constatons également que la variation maximale du signal aux énergies de photon où l'inversion de signe n'a pas encore eu lieu (0,54-0,56 eV à 300K, 0,54 eV à 200 et 100K), reste à une valeur de l'ordre de -1 % entre 100 et 300 K. Cependant, nous observons un changement de l'amplitude et de la durée de la dynamique rapide que nous avons attribué à la relaxation des trous vers le sommet de la bande de valence. Par conséquent, nous pouvons en déduire que cette observation est causée par le changement de l'interaction entre les trous et le bain thermique. Celui-ci diminuant au fur et à mesure que nous réduisons la température de l'échantillon. A 10 K, nous observons que le changement de signe est présent à toutes les



(a)

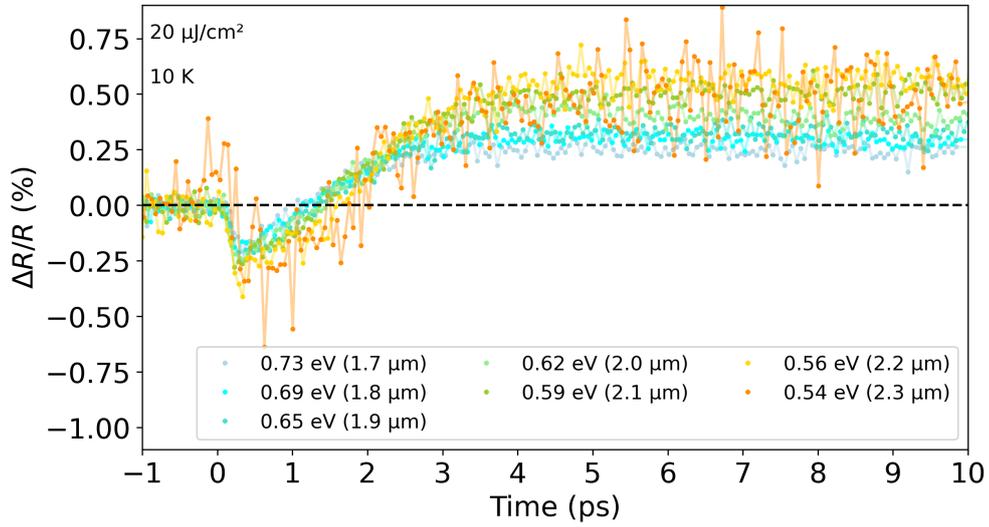


(b)

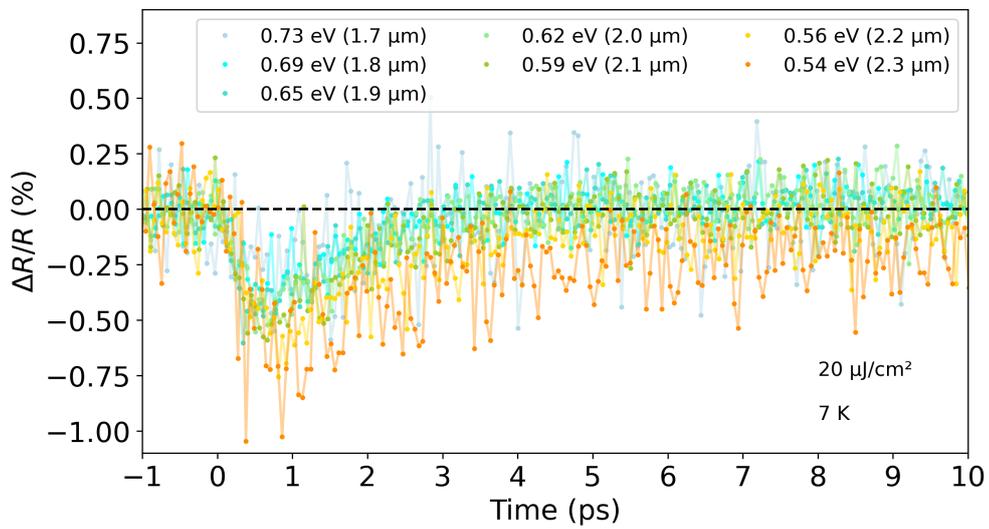


(c)

FIG. 39 : Réflectivité transitoire à $20 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre 0,54 et 0,73 eV à (a) 300 K, (b) 200 K et (c) 100 K. La flèche rouge indique l'amplitude du processus de relaxation rapide des trous.



(a)



(b)

FIG. 40 : Réflectivité transitoire à $20 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre 0,54 et 0,73 eV à (a) 10 K et (b) 7 K.

énergies de photon de sonde utilisées lors de nos expériences (figure 40a), suggérant que la largeur de la bande interdite est beaucoup plus petite que l'énergie de la gamme spectrale que nous avons utilisé pour notre impulsion sonde. Pour finir, nous observons à 7 K, un signal inhabituel sur toute la gamme de longueur d'ondes que nous avons utilisé. Le signal présente une rapide excitation suivie d'une queue de relaxation exponentielle, aboutissant à un retour à l'équilibre au bout de 4 ps. Cette transition est étrange et il est difficile de faire une interprétation de ces derniers résultats. Une possibilité pourrait être que le niveau 1Se se retrouve en dessous du niveau de Fermi, causant un dopage n des boîtes. De ce fait, nous aurions à faire à une dynamique intrabande et pourrait expliquer le temps similaire avec la relaxation intrabande des boîtes aux plus hautes températures. Cependant, cette hypothèse paraît étrange si on se réfère aux études antérieures, car celle-ci ne semblent pas démontrer d'impact significatif sur la photoluminescence en fonction de la température de ces échantillons mis à part le décalage vers le rouge [3]. Seul une étude avec une impulsion sonde dans la gamme de l'infrarouge moyen pourrait nous renseigner sur les potentielles raisons de ce changement.

6 Utilisation des boîtes colloïdales pour l'application aux sources lumineuses

La réalisation de sources lumineuses à base de films de boîtes colloïdales nécessite de connaître la dynamique des porteurs lorsqu'ils sont perturbés. Par conséquent, nous avons analysé la dynamique ultrarapide dans les films de boîtes et obtenu les temps caractéristiques des processus en jeu en fonction de la fluence. Mais ces nanostructures ne sont pas utilisables telle quelle à cause de la faible conduction de celles-ci. Afin d'améliorer celle-ci, il est nécessaire de remplacer les ligands à la surface des boîtes par des ligands plus courts. C'est pour cela qu'une procédure d'échange de ligands est utilisée pour remplacer les ligands de dodécaneéthiol par des ligands d'acide mercaptopropionique qui sont beaucoup plus courts, avec une taille moyenne de 0,5 nm. Nous avons caractérisés ces films de boîtes quantiques par spectroscopie pompe-sonde, avec des impulsions pompe et sonde respectivement centrées à 1,55 eV (800 nm) et 0,62 eV (2 μ m). La longueur d'onde pour la sonde a été choisie pour correspondre à la transition optique du premier exciton. L'impulsion pompe et l'impulsion sonde ont respectivement une tache focale de 500 μ m et de 250 μ m de diamètre sur l'échantillon. Le problème est que nous observons un problème similaire à ce que nous avons observé pour les hautes fluences avec les boîtes à ligands longs. La probabilité de saut quantique augmente et les porteurs s'en retrouvent beaucoup plus délocalisés. Par

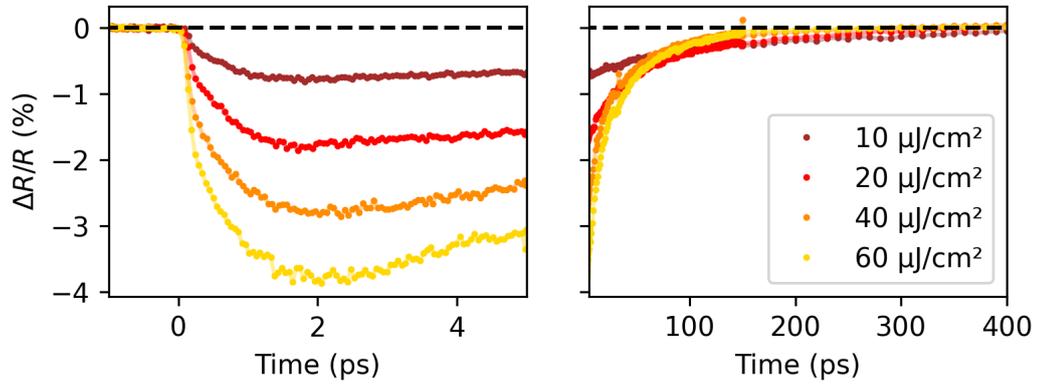


FIG. 41 : Réflectivité résolue en temps d'un film de boîtes colloïdales de HgTe avec des ligands d'acide mercaptopropionique et dont la bande interdite est à 0,62 eV, pour les fluences entre 10 et 60 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'impulsion pompe est centrée à 1,55 eV et l'impulsion sonde est centrée à 0,62 eV.

conséquent, les phénomènes de recombinaison Auger s'en retrouvent amplifiés comme nous pouvons le voir en figure 41 où même à des fluences inférieures à 40 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, les boîtes relaxent en quelques centaines voir dizaines de picosecondes (voir figure 41). Cela contraste grandement avec le HgTe avec du dodécane-thiol pour lequel nous avons un temps de vie lent de 270 ps seulement à 80 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

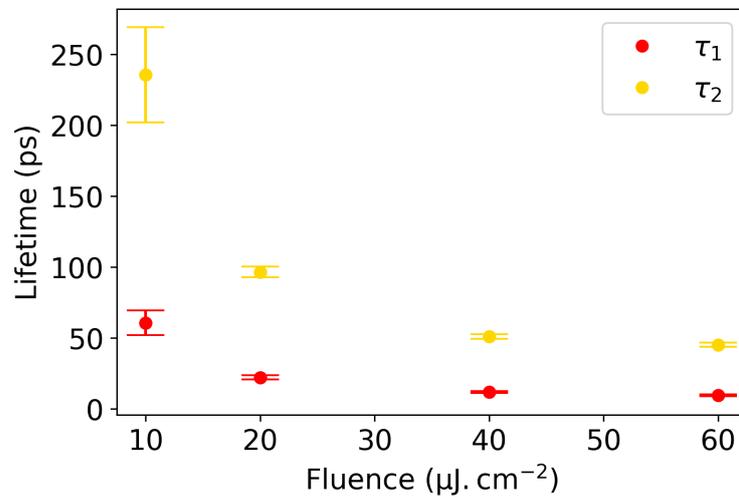


FIG. 42 : Temps de vie obtenus avec l'ajustement aux courbes de la figure 41 avec l'équation (5.9).

Afin de remédier au problème de la diminution de l'efficacité de la recombinaison radiative causée par le raccourcissement des ligands, une nouvelle stratégie a été adoptée. Celle-ci consiste à faire un mélange de HgTe avec un autre type de nanocristaux, permettant ainsi un transfert de charge d'une partie des porteurs photoexcités dans le HgTe. Cependant, il est nécessaire que les porteurs transférés aient une probabilité de recombinaison faible dans

le second type de boîte quantique. Le choix a été porté vers l'oxyde de Zinc (ZnO), qui est un isolant à grand gap (3,2 eV dans sa forme de matériau massif). Les nanocristaux de ZnO sont recouverts de butylamine pour permettre leur solubilité dans le chloroforme et leur permettre de se mélanger avec les nanocristaux de HgTe [2]. Afin d'avoir une meilleure compréhension de la dynamique des porteurs à l'intérieur des films comprenant ce mélange de nanocristaux, nous avons mené des expériences de réflectivité résolue en temps sur des échantillons sans ZnO et avec 50 % de ZnO. Les nanocristaux de HgTe de ces deux échantillons ont de nouveau été manufacturés pour être centrées à 0,62 eV et possèdent des ligands d'acide mercaptopropionique. Les expériences réalisées ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales indiquées au début de cette section.

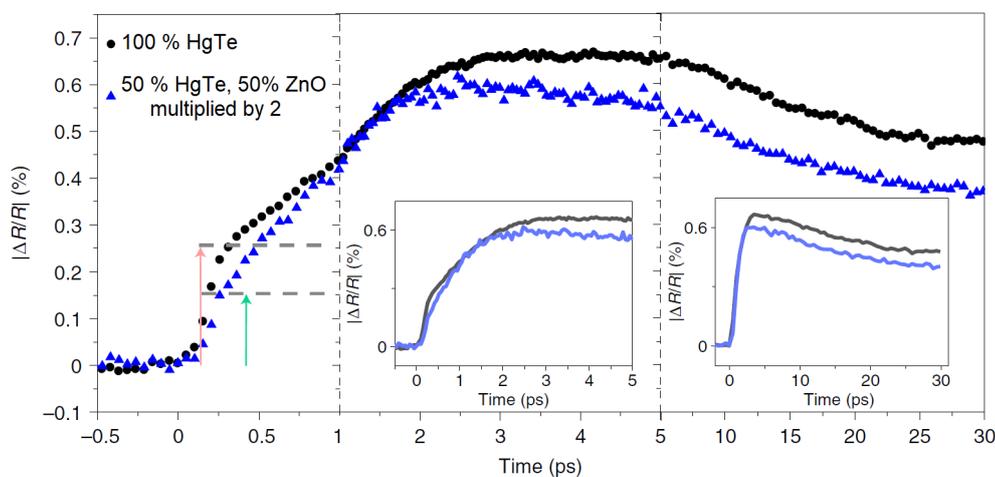
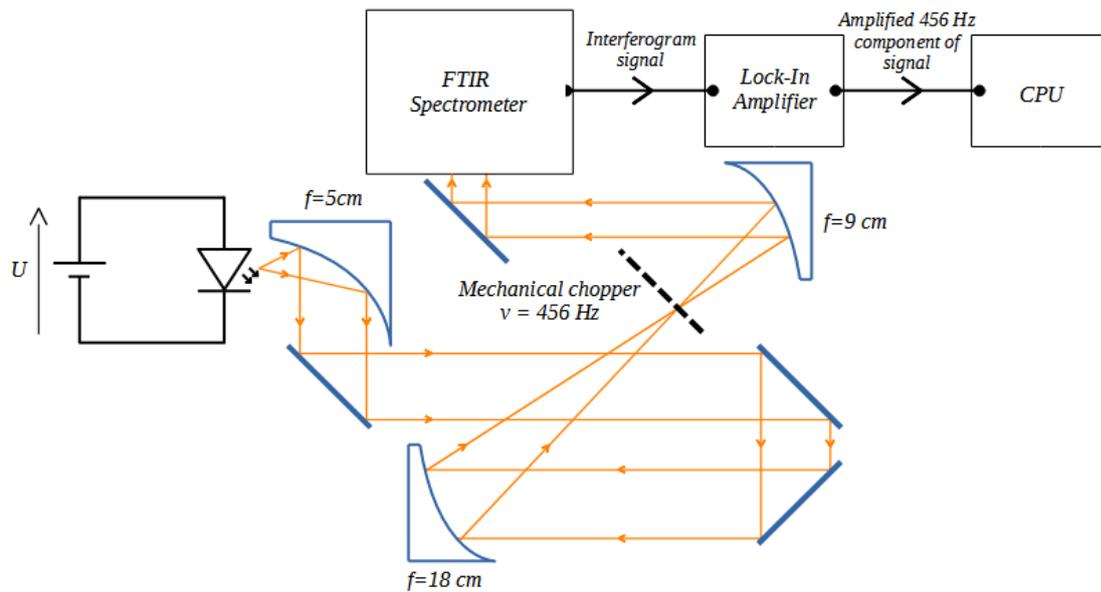


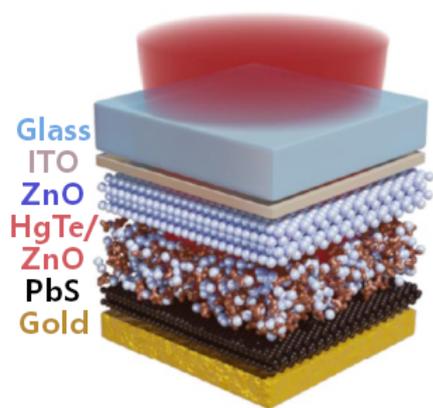
FIG. 43 : Mesure de réflectivité résolue en temps à $60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ pour les échantillons contenant uniquement du HgTe (noir) et 50 % de HgTe (bleu). Le signal à 50 % de HgTe a été multiplié par 2 pour la comparaison. (ref [2])

Si nous comparons les courbes de la figure 43, nous pouvons constater que la présence des nanocristaux de ZnO affectent très peu la longue queue de relaxation. Cependant, il en est autrement pour la composante rapide du signal. Il en résulte que son amplitude relative est plus petite que pour le signal avec seulement du HgTe. Cette composante rapide est liée à la dynamique de thermalisation des porteurs des états de haute énergie vers le bas de la bande de conduction. Ces porteurs étant sur des états délocalisés, ils peuvent facilement être transférés vers les nanocristaux de ZnO. Par conséquent, les électrons qui ont exécuté un transfert de charge ne peuvent plus relaxer vers le premier état de conduction du HgTe et ne peuvent pas non plus se recombiner dans le ZnO. Il en résulte la réduction de l'amplitude du processus rapide et nous donne une indication de la présence d'un transfert de charge entre les deux espèces de nanocristaux [2]. Ce film de HgTe et ZnO a pu par la suite être incorporé dans la conception d'une LED infrarouge composée d'un empilement de verre/oxyde

