



THÈSE

Soutenue le 26 Octobre 2004

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg I)

(Spécialité : Matière Condensée)

par

Yannick Viale

Étude de boîtes quantiques de $CdZnTe$: processus de relaxation d'énergie et de phase.

Composition du jury

RAPPORTEUR INTERNE : M. Charles Hirlimann

RAPPORTEURS EXTERNES : M. Xavier Marie
M. Pierre Lefebvre

DIRECTEUR DE THÈSE : M. Pierre Gilliot

CODIRECTEUR DE THÈSE : M. Bernd Hönerlage

INVITÉ : M. Kheng Kuntheak



Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Groupe d'Optique Non Linéaire et d'Optoélectronique du laboratoire d'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg sous la direction de Pierre Gilliot et Bernd Hönerlage.

Tout d'abord, je tiens à remercier Charles Hirlimann, Xavier Marie et Pierre Lefebvre d'avoir accepté la charge d'être rapporteur de mon jury thèse. Je remercie également Kheng Kuntheak, lié à l'équipe de Grenoble qui élabore nos échantillons, d'avoir accepté l'invitation dans mon jury de thèse.

Je remercie Pierre Gilliot et Bernd Hönerlage pour m'avoir accueilli dans leur équipe et pour m'avoir guidé, aussi bien par leurs connaissances expérimentales que théoriques, afin de réaliser ce voyage dans l'univers des boîtes quantiques de CdZnTe. Je les remercie également pour m'avoir permis de présenter une partie de ce travail à une conférence internationale à Niagara Falls (US) et de la confiance qu'ils m'ont accordé pour m'y être rendu seul.

Je remercie tout particulièrement Olivier Crégut sans qui ce travail n'aurait pu être aussi riche et aussi abouti. Sa patience et sa disponibilité m'ont sauvé plus d'une fois des nombreuses chausse-trappes expérimentales.

Je remercie l'équipe mixte CEA-Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble pour la qualité de l'échantillon fournie.

Un grand merci à Janine Joseph et Jeanine Drivon pour les nombreux services rendus et pour nous chouchouter de temps à autres, nous les doctorants.

Spéciale dédicace aux deux compères Yannick Dappe et Jean-Charles Ribierre. On croise encore leur fantôme parfois, auprès d'une pinte de Guinness, la nuit du côté de la rue des couples, dans un lieu sombre et pourtant joyeux, que certains dénomment Pub Nelson. Méfiez vous de la bonne humeur du magicien Serge. Elle

pourrait vous attrapez et vous ne pourrez plus jamais partir.

Mention spéciale à Alain Fort pour notamment les excellents moments de table partagés et les retours que l'on pourrait qualifier de bucoliques.

Un merci collectif à tous ceux et celles avec qui j'ai passé de bons moments dans cet institut, à l'apéro mais pas seulement, mais la liste est longue, très longue...(je vais tout de même pas en écrire dix pages!)

Pour les instigateurs d'apéros, la relève est assurée. Merci Aude.

Merci à tous les poteaux de la rue Humann, de l'Irish café, de l'épicerie, du bar l'élastique, du Pub Nelson et bien d'autres sur Strasbourg restés ou bien partis entre temps vers d'autres horizons, ainsi que tous ceux de Nice et Paris.

Merci à mes parents qui chacun de leur côté ont su être là quand il le fallait.

« $E = mc^2$

L'énergie de ton idôlatrie est inversement proportionnel au carré de la distance qui me sépare de vous. C'est aussi cela la relativité... »

Léo Ferré

Table des matières

Introduction	1
1 Généralités sur les boîtes quantiques de CdTe/ZnTe	5
1.1 Rappels sur les semiconducteurs II-VI	5
1.1.1 Structure cristalline du <i>CdTe</i> et du <i>ZnTe</i>	5
1.1.2 Structure de bande	7
1.1.3 Cas du ternaire <i>Cd_{1-x}Zn_xTe</i>	7
1.2 Effet du confinement	9
1.2.1 Densité d'état	9
1.2.2 Transitions optiques	12
1.3 Boîtes quantiques de <i>CdTe/ZnTe</i>	13
1.3.1 Croissance épitaxiale	13
1.3.2 Caractéristiques des boîtes [10]	14
1.3.3 États électroniques dans une boîte quantique CdZnTe	16
1.4 Propriétés optiques et relaxation des porteurs dans les boîtes	20
1.4.1 Luminescence d'un ensemble de boîtes	20
1.4.2 Étude en micro-luminescence [10]	23
1.4.3 Interaction avec les phonons	23
2 Les montages expérimentaux	27
2.1 Description de la source laser	27
2.1.1 Oscillateur <i>Titane : Saphir (Ti : Sa)</i>	28
2.1.2 Amplificateur régénératif	29
2.1.3 Amplificateur paramétrique optique	31
2.1.4 Compresseur optique	32

2.1.5	Caractérisation spectrale et temporelle des impulsions . . .	34
2.2	Cryogénie	37
2.3	Détection	37
2.3.1	Mélange de quatre ondes	37
2.3.2	Expériences « pompe-sonde »	40
2.4	Spectroscopie d'excitation de la photoluminescence	40
2.4.1	Principe	40
2.4.2	Montage expérimental	40
2.5	Spectroscopie pompe-sonde	41
2.5.1	Principe	41
2.5.2	Montage expérimental	41
2.6	Spectroscopie par mélange de quatre ondes dégénérées	43
2.6.1	Principe	43
2.6.2	Équations de Bloch optiques	44
2.6.3	Polarisation du troisième ordre	46
2.6.4	Intensité du signal de mélange d'onde	47
2.6.5	Montage expérimental	48
2.7	Conclusion	50
3	Relaxation des populations	51
3.1	Spectres d'absorption et de luminescence	52
3.2	Spectre d'excitation de photoluminescence (PLE)	55
3.2.1	Énergie du phonon LO du $ZnTe$	56
3.2.2	Existence d'un continuum d'états	58
3.2.3	Réponse sélective en énergie des boîtes	60
3.3	Cascade de phonon	62
3.3.1	Émission multiphonon	62
3.3.2	Énergies de phonon	62
3.3.3	Lien avec les concentrations de l'alliage $CdZnTe$	65
3.3.4	Processus de cascade	67
3.4	Mécanisme de relaxation dans les boîtes quantiques	68
3.4.1	Facteur de Huang-Rhys	68
3.4.2	Interaction électron-phonon	69

3.4.3	Schéma de polarisation des boîtes quantiques	70
3.5	Efficacité quantique du processus d'émission d'un phonon	72
3.5.1	Émission d'un phonon	72
3.5.2	Relaxation dans le puits quantique de <i>CdZnTe</i>	78
3.5.3	Relaxation dans les boîtes quantiques	79
3.6	Étude en température	80
3.7	Conclusion	84
4	Dynamique de population et de déphasage	87
4.1	Dynamique du processus de relaxation depuis la barrière de <i>ZnTe</i>	87
4.1.1	Temps d'émission de la cascade de phonons	90
4.1.2	Redistribution des charges dans les boîtes quantiques . . .	91
4.1.3	Temps de vie de la transition électronique en émission . . .	92
4.2	Dynamique du processus de relaxation depuis le puits de <i>CdZnTe</i>	93
4.2.1	Réponse sélective en énergie des boîtes	94
4.2.2	Temps de relaxation intra-boîte	96
4.2.3	Schéma synthétique de la relaxation d'une boîte quantique	99
4.3	Origine des battements quantiques : le biexciton	99
4.3.1	Mélange de quatre ondes	100
4.3.2	Battements quantiques	102
4.3.3	Énergie de liaison du biexciton	107
4.4	La dynamique de déphasage	110
4.4.1	Déphasage dans les boîtes quantiques	110
4.4.2	Modélisation de la variation du temps de déphasage en fonction de l'intensité de l'excitation	113
4.4.3	Largeur de raie homogène	114
4.5	Conclusion	117
	Conclusion	119

Introduction

Les progrès dans la technologie des semiconducteurs au milieu des années 80, ont rendu possible la croissance de nanostructures 0D plus couramment dénommées de nos jours *boîtes quantiques*. La particularité de ces objets est d'être d'une taille d'une dizaine de nanomètres dans lesquels les porteurs se retrouvent confinés dans les trois directions de l'espace. La conséquence du confinement d'un électron dans un volume nanométrique donne lieu à une distribution discrète de la densité d'état qui modifie intrinsèquement les processus de relaxation des paires électron-trou photocréées observés dans les structures massives ou dans les puits quantiques. En raison de cette discrétisation de la densité d'état, on s'attend à une forte inhibition des processus de relaxation entre niveaux d'énergie, avec une incidence sur les temps de vie et les temps de déphasage optique des porteurs. Les cohérences doivent ainsi persister plus longtemps dans les boîtes que dans les cristaux macroscopiques. Cette caractéristique particulière de la densité d'état a mené à décrire ces nanostructures 0D comme des « *atomes artificiels* ». La palette offerte par les différents paramètres ajustables des boîtes quantiques permet d'envisager différentes formes des densités d'état qui les rendent intéressantes pour différentes applications en optoélectronique.

Les boîtes quantiques de semiconducteurs ont fait l'objet de nombreux travaux aussi bien expérimentaux que théoriques, portant sur les interactions à plusieurs corps [20, 49], sur les phénomènes liés au spin [8, 25], ainsi que sur les interactions avec les phonons [22, 30]. Les mécanismes de relaxation des excitations restent toutefois mal connus alors que leur compréhension est fondamentale pour le développement d'applications faisant appel à ces structures comme par exemple les sources à photon unique [27, 34, 43, 44] pour la cryptographie quantique.

Bien que la relaxation des paires électron-trou a été fortement étudiée dans

les semiconducteurs II-VI [12, 26, 58, 65–68], peu d’expériences ont été menées sur des boîtes quantiques de $CdTe/ZnTe$ [11, 63, 64]. Dans ce système, la relaxation par émission d’un nombre élevé de phonons optiques longitudinaux, similaire au phénomène observé dans les boîtes quantiques de $GaAs$ [30], a été observé récemment [41].

La compréhension et le contrôle des mécanismes de relaxation de phase et d’énergie est un enjeu important qui font donc des boîtes quantiques un candidat prometteur dans le développement des applications basées sur ces structures. Pour cela il nous faut comprendre comment le porteur interagit avec son environnement. C’est pourquoi dans le cadre de ce travail nous nous proposons d’étudier les mécanismes de relaxation des excitations électroniques dans des boîtes quantiques de semi-conducteur à grand gap tel que le $CdTe/ZnTe$.

Le premier chapitre a pour objet de présenter succinctement le carte d’identité de l’échantillon étudié. Dans un premier temps nous rappellerons quelques généralités sur les semiconducteurs II-VI. Nous rappellerons également les effets du confinement sur la densité d’état pour des nanostructures 0D. Par la suite nous décrirons brièvement la méthode de croissance et les caractéristiques principales de la structure des boîtes quantiques étudiées qui sont des nanostructures auto assemblées de $CdTe/ZnTe$. Nous présenterons également les résultats de l’équipe Grenobloise avec laquelle nous collaborons [11] sur ces mêmes structures dans laquelle il a été mis en évidence un élargissement de la raie homogène à zéro-phonon dû à l’interaction électron-phonon acoustique. Nous présenterons alors l’influence particulière du couplage des phonons sur la relaxation des porteurs, notamment des phonons optiques longitudinaux qui feront l’objet de ce mémoire.

Le chapitre 2 concerne les dispositifs expérimentaux. Nous présenterons les outils de spectroscopie à notre disposition pour effectuer cette étude. Nous décrirons à ce propos la source laser utilisée qui nous permet de générer deux impulsions laser femtosecondes cohérentes synchronisées de longueur d’onde différente ou non. Nous donnerons les éléments essentiels à la compréhension des techniques de spectroscopie de mélange de quatre ondes, de pompe-sonde et d’excitation de la photoluminescence.

A travers le chapitre 3, nous décrirons le processus de relaxation des paires électron-trou photocréées par les phonons optiques longitudinaux. L’expérience

d'excitation de la photoluminescence est la clef qui va nous permettre de mettre en évidence deux processus de relaxation différents : une relaxation par émission d'une cascade de phonons et une relaxation par polarisation des boîtes quantiques.

Dans le chapitre 4 , nous nous intéresserons à la dynamique de relaxation d'énergie et de phase des paires électron-trou. La technique dite pompe-sonde nous permettra de caractériser la dynamique de relaxation des populations. La technique de mélange de quatre ondes va nous permettre de mettre en évidence le fort confinement des paires électron-trou dans les boîtes quantiques et de discuter la dynamique de déphasage.