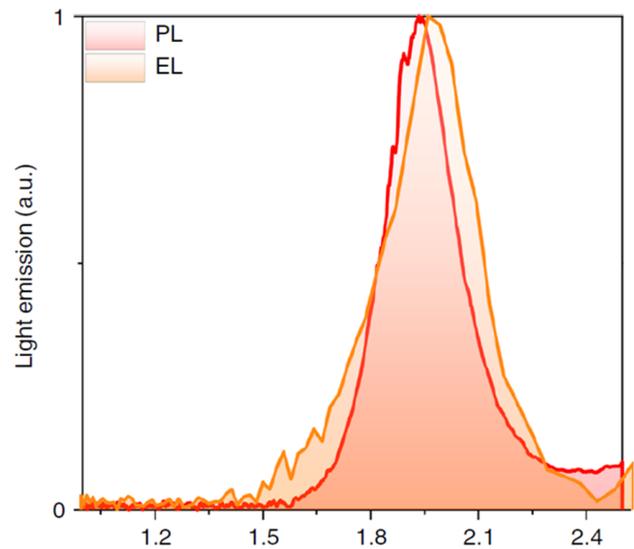
d'indium-étain (ITO)/ZnO/ZnO+HgTe/PbS/Au. Dans cette structure, la couche de ZnO sert d'injecteur d'électrons et la couche de nanocristaux de PbS, à ligands thiolés courts, comme injecteur de trous. Ces deux couches encadrent la couche luminescente de boîtes de HgTe et de ZnO, dans laquelle les porteurs peuvent se recombiner pour émettre un photon. La proportion des deux espèces donnant l'émission la plus efficace est le mélange 50 % de HgTe et 50 % de ZnO. Le schéma de la LED est disponible en figure 44b. Nous avons ca-



(a)



(b)



(c)

FIG. 44 : (a) Schéma du dispositif expérimental de caractérisation de l'électroluminescence de la LED. (b) Schéma de la LED (ref [2]). (c) Comparaison de la mesure de la photoluminescence d'un film de HgTe avec l'électroluminescence de la LED (ref [2]).

ractérisé l'émission infrarouge de cette source en opération par spectroscopie à transformée de Fourier. L'appareil a été placé au point focal d'un miroir parabolique hors axe avec une

distance focale de 5 cm et une ouverture de 10 cm afin d'obtenir un angle solide important dans le cas d'une émission isotrope de la LED. Celle-ci est réfléchiée puis envoyée sur un dispositif de deux miroirs paraboliques hors axe de distances focales respectives de 18 et 9 cm. Ce dispositif a été utilisé afin de réduire la taille du faisceau par deux pour augmenter la densité de photons et d'améliorer le rapport signal sur bruit. Afin d'augmenter celui-ci d'autant plus, nous avons placé un modulateur mécanique au point focal de ces deux miroirs afin d'induire une modulation d'une fréquence choisie arbitrairement de 456 Hz. Le faisceau est ensuite envoyé dans le spectromètre qui était connecté à notre amplificateur de détection synchrone permettant d'extraire la composante du signal à 456 Hz et d'améliorer la sensibilité de la mesure. Un schéma du dispositif expérimental est disponible en figure 44a. Nous avons pu ainsi mesurer l'émission de la diode et constater que sa longueur d'onde d'émission était de 2 μm , avec un léger décalage vers le rouge par rapport au spectre de la photoluminescence (voir figure 44c). Cette LED présente une efficacité quantique de 0,3 % qui est supérieure aux dispositifs concurrents actuels [2]. L'utilisation de la spectroscopie ultrarapide a permis la caractérisation des propriétés électroniques des films de boîtes quantiques colloïdales de HgTe avec différents types de ligands ainsi que des mélanges avec du ZnO. Cela a permis de mettre en lumière certains des facteurs limitants des dispositifs optoélectroniques à base de nanocristaux de HgTe et de trouver des compromis à la mise en oeuvre de la première LED infrarouge émettant à 0,62 eV.

7 Application des nanocristaux de chalcogénure de mercure dans le cadre de la photodétection

Comme nous l'avons démontré précédemment, l'utilisation de boîtes quantiques colloïdales permet le développement de dispositifs optoélectroniques compétitifs tel que des sources lumineuses dans l'infrarouge [68, 2]. Ils peuvent aussi être utilisés pour la réalisation de photodétecteurs détectant dans l'infrarouge moyen et avec une possibilité de plus faible coût que des détecteurs MCT et InSb qui nécessitent des techniques de croissance épitaxiale. Afin d'atteindre cet objectif, il est possible d'utiliser des boîtes quantiques de HgSe dopées n, qui possèdent une absorption intrabande entre l'état 1Se et 1Pe. Le problème de ces nanostructures est qu'elles présentent un fort courant d'obscurité [5]. De plus, nous allons constater avec les résultats expérimentaux présentés dans la suite, que l'électron photoexcité retourne à son état fondamental extrêmement vite et empêche donc une capture efficace pour un dispositif de photodétection. Une stratégie qui a été proposée pour palier ce problème consiste à ajouter une seconde espèce de boîte quantique avec un temps

de relaxation plus long, des meilleurs propriétés de conduction et dont le premier état de conduction serait aligné avec l'état 1Pe du HgSe afin de permettre un transfert de charge par effet tunnel [83]. Le HgTe est un très bon candidat pour cela à cause de la grande accordabilité du premier exciton dans le domaine infrarouge. Ceci permettant une "ingénierie de la fonction d'onde" flexible. De plus il a été démontré que la concentration en boîtes était aussi un facteur pouvant influencer le positionnement des niveaux d'énergies des deux types de boîtes [83]. C'est pour cela que le choix s'est porté sur des boîtes de HgSe dopées n, de rayon $R_{HgSe} \approx 2,5$ nm, avec une absorption intrabande à 0,31 eV et des boîtes de HgTe non dopées, de rayon $R_{HgTe} \approx 5$ nm, avec une bande interdite de 0,50 eV (2,5 μ m). Afin de caractériser la dynamique des porteurs dans ce mélange, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie ultrarapide sur trois types de films avec une impulsion pompe centrée à 1,55 eV (800 nm) pour promouvoir les électrons à des hauts états d'énergie et une impulsion sonde centrée à 0,31 eV (4 μ m) permettant d'observer l'évolution de l'absorption du HgSe. Un détecteur InSb a été utilisé afin de récolter le faisceau réfléchi par l'échantillon. Les deux premiers échantillons étaient respectivement des films de boîtes quantiques de HgSe et HgTe pur, tandis que le dernier était un film comprenant un mélange des deux types de boîtes. Nous allons comparer les dynamiques observées dans les différents films. Dans le film de boîtes de HgSe, nous observons après excitation, un pic positif de forme gaussienne (voir figure 45a) que nous interprétons comme étant soit de l'absorption induite, soit comme un effet Stark induit par les porteurs photoexcités avant relaxation vers l'état 1Pe (voir figure 46b), dont le temps de vie associé est $\tau_{HS \rightarrow 1Pe} = 0,8 \pm 0,2$ ps. L'indice *HS* correspond aux états de haute énergie vers lesquels les électrons ont été promus après excitation par l'impulsion pompe. Finalement les électrons retournent à leur état fondamental avec un temps de vie de $\tau_{1Pe \rightarrow 1Se} = 3,0 \pm 0,3$ ps. La dynamique du film de boîtes de HgTe que nous pouvons voir en figure 45b, à cette longueur d'onde est très similaire à ce que nous avons observé précédemment à la résonance, avec une décroissance importante de la réflectivité suivie d'une décroissance caractérisée par une somme de deux exponentielles. L'ajustement à la courbe de celle-ci nous donne deux temps de vie $\tau_{fast} = 30 \pm 7$ ps et $\tau_{slow} = 200 \pm 60$ ps. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles identifiées pour les échantillons de films de HgTe observés à leur résonance. Par conséquent, nous en déduisons que nous avons affaire à une observation en dehors de la résonance de la dynamique de recombinaison des excitons (voir figure 46c), avec τ_{fast} associé à la recombinaison Auger du biexciton et τ_{slow} associé à la recombinaison radiative de l'exciton. Pour finir, la dynamique du mélange de HgTe et HgSe qui est disponible en figure 45c, présente une dynamique similaire à celle du HgTe pur sur les 5 premiers picosecondes. Cependant, nous observons une inversion de

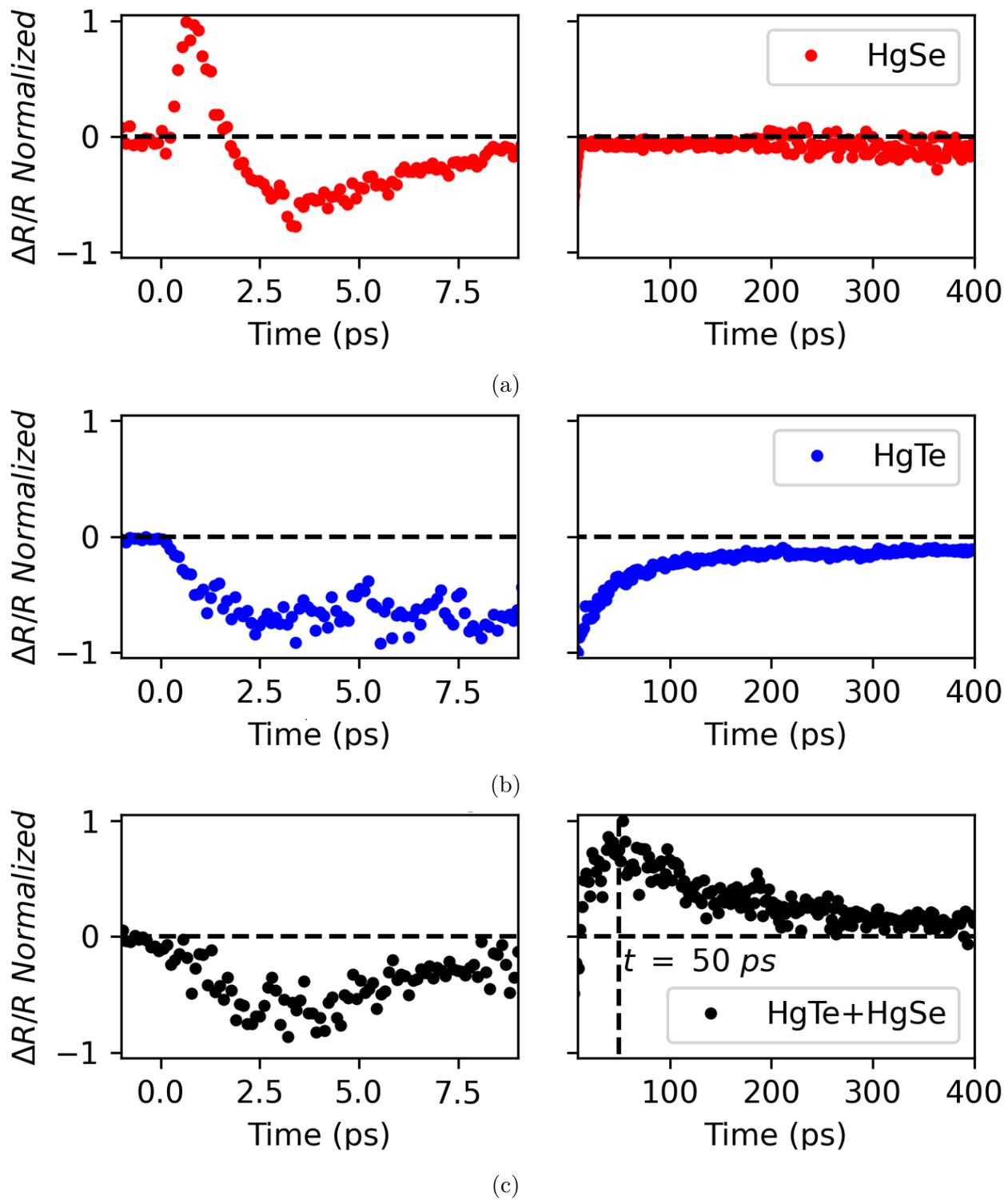


FIG. 45 : Réflectivité transitoire normalisée réalisée à une fluence de $100 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, à $0,31 \text{ eV}$ ($4 \mu\text{m}$) pour les films (a) de HgSe, (b) de HgTe et (c) du mélange de HgSe et de HgTe.

signe progressive dont le maximum est à 50 ps. Nous interprétons cette variation inédite comme le transfert de charge entre les boîtes d'espèce différente, comme indiqué avec une flèche noire sur la figure 46d. En effet, cette position du maximum de cette dynamique a une belle correspondance avec le calcul du temps de transfert de charge provenant d'un modèle de diffusion de la référence [5] :

$$\tau_{HgSe \rightarrow HgTe} = \frac{eR_{HgSe}R_{HgTe}}{\mu k_B T} \quad (5.11)$$

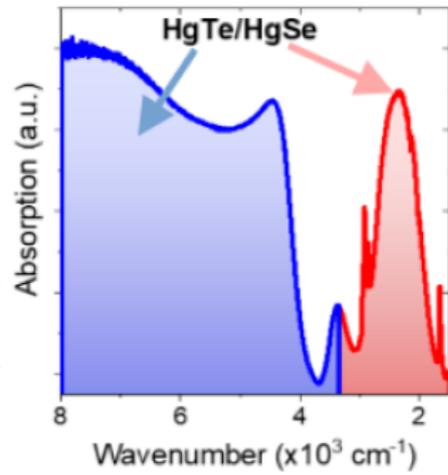
En considérant la mobilité des porteurs du film $\mu \approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [84, 85] et les rayons des deux types de boîtes, nous obtenons $\tau_{HgSe \rightarrow HgTe} \approx 50$ ps. A partir de cette valeur, nous pouvons déduire un taux de transfert de charge que nous pouvons comparer avec le taux de relaxation des électrons dans HgSe, nous obtenons $\tau_{1Pe \rightarrow 1Se} / \tau_{HgSe \rightarrow HgTe} \approx 0,12$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les mesures de courants photo-induits qui est de 17 % [5]. Nous remarquons que cette expression du temps de transfert de charge diffère de celle obtenue par le modèle d'Einstein que nous avons dérivé dans le chapitre 1 :

$$\tau_{hop} = \frac{e(R_{HgSe} + R_{HgTe})^2}{6\mu k_B T} \quad (5.12)$$

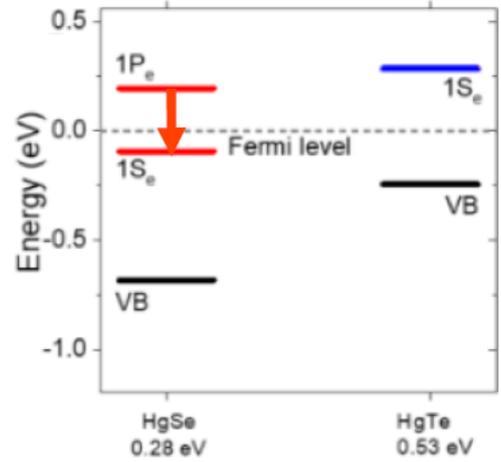
Cette dernière donne une valeur de $\tau_{hop} \approx 36$ ps et garde donc le même ordre de grandeur.

Toutes les observations citées précédemment supportent l'hypothèse du transfert de charge et permet de démontrer encore une fois le potentiel de la spectroscopie ultrarapide dans le développement de dispositifs optoélectroniques. En effet, ces expériences ont permis de mettre en évidence le phénomène de transfert de charge dans les nanostructures de HgSe et HgTe et a permis une meilleure compréhension de la partie active du photodétecteur avec une température de fonctionnement de 200 K, utilisant ce mélange de boîtes colloïdales en l'intégrant dans l'architecture d'un résonateur à mode guidé [5]. Cette température de fonctionnement est très encourageante pour le développement de photodétecteurs dans le moyen infrarouge fonctionnant à des températures plus hautes que les 80 K nécessaire à l'utilisation des détecteurs usuels tel que les détecteurs MCT ou InSb. Cependant, il n'est pas évident de déterminer quel type de mécanisme intervient dans le transfert de charge. S'il s'agit d'effet tunnel non résonant ou d'un transport aidé par les ligands. Des expériences en fonction de la température, avec des ligands différents ou un changement de l'alignement du premier niveau excité du HgSe et du premier niveau de conduction du HgTe, pourraient nous donner des indices sur le mécanisme en jeu.

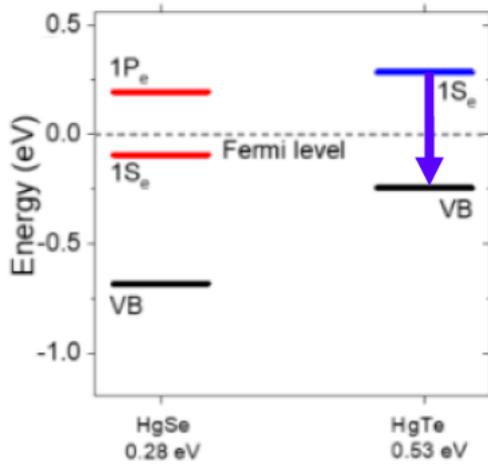
Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence les processus en jeu dans la dyna-



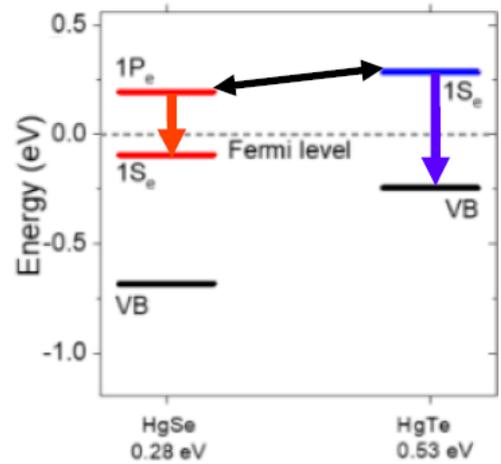
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 46 : (a) Absorption du film comprenant le mélange des boîtes quantiques de HgTe et HgSe. Leurs contributions respectives sont indiquées par des flèches. (b) Dynamique de relaxation dans le HgSe du niveau $1P_e$ vers le niveau $1S_e$. (c) Dynamique de recombinaison excitonique observée dans le HgTe. (d) Ensemble des dynamiques présentes dans l'échantillon du mélange de boîtes. La flèche noire représente le transfert de charges entre les deux types de boîtes. La figure d'origine de (b), (c) et (d) provient de la référence [83].

mique des porteurs dans les films de boîtes colloïdales de HgTe grâce à la spectroscopie ultrarapide. Nous avons observé après excitation, une relaxation rapide des trous en moins de 300 fs vers le haut de la bande de valence et une relaxation lente des électrons en 3 ps, vers le bas de la bande de conduction. Ces processus sont suivis d'une longue queue de relaxation associée aux phénomènes de recombinaison des excitons et biexcitons. Nous avons pu observer l'impact de l'échange de ligands pour des ligands plus courts et mettre en évidence une recombinaison plus rapide des excitons associée à une augmentation des interactions électron-électron. Ce qui est préjudiciable pour la recombinaison radiative et l'application des films de HgTe dans les sources lumineuses. Nous avons pu observer l'impact de la présence d'une seconde espèce de boîte quantique dans deux cas distincts et pour lesquels un transfert de charge a pu être mis en évidence. Dans le cas du mélange avec 50 % de HgTe et 50 % de ZnO, qui a été utilisé pour palier l'augmentation de la recombinaison non-radiative après échange des ligands, le transfert de charge a principalement impacté la dynamique rapide après excitation en réduisant son amplitude. Nos expériences sur les films de HgTe et de HgSe utilisés pour la photodétection ont pu mettre en évidence un transfert de charge entre les deux espèces de nanocristaux, dont la dynamique est maximale au bout de 50 ps. Ces expériences ont démontré l'intérêt de la spectroscopie ultrarapide à l'extraction des temps caractéristiques des processus intervenant dans la dynamique des porteurs. Ces temps sont indispensables au développement d'applications optoélectroniques des films de boîtes quantiques colloïdales de HgTe.

Chapitre 6 - Étude en température du bismuth monocristallin

Nous avons réalisé des mesures de la réflectivité résolue en temps des boîtes quantiques de HgTe pour des températures inférieures à la température ambiante. Pour cela, nous avons placé nos échantillons dans un cryostat optique capable d'en contrôler la température entre 6 et 295 K. Afin de nous assurer du bon fonctionnement du cryostat et de préparer les mesures à températures inférieures à la température ambiante sur les boîtes quantiques, nous avons réalisé des expériences sur le bismuth dont la dynamique résolue en temps a été étudié de manière succincte sur une grande plage de températures [86, 87, 88, 89]. Le présent chapitre est consacré à l'investigation approfondie du bismuth monocristallin dans la plage de l'infrarouge proche. Nous débutons par une présentation de ce matériau, exposant ses caractéristiques fondamentales pour établir un contexte approprié. Par la suite, nous explorons les mécanismes sous-jacents à la génération de phonons cohérents, détaillant les différentes conditions nécessaires de ce processus non linéaire.

La section suivante se penche sur l'étude des résultats obtenus lors de nos expériences de réflectivité résolue en temps du bismuth dans l'infrarouge proche, à différentes températures. Une première analyse avec un modèle d'ajustement à la courbe est suivie par une modélisation du bismuth photoexcité, offrant ainsi une compréhension plus approfondie de la réponse optique de ce matériau, obtenue pour les différentes températures et énergies de photon que nous avons testé.

1 Présentation du bismuth

Le bismuth est un semi-métal cristallisant dans le système cristallin trigonal et présente une structure en feuillets atomiques maintenus par des forces de van der Waals [90, 91]. Il est usuellement étudié dans la maille hexagonale dont les paramètres de maille sont $a = 0,4546$ nm et $c = 1,1862$ nm [92]. Un autre choix avantageux de maille pour étudier le bismuth est la maille rhomboédrique, qui contient deux atomes par maille et dont les vecteurs peuvent être définis par rapport aux paramètres de maille de la maille hexagonale (voir figure 47a). Les vecteurs de la base rhomboédrique exprimés en coordonnées cartésiennes sont donnés

par [93] :

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \left(-\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{6}, \frac{c}{3} \right) \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{6}, \frac{c}{3} \right) \\ \vec{a}_3 &= \left(0, \frac{\sqrt{3}a}{3}, \frac{c}{3} \right)\end{aligned}\quad (6.1)$$

Le volume de la maille primitive est défini comme $V_{lat} = a^2c/2\sqrt{3}$. Le réseau réciproque associé au réseau rhomboédrique est disponible en figure 47b et les vecteurs de base du réseau réciproque exprimés en coordonnées cartésiennes sont [93] :

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \left(-\frac{1}{a}, -\frac{\sqrt{3}}{3a}, \frac{1}{c} \right) \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \left(\frac{1}{a}, -\frac{\sqrt{3}}{3a}, \frac{1}{c} \right) \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \left(0, \frac{2\sqrt{3}}{3a}, \frac{1}{c} \right)\end{aligned}\quad (6.2)$$

Pour finir, le bismuth présente deux phonons optiques de symétrie A_{1g} et E_g pouvant se

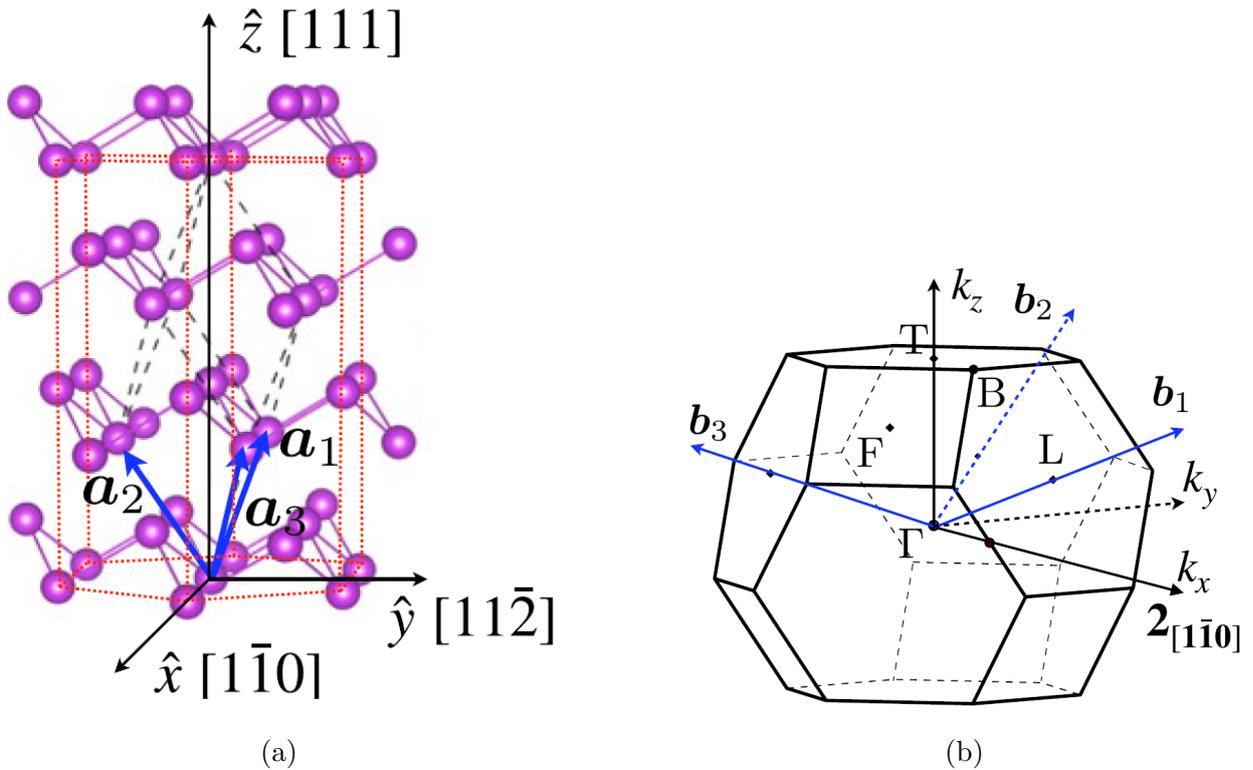


FIG. 47 : (a) Représentation du réseau hexagonal et du réseau rhomboédrique du bismuth (ref [90]). (b) Réseau réciproque du réseau rhomboédrique du bismuth (ref [90]).

coupler avec les porteurs du bismuth. Une représentation schématique de ces modes est

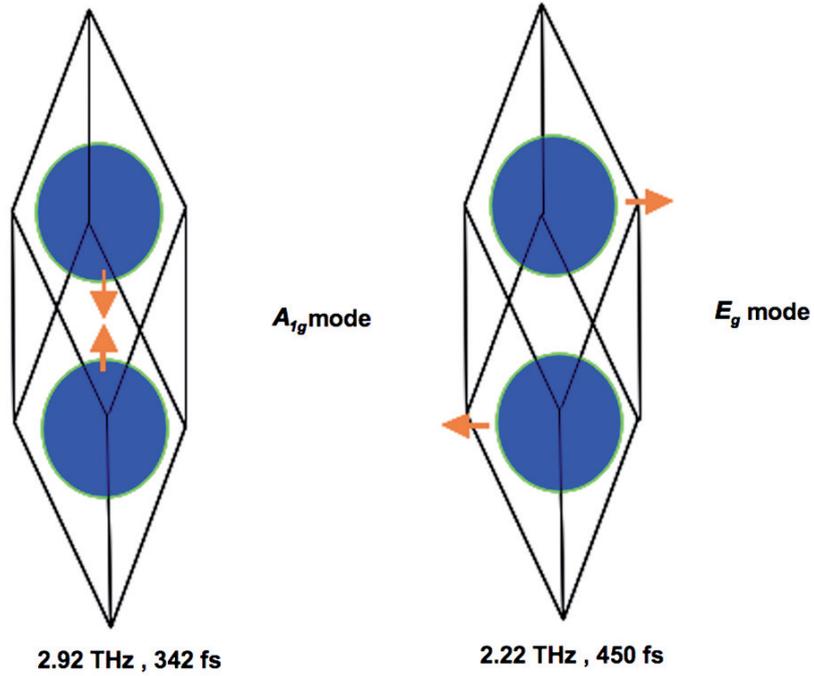


FIG. 48 : Schéma des déplacements atomiques des modes de phonons A_{1g} et E_g dans la maille du Bismuth. (ref [94])

disponible en figure 48. En comparant cette figure avec la figure 47a, il nous est possible de déduire que le mode A_{1g} est un mode de respiration tandis que le mode E_g est un mode de cisaillement. Ils ont été observés expérimentalement dans le cadre de la spectroscopie ultra-rapide et ont respectivement pour fréquence à température ambiante, $\nu_{A_{1g}} = 2,92$ THz [87, 95, 96] et $\nu_{E_g} = 2,16$ THz [97].

2 Mécanismes de génération de phonon cohérents

Dans cette section dédiée aux mécanismes de génération de phonons cohérents, nous explorons les conditions préalables essentielles à ce phénomène. Pour cela, nous introduisons les différents facteurs à prendre en compte, par des considérations d'optique non linéaire ainsi que les théories de génération impulsive et displacive de phonon cohérents.

2.1 Pré-requis de la génération de phonon cohérents

Les processus de génération de phonons cohérents impliquent des processus de l'optique non-linéaire tel que la diffusion Raman dans le cas des matériaux transparents. Or, cela implique des relations de conservation de l'impulsion et d'énergie pour des interactions à 3 particules, similaires à ce que nous avons étudié précédemment pour les processus de génération de seconde harmonique et d'amplification paramétrique optique. Le phonon est un boson tout comme les photons du faisceau incident et diffusé, auquel nous associons

l'énergie $E_{ph} = \hbar\omega_{ph}$. La conservation de l'énergie et de l'impulsion permettent donc de relier les pulsations et vecteurs d'ondes des particules intervenant dans l'interaction, et d'obtenir les relations [43, 10.3] :

$$\begin{aligned} |\omega_1 - \omega_2| &= \omega_{ph} \\ \pm(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) &= \vec{k}_{ph} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Dans le cas de la conservation de l'énergie, nous voyons apparaître respectivement les pulsations ω_1 du faisceau incident et ω_2 du faisceau diffusé. De même, nous introduisons \vec{k}_1 , \vec{k}_2 et \vec{k}_{ph} qui sont respectivement les vecteurs d'onde du faisceau incident, du faisceau diffusé et du phonon permettant de respecter l'accord de phase. Dans les faits, la norme des impulsions des photons est inversement proportionnelle à la longueur d'onde des photons considérés. Celle-ci est de l'ordre de quelques centaines à plusieurs milliers de nanomètres dans le cadre du spectre visible et infrarouge, tandis que la distance interatomique est de l'ordre de quelques angströms. Dès lors, une première constatation qui peut être faite à partir de la deuxième équation est que seul des modes de phonons au point Γ (le centre de la première zone de Brillouin) de l'espace réciproque peuvent être excités de manière cohérente dans le cadre de nos expériences. La présence de la valeur absolue de la première équation et du symbole \pm de la seconde équation peuvent surprendre mais s'expliquent par l'existence de deux types de processus de diffusion Raman. En effet, il y a le processus

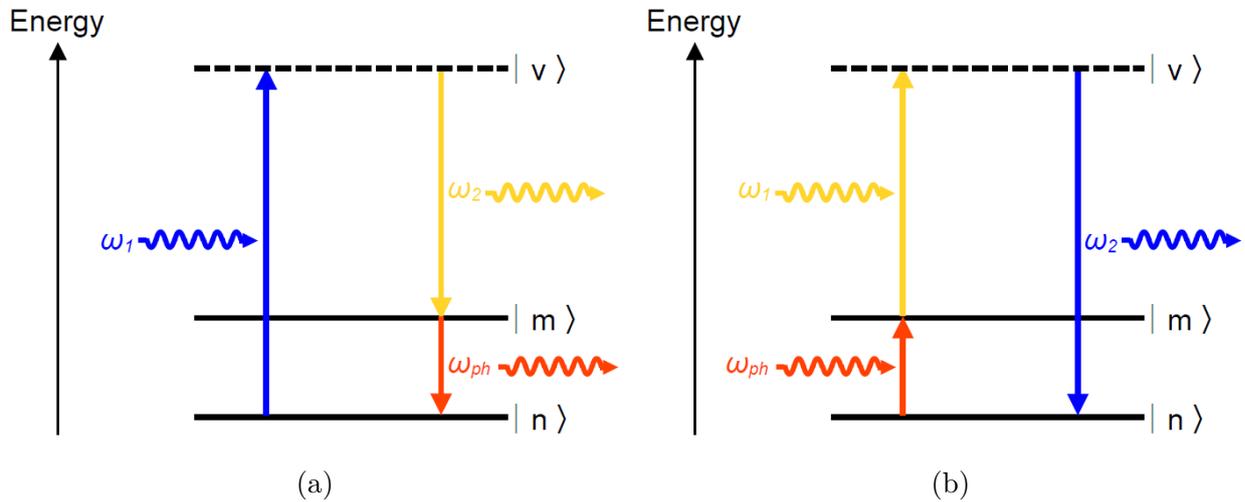


FIG. 49 : Schémas des transitions intervenant dans les processus de diffusion Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes. $|v\rangle$ est un état virtuel électronique tandis que $|n\rangle$ et $|m\rangle$ sont deux états vibratoires du mode de phonon ω_{ph} . ω_1 et ω_2 sont respectivement les pulsations du photon incident et du photon diffusé.

Stokes, pour lequel il y a création d'un phonon avec un décalage vers le rouge du photon diffusé tandis que le processus anti-Stokes, annihile un phonon et provoque un décalage vers

le bleu du photon diffusé. Les deux types d'interactions sont représentées sur les figures 49a et 49b respectivement, où $|v\rangle$ est un état virtuel, $|n\rangle$ et $|m\rangle$ sont deux états vibratoires du mode de phonon ω_{ph} . Cependant afin d'avoir la génération cohérente du phonon, il est in-

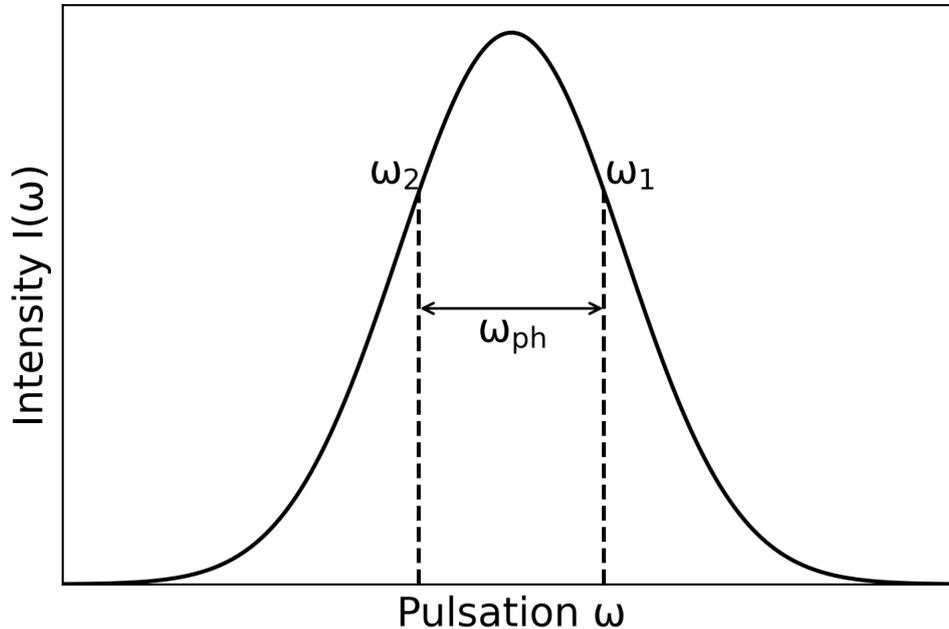


FIG. 50 : Schéma du spectre gaussien d'une impulsion laser contenant les deux fréquences de photon intervenant dans le processus de diffusion Raman.

dispensable d'avoir la présence des deux ondes électromagnétiques de manière similaire aux processus non-linéaires décrit dans le chapitre des techniques expérimentales. Cela signifie donc que l'impulsion pompe doit avoir un spectre suffisamment large (voir figure 50). Étant donné que nous travaillons avec des impulsions gaussiennes d'une durée de l'ordre de 35 fs, nous pouvons facilement évaluer cette largeur grâce à la limite de Fourier exprimée avec la relation :

$$\Delta\nu\Delta t \geq \frac{1}{4\pi} \quad (6.4)$$

Avec Δt que nous prenons égal à la largeur à mi-hauteur temporelle de notre impulsion, nous obtenons une largeur à mi-hauteur spectrale $\Delta\nu$ supérieure ou égale à 3 THz. Par conséquent, cette condition est respectée dans le cadre de nos expériences sur le bismuth et laisse place à un grand nombre de soustractions de fréquences de photons possibles, rendant le processus efficace.