Chapitre 1

Généralités sur les boîtes quantiques de CdTe/ZnTe

Ce chapitre présente les propriétés générales des systèmes que nous allons étudier. Dans un premier temps, nous faisons des rappels sur les semiconducteurs II-VI qui sont à la base des nanostructures étudiées. Dans un deuxième temps, nous présentons les caractéristiques spécifiques à l'échantillon étudié. Nous introduisons enfin les propriétés physiques des boîtes quantiques et plus particulièrement leurs propriétés optiques.

1.1 Rappels sur les semiconducteurs II-VI

Les hétérostructures étudiées sont à base de semiconducteurs II-VI de la famille des tellurures : le tellure de cadmium $CdTe$ et le tellure de zinc $ZnTe$. À la suite nous présentons un certain nombre d'information concernant ces matériaux massifs. Par soucis de clarté, la plupart des paramètres et grandeurs physiques sont présentés sous forme de tableaux.

1.1.1 Structure cristalline du $CdTe$ et du $ZnTe$

Ces matériaux binaires cristallisent dans la structure cubique blende de zinc : Les atomes de cadmium (ou de zinc) et les atomes de tellure forment deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de

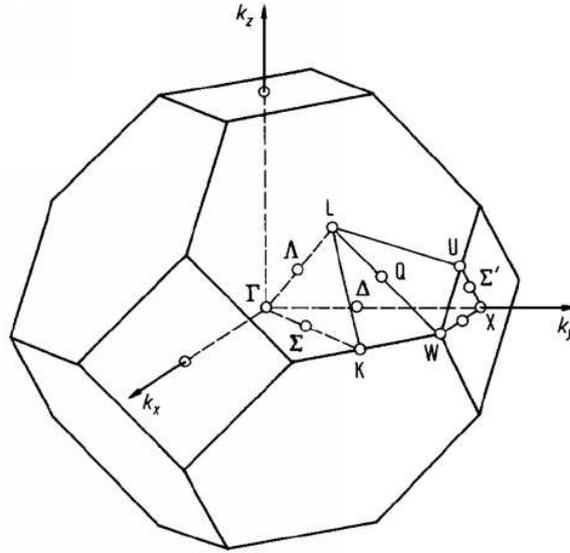


FIG. 1.1 – Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc [37].

la grande diagonale du cube. La différence du paramètre de maille entre $CdTe$ ($a_0 = 6,48 \text{ \AA}$) et $ZnTe$ ($a_0 = 6,10 \text{ \AA}$) est très importante ($\approx 5,8\%$). Ce désaccord de maille joue un rôle primordial dans la réalisation d'hétérostructures et permet la réalisation de boîtes quantiques par épitaxie, comme nous le verrons plus loin.

	CdTe	ZnTe
E_g	1606 meV	2391 meV
ϵ_∞	7,4 [6]	7,28 [38]
ϵ_0	10,6 [6]	10,3 [50]
Δ_{SO}	0,90 eV	0,91 eV
$m_{hh,z}$	0,4 [54]	0,6 [5]
m_e	0,096 [51]	0,122 [18]

TAB. 1.1 – Valeurs de quelques paramètres physiques de CdTe et ZnTe [37]

1.1.2 Structure de bande

Les matériaux binaires $CdTe$ et $ZnTe$ sont des semiconducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur figure 1.1). L'absorption et l'émission de lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde sans impliquer d'interaction avec d'autres quasiparticules comme les phonons.

La bande de conduction est deux fois dégénérée au point Γ et possède la symétrie Γ_6 . On attribue aux états de la bande de conduction un spin effectif $s = 1/2$. Le couplage spin-orbite décompose le maximum de la bande de valence en un quadruplet de symétrie Γ_8 (spin effectif $j = 3/2$) et un doublet Γ_7 (spin effectif $j = 1/2$). Leur différence d'énergie est Δ_{SO} . Dans les matériaux considérés, ces deux niveaux sont suffisamment séparés pour qu'on puisse les traiter comme complètement découplés (tableau 1.1) et les transitions optiques que nous considérerons n'impliquent que le quadruplet de spin effectif $j = 3/2$ formant deux bandes de trous. La structure de bande, calculée avec le formalisme de la méthode du pseudopotentiel [37], est représentée sur la figure 1.2. Largeur de bande interdite E_g , constante diélectrique statique ϵ_0 et ϵ_∞ et masses effectives des porteurs : le tableau 1.1 récapitule les grandeurs caractéristiques près du point Γ .

1.1.3 Cas du ternaire $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Nous verrons dans ce qui suit que la méthode de croissance utilisée mène à la formation, dans le type d'échantillons que nous avons étudiés, d'un matériau ternaire $Cd_{1-x}Zn_xTe$. La structure cristalline reste celle de la blende de zinc et l'on peut considérer avec une bonne approximation que le paramètre de maille varie linéairement avec la concentration x en Zn (loi de Végard). En ce qui concerne la largeur de bande interdite elle donne une loi quadratique en x [37] :

$$E_g(Cd_{1-x}Zn_xTe) = E_g(CdTe) \cdot (1 - x) + E_g(ZnTe) \cdot x + b \cdot x(1 - x), \quad (1.1)$$

où E_g est le gap d'énergie du matériau considéré. La figure 1.3 représente le gap d'énergie du ternaire en fonction de la concentration x de zinc pour une température de 12 K et 300 K. Les deux ensembles de résultats ont été ajustés

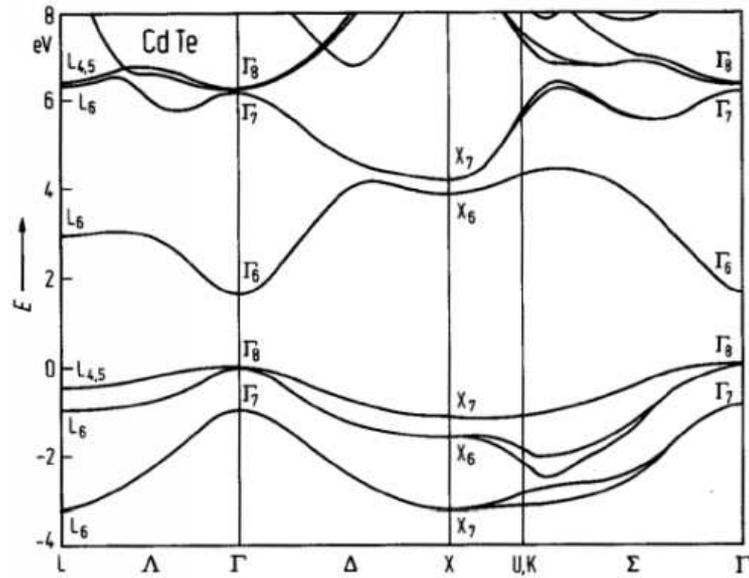


FIG. 1.2 – Structure de bande électronique de CdTe déterminée par calcul du pseudopotential empirique incluant le couplage spin-orbite [37] [17]. .

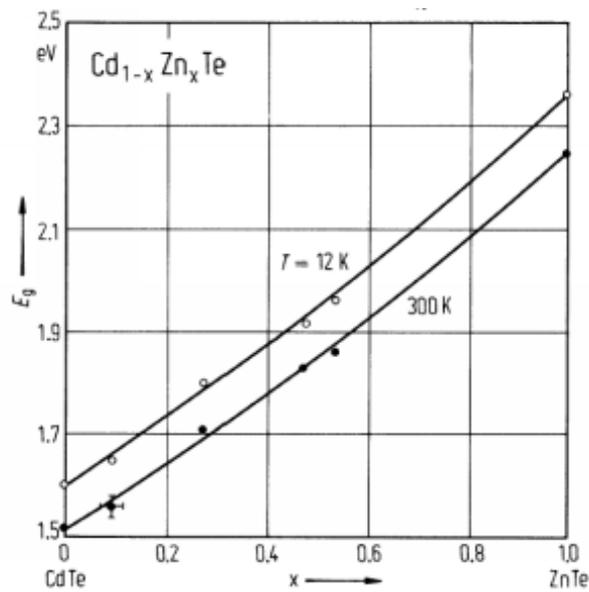


FIG. 1.3 – Gap d'énergie du $Cd_{1-x}Zn_xTe$ en fonction de la concentration en Zn [48].

par la loi de Végard 1.1 et donnent les formules suivantes [48] :

$$E_g(x) = 1.510 + 0.606x + 0.139x^2 \quad \text{pour } T = 300K \quad (1.2)$$

$$E_g(x) = 1.598 + 0.614x + 0.166x^2 \quad \text{pour } T = 12K \quad (1.3)$$

1.2 Effet du confinement

Le développement des procédés de croissance des matériaux à travers les techniques d'épitaxie a introduit une nouvelle notion : celle de *nanostructure*.

1.2.1 Densité d'état

Pour les matériaux massifs, on parle de matériau 3D, c'est à dire d'un cristal où l'ensemble des porteurs sont libres de se déplacer dans les trois directions de l'espace. Dans le cadre du modèle à une bande parabolique, isotrope et dégénéré en spin sans considérer les interactions coulombiennes, la densité d'état $\rho_{3D}(E)$ s'exprime selon :

$$\rho_{3D}(E) \propto (E - E_g)^{1/2} \quad (1.4)$$

où E_g est le gap du matériau considéré.

Dans le cas des matériaux tels que les *nanostructures*, les porteurs vont subir, dans une ou plusieurs directions de l'espace, des variations de potentiel sur une échelle nanométrique inférieure ou de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie définie par :

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e^*(E - E_g)}}, \quad (1.5)$$

où, pour un électron de la bande de conduction, m_e^* est la masse effective de l'électron et $E - E_g$ est l'énergie en excès par rapport au gap de l'électron. Pour les semiconducteurs usuels, cette distance est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il s'ensuit que les états électroniques ne vont plus correspondre à ceux du matériau massif. Les électrons et les trous connaissent un effet de confinement.

Le confinement des porteurs dans une direction de l'espace a déjà été largement étudié dans des structures appelées puits quantiques . Les porteurs sont

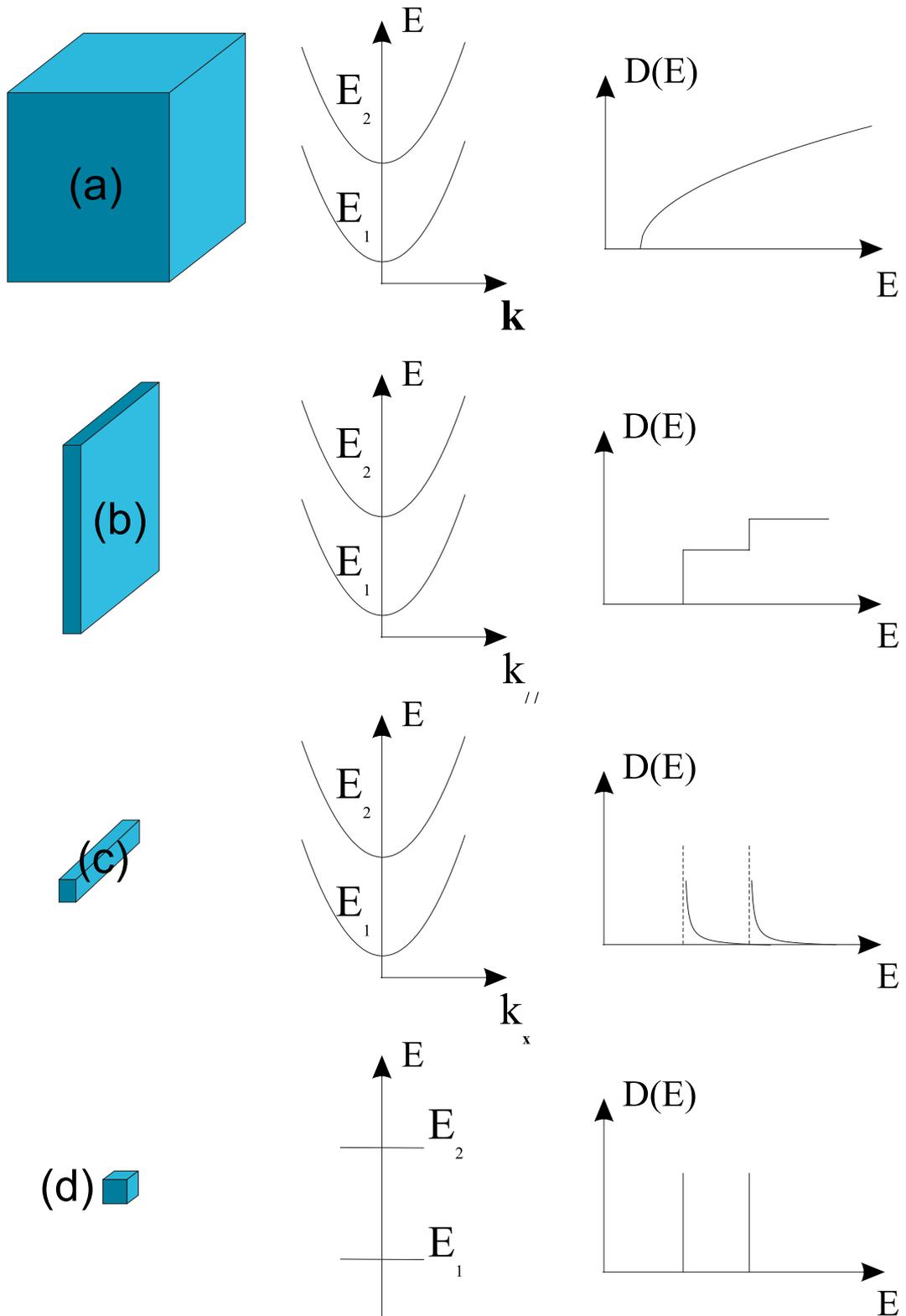


FIG. 1.4 – Relation de dispersion et densité d'états de systèmes de type : (a) massifs 3D, (b) puits quantiques 2D, (c) fils quantiques 1D, (d) boîtes quantiques 0D