2.2 Génération impulsionnelle et displacive de phonons cohérents

Dans le cadre de la génération de phonon cohérents d'une expérience pompe-sonde, le processus peut être décrit classiquement par une équation d'oscillateur harmonique perturbé,

décrivant l'évolution de la coordonnée normale du phonon Q [43, 10.3] :

$$\frac{d^2Q}{dt^2}(t) + 2\gamma\frac{dQ}{dt}(t) + \omega_{ph}^2Q(t) = \frac{F(t)}{m} \quad (6.5)$$

γ est l'amortissement du mode tandis que $F(t)$ est la force extérieure induisant la génération du phonon cohérent et qui dépend du type de processus de génération. Dans le cadre de la génération par diffusion stimulée Raman impulsienne (ISRS), cette force est déduite à partir du dipôle moléculaire électrique induit par le champ électromagnétique polarisé linéairement, qui a pour champ électrique $\vec{E}(z, t)$. La direction z correspond à l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Le dipôle électrique induit est défini grâce à la polarisabilité moléculaire du matériaux α tel que :

$$\vec{d}(z, t) = \varepsilon_0\alpha\vec{E}(z, t) \quad (6.6)$$

La polarisabilité est en général décrite par un tenseur et est supposée dépendre de la distance internucléaire Q tel que [43, 10.3] :

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q(t) \quad (6.7)$$

α_0 est la polarisabilité moléculaire du matériaux lorsque la distance interatomique est à l'équilibre. A partir des équations (6.6), (6.7) et de l'énergie potentielle pour un dipôle induit par un champ extérieur $W = -\vec{d} \cdot \vec{E}/2$, nous pouvons définir la force appliquée tel que :

$$F(t) = -n_a \frac{dW}{dQ}$$

Avec n_a qui est la densité atomique du matériau. Nous obtenons finalement :

$$F(t) = \frac{\varepsilon_0 n_a}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 \vec{E}^2(z, t) \quad (6.8)$$

Nous implantons maintenant l'équation précédente dans l'équation 6.5, nous obtenons l'équation de la dynamique du phonon dans le cadre de la théorie ISRS [98] :

$$\frac{d^2Q}{dt^2}(t) + 2\gamma\frac{dQ}{dt}(t) + \omega_{ph}^2Q(t) = \frac{\varepsilon_0 n_a}{2m} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 \vec{E}^2(z, t) \quad (6.9)$$

Si nous considérons le cas simple d'un matériau isotrope ainsi qu'un champ électrique polarisé selon la direction y , alors nous pouvons considérer que la composante α_{yy} du tenseur de polarisabilité et l'équation précédente devient :

$$\frac{d^2Q}{dt^2}(t) + 2\gamma\frac{dQ}{dt}(t) + \omega_{ph}^2Q(t) = \frac{\varepsilon_0 n_a}{2m} \left(\frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q}\right)_0 \vec{E}^2(z, t) \quad (6.10)$$

Pour une impulsion gaussienne, le champ électrique s'écrit comme :

$$\vec{E}(z, t) = A e^{-\frac{(t-zn/c)^2}{2\sigma^2}} \cos(\omega_p(t - zn/c)) \vec{e}_y \quad (6.11)$$

A , n , ω_p et σ sont respectivement l'amplitude du champ électrique, l'indice optique du matériau traversé, la fréquence centrale de l'impulsion et la variance associée à l'impulsion. Celle-ci est déduite de la durée de l'impulsion pompe $\tau_p = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma$. Afin de simplifier les notations nous posons aussi :

$$\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial Q} \right)_0 \quad (6.12)$$

Si nous décidons que $t = 0$ correspond au moment où le maximum de l'impulsion pompe arrive sur la surface de l'échantillon situé à $z = 0$, et que nous implantons les équations 6.11 et 6.12 dans l'équation 6.10, celle-ci s'écrit :

$$\frac{d^2 Q}{dt^2}(t) + 2\gamma \frac{dQ}{dt}(t) + \omega_{ph}^2 Q(t) = \frac{\epsilon_0 n_a}{4m} \alpha' A^2 e^{-\frac{(t-zn/c)^2}{\sigma^2}} \quad (6.13)$$

La solution de cette équation différentielle, obtenue par la technique des fonctions de Green, pour un faible amortissement γ est [98] :

$$Q(z > 0, t > 0) = Q_0 e^{-\gamma(t-zn/c)} \sin(\omega_{ph}(t - zn/c)) \quad (6.14)$$

L'amplitude Q_0 du phonon est définie comme :

$$Q_0 = \frac{\epsilon_0 n_a \alpha' A^2 \sqrt{\pi} \sigma}{4m \omega_{ph}} e^{-\omega_{ph}^2 \sigma^2 / 4} \quad (6.15)$$

Cette équation nous permet d'obtenir une condition supplémentaire sur la génération du phonon cohérent. En effet, l'amplitude du phonon sera maximale si σ tend vers zéro à cause du facteur $e^{-\omega_{ph}^2 \sigma^2 / 4}$. Afin d'avoir un processus efficace, il est donc indispensable que la durée d'impulsion de la pompe soit très petite comparée à la période du phonon :

$$\tau_p \ll \frac{2\sqrt{2\ln(2)}}{\omega_{ph}} \quad (6.16)$$

Le modèle ISRS décrit jusqu'à présent donne de très bons résultats pour les matériaux transparents mais n'est pas satisfaisant dans le cas des matériaux absorbants. A titre d'exemple, il ne permet pas d'expliquer l'absence de l'observation du mode E_g du bismuth à l'état de bulk. C'est pour cette raison que des modèles tel que la génération displacive de phonons cohérents (théorie DECP) ont été développés. L'hypothèse du modèle est que la densité d'électrons excités par l'impulsion pompe $j(t)$, change le potentiel interatomique et induit un déplacement des atomes de leur position d'équilibre initiale vers une position d'équilibre métastable $Q_0(t)$. Ainsi l'équation de la dynamique du phonon s'écrit dans le cadre de ce modèle comme [99] :

$$\frac{d^2 Q}{dt^2}(t) + 2\gamma \frac{dQ}{dt}(t) + \omega_{ph}^2 Q(t) = \omega_{ph}^2 Q_0(t) \text{ avec } Q_0(t) = \xi j(t) \quad (6.17)$$

Le déplacement atomique induit est supposé linéaire et introduit par l'intermédiaire de la constante de proportionnalité ξ . Si nous nous fions à l'hypothèse de base derrière ce

modèle, nous pourrions penser que le mécanisme d'excitation sous-jacent est différent d'un processus Raman. Cependant, le modèle de la diffusion stimulée Raman transitoire (TSRS) qui généralise la théorie ISRS, prend comme point de départ la résolution perturbative du hamiltonien du solide considéré. Celui-ci comprend un terme de couplage électron-phonon et permet d'obtenir le déplacement induit par le calcul des amplitudes de transitions [100]. C'est ainsi que toutes les conditions citées dans la partie précédente ainsi que cette partie pour une excitation causée par diffusion Raman, sont tout aussi pertinentes dans le cas des solides opaques.

3 Réflectivité résolue en temps du bismuth dans l'infrarouge proche à différentes températures

3.1 Première analyse

Nous avons réalisé des mesures de la réflectivité résolue en temps du bismuth, dans le cadre d'expériences de spectroscopie pompe-sonde, dans le domaine de l'infrarouge proche à température variable. L'échantillon de bismuth a été placé dans un cryostat afin d'y appliquer des températures de 100 et 294 K. Le bismuth a été excité avec un faisceau pompe à 3,09 eV (400 nm) obtenu par génération de seconde harmonique avec un cristal de BBO. La impulsion pompe possède un diamètre au point focal de 300 μm , ainsi qu'une largeur temporelle de 45 fs et est modulé par un modulateur mécanique à une fréquence de 500 Hz. Le faisceau sonde fut généré grâce à notre OPA, pompé tout comme le BBO par un faisceau pompe avec une longueur d'onde de 1,55 eV (800 nm) avec une cadence de 1 kHz. Les impulsions de sonde en sortie de l'OPA ont été focalisées sur des taches plus petites de 200 μm pour sonder une région uniformément excitée de la surface de l'échantillon. Dans le cadre de nos expériences, l'énergie de photon de notre sonde variait entre 0,52 eV et 0,77 eV. La structure de bande du Bismuth ainsi que les transitions interbandes associées aux impulsions pompe et sonde sont représentées respectivement sur les figures 51a et 51b. La première figure illustre les transitions électroniques qui peuvent être induites par l'impulsion laser de pompe de 3,09eV et sont représentées par des flèches bleues, signifiant la promotion d'électrons des bandes d'énergie inférieures vers les bandes supérieures. La seconde figure quand à elle, complète la précédente en illustrant le transitions sensibles aux impulsions sondes infrarouges utilisées. Ici, les flèches oranges correspondent à une énergie de photon de 0,77 eV et les flèches rouges à 0,52 eV. La zone ombrée entre ces deux ensembles de flèches définit la gamme des longueur d'ondes intermédiaires entre ces deux limites, accessibles pour la sonde, permettant ainsi une investigation détaillée de la réponse du matériau

sur un continuum d'énergie dans le spectre infrarouge. Ces investigations sont essentielles pour obtenir un début de compréhension de la dynamique ultra-rapide des porteurs dans le bismuth. En effet, elles nous donnent des indices sur les potentielles voies de relaxation des porteurs.

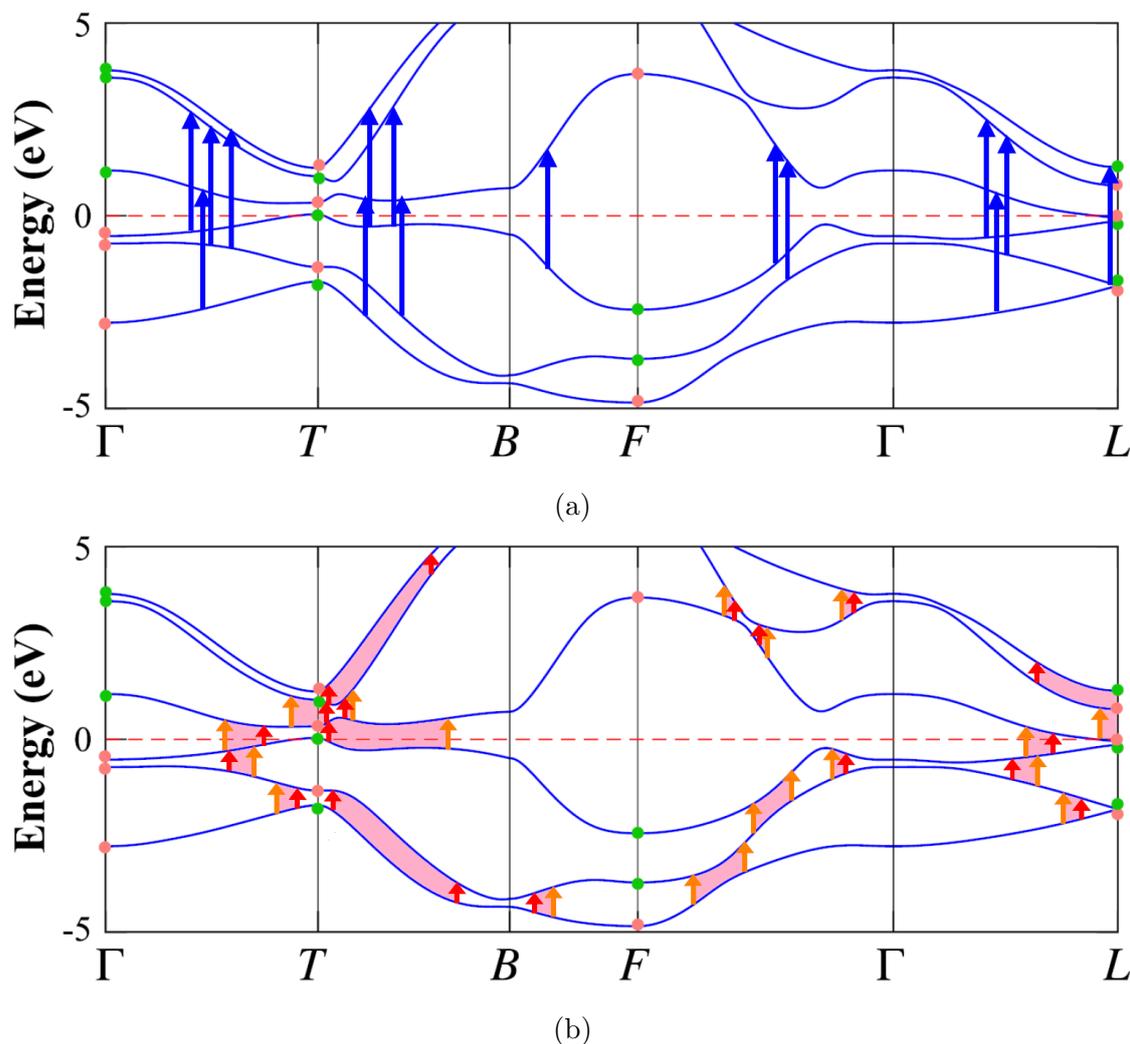


FIG. 51 : (a) Transitions possibles pour l'impulsion pompe utilisée (3.09 eV) représentées par les flèches bleues. (b) Transitions possibles pour les impulsions sonde que nous avons utilisés (0,52 - 0,78 eV). Les flèches rouges et oranges représentent respectivement les transitions disponibles à 0,52 et 0,78 eV. Les zones en roses correspondent aux transitions disponibles pour les énergies entre les deux bornes indiquées. La structure de bande utilisée provient de la référence [90].

La figure 52 présente les courbes expérimentales de la réflectivité transitoire à la surface du bismuth pour les températures de 100K et 295K et trois fluences de pompe (0,5, 1,0 et 2,0 mJ/cm²). Le signal présente une composante oscillante autour de THz, correspondant au mode optique cohérent A_{1g} du bismuth, ce qui est en accord avec les études antérieures [87, 95, 96, 97]. Par ailleurs, nous observons également une dynamique de relaxation avec

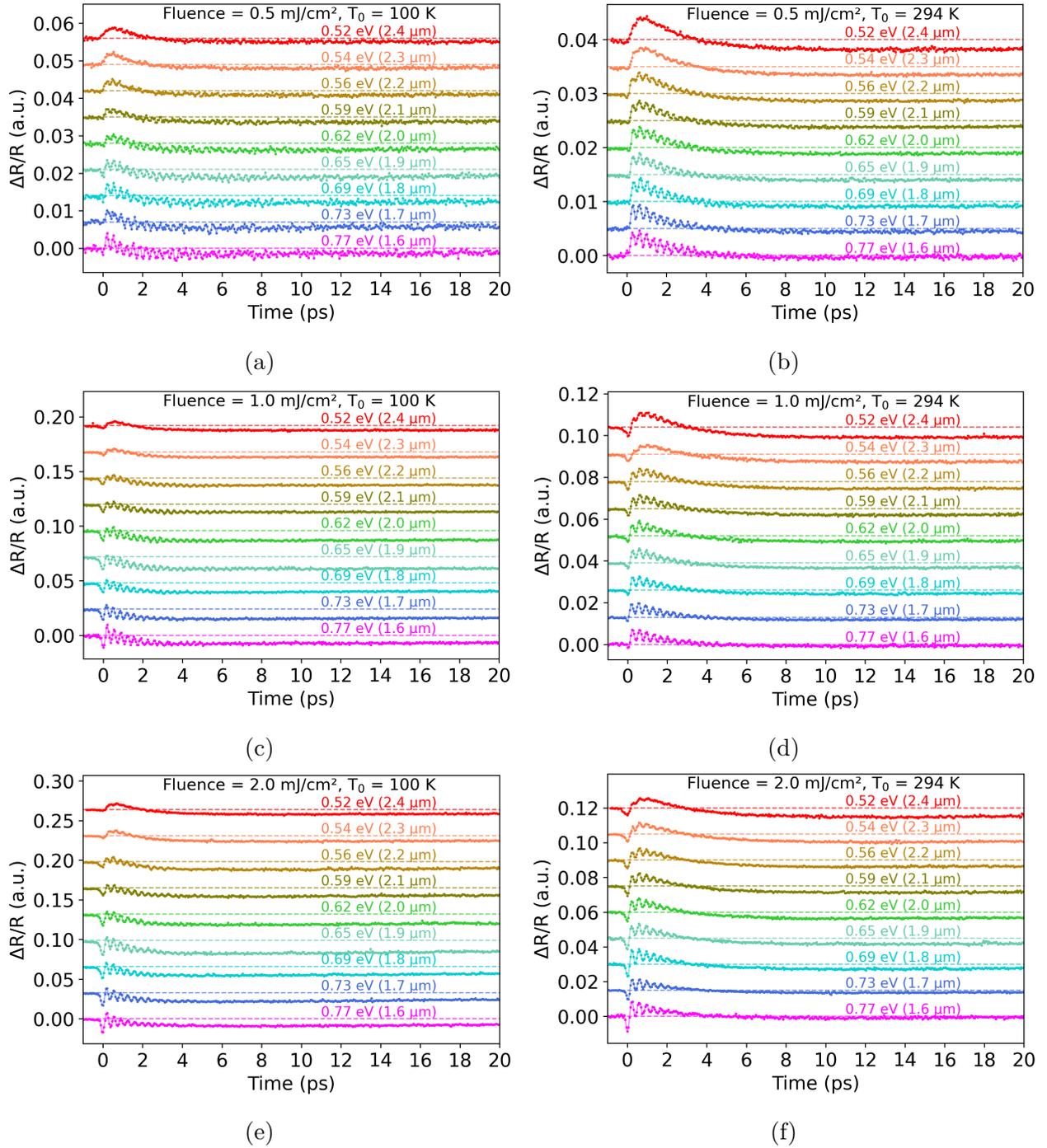


FIG. 52 : Réflectivité transitoire du bismuth entre 1,6 et 2,4 μm pour les fluences de 0,5 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ à (a) 100 K, (b) 294K; de 1,0 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ à (c) 100 K, (d) 294K; et de 2,0 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ à (e) 100 K, (f) 294K.

une variation lente, attribuée à la dynamique des électrons et au couplage électron-phonon.

Il est important de souligner que l'amplitude de la composante oscillatoire diminue à mesure que l'énergie des photons de sonde diminue (c'est-à-dire pour des longueurs d'onde plus grandes). Cette observation suggère que pour les énergies les plus basses, les transitions sondées impliquent des électrons avec un couplage plus faible au phonon cohérent. De plus, à des températures plus basses, l'amplitude et la durée de vie de la composante oscillatoire augmentent, comme l'ont suggéré des études antérieures menées à une sonde d'énergie de photon de 1,55 eV [87]. De plus, bien que l'amplitude du phonon augmente avec la fluence quelle que soit la longueur d'onde de sonde et la température, la durée de vie diminue en raison d'une interaction plus élevée entre phonons, résultant de l'anharmonicité du potentiel interatomique, comme il avait été observé lors d'investigations antérieures [87, 88, 95]. Afin d'étudier l'évolution de la dynamique du phonon cohérent, nous avons effectué une dérivée temporelle de la réflectivité transitoire et nous avons fait une première analyse du signal, avec un modèle d'ajustement à la courbe expérimentale utilisant la fonction suivante :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta R}{R} \right) (t) = 2\pi\nu_{ph} A e^{-\frac{t}{\tau_{ph}}} \sin(2\pi\nu_{ph}t + bt^2 + \phi) \quad (6.18)$$

A , ν_{ph} , τ_{ph} , b , et ϕ sont respectivement l'amplitude du signal, la fréquence du phonon optique, la durée de vie du phonon optique, le chirp de la fréquence du phonon et sa phase.

Une première constatation est que nous observons une variation de la fréquence du phonon au cours du temps. Ce chirp de la fréquence du phonon A_{1g} a déjà été observé et son origine largement débattue dans la littérature [97, 101, 102, 103]. Cependant, à partir des résultats de l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (6.18), qui peuvent être consultés sur la figure 53, nous constatons que dans les conditions données de la fluence de pompe et de la température du cristal, la valeur de la fréquence et le chirp du phonon optique dépendent également de la longueur d'onde du faisceau sonde. Cette observation est curieuse, étant donné que, si nous nous référons aux modèles discutés précédemment ainsi qu'aux études précédentes, nous nous attendons à ce que la fréquence et sa variation au cours du temps, soient déterminées uniquement par la fluence de la pompe, qui contrôle à son tour l'amplitude des oscillations du phonon. En effet, plus l'amplitude est élevée, plus grande est l'anharmonicité du potentiel interatomique subie par les atomes oscillants.

3.2 Modélisation du bismuth photoexcité

Pour comprendre la relation entre la fréquence du phonon, le chirp et l'énergie de photon de la impulsion sonde, il est nécessaire de prendre en considération la longueur de pénétration des impulsions pompe et sonde. Celle-ci dépend de la longueur d'onde de l'impulsion

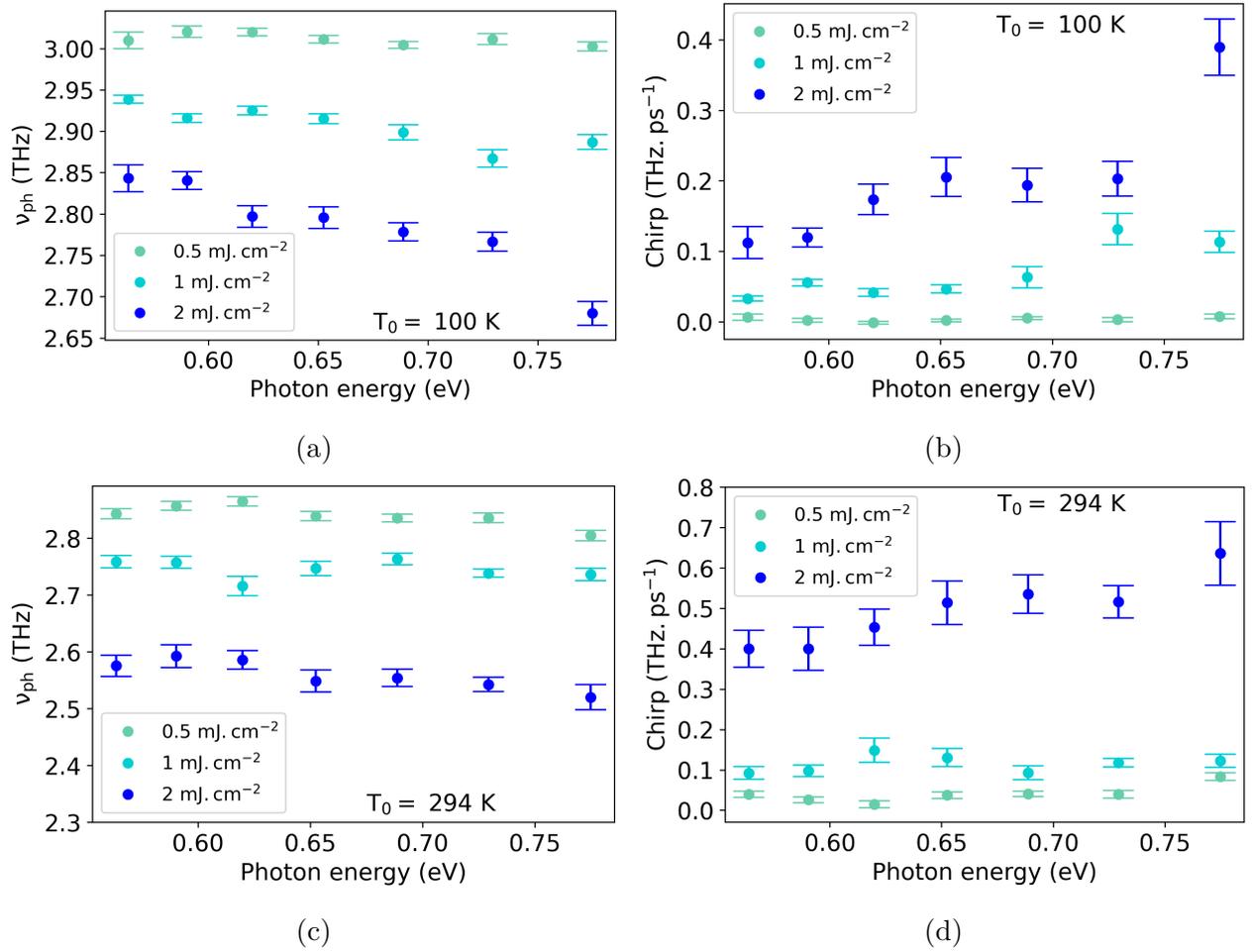


FIG. 53 : (a)/(c) Fréquences et (b)/(d) chirp pour chaque longueur d'onde, obtenus par le modèle d'ajustement à la courbe pour les données expérimentales à 100/294K.

considérée et a pour formule :

$$l(\omega) = \frac{c}{2\omega\kappa(\omega)} \quad (6.19)$$

Cela a deux conséquences. Pour commencer, cela signifie que la dépôt de l'énergie de la pompe n'est pas uniforme dans le volume du cristal à cause de l'absorption qui suit une loi exponentielle décroissante en fonction de la profondeur. La seconde conséquence est que pour des énergies de photons différentes de sonde, nous explorons différentes couches atomiques du cristal. Afin de reproduire la variation temporelle linéaire et positive de la fréquence du phonon optique observée, nous avons donc pris en considération, la longueur de pénétration du faisceau pompe. A cause de celle-ci, la quantité d'énergie déposée varie en fonction de la profondeur du cristal. Par conséquent, l'amplitude et la fréquence du phonon qui dépendent des phénomènes d'anharmonicité et de relâchement de la liaison, ne sont pas constantes dans tout le volume excité. C'est ainsi qu'elles dépendent de la position de la couche atomique par rapport à la surface de l'échantillon. Cela a notamment été mis en évidence lors d'expériences de diffraction X ultrarapide, afin de caractériser la dynamique femtoseconde du bismuth [104]. Par conséquent, différentes parties du phonon cohérent générées à différentes profondeurs sont observées par la sonde, avec une pondération dans chaque couche atomique, qui dépend de sa longueur de pénétration. Dans les faits, cela revient à considérer que chaque couche atomique du bismuth se comporte comme un oscillateur isolé. Il en résulte que la dynamique globale dépendra de la profondeur de pénétration qui peut être sondée pour une énergie de photon donnée. À titre de comparaison, la figure 54 montre la longueur d'absorption en fonction de l'énergie des photon dans la plage spectrale utilisée dans nos expériences. Afin de modéliser le changement de fréquence, nous avons donc cherché à calculer le profil en profondeur de fréquence des phonons causé par l'excitation du système. Pour ce faire, nous avons utilisé une approximation harmonique, qui relie le décalage vers le rouge de la fréquence des phonons $\omega_{ph,0}$ au relâchement de la liaison moléculaire causé par le chauffage du gaz d'électrons [87] :

$$\omega_{ph}^2(z, t) \approx \omega_{ph,0}^2 \left(1 - \frac{k_B T_e(z, t)}{E_{b,0}} \right) \quad (6.20)$$

$E_{b,0}$ est l'énergie de liaison de la liaison et est égale à 1,938 eV, et la fréquence des phonons LO à 0 K, $\omega_{ph,0}$, est fixée à 3 THz.

Afin d'obtenir l'évolution de la température des électrons T_e , nous avons calculé un modèle à deux températures du bismuth photoexcité, où nous avons considéré à la fois les électrons et le réseau cristallin du bismuth, en utilisant les équations suivantes :

$$\begin{aligned} C_e \frac{dT_e}{dt} &= -G(T_e - T_L) + \vec{\nabla} \cdot (K_e \vec{\nabla}(T_e)) + S(t) \\ C_L \frac{dT_L}{dt} &= G(T_e - T_L) \end{aligned} \quad (6.21)$$

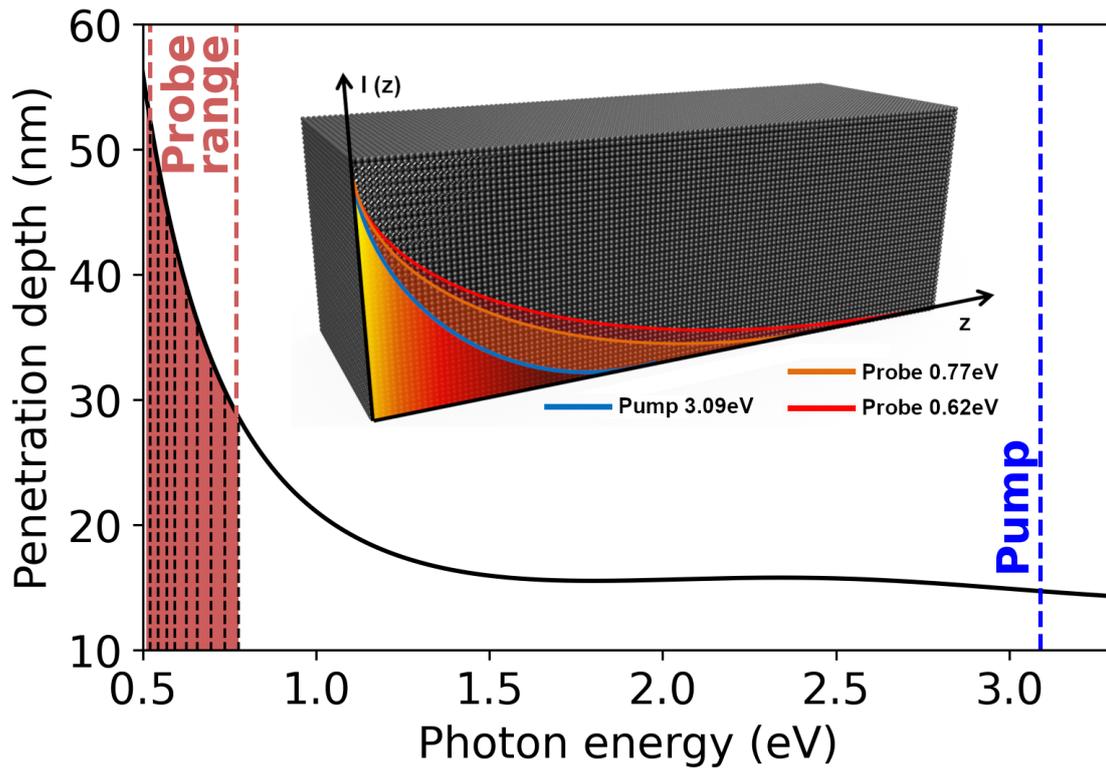


FIG. 54 : Longueur de pénétration du rayonnement électromagnétique dans le bismuth en fonction de l'énergie de photon. Une représentation en 3 dimensions a été ajoutée pour montrer le profil spatial de la pompe ainsi que de la sonde pour les énergies de 0,62 et 0,77 eV. Les énergies de sonde utilisées sont indiquées par la lignes verticales en pointillé noir de la zone rouge.

Les C_i , T_i et K_i représentent respectivement la capacité thermique, la température et la conductivité thermique de la partie considérée du système. La lettre "e" représente les électrons, et "L" représente le réseau cristallin. La conductivité thermique du réseau cristallin est négligée car la plupart de la diffusion de chaleur est assurée par les électrons pour des températures supérieures à 10 K [105]. $S(t)$ représente le terme source correspondant à l'excitation du système par un laser impulsionnel gaussien avec une largeur à mi-hauteur de $2\sqrt{2\ln(2)}\sigma = 50$ fs :

$$S(t) = \frac{F(1-R)}{\sqrt{2\pi}l_p\sigma} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2} e^{-z/l_p} \quad (6.22)$$

F est la fluence du laser d'excitation, z est la profondeur de l'échantillon et t_0 est le temps auquel l'impulsion pompe atteint la surface. Les valeurs de R et l_p sont la réflectivité et la profondeur de pénétration à l'équilibre, à la longueur d'onde du laser d'excitation, qui ont été déterminées à partir de données optiques provenant d'études antérieures [106, 107]. G est un terme de couplage électron-phonon qui permet l'échange d'énergie entre les électrons et le réseau cristallin. Il est défini pour des températures supérieures à la température de Debye comme [108] :

$$G = \frac{\pi^2}{6} \frac{mc_s^2 n_e}{\tau_e T_e} \quad (6.23)$$

m représente la masse des électrons, c_s est la vitesse du son dans le bismuth, qui est égale à 1541 m/s [109]. n_e représente la densité d'électrons libres, qui pour le bismuth est égale à 5 électrons par atome. Enfin, $1/\tau_e$ représente le taux de diffusion des électrons.