confinés suivant l'axe de croissance et ont un mouvement libre dans le plan des couches. L'énergie des électrons dans ces structures est alors du type :

$$E_{e,n_z} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e} + E_{n_z} \quad (1.6)$$

où k_{\parallel} est le module du vecteur d'onde de l'électron dans le plan, et E_{n_z} une énergie prenant des valeurs discrètes du fait du confinement. Cette énergie de confinement dépend des caractéristiques du puits quantique, comme la largeur du puits et la hauteur de la barrière. La densité d'états dans un système 2D est représentée sur la figure 1.4 (b) s'exprime de la manière suivante :

$$\rho_{2D}(E) \propto \Theta [E - (E_g - E_{n_z})] \quad (1.7)$$

où Θ est la fonction d'Heavyside.

Le confinement des porteurs dans deux directions de l'espace permet la réalisation de structures dénommées fils quantiques. Ces structures ne sont pas étudiées dans ce mémoire, et nous en donnons ici pour mémoire l'énergie des porteurs et la densité d'états :

$$E_{e,n} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_e} + E_{n_y} + E_{n_z}. \quad (1.8)$$

$$\rho_{1D}(E) \propto 1/\sqrt{E - E_{n_y} - E_{n_z}}. \quad (1.9)$$

Le confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace permet la réalisation de structures communément appelées nanocristaux ou boîtes quantiques. Le spectre d'énergie des porteurs est dans ce cas totalement discret comme celui d'un atome. La densité d'états d'un tel système est une série de pic de Dirac (figure 1.4 (d)) s'écrivant sous la forme

$$\rho_{0D}(E) \propto \delta (E - (E_g + E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z})). \quad (1.10)$$

Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques spécifiques des nanostructures. La situation est donc cette fois très différente des systèmes 2D et 1D puisque, dans les boîtes quantiques, l'énergie ne varie plus de manière continue. C'est cette propriété des boîtes qui fait leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications car elles pourraient constituer par de nombreux aspects des « atomes artificiels ».

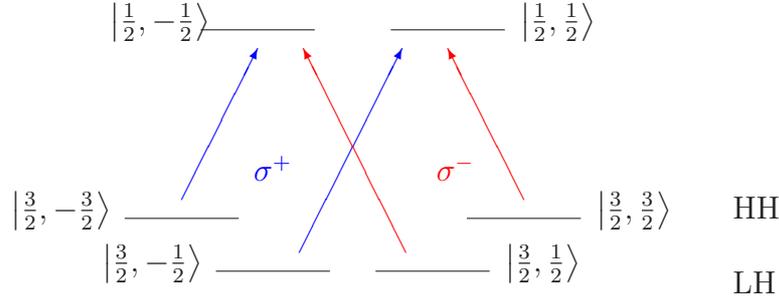


FIG. 1.5 – Transitions optiques permises entre les états de Bloch de la bande de valence et de la bande de conduction avec une lumière polarisée circulairement.

1.2.2 Transitions optiques

Nous avons vu, au paragraphe 1.1.2, que nous ne tiendrons compte que des bandes de symétrie Γ_6 et Γ_8 que nous pouvons réécrire dans la base des états propres en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$:

$$\Gamma_6 : \quad \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = |S\rangle |\uparrow\rangle \quad (1.11)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = |S\rangle |\downarrow\rangle \quad (1.12)$$

$$\Gamma_8 : \quad \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |0\rangle |\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |0\rangle |\downarrow\rangle \quad (1.13)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |0\rangle |\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |0\rangle |\uparrow\rangle \quad (1.14)$$

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = |1\rangle |\uparrow\rangle \quad (1.15)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = |-1\rangle |\downarrow\rangle \quad (1.16)$$

L'effet de fort confinement dans l'axe de croissance lève la dégénérescence sur Γ_8 et nous obtenons ainsi de nouveaux états pour les trous lourds $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ et pour les trous légers $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$. Les transitions possibles sont représentées dans le cas de lumière polarisée circulairement sur la figure 1.5. Du fait de ce fort confinement on suppose que les nouveaux états sont suffisamment séparés, et nous ne nous intéresserons alors qu'aux transitions impliquant les trous lourds et la bande de conduction .

1.3 Boîtes quantiques de $CdTe/ZnTe$

Les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse ont été réalisés au sein du groupe CEA-CNRS «Nanophysique et semiconducteurs », commun au Laboratoire de Spectrométrie Physique et au DRFMC/SP2M du CEA à Grenoble. Ils ont fait l'objet de quelques études que nous aborderons plus loin et sont décrits dans la référence [10]. Nous ne rappellerons donc que brièvement ici la méthode de croissance et les caractéristiques principales de la structure de ces boîtes quantiques qui sont des nanostructures auto-assemblées de $CdTe/ZnTe$.

1.3.1 Croissance épitaxiale

Les boîtes quantiques sont obtenues par croissance épitaxiale par jet moléculaire sur un substrat de $ZnTe$ nominal (001). Après la croissance d'une couche tampon de $ZnTe$ ($2\mu m$), un plan de boîtes est obtenu par la croissance de quelques monocouches (MCs) de $CdTe$ suivi d'une croissance de 10 nm de $ZnTe$. Une forte densité de boîtes est obtenue pour une épaisseur déposée de 5,2 MCs. On réalise de cette manière 10 plans de boîtes successifs.

Le mécanisme menant à la formation de boîtes quantiques est le suivant. Pour un fort désaccord de maille entre deux semiconducteurs, la croissance épitaxiale peut conduire, sous certaines conditions, à une transition brutale d'une croissance bidimensionnelle (2D), à une croissance mixte 2D+3D et à la formation d'îlots 3D. Ce dernier mode de croissance, appelé mode Stranski-Krastanov (SK), traduit la relaxation des contraintes emmagasinées dans la couche 2D par la formation d'îlots 3D.

La croissance des boîtes quantiques n'est ici pourtant pas purement Stranski-Krastanov. En effet, la relaxation des contraintes ne se produit qu'après le recouvrement de l'épaisseur de $CdTe$ par quelques couches de $ZnTe$. Ce type de croissance a la particularité de ne pas conduire à la formation d'une couche de mouillage, c'est-à-dire d'une couche continue de même composition que les boîtes mais d'épaisseur très faible.

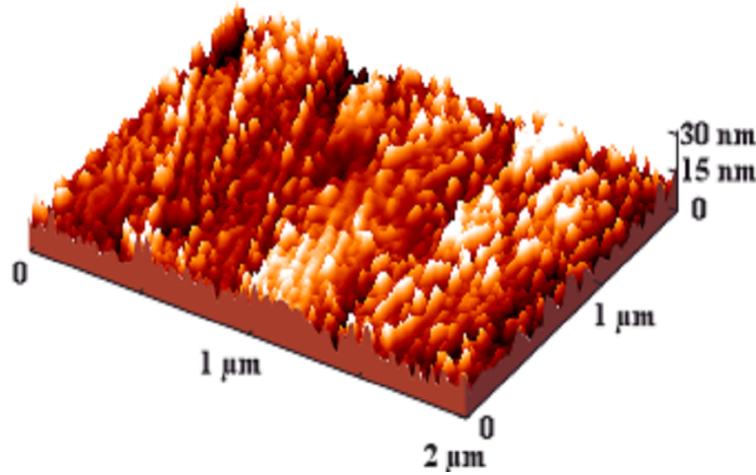


FIG. 1.6 – Image en AFM sous ultra-vide d'une surface d'un échantillon 5,2 MCs après désorption de la couche de tellure amorphe. Les couches de CdTe encapsulées dans des barrières ZnTe n'ont pas été perturbées par du tellure amorphe. À noter que la figure présente la structure d'autres boîtes quantiques que celles que nous avons étudiées. [39]

1.3.2 Caractéristiques des boîtes [10]

L'énergie de bande interdite est plus faible quand la concentration en cadmium du ternaire augmente au détriment du zinc dans le ternaire $CdZnTe$. Ceci assure un confinement des électrons et des trous dans les îlots riches en cadmium dans le plan des couches. En ce qui concerne le confinement dans la direction de croissance, l'encapsulation de la couche de CdTe dans des barrières de ZnTe assure un confinement abrupt. Ainsi, les porteurs dans la boîte voient un puits de potentiel tridimensionnel. Les électrons et les trous sont donc confinés dans les trois dimensions spatiales.

La taille de ces boîtes quantiques est typiquement de l'ordre de 4 nm de hauteur et de 10 nm de rayon. La densité de boîtes pour un plan de CdTe est de l'ordre de grandeur de $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Elle est déduite de l'analyse d'images AFM (figure 1.6) [39]. La morphologie d'un plan de boîtes de CdTe est aussi illustrée sur la figure 1.7. Cette figure montre une image de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) obtenue sur une section d'un échan-

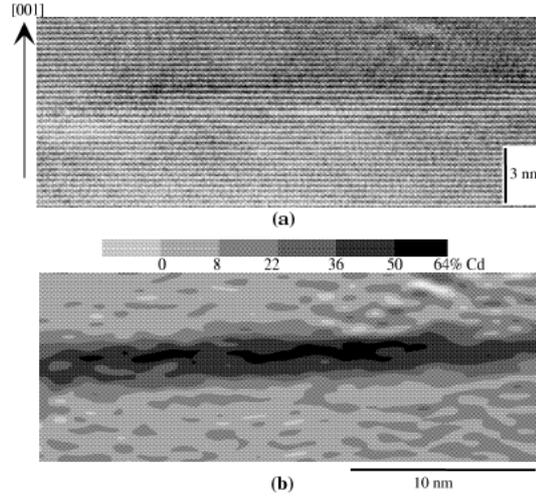


FIG. 1.7 – (a) Image en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) de 5,2 MCs de CdTe encapsulées dans ZnTe. (b) Analyse de cette image en composition cationique [10].

tillon de 5,2 MCs de CdTe [10]. L'analyse cationique de l'image HR-TEM (figure 1.7(a)) donne des informations quantitatives sur le profil chimique de la couche insérée (figure 1.7(b)). Le gradient dans l'échelle de gris montre l'augmentation de la concentration en cadmium en partant de 0 % pour le ZnTe pur dans les barrières, jusqu'à un maximum d'environ 70 % pour les îlots riches en cadmium. Ces îlots sont contenus dans une couche caractérisée par 20 % de Cd et 80 % de Zn. On observe donc la forte interdiffusion entre le cadmium et le zinc. Il apparaît aussi clairement sur cette image l'absence de couche de mouillage entre ces zones riches en cadmium, contrairement aux résultats connus sur le système InAs/GaAs. De plus, les îlots riches en cadmium, contenant typiquement 30 % de zinc, ont une extension latérale de l'ordre de 10 nm comparable au rayon de Bohr de l'exciton de CdTe massif ($a_B \approx 7$ nm). La distance moyenne entre deux îlots, bord à bord, est de deux fois le rayon des boîtes. Pour fixer les idées, elle est équivalente au double de l'épaisseur de la barrière de ZnTe pure entre chaque plan de boîte et au diamètre de ces boîtes. Celles-ci sont donc suffisamment espacées pour parler de localisation latérale des paires électron-trou.

De cette analyse des images HR-TEM on peut donc conclure que les structures

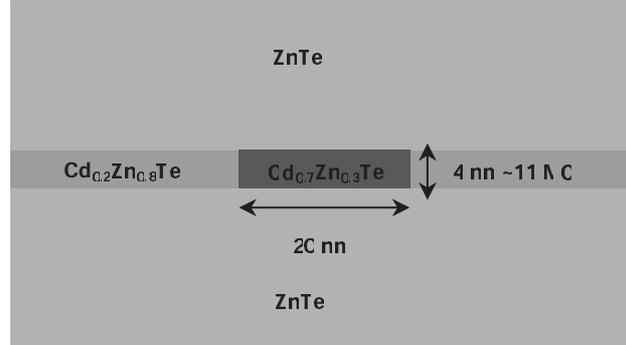


FIG. 1.8 – Structure de l’environnement d’une boîte quantique de $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Te$. La boîte est fortement confinée dans l’axe de croissance par des barrières de $ZnTe$. Perpendiculairement à cette axe de croissance, elle subit un confinement latéral plus faible par un alliage $Cd_{0,2}Zn_{0,8}Te$.

CdTe/ZnTe étudiées sont constituées d’îlots quasi-bidimensionnels présentant le confinement d’un puits quantique suivant l’axe de croissance et un confinement latéral moins abrupt provenant de l’interdiffusion cadmium-zinc. Ce caractère des boîtes que nous étudions, qui peuvent être vues comme de grosses fluctuations d’épaisseur et de concentration, riches en cadmium, d’un puits quantique riche en zinc de $CdZnTe$, apparaîtra dans la suite de ce mémoire avec une importance toute particulière.

1.3.3 États électroniques dans une boîte quantique CdZnTe

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous proposons de calculer les états électroniques dans les boîtes quantiques $CdTe/CdZnTe$. Nous utilisons des calculs de type fonction enveloppe dans l’approximation de la masse effective [7]. La particularité du système à modéliser est un fort confinement dans la direction de croissance par des barrières de $ZnTe$ et un confinement latéral plus faible assuré par un alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$ de composition variable autour d’une valeur moyenne $x = 0.8$ (figure 1.8). Nous faisons des approximations assez fortes sans lesquelles

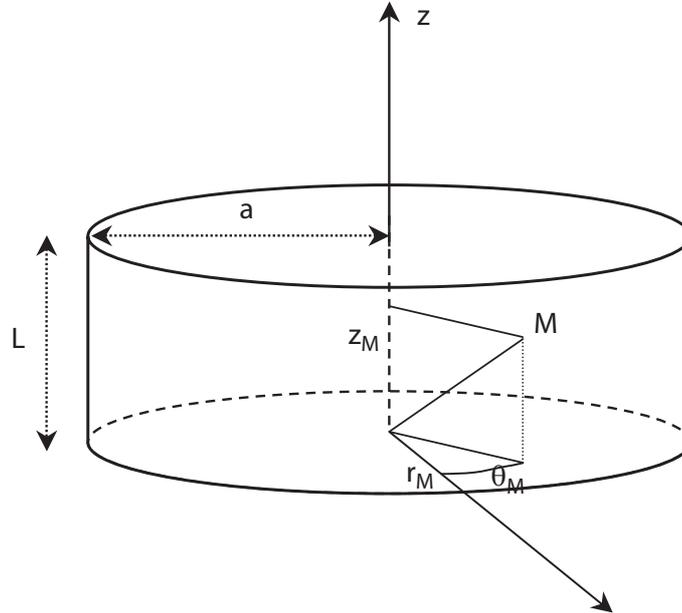


FIG. 1.9 – Géométrie d'une boîte dans la symétrie cylindrique de rayon a et de hauteur L .

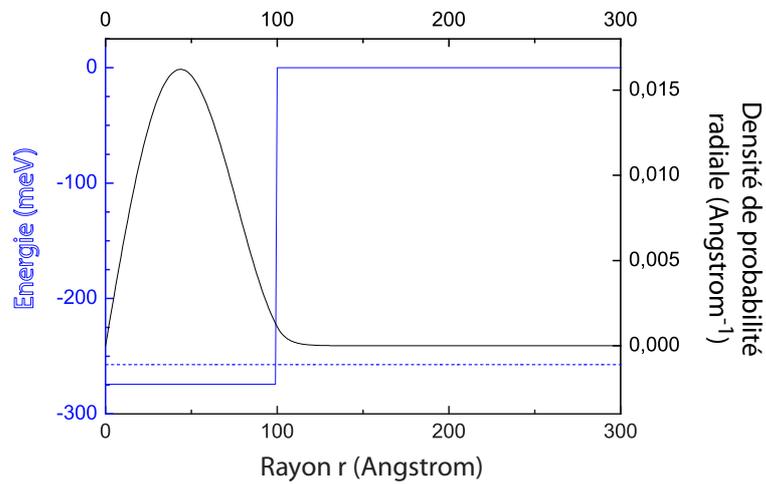


FIG. 1.10 – Niveau d'énergie du fondamental et fonction enveloppe d'un électron dans un puits de potentiel cylindrique de rayon $a = 100$ et de profondeur $V_e = 290 \text{ meV}$.

il nous serait impossible de mener ce calcul à terme. La première approximation concerne la géométrie : nous supposons que chaque boîte est une sorte d'îlot à symétrie cylindrique (figure 1.9) d'un rayon proche de 10 nm et d'une hauteur d'environ 4 nm. La deuxième approximation concerne la concentration de l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$: la boîte est constituée d'un îlot riche en cadmium de concentration constante $x = 0,3$ dans un puits de concentration constante $x = 0,8$. Il est clair que nous nous plaçons dans un cas très idéalisé par rapport à la réalité.

L'équation de la fonction enveloppe pour un porteur dans une boîte quantique à symétrie cylindrique s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} + V(r, z) - E \right] \varphi(r, \theta) = 0 \quad (1.17)$$

avec $V(r, z) = V_1 \Theta(|z| - L/2) + V_2 \Theta(L/2 - |z|) \Theta(r - a)$.

$\Theta(z)$ est la fonction d'Heavyside. V_1 est la discontinuité de bande entre la boîte $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Te$ et les barrières $ZnTe$ alors que V_2 est la discontinuité de bande entre la boîte $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Te$ et le puits $Cd_{0,2}Zn_{0,8}Te$.

Le potentiel de confinement $V(r, z)$ couple le mouvement des porteurs selon z avec leur mouvement dans le plan. Nous allons cependant rechercher la solution sous la même forme que dans le cas d'un potentiel infini. C'est à dire un produit de trois fonctions décrivant chacune le mouvement selon l'un des degrés de liberté.

$$\Psi(r, \theta, z) = R(r) \Phi(\theta) Z(z) \quad (1.18)$$

On passe d'un problème à 3 dimensions à un problème à deux dimensions en multipliant à gauche et à droite par $Z(z)$ et en intégrant. Nous travaillons alors avec une équation différentielle à deux dimensions qui fait intervenir un potentiel effectif qui dépend de $Z(z)$ et donc du potentiel selon l'axe de croissance [40].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right\} + V_{eff}(r) + E_0 - E \right] \varphi(r, \theta) = 0 \quad (1.19)$$

avec

$$V_{eff}(r) = V \Theta(r - a) \int_{-L/2}^{L/2} Z^2(z) dz.$$

Ce potentiel effectif permet de rendre compte, dans cette approximation, de l'effet du confinement en z sur la localisation dans le plan. En effet, si la hauteur de la boîte est suffisamment importante, le porteur est presque « entièrement

contenu » à l'intérieur du puits et l'intégrale sur Z^2 a une valeur élevée (proche de 1) : le porteur « voit » le potentiel de localisation dans le plan (x, y) dont la profondeur est alors proche de V . En revanche, lorsque la hauteur de la boîte est faible, la composante de la fonction enveloppe selon z a la possibilité de déborder dans les barrières de $ZnTe$ et l'intégrale Z^2 est petite devant 1 : le porteur voit un puits de potentiel dont la profondeur n'est qu'une fraction de V , la localisation dans le plan est moins efficace.

Dans le cas d'un puits de potentiel carré le long de l'axe z , la fonction enveloppe à l'intérieur du puits à la forme de cosinus.

$$Z(z) = \sqrt{\frac{2}{L + 2/\kappa}} \cos(kz) \quad (1.20)$$

avec

$$k = \frac{2m^*}{\hbar} \sqrt{E_0} \quad (1.21)$$

$$\kappa = \frac{2m^*}{\hbar} \sqrt{V - E_0} \quad (1.22)$$

Par conséquent, Il est possible de donner une expression explicite du potentiel effectif. Ce dernier s'écrit :

$$\begin{aligned} V_{eff}(r) &= \Theta(r - a) \frac{2V}{L + 2/\kappa} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \cos^2(kz) dz \\ &= \Theta(r - a) \frac{2V}{L + 2/\kappa} \left\{ \frac{L}{2} + \frac{\sin(kL)}{2k} \right\}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

La suite de la résolution se fait alors de la manière traditionnelle : on pose

$$\varphi(r, \theta) = R(r) \frac{e^{i\theta}}{\sqrt{2\pi}} \quad (1.24)$$

que nous injectons dans l'équation différentielle. Il vient alors

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l^2}{r^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} (\epsilon - V_{eff}(r)) \right] R(r) = 0 \quad (1.25)$$

avec $\epsilon = E - E_0$ et $\frac{2m^*}{\hbar^2} (\epsilon - V_{eff}(r)) = \lambda$.

On fait un changement de variable

$$\rho^2 = \lambda^2 r^2 \quad (1.26)$$

$$\rho^2 \frac{\partial^2 R(\rho)}{\partial \rho^2} + \rho \frac{\partial R(\rho)}{\partial \rho} + (\rho^2 - l^2) R(\rho) = 0 \quad (1.27)$$

Le problème se ramène donc à la résolution de l'équation de Bessel [1]. On résout alors numériquement l'équation dans les deux régions (boîte et puits) et l'on impose la continuité des fonctions solutions et de leurs dérivées premières à l'interface ($r = a$) [7].

La figure 1.10 présente le potentiel radial effectif vu par l'électron, le niveau fondamental et la partie radiale de la fonction enveloppe de l'électron confiné dans la boîte quantique $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Te$. La figure 1.11 représente les énergies des transitions optiques permises calculées dans des boîtes quantiques de même concentration. En fond les spectres de luminescence et d'absorption que nous allons décrire dans la suite sont représentés.

1.4 Propriétés optiques et relaxation des porteurs dans les boîtes

1.4.1 Luminescence d'un ensemble de boîtes

La luminescence classique à basse température (4 K) sous excitation à 2,480 eV d'une structure comportant 5,2 MCs de CdTe est présenté sur la figure 1.12. La raie de la luminescence est centrée sur 1,971 eV. Dans le cas du massif la valeur de l'énergie de l'exciton est de 1,596 eV. Dans les cristaux massifs, on appelle exciton l'état lié dû à l'interaction coulombienne d'un électron et d'un trou. Comparativement, dans notre système, on observe un fort décalage énergétique vers le bleu, plus grand que l'énergie de liaison coulombienne d'un exciton, ce qui caractérise un effet de confinement fort.

La raie de luminescence a une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 44 meV. Cette grande largeur traduit un fort élargissement inhomogène attribué aux fluctuations de taille, de forme et de composition des boîtes quantiques étudiées.