Pour réaliser la diffusion thermique causée par les électrons, nous définissons la conductivité des électrons comme [108] :

$$K_e = \frac{v^2 C_e \tau_e}{3} \quad (6.24)$$

v représente la vitesse des électrons et peut être approximée par la vitesse de Fermi pour des températures bien inférieures à la température de Fermi $T_F = E_F/k_B$ [110]. Comme la capacité thermique des électrons dépend de leur température, nous pouvons l'écrire en fonction du coefficient de capacité thermique A_e :

$$C_e = A_e T_e \quad (6.25)$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons libres, le coefficient de capacité thermique est écrit [108] :

$$A_e = \frac{\pi^2 k_B^2 n_e}{2E_F} \quad (6.26)$$

Pour le bismuth, nous obtenons $A_e = 66,50 \text{ J.K}^{-2}.\text{m}^{-3}$. Pour la capacité thermique du réseau cristallin, il a été démontré que le modèle de Debye reproduit fidèlement la capacité mesurée expérimentalement pour une température de Debye $T_D = 119 \text{ K}$ [96]. C'est ainsi

que la capacité calorifique du réseau commence à changer significativement seulement pour des températures inférieures à ~ 100 K comme nous pouvons le voir en figure 55. Ainsi, nous avons décidé par simplicité d'utiliser la loi de Dulong Petit, pour laquelle la capacité thermique du réseau cristallin est écrite en fonction de la densité atomique n_a :

$$C_L = 3n_a k_B \quad (6.27)$$

Nous avons calculé la densité atomique en utilisant les données cristallographiques de la référence [92], qui donne $n_a = 2,83 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, en accord avec des études antérieures [95, 111]. Nous obtenons avec l'équation (6.27), $C_L = 1,17 \cdot 10^6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{m}^3$. Le taux de diffusion des

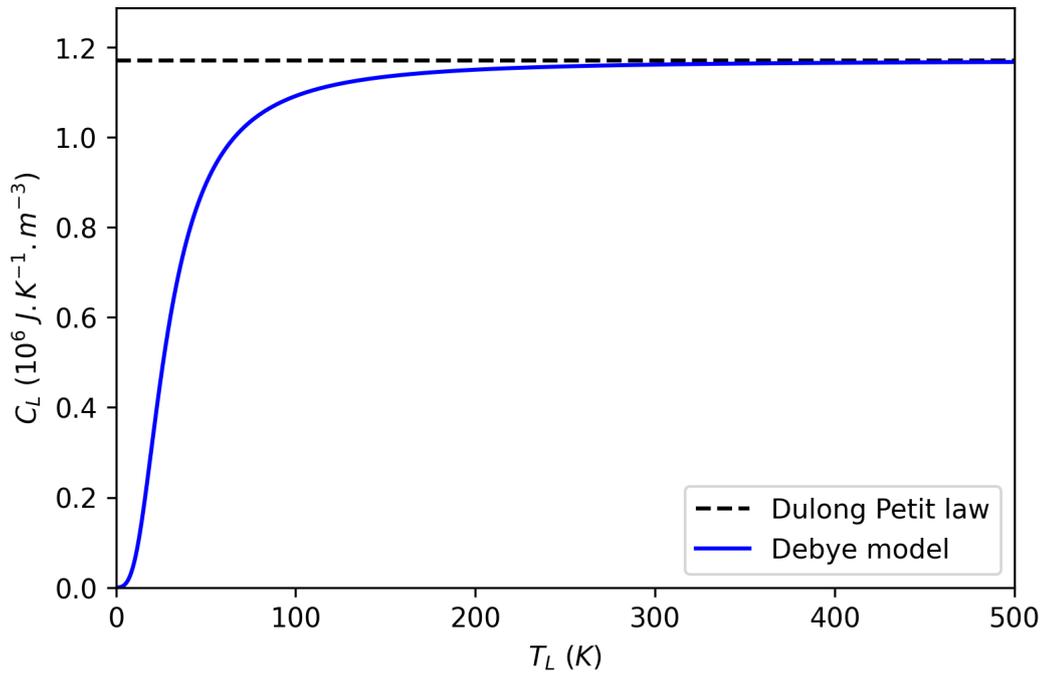


FIG. 55 : Capacité thermique théorique du réseau du bismuth dans le cadre du modèle de Debye et de la loi de Dulong Petit.

électrons est écrit en utilisant la règle de Matthiessen en fonction des différents processus de diffusion, tels que la diffusion électron-électron et électron-phonon [110] :

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} \quad (6.28)$$

Dans les matériaux conducteurs massifs, le taux de diffusion électron-électron suit généralement une dépendance quadratique en fonction de la température électronique [108, 112]. Ainsi, il peut être écrit avec une constante dépendant du matériau comme suit :

$$\frac{1}{\tau_{e-e}} = AT_e^2 \quad (6.29)$$

Quant au taux de diffusion électron-phonon, il est généralement défini pour les basses températures dans les métaux comme [110] :

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} = BT_L \quad (6.30)$$

En utilisant les équations (6.28), (6.29) et (6.30), il est possible de calculer un terme d'échange électron-phonon variable et une conductivité thermique des électrons qui permet une meilleure estimation de l'évolution de la température des électrons. Ensuite, nous implémentons le profil de fréquence des phonons obtenu avec les équations (6.20) et (6.21) dans la formule suivante de la dérivée temporelle de la réflectivité résolue en temps :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta R}{R} \right) (\hbar\omega, t) = C(\hbar\omega) F e^{-\frac{t}{\tau_{ph}}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \omega_{ph}(z_i, t) \sin(\omega_{ph}(z_i, t)t + \phi(\hbar\omega)) e^{-\frac{z_i}{l_p}} e^{-\frac{z_i}{l_s(\hbar\omega)}} \quad (6.31)$$

τ_{ph} , $l_s(\hbar\omega)$ et $C(\hbar\omega)$ sont respectivement la durée de vie du phonon optique, la profondeur de pénétration de la sonde et une constante de proportionnalité. La présence de la sommation fait écho avec notre hypothèse que chaque couche atomique se comporte comme un oscillateur isolé. Enfin, comme la dynamique électronique est très lente comparé à la fréquence d'oscillation du phonon, nous avons considéré que le signal de celui-ci est prédominant dans la dérivée temporelle. C'est pour cette raison qu'il n'y a pas de terme en $e^{-\frac{t}{\tau_{ph}}} \cos(\omega_{ph}(z_i, t)t + \phi(\hbar\omega))/\tau_{ph}$. Pour ce modèle, nous avons utilisé $N = 100$ éléments d'une épaisseur de 1 nm. Les paramètres de la simulation sont disponibles dans la table 5 et les figures des dérivées temporelles pour chaque longueur d'onde et températures sont visible dans les figures 57.

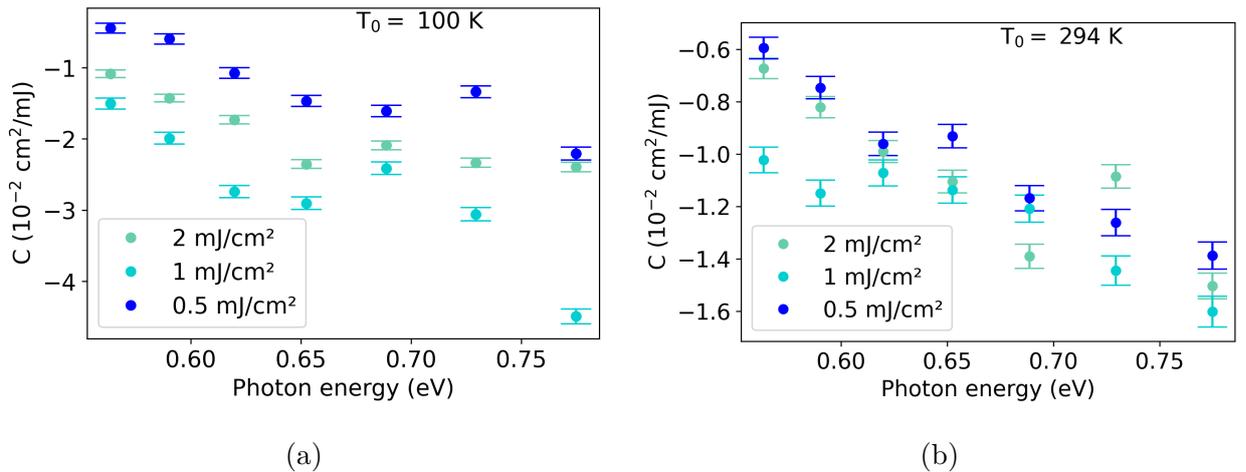


FIG. 56 : Valeurs extraites pour la constante de proportionnalité $C(\hbar\omega)$ à chaque fluence pour les températures de (a) 100 K et (b) 294 K.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 56, la constante de proportionnalité pour une même température et une même énergie de photon, reste du même ordre de grandeur pour

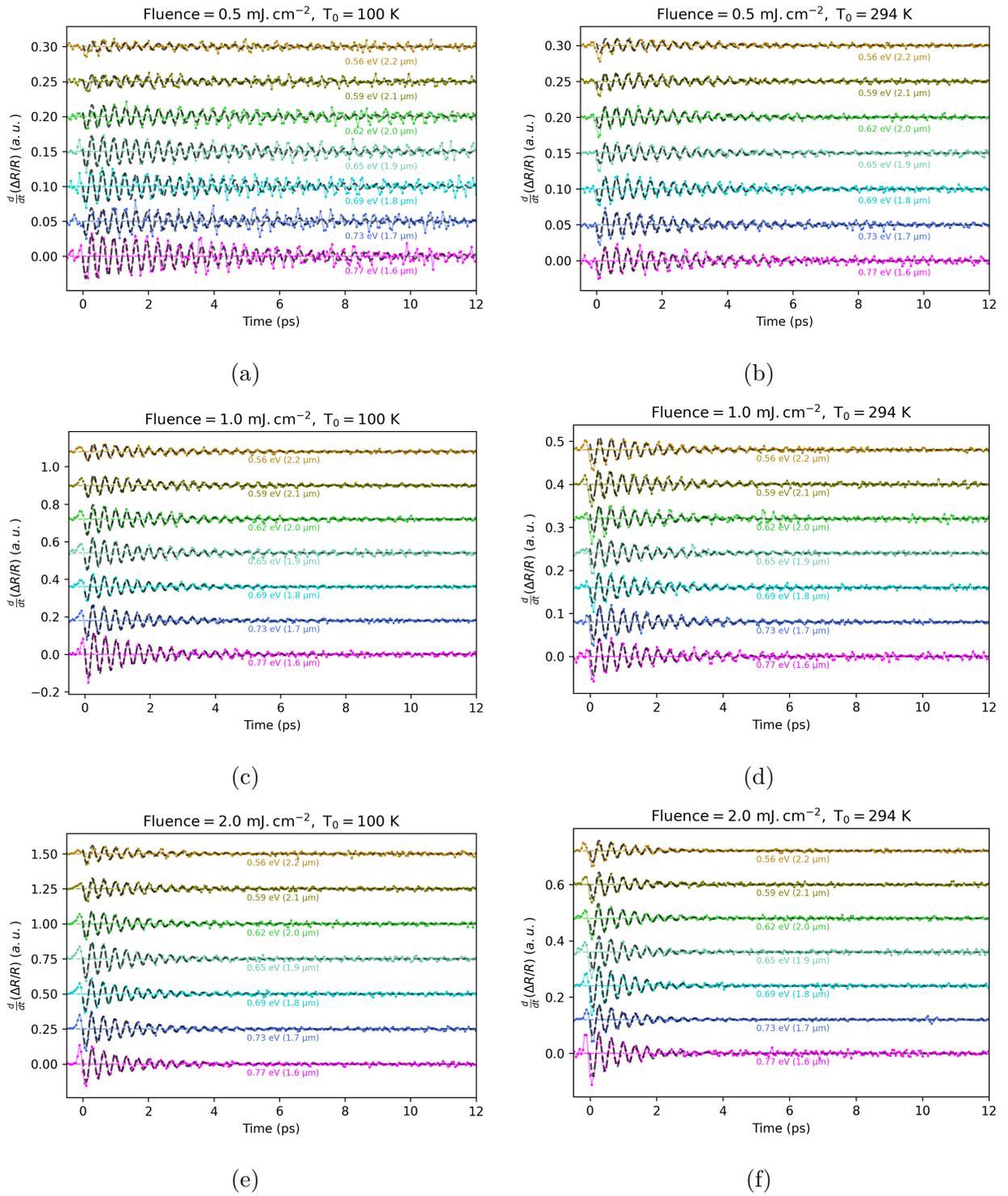


FIG. 57 : Dérivée temporelle de la réflectivité transitoire du bismuth entre 1,6 et 2,4 μm pour les fluences de 0,5 mJ.cm⁻² à (a) 100 K, (b) 294K; de 1,0 mJ.cm⁻² à (c) 100 K, (d) 294K; et de 2,0 mJ.cm⁻² à (e) 100 K, (f) 294K. Les courbes noires en pointillés sont le résultat des simulations.

chaque fluence. Nous remarquons des disparités dans le cas de la fluence de $0,5\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 100 K , qui peuvent entre autres s'expliquer par le bruit du signal. Enfin, nous remarquons que la valeur absolue de cette constante diminue avec l'énergie de photon. Ce qui semble en accord avec la faible amplitude du phonon cohérent observée dans la réflectivité transitoire à haute longueur d'onde de sonde (voir figure 52). La phase $\phi(\hbar\omega)$ ne semble pas consistante entre les différents signaux mais reste proche de zéro. De ce fait, l'inconsistance peut venir du bruit du dispositif expérimental ou bien d'un mauvais positionnement du zéro du signal expérimental. Nous avons tenté d'utiliser la valeur de la constante de taux de collision électron-phonon de la référence [111], qui donne $B = 8,37 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, mais la meilleure correspondance avec nos données expérimentales a été obtenue avec $B = 2,34 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. La meilleure correspondance avec les données expérimentales pour la constante de taux de collisions électron-électron a été obtenue avec $A = 1,2 \cdot 10^7 \text{ K}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à $T = 294 \text{ K}$ et $A = 9,6 \cdot 10^7 \text{ K}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à $T = 100 \text{ K}$. Une possible explication de l'accroissement du taux de collision électron-électron, est que la densité d'états électronique dans l'entourage du niveau de Fermi, augmente avec la diminution de la température de l'échantillon. Tel que cela a été observé par spectroscopie photoélectronique résolue en angle entre des températures variant entre 20 et 400 K [89].

Comme il a été observé précédemment dans la littérature, la fréquence d'oscillation du phonon cohérent observé ainsi que son amortissement dépendent de la fluence de la pompe [87]. Cependant, nous avons pu voir par l'intermédiaire de nos données expérimentales et de ce modèle que ce n'est pas une vision complète du phénomène. En effet, la pompe relaxe le gaz électronique en augmentant sa température mais le profil thermique en profondeur induit joue aussi un rôle. C'est ainsi que nous observons des fréquences et des amortissements différents du phonon optique (voir la figure 53), pour des énergies de photon de sonde différentes. Le temps de vie du phonon optique du modèle qui est identique pour toutes les longueurs d'onde de sonde et qui ne varie qu'en fonction de la fluence (voir table 5), souligne que nous observons toujours la même situation mais sous différentes perspectives à cause du changement de longueur de pénétration optique en fonction de l'impulsion sonde. Pour finir, l'accélération de la fréquence au cours du temps est directement corrélée à la thermalisation du gaz d'électrons et du réseau cristallin. De fait, il est possible de déduire indirectement le profil thermique du matériaux par observation de l'évolution de la fréquence du phonon cohérent.

TAB. 5 : Tableau des paramètres trouvés pour les simulations réalisées à 100 et 294 K ; à 0,5, 1,0 et 2,0 mJ.cm⁻²

| Temperature (K) | 100 | | | 294 | | |
|--|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Fluence (mJ/cm ²) | 0,5 | 1.0 | 2.0 | 0,5 | 1.0 | 2.0 |
| A (10 ⁷ K ⁻² .s ⁻¹) | 9.6 ± 0,8 | | | 1,20 ± 0,09 | | |
| B (10 ¹⁰ K ⁻¹ .s ⁻¹) | 2,34052185 ± 3 · 10 ⁻⁸ | | | | | |
| τ_{ph} (ps) | 4,6 ± 0,2 | 1,85 ± 0,04 | 1,57 ± 0,04 | 3,5 ± 0,4 | 2,1 ± 0,2 | 1,53 ± 0,08 |
| C(0,77 eV) (10 ⁻² cm ² /mJ) | -2,20 ± 0,09 | -4,5 ± 0,1 | -2,39 ± 0,07 | -1,39 ± 0,05 | -1,60 ± 0,06 | -1,50 ± 0,05 |
| C(0,73 eV) (10 ⁻² cm ² /mJ) | -1,34 ± 0,08 | -3,06 ± 0,09 | -2,33 ± 0,06 | -1,26 ± 0,05 | -1,44 ± 0,06 | -1,09 ± 0,04 |
| C(0,69 eV) (10 ⁻² cm ² /mJ) | -1,61 ± 0,08 | -2,41 ± 0,09 | -2,09 ± 0,06 | -1,17 ± 0,05 | -1,21 ± 0,05 | -1,39 ± 0,05 |
| C(0,65 eV) (10 ⁻² cm ² /mJ) | -1,47 ± 0,08 | -2,90 ± 0,09 | -2,35 ± 0,06 | -0,93 ± 0,04 | -1,14 ± 0,05 | -1,11 ± 0,04 |
| C(0,62 eV) (10 ⁻² cm ² /mJ) | -1,07 ± 0,07 | -2,74 ± 0,09 | -1,73 ± 0,06 | -0,96 ± 0,04 | -1,07 ± 0,05 | -0,99 ± 0,04 |
| C(0,59 eV) (10 ⁻² cm ² /mJ) | -0,59 ± 0,07 | -1,99 ± 0,08 | -1,43 ± 0,06 | -0,75 ± 0,04 | -1,15 ± 0,05 | -0,82 ± 0,04 |
| C(0,56 eV) (10 ⁻² cm ² /mJ) | -0,44 ± 0,07 | -1,50 ± 0,08 | -1,08 ± 0,05 | -0,60 ± 0,04 | -1,02 ± 0,05 | -0,67 ± 0,04 |
| ϕ (0,77 eV) | -0,01 ± 0,04 | -0,23 ± 0,02 | -0,23 ± 0,02 | 0,00 ± 0,03 | -0,33 ± 0,03 | 0,00 ± 0,03 |
| ϕ (0,73 eV) | 0,00 ± 0,06 | 0,40 ± 0,03 | -0,04 ± 0,02 | 0,00 ± 0,04 | -0,40 ± 0,04 | 0,00 ± 0,04 |
| ϕ (0,69 eV) | -0,04 ± 0,05 | 0,31 ± 0,04 | 0,17 ± 0,03 | 0,00 ± 0,04 | 0,00 ± 0,04 | 0,00 ± 0,03 |
| ϕ (0,65 eV) | -0,12 ± 0,05 | 0,26 ± 0,03 | -0,07 ± 0,02 | -0,31 ± 0,05 | -0,31 ± 0,04 | 0,00 ± 0,04 |
| ϕ (0,62 eV) | -0,34 ± 0,07 | 0,22 ± 0,03 | -0,20 ± 0,03 | 0,00 ± 0,04 | -0,31 ± 0,04 | 0,31 ± 0,04 |
| ϕ (0,59 eV) | -0,3 ± 0,1 | -0,13 ± 0,04 | -0,27 ± 0,04 | 0,00 ± 0,05 | 0,00 ± 0,04 | 0,00 ± 0,05 |
| ϕ (0,56 eV) | -0,3 ± 0,2 | 0,00 ± 0,06 | -0,43 ± 0,05 | -0,31 ± 0,07 | -0,43 ± 0,04 | 0,00 ± 0,06 |