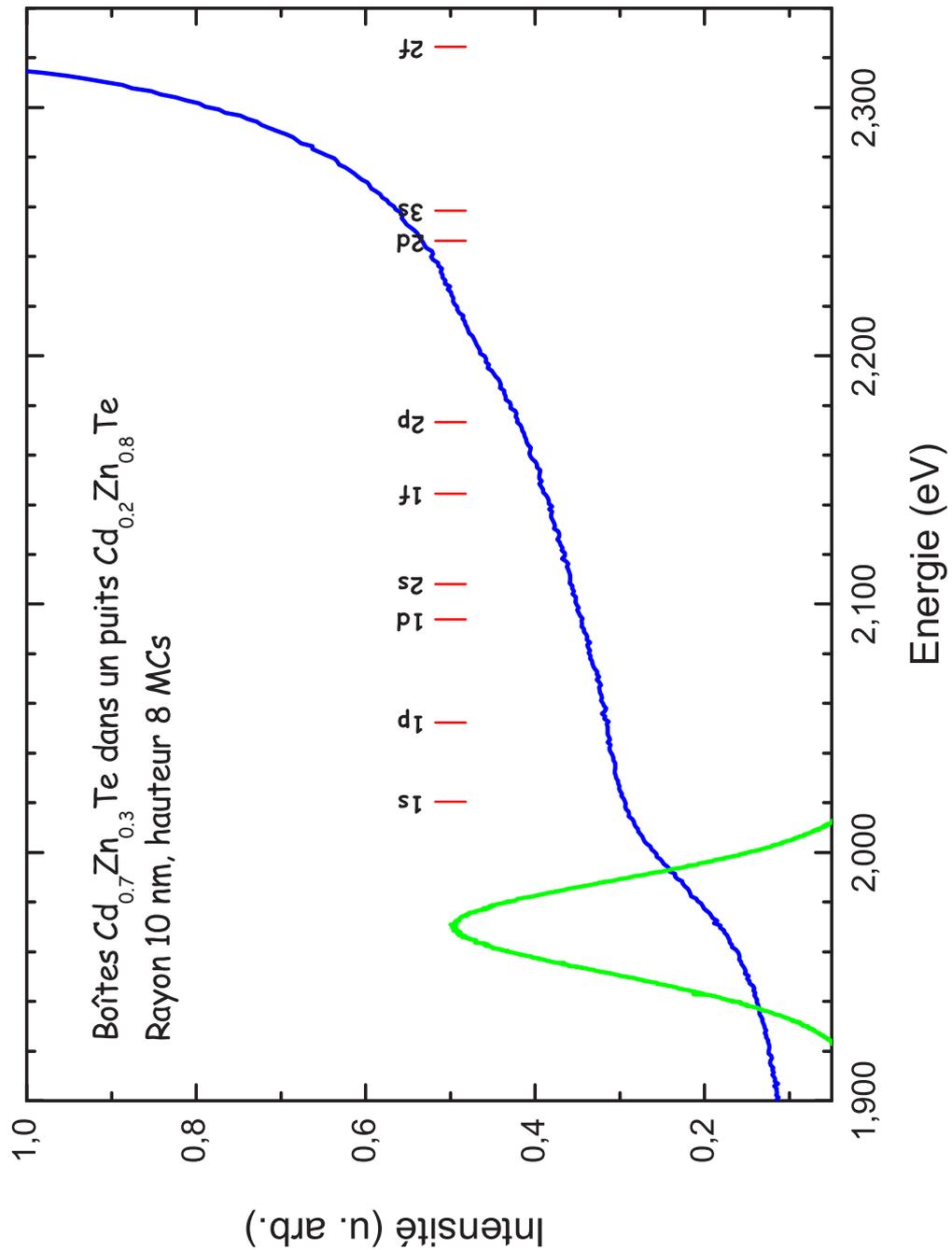


FIG. 1.11 – Les énergies de transitions optiques permises calculées dans une boîte quantique de $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Te}$ mis en rapport avec les spectre de luminescence et d'absorption.

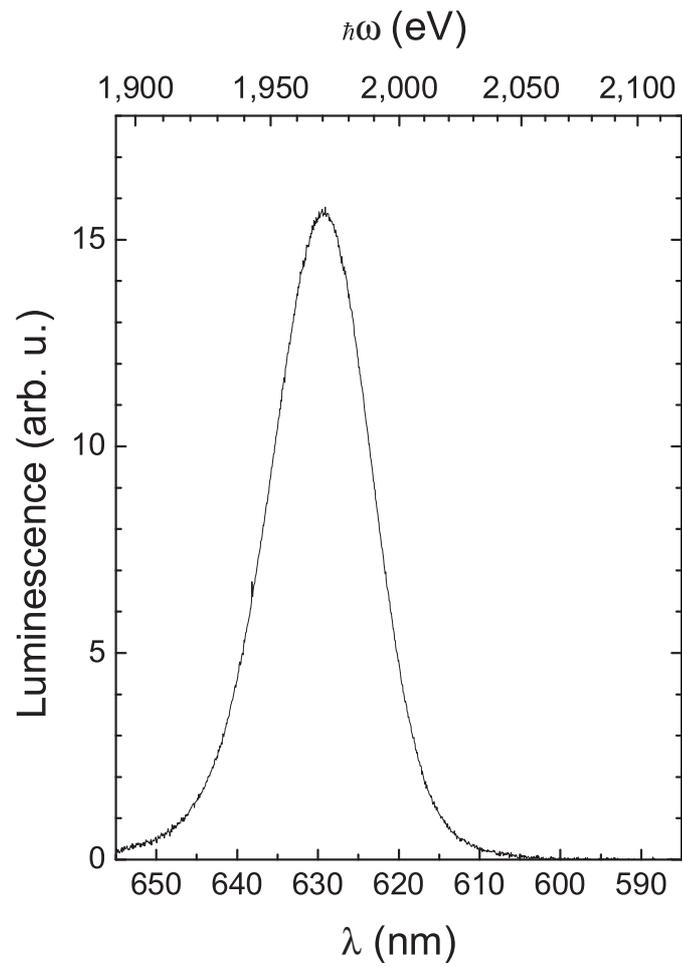


FIG. 1.12 – Spectre de luminescence à 4 K pour une excitation de 2,480 eV, de dix plans de boîtes de 5,2 MCs de CdTe encapsulées dans des barrières ZnTe.

1.4.2 Étude en micro-luminescence [10]

Une étude a été menée sur ce type d'échantillon par L. Besombes [10] au Laboratoire de Spectrométrie Physique à Grenoble, dont nous reprenons ici les conclusions les plus intéressantes pour notre travail. La réalisation de boîtes quantiques par des techniques de croissance auto-assemblée menant toujours à une forte inhomogénéité du système, l'étude des propriétés optiques intrinsèques des boîtes est très délicate. Pour contourner ces problèmes d'homogénéité, on peut réaliser des expériences de spectroscopie avec résolution spatiale, permettant l'analyse d'objets uniques : la microluminescence.

Ce type d'expérience est réalisé en sélectionnant quelques boîtes quantiques par l'excitation lumineuse, par la détection ou encore par l'isolement de quelques nano-objets. Dans le cas présent, un masque métallique recouvre un échantillon contenant un seul plan de boîtes. Un orifice de taille réduite ménagé dans le masque permet l'excitation et la détection de quelques îlots.

Au lieu d'une raie montrant une grande largeur inhomogène, on observe une série de raies discrètes et fines, correspondant à l'émission de quelques boîtes quantiques. Avant de discuter plus en détail la forme spectrale de ces raies, nous pouvons noter que la variation de l'intensité d'excitation permet aussi de caractériser les effets de l'excitation multiple d'un même îlot : la présence d'un état biexcitonique a ainsi été caractérisée par une variation quadratique de l'intensité de luminescence en fonction de l'intensité excitatrice (figure 1.13). Le biexciton, molécule excitonique se formant à partir de deux paires électron-trou, a en effet une probabilité de formation proportionnelle au carré de la population d'excitons photo-créés.

1.4.3 Interaction avec les phonons

Il a été proposé [9] qu'à basse température (≈ 5 K), l'élargissement homogène, c'est-à-dire le temps de déphasage des transitions excitoniques dans une boîte quantique, est contrôlé uniquement par le déclin de population. En effet [33], en l'absence de continuum d'états, la relaxation des porteurs doit se faire entre deux niveaux discrets séparés de quelques dizaines de meV. La conservation de l'énergie lors de la relaxation implique que le couplage aux :

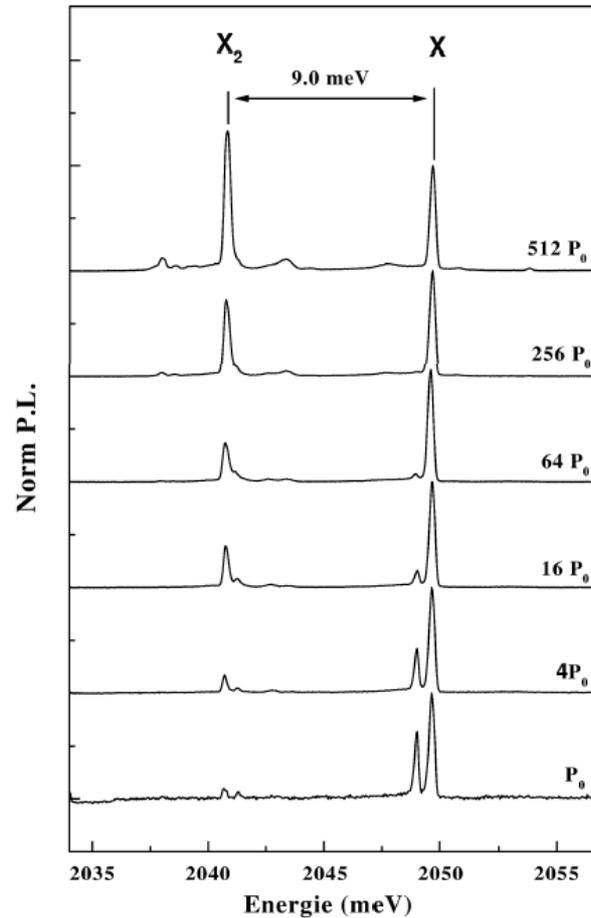


FIG. 1.13 – Spectre de micro-photoluminescence non-polarisée d'une seule boîte pour différentes puissances d'excitation. $P_0 \approx 2W.cm^{-2}$ et les spectres sont normés par l'intensité de la raie excitonique. Le biexciton est caractérisé par la variation quadratique de l'intensité de la luminescence. D'après la thèse de Lucien Besombes [10].

- phonons LA est fortement réduit par rapport aux systèmes de plus grande dimensionnalité.
- phonons LO n'est possible que dans le cas particulier où l'écart énergétique entre l'état initial et l'état final est de l'ordre de $\pm\hbar\omega_{LO}$, l'énergie d'un phonon optique ¹.

Cet effet est connu sous le nom de goulot d'étranglement de phonon (ou en anglais, « phonon bottleneck effect ») .

L'équipe de Grenoble a cependant mis en évidence [11] que, dès que la température augmente, des états mixtes exciton-phonon acoustiques peuvent se recombinaer, ce qui donne lieu à l'apparition d'une bande large entourant la raie zéro-phonon. Cet élargissement se superpose au déphasage provenant du déclin de population; c'est un terme dit de déphasage pur car il n'est pas dû à une relaxation des populations de paires électron-trou.

Le rôle du couplage avec les phonons pour la relaxation des porteurs dans les boîtes quantiques est donc un sujet particulièrement intéressant. C'est une des motivations de ce travail que de vérifier son importance, aussi bien en ce qui concerne la relaxation des populations, que des déphasages.

Nous ne reproduirons pas ici une description supplémentaire des processus de couplage électron-phonon. Nous renverrons par exemple au travail de Cécile Kammerer [33] qui a présenté dans son mémoire de doctorat une synthèse efficace de ce type de processus dans le cas spécifique des boîtes quantiques.

Nous aimerions cependant mettre en avant le caractère fortement polaire des semiconducteurs II-VI beaucoup plus important que dans les semiconducteurs IV-IV et III-V plus largement étudiés. Cette propriété a des conséquences dans les boîtes quantiques que nous développerons plus loin. Plus généralement, un phonon LO correspond au déplacement en opposition de phase des deux ions de charge opposée dans la cellule primitive, qui génère un champ électrique macroscopique. Ce champ interagit avec l'électron et donne donc lieu à une interaction électron-phonon, dite couplage de Fröhlich [52, 71]. Cette interaction est donc

¹Dans le massif, la dispersion de l'énergie pour les phonons optiques en fonction du vecteur d'onde est très faible. Au voisinage de $\mathbf{K} = 0$, cette énergie est constante et bien définie, ce qui facilite l'identification d'un phonon LO contrairement aux phonons LA où cette énergie dépend du vecteur d'onde.

naturellement renforcée dans les cristaux polaires si on les compare aux cristaux où la liaison est plus covalente.

La force du couplage électron-phonon est évaluée par la constante de Fröhlich α_F [24] [23] dont nous ne referons pas ici le calcul. Nous nous contenterons seulement de rappeler l'expression de cette constante de couplage dans l'approximation de couplage faible dans le cas du massif (voir référence pp. 149-151 [35]) :

$$\alpha_F = \frac{e^2}{2\hbar\omega_{LO}} \left(\frac{2m^*\omega_{LO}}{\hbar} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (1.28)$$

Dans cette relation m^* représente la masse effective de l'électron, ϵ_0 la constante diélectrique statique, ϵ_∞ le carré de l'indice de réfraction optique et la fréquence ω_{LO} la fréquence du phonon LO.