Conclusion et perspectives

Cette thèse a marqué une avancée significative dans la compréhension des boîtes quantiques de HgTe, en dévoilant les dynamiques des porteurs au sein de ces nanostructures grâce à notre dispositif de spectroscopie laser ultrarapide, possédant une résolution temporelle fine et un accès à une grande gamme spectrale pour nos impulsions laser. Les mesures de réflectivité résolues en temps ont permis des éclaircissements cruciaux sur la dynamique des porteurs aux échelles de temps picoseconde et sub-picoseconde. En utilisant, un modèle de puits quantique à trois dimensions, il nous a été possible de déduire les potentiels processus intervenant dans la dynamique ultrarapide des porteurs et de construire une interprétation convaincante de nos résultats expérimentaux. Ces travaux ont permis d'établir des bases solides pour l'intégration de ces structures dans des dispositifs optoélectroniques. L'utilisation des expériences de spectroscopie pompe sonde a permis l'exploration de combinaisons innovantes telles que le mélange de boîtes de HgTe et de ZnO, conduisant à la réalisation de la première LED centrée à 2 μm . Outre ces avancées, une exploration a été entreprise avec des films comprenant un mélange de boîtes colloïdales de HgTe et de HgSe dopé n. Ce mélange a été utilisé pour exploiter l'absorption intrabande du HgSe et palier son problème de courant d'obscurité. Une application prometteuse de ce mélange a émergé dans le domaine des photodétecteurs dans l'infrarouge moyen, fonctionnant à 200 K. La synthèse chimique de ces nanocristaux présente une alternative à moindre coup en comparaison de la croissance épitaxiale des photodétecteurs infrarouges commerciaux, tels que l'InSb et le MCT, et représente un pas en avant significatif en termes de faisabilité et d'application pratique. L'étude du bismuth monocristallin en fonction de la température a également constitué une facette intrigante de ces travaux, avec une analyse de la dépendance de la fréquence du phonon cohérent par rapport à l'énergie de photon de la sonde, à l'aide d'un modèle simple. Cette première tentative d'analyse des résultats expérimentaux singuliers offre des perspectives nouvelles pour une compréhension approfondie de la dynamique du phonon cohérent dans le bismuth. Il en a suivi l'étude en température du HgTe colloïdal qui a permis de mettre en évidence le rétrécissement de sa bande interdite en accord avec les observations d'études antérieures [7], ainsi que des changements au niveau de la thermalisation des porteurs. Nous avons aussi obtenu des résultats expérimentaux surprenants à 7 K pour lesquelles nous n'avons pas d'interprétation solide à l'heure actuelle.

Une étude utilisant des impulsions sonde dans l'infrarouge moyen, voire lointain est par conséquent une nécessité pour avoir une observation plus fine de l'évolution de la dynamique ultrarapide des boîtes quantiques de HgTe. Cela permettrait de pouvoir suivre

l'évolution du décalage vers le rouge du premier exciton lorsque nous réduisons la température et comprendre ce qu'il se passe aux températures les plus basses. De plus, sonder les films de boîtes quantiques à cette gamme d'énergie pourrait nous permettre d'observer directement les comportements intrabande des porteurs et apporter une solidification de nos interprétations. Les raies d'absorption des ligands sont également comprises sur cette gamme spectrale et pourrait nous donner des indications sur l'influence du choix des ligands sur la dynamique générale des porteurs. Il serait ainsi possible en association avec la gamme du proche infrarouge d'avoir une image plus complète sur l'impact des ligands et pourrait mettre en évidence l'origine des asymétries entre les mobilités des électrons et des trous qu'il a été observé pour des ligands différents [113, 26] de ceux que nous avons utilisé dans le cadre de nos expériences. Un autre facteur d'intérêt est le choix du substrat de ces films et leur action sur la dynamique des boîtes qui n'a pas été traité dans le cadre de cette thèse mais reste important lorsque nous considérons l'intégration à des dispositifs optoélectroniques. Car comme nous avons pu le voir avec la LED à base de HgTe et de ZnO, la couche est en contact avec des couches différentes du substrat saphir utilisé lors de nos expériences. En suivant cette réflexion, il pourrait être aussi d'un grand intérêt de réaliser des expériences spectroscopie ultrarapide sur ces dispositifs, dans un cadre *in operando*. Pour finir, le cadre théorique de cette thèse a permis d'obtenir une base d'interprétation des résultats expérimentaux comme indiqué plus tôt. Il serait par conséquent intéressant de pousser cette analyse théorique par l'intermédiaire d'un modèle d'équations différentielles permettant de suivre la population des différents états quantiques entrant en jeu dans la dynamique et apporterait une plus-value à l'étude de la dynamique des porteurs dans le HgTe ou les mélanges qui ont été étudiés pour les dispositifs optoélectroniques présentés.

En somme, cette thèse a considérablement enrichi notre compréhension des propriétés électroniques et optiques des boîtes quantiques colloïdales de HgTe, tout en explorant des combinaisons novatrices et en ouvrant la voie à des applications pratiques dans le domaine de l'optoélectronique. Les multiples facettes de ces travaux témoignent du grand potentiel du développement de dispositifs à base de boîtes colloïdales.

Références

Références

- [1] C. Gréboval, A. Chu, N. Goubet, C. Livache, S. Ithurria, and E. Lhuillier, “Mercury Chalcogenide Quantum Dots : Material Perspective for Device Integration,” *Chemical Reviews*, vol. 121, pp. 3627–3700, Apr. 2021.
- [2] J. Qu, M. Weis, E. Izquierdo, S. G. Mizrahi, A. Chu, C. Dabard, C. Gréboval, E. Bos-savit, Y. Prado, E. Péronne, S. Ithurria, G. Patriarche, M. G. Silly, G. Vincent, D. Boschetto, and E. Lhuillier, “Electroluminescence from nanocrystals above 2 μm ,” *Nature Photonics*, vol. 16, pp. 38–44, Jan. 2022.
- [3] S. Keuleyan, J. Kohler, and P. Guyot-Sionnest, “Photoluminescence of Mid-Infrared HgTe Colloidal Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 2749–2753, Feb. 2014.
- [4] C. Melnychuk and P. Guyot-Sionnest, “Slow Auger Relaxation in HgTe Colloidal Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, pp. 2208–2211, May 2018.
- [5] A. Khalili, M. Weis, S. G. Mizrahi, A. Chu, T. H. Dang, C. Abadie, C. Gréboval, C. Dabard, Y. Prado, X. Z. Xu, E. Péronne, C. Livache, S. Ithurria, G. Patriarche, J. Ramade, G. Vincent, D. Boschetto, and E. Lhuillier, “Guided-Mode Resonator Coupled with Nanocrystal Intraband Absorption,” *ACS Photonics*, vol. 9, pp. 985–993, Mar. 2022.
- [6] G. Allan and C. Delerue, “Tight-binding calculations of the optical properties of HgTe nanocrystals,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 165437, Oct. 2012.
- [7] N. Moghaddam, C. Gréboval, J. Qu, A. Chu, P. Rastogi, C. Livache, A. Khalili, X. Z. Xu, B. Baptiste, S. Klotz, G. Fishman, F. Capitani, S. Ithurria, S. Sauvage, and E. Lhuillier, “The Strong Confinement Regime in HgTe Two-Dimensional Nanoplatelets,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, pp. 23460–23468, Oct. 2020.
- [8] P. Grima, A. Polian, M. Gauthier, J. Itié, M. Mezouar, G. Weill, J. Besson, D. Häuserman, and H. Hanfland, “Phase relationships in mercury telluride under high tempera-

-
- ture and pressure,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 56, pp. 525–530, Mar. 1995.
- [9] L. Śniadower, M. Psoda, and R. R. Gałazka, “X-Ray Measurements of Lattice Dilatation in HgTe,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 28, no. 2, pp. K121–K123, 1968.
- [10] A. Jayaraman, W. Klement, and G. C. Kennedy, “Melting and Polymorphic Transitions for Some Group II-VI Compounds at High Pressures,” *Physical Review*, vol. 130, pp. 2277–2283, June 1963.
- [11] T. Ouyang and M. Hu, “First-principles study on lattice thermal conductivity of thermoelectrics HgTe in different phases,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 245101, June 2015.
- [12] X. Chen, Y. Wang, T. Cui, Y. Ma, G. Zou, and T. Iitaka, “HgTe : A potential thermoelectric material in the cinnabar phase,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, p. 194713, May 2008.
- [13] N. G. Wright, M. I. McMahon, R. J. Nelmes, and A. San-Miguel, “Crystal structure of the cinnabar phase of HgTe,” *Physical Review B*, vol. 48, pp. 13111–13114, Nov. 1993.
- [14] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, and P. A. Wood, “Mercury 4.0 : from visualization to analysis, design and prediction,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 53, pp. 226–235, Feb. 2020.
- [15] A. K. Kushwaha, “Lattice dynamical properties of MnTe, HgTe and their mixed semiconductor $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 38, pp. 1765–1769, Dec. 2015.
- [16] S. Pierini, F. Capitani, M. Scimeca, S. Kozlov, D. Pierucci, R. Alchaar, C. Abadie, A. Khalili, M. Cavallo, T. H. Dang, H. Zhang, E. Bossavit, C. Gréboval, J. Avila, B. Baptiste, S. Klotz, A. Sahu, C. Feuillet-Palma, X. Z. Xu, A. Ouerghi, S. Ithurria, J. K. Utterback, S. Sauvage, and E. Lhuillier, “Vanishing Confinement Regime in Terahertz HgTe Nanocrystals Studied under Extreme Conditions of Temperature and Pressure,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 13, pp. 6919–6926, Aug. 2022.
- [17] M. Grynberg, R. Le Toullec, and M. Balkanski, “Dielectric function in HgTe between 8 and 300°K,” *Physical Review B*, vol. 9, pp. 517–526, Jan. 1974.
-

-
- [18] H. Képa, T. Giebultowicz, B. Buras, B. Lebeck, and K. Clausen, “A Neutron Scattering Study of Lattice Dynamics of HgTe and HgSe,” *Physica Scripta*, vol. 25, pp. 807–809, June 1982.
- [19] A. Ingale, M. L. Bansal, and A. P. Roy, “Resonance Raman scattering in HgTe : TO-phonon and forbidden-LO-phonon cross section near the E₁ gap,” *Physical Review B*, vol. 40, pp. 12353–12358, Dec. 1989.
- [20] Q. Li, J. Zhang, Q. Zheng, W. Guo, J. Cao, M. Jin, X. Zhang, N. Li, Y. Wu, X. Ye, P. Chen, J. Zhu, T. Wang, W. Shi, F. Wang, W. Yang, and X. Qin, “Pressure-Induced Superconductivity in HgTe Single-Crystal Film,” *Advanced Science*, vol. 9, p. 2200590, June 2022.
- [21] P. Harrison and A. Valavanis, *Quantum wells, wires and dots : theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*. Chichester, West Sussex, United Kingdom ; Hoboken, NJ, USA : Wiley, fourth edition ed., 2016.
- [22] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. Graduate texts in physics, Berlin ; New York : Springer, 4th ed ed., 2010.
- [23] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors : An Introduction Including Nanophysics and Applications*. Graduate Texts in Physics, Cham : Springer International Publishing : Imprint : Springer, 3rd ed. 2016 ed., 2016.
- [24] F. P. García De Arquer, D. V. Talapin, V. I. Klimov, Y. Arakawa, M. Bayer, and E. H. Sargent, “Semiconductor quantum dots : Technological progress and future challenges,” *Science*, vol. 373, p. eaaz8541, Aug. 2021.
- [25] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique*. Savoirs actuels, Les Ulis Paris : EDP sciences CNRS éditions, nouvelle éd ed., 2018.
- [26] A. Chu, B. Martinez, S. Ferré, V. Noguier, C. Gréboval, C. Livache, J. Qu, Y. Prado, N. Casaretto, N. Goubet, H. Cruguel, L. Dudy, M. G. Silly, G. Vincent, and E. Lhuillier, “HgTe Nanocrystals for SWIR Detection and Their Integration up to the Focal Plane Array,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, pp. 33116–33123, Sept. 2019.
- [27] B. Martinez, C. Livache, L. D. Notemgnou Mouafo, N. Goubet, S. Keuleyan, H. Cruguel, S. Ithurria, H. Aubin, A. Ouerghi, B. Doudin, E. Lacaze, B. Dubertret, M. G.

-
- Silly, R. P. S. M. Lobo, J.-F. Dayen, and E. Lhuillier, “HgSe Self-Doped Nanocrystals as a Platform to Investigate the Effects of Vanishing Confinement,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 36173–36180, Oct. 2017.
- [28] O. Malyk, “Nonelastic charge carrier scattering in mercury telluride,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 371, pp. 146–149, May 2004.
- [29] P. Byszewski, E. Z. Dziuba, R. R. Galazka, K. Szlenk, K. Szymborski, and W. Walukiewicz, “Magnetic-Field-Induced Energy Gap in HgTe Observed in Transport Measurements,” *physica status solidi (b)*, vol. 71, pp. 117–124, Sept. 1975.
- [30] Z. Dziuba and J. Wróbel, “The Mobility of Electrons and Holes in HgTe in the Temperature Range of Intrinsic Conduction,” *physica status solidi (b)*, vol. 100, pp. 379–387, Aug. 1980.
- [31] J. Baars and F. Sorger, “Reststrahlen spectra of HgTe and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$,” *Solid State Communications*, vol. 10, pp. 875–878, May 1972.
- [32] E. Lhuillier, S. Keuleyan, and P. Guyot-Sionnest, “Optical properties of HgTe colloidal quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 23, p. 175705, May 2012.
- [33] J. Zhang and B. I. Shklovskii, “Density of states and conductivity of a granular metal or an array of quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 70, p. 115317, Sept. 2004.
- [34] H. Moreira, Q. Yu, B. Nadal, B. Bresson, M. Rosticher, N. Lequeux, A. Zimmers, and H. Aubin, “Electron Cotunneling Transport in Gold Nanocrystal Arrays,” *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 176803, Oct. 2011.
- [35] P. Guyot-Sionnest, “Electrical Transport in Colloidal Quantum Dot Films,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 1169–1175, May 2012.
- [36] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Hoboken, NJ : Wiley, 8th ed ed., 2005.
- [37] T. B. Tran, I. S. Beloborodov, X. M. Lin, T. P. Bigioni, V. M. Vinokur, and H. M. Jaeger, “Multiple Cotunneling in Large Quantum Dot Arrays,” *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 076806, Aug. 2005.
- [38] F. Wooten, *Optical properties of solids*. New York : Academic Press, 1972.
- [39] Z. Hens, “Can the oscillator strength of the quantum dot bandgap transition exceed unity?,” *Chemical Physics Letters*, vol. 463, pp. 391–395, Oct. 2008.
-

-
- [40] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. Berlin, New York : Springer ; Academic Press, 1957. OCLC : 680544096.
- [41] B. Alén, J. Bosch, D. Granados, J. Martínez-Pastor, J. M. García, and L. González, “Oscillator strength reduction induced by external electric fields in self-assembled quantum dots and rings,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 045319, Jan. 2007.
- [42] D. Strickland and G. Mourou, “Compression of amplified chirped optical pulses,” *Optics Communications*, vol. 56, pp. 219–221, Dec. 1985.
- [43] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Amsterdam ; Boston : Academic Press, 3rd ed ed., 2008.
- [44] C. Kolmeder, W. Zinth, and W. Kaiser, “Second harmonic beam analysis, a sensitive technique to determine the duration of single ultrashort laser pulses,” *Optics Communications*, vol. 30, pp. 453–457, Sept. 1979.
- [45] M. Bradler, P. Baum, and E. Riedle, “Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- J pump pulses,” *Applied Physics B*, vol. 97, pp. 561–574, Nov. 2009.
- [46] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Monographies de physique, Les Ulis Cedex, France : New York, N.Y : Les Editions de Physique ; Halsted Press, 1988.
- [47] M. Califano and P. Harrison, “Approximate methods for the solution of quantum wires and dots : Connection rules between pyramidal, cuboidal, and cubic dots,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 5054–5059, Nov. 1999.
- [48] J. D. Cooper, A. Valavanis, Z. Ikonić, P. Harrison, and J. E. Cunningham, “Finite difference method for solving the Schrödinger equation with band nonparabolicity in mid-infrared quantum cascade lasers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 113109, Dec. 2010.
- [49] C. Cabrera, D. Contreras-Solorio, and L. Hernández, “Joint density of states in low dimensional semiconductors,” *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 76, pp. 103–108, Feb. 2016.
- [50] I. Moreels, G. Allan, B. De Geyter, L. Wirtz, C. Delerue, and Z. Hens, “Dielectric function of colloidal lead chalcogenide quantum dots obtained by a Kramers-Krönig

-
- analysis of the absorbance spectrum,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 235319, June 2010.
- [51] D. B. Dement, M. Puri, and V. E. Ferry, “Determining the Complex Refractive Index of Neat CdSe/CdS Quantum Dot Films,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 21557–21568, Sept. 2018.
- [52] V. A. Markel, “Introduction to the Maxwell Garnett approximation : tutorial,” *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 33, p. 1244, July 2016.
- [53] B. Chehaibou, E. Izquierdo, A. Chu, C. Abadie, M. Cavallo, A. Khalili, T. H. Dang, C. Gréboval, X. Z. Xu, S. Ithurria, G. Vincent, B. Gallas, G. Mugny, A. Arnaud, E. Lhuillier, and C. Delerue, “The complex optical index of PbS nanocrystal thin films and their use for short wave infrared sensor design,” *Nanoscale*, vol. 14, no. 7, pp. 2711–2721, 2022.
- [54] M. Born, E. Wolf, A. B. Bhatia, P. C. Clemmow, D. Gabor, A. R. Stokes, A. M. Taylor, P. A. Wayman, and W. L. Wilcock, *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press, 7 ed., Oct. 1999.
- [55] J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabinye, K. E. Paul, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, “Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 2597–2609, Mar. 2003.
- [56] A. Al-Otaify, S. V. Kershaw, S. Gupta, A. L. Rogach, G. Allan, C. Delerue, and D. J. Binks, “Multiple exciton generation and ultrafast exciton dynamics in HgTe colloidal quantum dots,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 39, p. 16864, 2013.
- [57] H. Zhang and P. Guyot-Sionnest, “Shape-Controlled HgTe Colloidal Quantum Dots and Reduced Spin–Orbit Splitting in the Tetrahedral Shape,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 11, pp. 6860–6866, Aug. 2020.
- [58] B. Chehaibou, C. Abadie, Y. Prado, X. Z. Xu, G. Vincent, B. Gallas, G. Mugny, A. Arnaud, E. Lhuillier, and C. Delerue, “Modeling HgTe Complex Optical Index from Bulk to Nanocrystal Layers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, pp. 13789–13799, July 2023.