Pour un électron ayant une énergie $E(\mathbf{k}')$ et un vecteur d'onde \mathbf{k}' donné, les interactions électron-phonon sont analysées en terme d'absorption et d'émission de phonons. Ces processus se font avec conservation de l'énergie et dans la condition où celui-ci est défini, avec conservation du vecteur d'onde [52] :

$$E(\mathbf{k}') = E(\mathbf{k}) \pm \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_q \quad (1.29)$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm n_q \mathbf{q} \quad (1.30)$$

$$n_q = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.31)$$

où n_q est le nombre de phonons émis ou absorbés, et $\hbar\omega_q$ l'énergie d'un phonon.

Dans la vision classique d'un électron en mouvement dans le cristal, ce dernier est entouré d'un nuage de phonons successivement émis et absorbés. La constante de couplage de Fröhlich peut être vue comme l'expression du nombre de phonons optiques virtuels qui enveloppent celui-ci. Le nombre de phonons optiques impliqués dans le nuage qui entoure l'électron s'exprime alors en fonction de la constante de couplage :

$$\langle N \rangle = \frac{\alpha_F}{2} \quad (1.32)$$

Chapitre 2

Les montages expérimentaux

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps décrire le fonctionnement de la source laser. Par la suite nous allons décrire l'ensemble des expériences que nous avons menées, à savoir des expériences d'excitation de la photoluminescence, des expériences de variation de transmission par une technique dite « pompe-sonde » ainsi que des expériences de mélange de quatre ondes résolues spectralement.

2.1 Description de la source laser

Dans cette section, nous allons décrire le dispositif utilisé pour nos expériences. Les dynamiques dans les semiconducteurs s'étalent sur une échelle de temps descendant jusqu'à la dizaine de femtosecondes. Celles qui vont nous intéresser descendent jusqu'à la picoseconde. Il nous faut donc des impulsions beaucoup plus courtes, de l'ordre d'une centaine de femtosecondes. C'est pourquoi nous utilisons un oscillateur titane-saphir. De plus, notre source doit pouvoir générer des impulsions lasers cohérentes dans le visible. Pour réaliser cela, nous nous servons de deux amplificateurs paramétriques optiques (OPA *optical parametric amplifier*) qui convertissent l'énergie des impulsions issues de l'oscillateur *Ti : Sa*. Nous utilisons au préalable, un amplificateur régénératif (*regenerative amplifier*) permettant d'atteindre la puissance nécessaire dont une tranche spectrale sera amplifiée. Sur la figure 2.1 est représentée l'ensemble de la source laser.

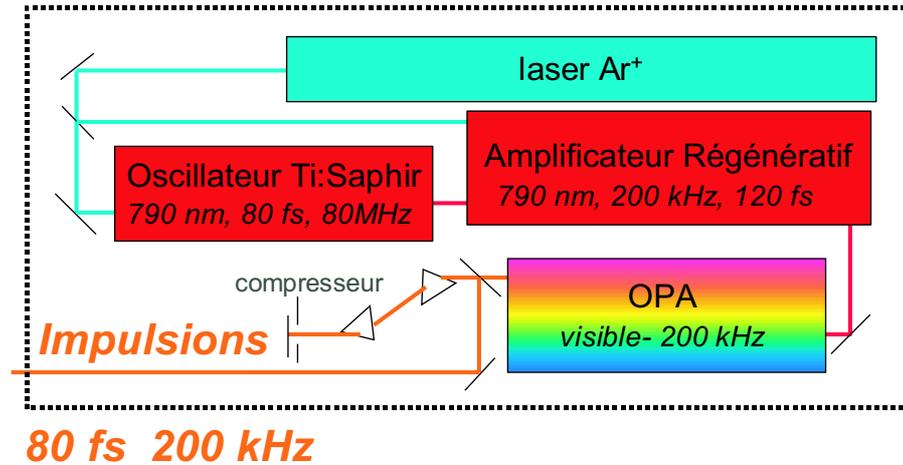


FIG. 2.1 – Les différents éléments composant la source laser utilisée.

2.1.1 Oscillateur Titane : Saphir (*Ti : Sa*)

La source utilisée pour générer des impulsions femtosecondes est un oscillateur *Titane : Saphir* (modèle *TSUNAMI* de la société *SPECTRA PHYSICS*). Nous avons représenté sur la figure 2.2 le schéma de fonctionnement de celui-ci. Un barreau de corindon, plus communément appelé saphir, dopé au titane joue le rôle de milieu actif dans une cavité résonante. Il est composé d'une matrice d'alumine (Al_2O_3) dans laquelle quelques ions Al^{3+} ont été remplacés par des ions Ti^{3+} . Ce barreau est pompé dans le bleu-vert par un laser à Argon multi-raies (modèle *Sabre INNOVA* de la société *COHERENT*). La zone d'émission du milieu actif est spectralement très large et s'étend sur une plage de 650 à 1000 nm. Le laser a ainsi une grande accordabilité, bien que celle-ci soit limitée par le jeu d'optiques utilisé. Nous utilisons le jeu d'optique prévu pour une plage spectrale comprise entre 750 et 850 nm. Le milieu actif joue également le rôle de blocage de modes par ses propriétés optiques non-linéaires. Le processus de base est l'auto-focalisation du faisceau dans le barreau par effet Kerr c'est-à-dire une variation d'indice équivalente à une lentille convergente se formant à haute intensité. Le blocage de modes peut être amorcé par de simples chocs sur la table optique qui créent des fluctuations assez grandes pour déclencher l'auto-focalisation. Dans le cas de notre laser, le blocage de mode est assuré par un cristal acousto-optique. La cavité contient aussi un compresseur optique composé

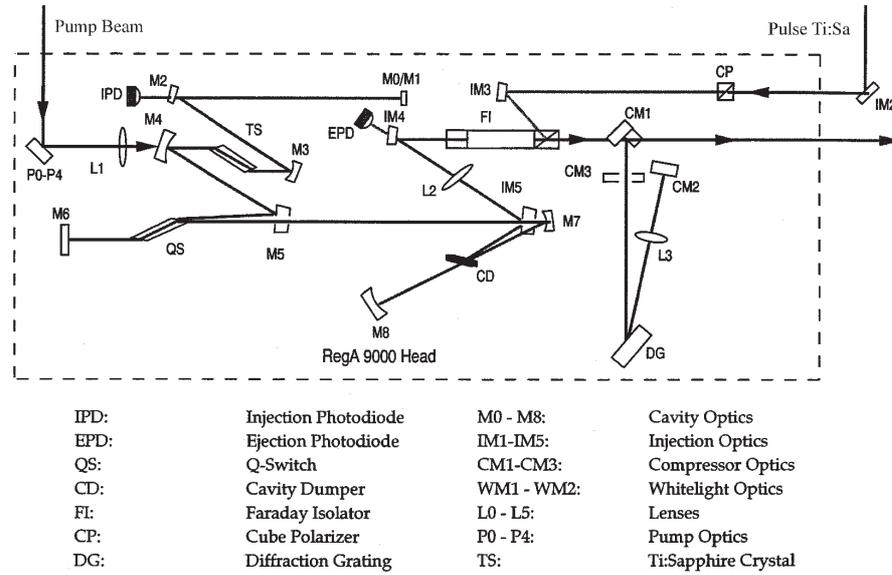
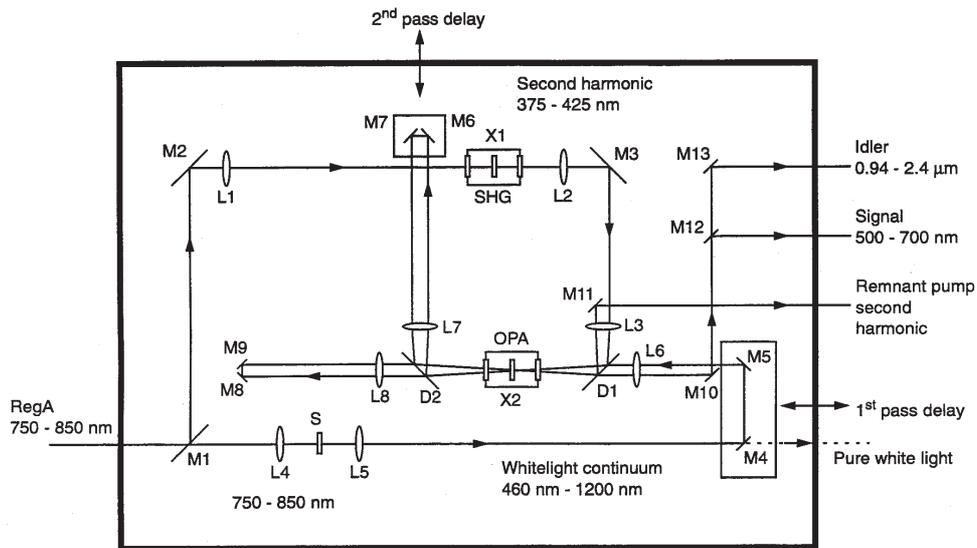


FIG. 2.3 – Schéma de fonctionnement de l'amplificateur régénératif RegA 9000 (regenerative amplifier)

énergie de quelque μJ . Son schéma de fonctionnement est décrit dans la figure 2.3 et le modèle utilisé est un *RegA9000* de la société *COHERENT*.

Le RegA est constitué d'une cavité construite autour d'un barreau de corindon pompé par le même laser à Argon que la cavité de l'oscillateur. La cavité de l'amplificateur contient cependant un *Q-switch* dont le but est de permettre ou d'empêcher l'établissement d'une émission laser. Une grande quantité d'énergie peut ainsi être emmagasinée dans le matériau actif par le pompage optique. Un injecteur/éjecteur d'impulsion (*cavity dumper*) permet d'injecter les impulsions dans la cavité de l'amplificateur et de les extraire après amplification. Lorsque le barreau est saturé, une impulsion laser issue de l'oscillateur est injectée dans la cavité et le *Q-switch* est alors désactivé. L'impulsion s'amplifie pendant quelques aller-retour dans la cavité, puis est éjectée. La durée des impulsions augmente ainsi jusqu'à 40 ps à cause de la dispersion de vitesse de groupe accumulée pendant le passage dans les différents composants de l'amplificateur. Cette dispersion est en grande partie compensée par un compresseur à réseau en sortie du système, qui introduit une dispersion de vitesse de groupe négative. La durée des impulsions à la sortie du RegA est inférieure à 200 fs et la fréquence de répétition



M:	Mirror	OPA BBO:	Optical parametric amplifier Beta Barium Borate crystal
D:	Dichroic mirror	SHG BBO:	Second harmonic generator Beta Barium Borate crystal
L:	Lens		
S:	Sapphire crystal		

FIG. 2.4 – Schéma de fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique (OPA optical parametric amplifier)

de l'amplificateur est de 250 kHz.

2.1.3 Amplificateur paramétrique optique

Les impulsions amplifiées possèdent maintenant une énergie suffisante pour nous permettre de nous promener sur l'ensemble du spectre visible. Nous utilisons le modèle *OPA 9400* de la société *COHERENT*. Il permet de convertir la longueur d'onde des impulsions. Son schéma de fonctionnement est présenté dans la figure 2.4.

Le faisceau des impulsions amplifiées est séparée en deux voies. La première, qui contient 25% de l'intensité incidente, est focalisée sur un cristal de saphir et génère par auto-focalisation et auto-modulation de phase un continuum blanc de

lumière en utilisant la forte non-linéarité du matériau. La seconde, de 75%, est doublée en fréquence par un cristal de BBO et donne ainsi des impulsions à une longueur d'onde voisine de 400 nm (3.1 eV en énergie de photon). Ces impulsions sont alors focalisées dans un autre cristal de BBO qui utilise cette fois-ci le processus paramétrique pour amplifier certaines fréquences du continuum focalisé. Un photon d'énergie 3.1 eV est ainsi « divisé en deux » à des énergies déterminées par l'accord de phase, c'est-à-dire par l'orientation du cristal. Les deux fréquences ainsi produites s'appellent « signal » pour celle de fréquence plus élevée et « idler » pour l'autre. L'OPA n'a pas de cavité contrairement aux éléments précédents. Il amplifie le continuum injecté aux longueurs d'onde du signal ou de l'idler. Le domaine du signal que l'on peut générer s'étend de 500 à 700 nm, et pour l'idler la plage accessible est de 940 à 1400 nm. Après un double passage, on obtient alors à la sortie de l'OPA des impulsions accordables en longueur d'onde, d'une durée d'environ 200 fs et d'une énergie d'une centaine de nanojoules.

Comme les impulsions ont été étalées temporellement de manière importante, nous les recomprimons avec un compresseur optique à prismes dont le principe est expliqué dans la section suivante. La durée des impulsions ainsi obtenue est voisine de 80 fs.

2.1.4 Compresseur optique

Pour des impulsions d'une durée inférieure à une centaine de femtosecondes, le spectre possède une largeur telle que l'on ne peut plus négliger les variations de l'indice de réfraction entre les différentes fréquences qui les composent. Ces fréquences ne voient pas le même indice donc ne voyagent pas à la même vitesse.

Ce phénomène de dispersion de vitesse de groupe a pour effet d'allonger l'impulsion temporellement. Ce phénomène s'appelle une dérive en fréquence (« chirp » en anglais) : les différentes fréquences ne sont plus synchronisées comme indiquées sur la figure 2.5. Comme nos impulsions se sont élargies temporellement, il nous faut resynchroniser entre elles les différentes composantes spectrales. En général, la traversée de toute matière induit une dispersion positive : le rouge voyage plus vite que le bleu. Pour compenser cet élargissement, nous introduisons une dispersion négative qui permet d'obtenir des impulsions plus courtes.

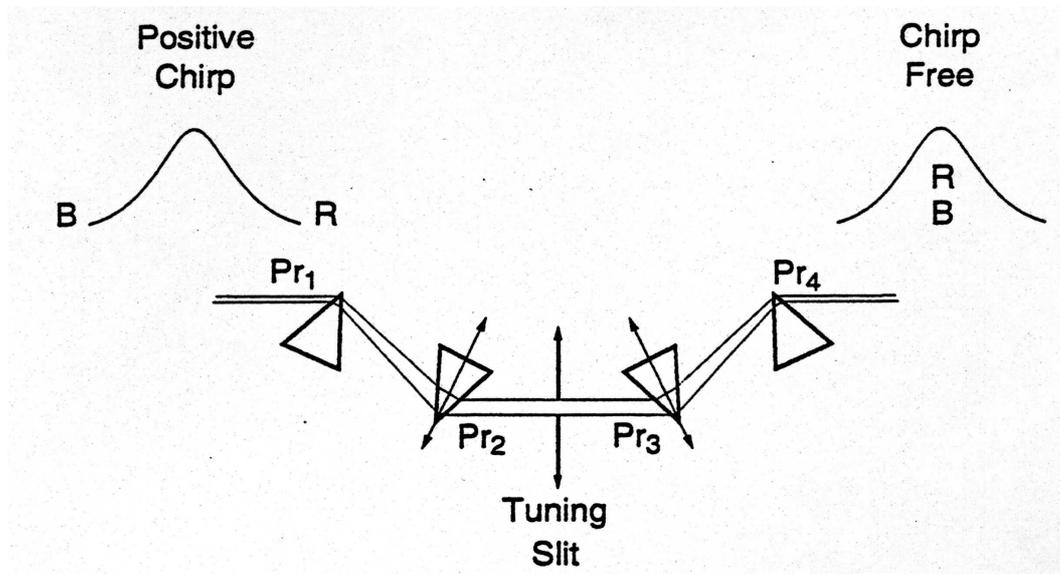


FIG. 2.5 – Compresseur à prisme (les extrémités du spectre sont repérées par les lettres B : bleu et R : rouge)

Le principe consiste à faire parcourir aux différentes fréquences un chemin optique d'autant plus long que leur vitesse est importante. Pour cela, nous utilisons une technique de compression basée sur la combinaison de prismes en position tête bêche comme indiqué sur la figure 2.5. Comme un prisme dévie spatialement plus le bleu que le rouge, dans le deuxième prisme, la composante rouge a plus d'épaisseur à traverser que la composante bleue. Si le trajet optique est le même au premier ordre en fréquence, la dispersion de vitesse de groupe est compensée au deuxième ordre. Le faisceau sortant du second prisme est dispersé spatialement. Ceci nécessite l'adjonction d'un miroir ou d'une deuxième paire de prisme pour compenser ce décalage spatial.

On utilise les prismes à leur minimum de déviation afin de réduire l'étendue spatiale et d'obtenir un angle d'entrée égal à l'angle de sortie. Un des avantages du compresseur à prisme est que l'on peut choisir l'angle au sommet des prismes de façon à ce qu'en les utilisant au minimum de déviation, les réflexions successives sur les faces se fassent à l'angle de Brewster. Dans ces conditions, on réduit considérablement les pertes d'un compresseur à prismes.

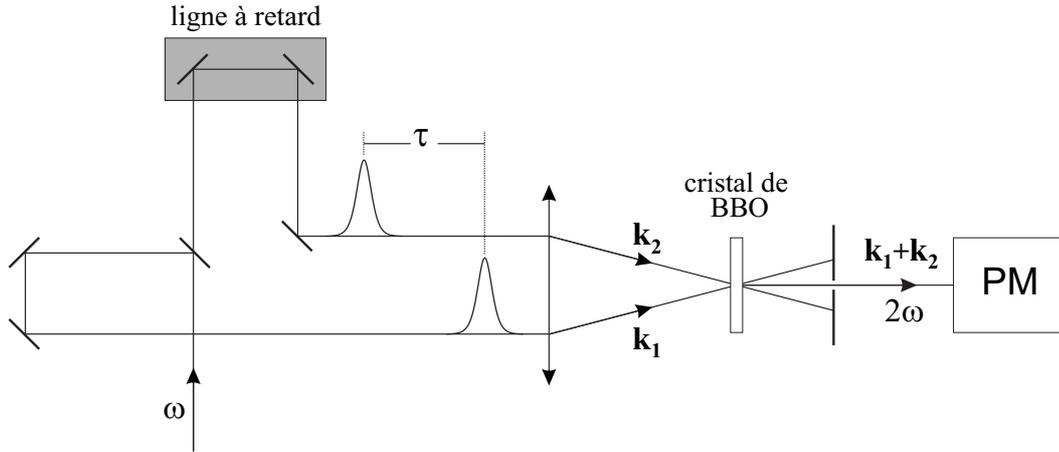


FIG. 2.6 – Montage expérimental pour la mesure de la fonction d'autocorrélation des impulsions femtosecondes.

2.1.5 Caractérisation spectrale et temporelle des impulsions

Caractérisation temporelle Pour déterminer la durée des impulsions femtosecondes que nous utilisons, nous faisons appel à une méthode d'autocorrélation du second ordre schématisé sur la figure 2.6. Une lame séparatrice distribue le faisceau en deux répliques de fréquence ω et de vecteurs d'ondes \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 . Une ligne à retard permet de décaler temporellement les impulsions l'une par rapport à l'autre d'un temps τ . Les faisceaux sont focalisés sur un cristal non linéaire de KDP ou de BBO. Un signal de fréquence double 2ω est généré avec pour vecteur d'onde $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$. On mesure alors l'intensité du signal avec un photomultiplicateur (PM) en fonction du retard τ entre les deux impulsions. Dans le cas où l'intensité de l'impulsion a une forme temporelle de sécante hyperbolique au carré

$$I(t) \propto 1/\cosh^2(t/\sigma), \quad (2.1)$$

le signal de fréquence double intégré en temps s'écrit

$$I_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt I(t) I(t - \tau) \propto \frac{\tau/\sigma \cosh(\tau/\sigma) - \sinh(\tau/\sigma)}{\sinh^3(\tau/\sigma)}, \quad (2.2)$$

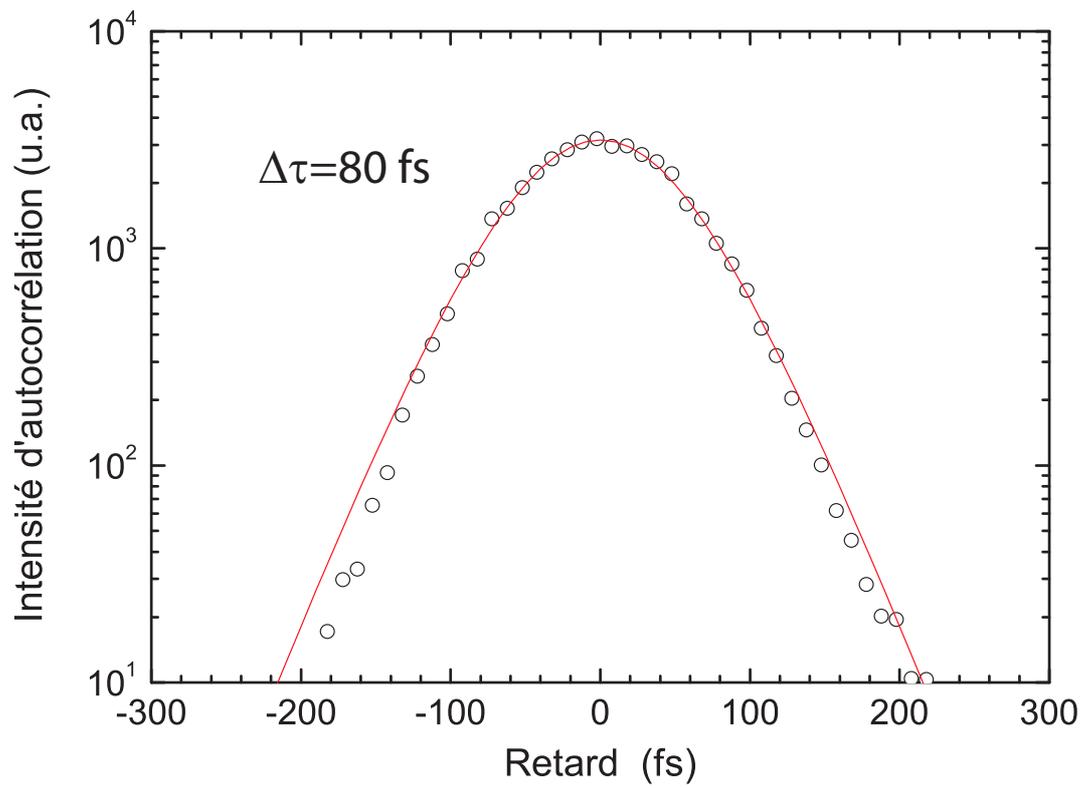


FIG. 2.7 – Signal d'autocorrélation des impulsions femtosecondes ajusté par la fonction 2.2. La durée des impulsions ainsi déterminée est de 80 fs.

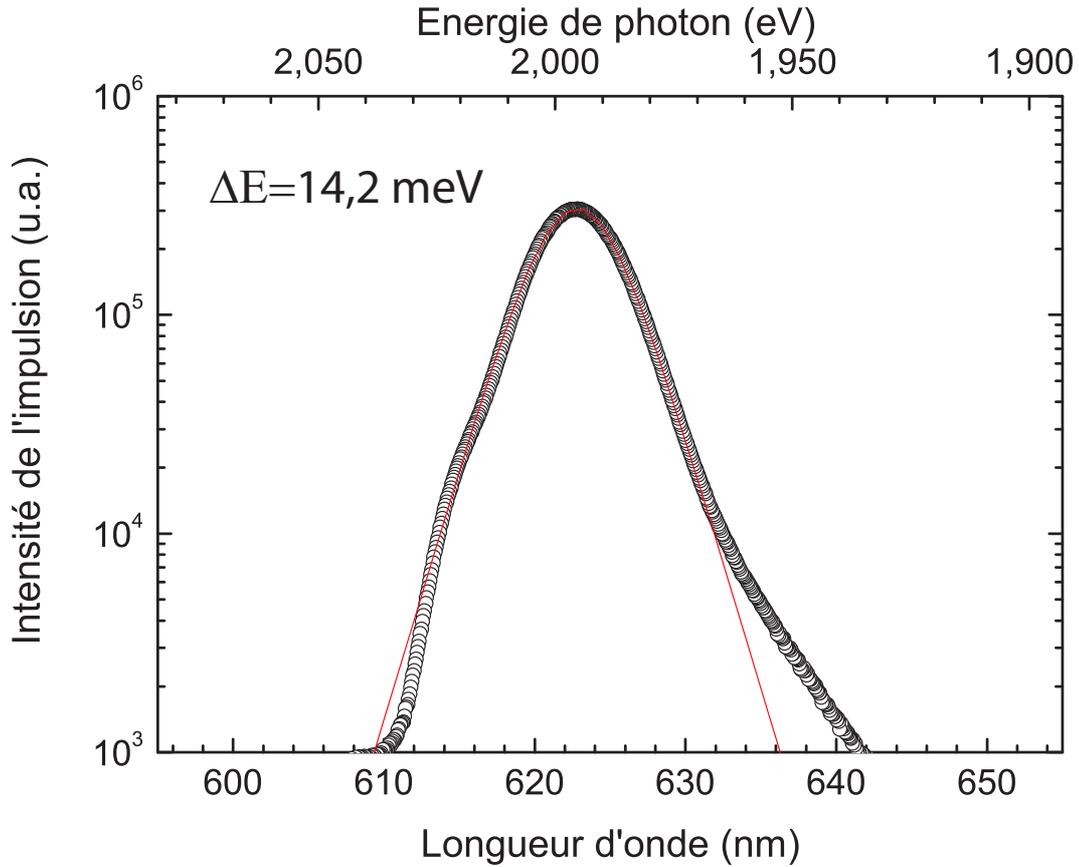


FIG. 2.8 – Spectres des impulsions femtosecondes émises par les OPAs. L'ajustement par le carré d'une sécante hyperbolique donne une largeur à mi-hauteur de 14,2 meV.

où σ représente la largeur à mi-hauteur de la forme temporelle $I(t)$. La durée de l'impulsion est donnée alors par la relation

$$\Delta t_p = 2 \operatorname{Arccosh}(\sqrt{2})\sigma. \quad (2.3)$$

Sur la figure 2.7 le signal d'autocorrélation a été ajusté par la fonction 2.2. Nous obtenons une durée d'impulsion de 80 fs.