-
- [59] A. Rogach, S. V. Kershaw, M. Burt, M. T. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmüller, and H. Weller, “Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence,” *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 552–555, May 1999.
- [60] P. Guyot-Sionnest, S. Keuleyan, H. Liu, and E. Lhuillier, “Colloidal quantum dots for mid-IR detection,” *SPIE Newsroom*, May 2012.
- [61] S. E. Keuleyan, P. Guyot-Sionnest, C. Delerue, and G. Allan, “Mercury Telluride Colloidal Quantum Dots : Electronic Structure, Size-Dependent Spectra, and Photocurrent Detection up to 12 μm ,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 8676–8682, Aug. 2014.
- [62] A. M. Kelley, “Electron–Phonon Coupling in CdSe Nanocrystals from an Atomistic Phonon Model,” *ACS Nano*, vol. 5, pp. 5254–5262, June 2011.
- [63] J. Cui, A. P. Beyler, I. Coropceanu, L. Cleary, T. R. Avila, Y. Chen, J. M. Cordero, S. L. Heathcote, D. K. Harris, O. Chen, J. Cao, and M. G. Bawendi, “Evolution of the Single-Nanocrystal Photoluminescence Linewidth with Size and Shell : Implications for Exciton–Phonon Coupling and the Optimization of Spectral Linewidths,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 289–296, Jan. 2016.
- [64] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros, and M. Rosen, “Observation of the ”Dark Exciton” in CdSe Quantum Dots,” *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 3728–3731, Nov. 1995.
- [65] M. Korkusinski, O. Voznyy, and P. Hawrylak, “Fine structure and size dependence of exciton and biexciton optical spectra in CdSe nanocrystals,” *Physical Review B*, vol. 82, p. 245304, Dec. 2010.
- [66] O. Voznyy, L. Levina, F. Fan, G. Walters, J. Z. Fan, A. Kiani, A. H. Ip, S. M. Thon, A. H. Proppe, M. Liu, and E. H. Sargent, “Origins of Stokes Shift in PbS Nanocrystals,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 7191–7195, Dec. 2017.
- [67] . O’Connor, A. O’Riordan, H. Doyle, S. Moynihan, A. Cuddihy, and G. Redmond, “Near-infrared electroluminescent devices based on colloidal HgTe quantum dot arrays,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 201114, May 2005.
- [68] J. Qu, P. Rastogi, C. Gréboval, D. Lagarde, A. Chu, C. Dabard, A. Khalili, H. Cruguel, C. Robert, X. Z. Xu, S. Ithurria, M. G. Silly, S. Ferré, X. Marie, and E. Lhuillier, “Electroluminescence from HgTe Nanocrystals and Its Use for Active Imaging,” *Nano Letters*, vol. 20, pp. 6185–6190, Aug. 2020.

-
- [69] Y. Prado, J. Qu, C. Gréboval, C. Dabard, P. Rastogi, A. Chu, A. Khalili, X. Z. Xu, C. Delerue, S. Ithurria, and E. Lhuillier, “Seeded Growth of HgTe Nanocrystals for Shape Control and Their Use in Narrow Infrared Electroluminescence,” *Chemistry of Materials*, vol. 33, pp. 2054–2061, Mar. 2021.
- [70] M. Achermann, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, “Multiexcitons confined within a subexcitonic volume : Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 245302, Dec. 2003.
- [71] C. Bonati, M. B. Mohamed, D. Tonti, G. Zgrablic, S. Haacke, F. Van Mourik, and M. Chergui, “Spectral and dynamical characterization of multiexcitons in colloidal CdSe semiconductor quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 71, p. 205317, May 2005.
- [72] A. G. Midgett, H. W. Hillhouse, B. K. Hughes, A. J. Nozik, and M. C. Beard, “Flowing versus Static Conditions for Measuring Multiple Exciton Generation in PbSe Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 17486–17500, Oct. 2010.
- [73] Y.-S. Park, W. K. Bae, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, “Auger Recombination of Biexcitons and Negative and Positive Trions in Individual Quantum Dots,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 7288–7296, July 2014.
- [74] K. Wu, J. Lim, and V. I. Klimov, “Superposition Principle in Auger Recombination of Charged and Neutral Multicarrier States in Semiconductor Quantum Dots,” *ACS Nano*, vol. 11, pp. 8437–8447, Aug. 2017.
- [75] L.-W. Wang, M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti, “Pseudopotential Theory of Auger Processes in CdSe Quantum Dots,” *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 056404, July 2003.
- [76] R. Vaxenburg, A. Rodina, A. Shabaev, E. Lifshitz, and A. L. Efros, “Nonradiative Auger Recombination in Semiconductor Nanocrystals,” *Nano Letters*, vol. 15, pp. 2092–2098, Mar. 2015.
- [77] V. I. Klimov, J. A. McGuire, R. D. Schaller, and V. I. Rupasov, “Scaling of multiexciton lifetimes in semiconductor nanocrystals,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 195324, May 2008.
- [78] I. Robel, R. Gresback, U. Kortshagen, R. D. Schaller, and V. I. Klimov, “Universal Size-Dependent Trend in Auger Recombination in Direct-Gap and Indirect-Gap Semiconductor Nanocrystals,” *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 177404, May 2009.
-

-
- [79] K. A. Sergeeva, K. Fan, A. A. Sergeev, S. Hu, H. Liu, C. C. Chan, S. V. Kershaw, K. S. Wong, and A. L. Rogach, “Ultrafast Charge Carrier Dynamics and Transport Characteristics in HgTe Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, pp. 19229–19239, Nov. 2022.
- [80] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi, “Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots,” *Science*, vol. 287, pp. 1011–1013, Feb. 2000.
- [81] M. Ruppert, H. Bui, L. K. Sagar, P. Geiregat, Z. Hens, G. Bester, and N. Huse, “Intraband dynamics of mid-infrared HgTe quantum dots,” *Nanoscale*, vol. 14, no. 11, pp. 4123–4130, 2022.
- [82] W. Wu, Z. Chai, Y. Gao, D. Kong, F. He, X. Meng, and Y. Wang, “Carrier dynamics and optical nonlinearity of alloyed CdSeTe quantum dots in glass matrix,” *Optical Materials Express*, vol. 7, p. 1547, May 2017.
- [83] C. Livache, B. Martinez, N. Goubet, C. Gréboval, J. Qu, A. Chu, S. Royer, S. Ithurria, M. G. Silly, B. Dubertret, and E. Lhuillier, “A colloidal quantum dot infrared photodetector and its use for intraband detection,” *Nature Communications*, vol. 10, p. 2125, Dec. 2019.
- [84] B. Martinez, J. Ramade, C. Livache, N. Goubet, A. Chu, C. Gréboval, J. Qu, W. L. Watkins, L. Becerra, E. Dandeu, J. L. Fave, C. Méthivier, E. Lacaze, and E. Lhuillier, “HgTe Nanocrystal Inks for Extended Short-Wave Infrared Detection,” *Advanced Optical Materials*, vol. 7, p. 1900348, Aug. 2019.
- [85] C. Gréboval, U. Noumbe, N. Goubet, C. Livache, J. Ramade, J. Qu, A. Chu, B. Martinez, Y. Prado, S. Ithurria, A. Ouerghi, H. Aubin, J.-F. Dayen, and E. Lhuillier, “Field-Effect Transistor and Photo-Transistor of Narrow-Band-Gap Nanocrystal Arrays Using Ionic Glasses,” *Nano Letters*, vol. 19, pp. 3981–3986, June 2019.
- [86] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S.-i. Nakashima, and K. Sakai, “Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses,” *Physical Review B*, vol. 58, pp. 5448–5452, Sept. 1998.
- [87] T. Garl, E. G. Gamaly, D. Boschetto, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and A. Rouse, “Birth and decay of coherent optical phonons in femtosecond-laser-excited bismuth,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 134302, Oct. 2008.
-

-
- [88] J. Faure, J. Mauchain, E. Papalazarou, M. Marsi, D. Boschetto, I. Timrov, N. Vast, Y. Ohtsubo, B. Arnaud, and L. Perfetti, “Direct observation of electron thermalization and electron-phonon coupling in photoexcited bismuth,” *Physical Review B*, vol. 88, p. 075120, Aug. 2013.
- [89] Y. Ohtsubo, Y. Yamashita, J. Kishi, S. Ideta, K. Tanaka, H. Yamane, J. E. Rault, P. Le Fèvre, F. Bertran, and S. Kimura, “Temperature-driven modification of surface electronic structure on bismuth, a topological border material,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 52, p. 254002, June 2019.
- [90] C.-H. Hsu, X. Zhou, T.-R. Chang, Q. Ma, N. Gedik, A. Bansil, S.-Y. Xu, H. Lin, and L. Fu, “Topology on a new facet of bismuth,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, pp. 13255–13259, July 2019.
- [91] R. Frisenda, Y. Niu, P. Gant, M. Muñoz, and A. Castellanos-Gomez, “Naturally occurring van der Waals materials,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 4, pp. 1–13, Oct. 2020.
- [92] P. Cucka and C. S. Barrett, “The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi,” *Acta Crystallographica*, vol. 15, pp. 865–872, Sept. 1962.
- [93] P. Hofmann, “The surfaces of bismuth : Structural and electronic properties,” *Progress in Surface Science*, vol. 81, pp. 191–245, Jan. 2006.
- [94] D. Boschetto, T. Garl, and A. Rousse, “Ultrafast dielectric function dynamics in bismuth,” *Journal of Modern Optics*, vol. 57, pp. 953–958, June 2010.
- [95] D. Boschetto, E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, D. Glijer, T. Garl, O. Albert, A. Rousse, and J. Etchepare, “Small Atomic Displacements Recorded in Bismuth by the Optical Reflectivity of Femtosecond Laser-Pulse Excitations,” *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 027404, Jan. 2008.
- [96] Y. Giret, A. Gellé, and B. Arnaud, “Entropy Driven Atomic Motion in Laser-Excited Bismuth,” *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 155503, Apr. 2011.
- [97] M. Hase, M. Kitajima, S.-i. Nakashima, and K. Mizoguchi, “Dynamics of Coherent Anharmonic Phonons in Bismuth Using High Density Photoexcitation,” *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 067401, Jan. 2002.

-
- [98] Y.-X. Yan, E. B. Gamble, and K. A. Nelson, “Impulsive stimulated scattering : General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 5391–5399, Dec. 1985.
- [99] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Theory for displacive excitation of coherent phonons,” *Physical Review B*, vol. 45, pp. 768–778, Jan. 1992.
- [100] R. Merlin, “Generating coherent THz phonons with light pulses,” *Solid State Communications*, vol. 102, pp. 207–220, Apr. 1997.
- [101] S. Fahy and D. A. Reis, “Coherent Phonons : Electronic Softening or Anharmonicity?,” *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 109701, Aug. 2004.
- [102] D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams, R. A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P. H. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, R. W. Falcone, P. H. Fuoss, K. J. Gaffney, M. J. George, J. Hajdu, M. P. Hertlein, P. B. Hillyard, M. Horn-von Hoegen, M. Kammler, J. Kaspar, R. Kienberger, P. Krejcik, S. H. Lee, A. M. Lindenberg, B. McFarland, D. Meyer, T. Montagne, E. D. Murray, A. J. Nelson, M. Nicoul, R. Pahl, J. Rudati, H. Schlarb, D. P. Siddons, K. Sokolowski-Tinten, T. Tschentscher, D. Von Der Linde, and J. B. Hastings, “Ultrafast Bond Softening in Bismuth : Mapping a Solid’s Interatomic Potential with X-rays,” *Science*, vol. 315, pp. 633–636, Feb. 2007.
- [103] T. Shin, “Femtosecond reflectivity study of coherent phonons in doubly photoexcited bismuth,” *Current Applied Physics*, vol. 19, pp. 256–259, Mar. 2019.
- [104] S. L. Johnson, P. Beaud, C. J. Milne, F. S. Krasniqi, E. S. Zijlstra, M. E. Garcia, M. Kaiser, D. Grolimund, R. Abela, and G. Ingold, “Nanoscale Depth-Resolved Coherent Femtosecond Motion in Laser-Excited Bismuth,” *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 155501, Apr. 2008.
- [105] M. Markov, J. Sjakste, G. Barbarino, G. Fugallo, L. Paulatto, M. Lazzeri, F. Mauri, and N. Vast, “Hydrodynamic Heat Transport Regime in Bismuth : A Theoretical Viewpoint,” *Physical Review Letters*, vol. 120, p. 075901, Feb. 2018.
- [106] H. J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, “Optical Constants from the Far Infrared to the x-Ray Region : Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Aluminum Oxide,” 5 1974.
- [107] H.-J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, “Optical constants from the far infrared to the x-ray region : Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃,” *JOSA*, vol. 65, pp. 742–744, June 1975.
-

-
- [108] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, “Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 075133, Feb. 2008.
- [109] A. B. Focke, R. B. Lindsay, and C. R. Wilks, “The Velocity of Sound in Single Crystals of Bismuth,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 9, pp. 348–351, Apr. 1938.
- [110] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee, and M. C. Downer, “Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission,” *Physical Review B*, vol. 50, pp. 8016–8019, Sept. 1994.
- [111] E. G. Gamaly and A. V. Rode, “Electron–phonon energy relaxation in bismuth excited by ultrashort laser pulse : temperature and fluence dependence,” *Applied Physics A*, vol. 110, pp. 529–535, Mar. 2013.
- [112] M. Kaveh and N. Wiser, “Electron-electron scattering in conducting materials,” *Advances in Physics*, vol. 33, pp. 257–372, Jan. 1984.
- [113] B. Martinez, C. Livache, N. Goubet, A. Jagtap, H. Cruguel, A. Ouerghi, E. Lacaze, M. G. Silly, and E. Lhuillier, “Probing Charge Carrier Dynamics to Unveil the Role of Surface Ligands in HgTe Narrow Band Gap Nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 859–865, Jan. 2018.

Titre : Dynamique ultrarapide dans les boîtes quantiques

Mots clés : Physique des solides, Interaction électron-phonon, Optique non-linéaire, Optique ultrarapide, Nanomatériaux, Boîtes quantiques.

Résumé : Cette thèse porte sur l'étude fondamentale et les applications optoélectroniques des boîtes quantiques colloïdales de chalcogénure de mercure, avec une prépondérance pour le tellurure de mercure (HgTe). Celui-ci possède grâce au confinement quantique des porteurs, d'incroyables propriétés optiques lui permettant de modifier sa bande interdite et de couvrir l'intégralité du spectre infrarouge. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur une gamme spectrale comprise entre 2 et 4 microns, qui présente un grand intérêt pour les instruments de guidage mais aussi la détection de certains polluants. Cette étude a principalement été réalisée par l'utilisation de lasers femtosecondes, dans le cadre de la réalisation d'expériences de spectroscopie pompe-

sonde. Cette technique a permis la caractérisation des propriétés électroniques des porteurs qui sont indispensables au développement et à la réalisation de sources lumineuses ainsi que de photodétecteurs. En effet, les données expérimentales obtenues dans le cadre de cette thèse ont abouti à la réalisation de la première diode électroluminescente centrée à une longueur d'onde de 2 microns ainsi que d'un photodétecteur centré à 4 microns et dont la température de fonctionnement a pu atteindre 200 K, à l'opposé des 80 K des photodétecteurs moyen infrarouge commerciaux. Pour finir, cette étude présente aussi le comportement du HgTe et du bismuth monocristallin en fonction de la température. Ce dernier nous ayant servi d'étalon pour cette partie de la thèse.

Title : Ultrafast dynamics in quantum dots

Keywords : Solid-state physics, Electron-phonon interaction, Non-linear optics, Ultrafast optics, Nanomaterials, Quantum dots.

Abstract : This thesis focuses on the fundamental study and the optoelectronic applications of colloidal quantum dots of mercury chalcogenide, with a preponderance for mercury telluride (HgTe). Thanks to the quantum confinement of the carriers, HgTe has incredible optical properties allowing it to modify its band gap and cover the entire infrared spectrum. In this thesis, we focused on a spectral range between 2 and 4 microns, which is of great interest for guidance instruments but also for the detection of certain pollutants. This study was mainly carried out using femtosecond lasers, in the context of pump-probe spectroscopy experiments. This technique allowed the cha-

racterization of the electronic properties of the carriers that are essential to the development and realization of light sources and photodetectors. Indeed, the experimental data obtained in the framework of this thesis led to the realization of the first light-emitting diode centered at a wavelength of 2 microns as well as a photodetector centered at 4 microns and whose operating temperature could reach 200 K, unlike the 80 K of commercial mid-infrared photodetectors. Finally, this study also presents the behaviour of HgTe and monocrystalline bismuth as a function of temperature. The latter served as a standard sample for this part of the thesis.