Caractérisation spectrale Le spectre des impulsions issues des OPAs est représenté sur la figure 2.8. Ce spectre a été ajusté par le carré d'une sécante hyperbolique, transformée de Fourier de la forme temporelle donnée par la formule 2.1. La largeur spectrale à mi-hauteur obtenue est de 14,2 meV.

2.2 Cryogénie

Toutes nos expériences sont effectuées à très basse température (autour de 4 K) pour limiter au maximum les recombinaisons non-radiatives. Pour cela nous utilisons un microcryostat « Oxford Microstat^{He} » à flux d'hélium continu. Ce type de cryostat ne possède pas de réservoir interne pour stocker le cryogène. L'hélium liquide est alors contenu dans un bidon et acheminé au cryostat via une canne de transfert. Cette canne de transfert délivre donc l'hélium liquide à un doigt froid en contact avec l'échantillon via une graisse thermique adaptée. Ce doigt froid assure le transfert thermique entre l'hélium liquide et l'échantillon. Le gaz résultant de cet échange thermique est ensuite évacué par une pompe vers la récupération d'hélium. On peut ainsi maintenir une température constante de 3,6 K ou plus. La chambre de l'échantillon est sous vide intense afin d'être isolée thermiquement de la température de la pièce. Cette chambre est pompée par une pompe turbo-moléculaire associée à une pompe à membrane. On descend ainsi jusqu'à une pression de 10^{-7} Pa. L'accès optique à l'échantillon est possible par deux fenêtres.

Notre cryostat, de plus, est monté sur un support muni de trois platines de translation permettant de choisir dans l'espace la région de l'échantillon qui nous intéresse le plus.

L'énergie thermique, lorsque l'on travaille vers 5 K, est d'environ 0,1 meV. À cette température, les populations de phonons optiques sont faibles, tandis que les phonons acoustiques contribuent très peu à l'élargissement de la raie homogène [11]. De cette façon à cette faible température, nous éliminons au maximum les interactions possibles des paires électron-trou photocréées avec les phonons liés à l'agitation thermique.

2.3 Détection

2.3.1 Mélange de quatre ondes

Dans le cadre des expériences de mélange de quatre ondes, le signal que l'on veut mesurer provenant de l'échantillon est très faible. Ainsi, un système de fil-



FIG. 2.9 – Éléments composants le microcryostat à flux d'hélium continu. De gauche à droite : le doigt froid, l'écran thermique et l'enceinte externe dont l'intérieur est mis sous vide.

trage spatial permettant d'améliorer le rapport signal sur bruit est utilisé en amont de la voie de détection du signal collecté. Ce système est composé d'une lentille, d'un diaphragme et d'un trou isolateur (« pin-hole » en anglais) de diamètre $100\ \mu\text{m}$. Une lentille fait l'image de l'échantillon dans le plan du trou isolateur. Ce trou isolateur améliore le rapport signal sur bruit en sélectionnant le volume de l'échantillon émettant le signal. Ainsi les éventuelles lumières parasites sont éliminées. De plus on utilise un diaphragme avant la lentille afin de sélectionner la direction selon laquelle on a choisi de mesurer. Le signal ainsi filtré est focalisé par une lentille sur la fente d'entrée d'un spectromètre Jobin-Yvon (SPEX270M). La longueur focale du spectrographe est de $27\ \text{cm}$ et peut-être équipé d'un réseau de 600 ou 1200 traits/mm. Ce spectrographe est couplé soit à une caméra CCD refroidie par cellule peltier, soit à un photomultiplicateur relié à un amplificateur à détection synchrone (« lock-in »).

La résolution temporelle ne dépend que de la durée temporelle des impulsions, donc l'intensité de la sonde transmise peut être mesurée par un détecteur lent et résolue spectralement.

Le signal à mesurer est superposé à différents bruits et signaux parasites dont il faut s'affranchir. Dans le cas de l'utilisation d'un photomultiplicateur nous modulons à des fréquences différentes les deux faisceaux incidents et nous détectons le signal modulé à la somme des fréquences de celles-ci en utilisant un amplificateur à détection synchrone (« lock-in » en anglais). Dans le cas de la CCD on utilise des obturateurs sur chacune des deux voies. Le principe d'une séquence d'enregistrement lors d'une mesure consiste à détecter l'intensité du signal émis par l'échantillon et de retrancher la diffusion due à chacun des deux faisceaux. Comme nous soustrayons deux fois le bruit ambiant de la pièce et le signal d'obscurité de la CCD dans ce processus, nous devons le rajouter une fois car sa valeur moyenne n'est pas nulle. Dans le cas où l'un des deux faisceaux est très éloigné spectralement de la détection on peut soustraire seulement la diffusion due à l'autre faisceau.

2.3.2 Expériences « pompe-sonde »

Dans le cas des expériences « pompe-sonde », le faisceau test est isolé spatialement par un diaphragme avant d'être focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre. La détection est ensuite assurée par la CCD suivant le procédé décrit ci-dessus.

2.4 Spectroscopie d'excitation de la photoluminescence

2.4.1 Principe

Le principe d'une expérience d'excitation de la photoluminescence (PLE) consiste à mesurer l'intensité du signal d'émission en fonction de l'énergie de photon de l'excitation pour une énergie de détection donnée. Cette intensité est fonction de l'absorption de la structure à cette même énergie, cependant l'intensité du signal de PLE n'est pas une mesure stricte de l'absorption. En effet celle-ci dépend également des processus de relaxation du niveau à partir duquel se fait l'excitation jusqu'au niveau à partir duquel le signal de photoluminescence est émis. Cette technique permet donc d'accéder aux niveaux transitoires de la relaxation par la variation de l'énergie d'excitation et nous renseigne sur la densité d'état et sur l'état.

2.4.2 Montage expérimental

Les mesures de spectroscopie par excitation de la photoluminescence (PLE) sont effectuées suivant le schéma de la figure 2.10. La source est une lampe à Xénon d'une puissance de 500W spectralement filtrée par un monochromateur d'une largeur à mi-hauteur de 3,5 à 4 nm. L'échantillon est alors éclairé par une source spectrale fine allant de 1,9 à 2,5 eV en énergie de photon et d'une puissance de $8 \mu W.cm^{-2}$ sur l'échantillon. Celui-ci est dans un cryostat à doigt froid permettant de descendre la température à 5 K. La photoluminescence (PL) mesurée est dispersée dans un spectrographe et est détectée par une caméra CCD refroidie par un module Peltier. La résolution spectrale de la détection est de 0,2 meV.

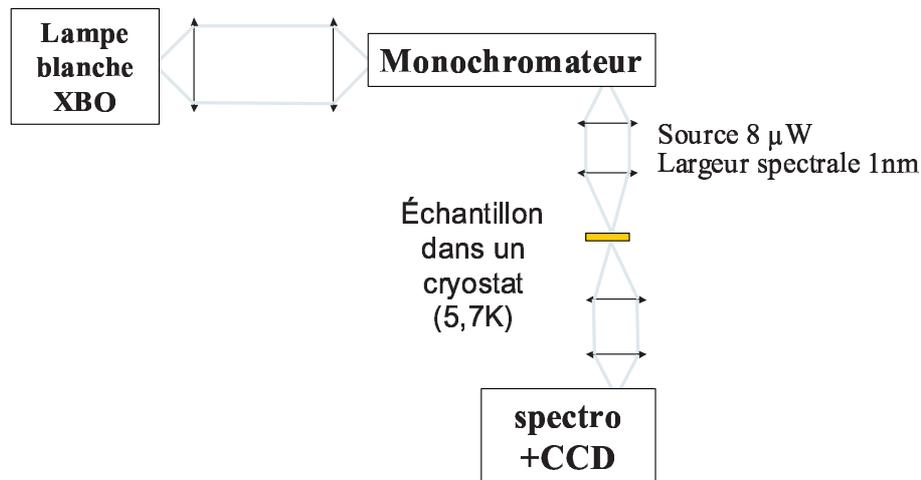


FIG. 2.10 – Schéma du montage de spectroscopie d'excitation de la photoluminescence

2.5 Spectroscopie pompe-sonde

2.5.1 Principe

La spectroscopie dite « pompe-sonde » est une technique à deux faisceaux. Une impulsion pompe de forte intensité excite le matériau et modifie la transmission de celui-ci. Une impulsion sonde de faible intensité teste les variations de transmission induites par l'impulsion pompe dans le matériau. L'étude en fonction du retard τ entre les deux impulsions permet de suivre l'évolution temporelle de ces variations de transmission. La résolution temporelle n'est limitée que par la durée temporelle des impulsions utilisées.

2.5.2 Montage expérimental

Dans notre expérience, nous utilisons une configuration en transmission, non-dégénérée en longueur d'onde. La pompe est une impulsion femtoseconde à une énergie de photon donnée, issu d'un OPA, et la sonde le continuum de lumière blanche issu de ce même OPA. L'intensité de la sonde est plus faible que celle de la pompe. Les deux faisceaux sont focalisés au même point sur l'échantillon. La taille du *spot* de la sonde est plus petite que celle de la pompe de façon à sonder une

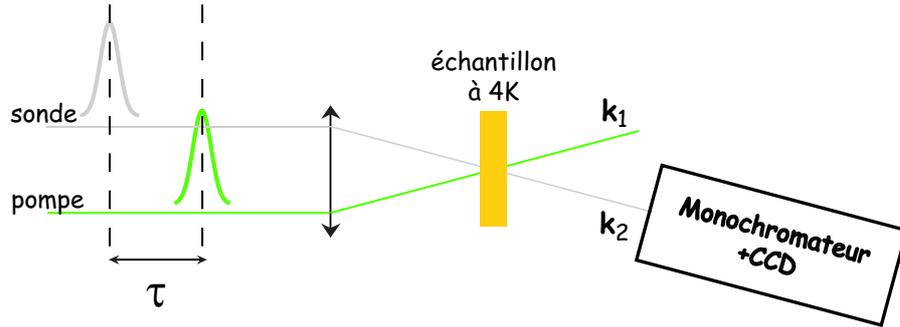


FIG. 2.11 – Diagramme schématique d'une expérience de spectroscopie pompe-sonde en transmission

région de densité photoexcitée uniforme. Le signal dans la direction de la sonde est dispersé dans un monochromateur. Avec la CCD nous mesurons le spectre de la variation de transmission de l'échantillon. Avec le photomultiplicateur nous mesurons la variation de transmission différentielle qui est directement liée à la variation d'absorption. Nous pouvons étudier cette variation en fonction du retard τ entre les deux impulsions. Sur la figure 2.11, nous avons schématiquement représenté le montage expérimental dans la configuration choisie.

La variation de transmission différentielle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{(T - T_0)}{T_0}, \quad (2.4)$$

avec $\Delta T = T - T_0$ la variation de transmission induite par l'impulsion pompe, T l'intensité transmise de l'impulsion sonde en présence de l'impulsion pompe et T_0 l'intensité transmise de l'impulsion sonde en l'absence de l'impulsion pompe. L'intensité transmise T s'écrit comme :

$$T = e^{-(\alpha + \Delta\alpha)d}, \quad (2.5)$$

où $\Delta\alpha$ est la variation d'absorption dû à la présence de l'impulsion pompe. Elle est nulle dans le cas où l'impulsion pompe n'est pas présente. En injectant l'intensité transmise T dans la relation 2.4 la variation de transmission différentielle se réécrit :

$$\frac{\Delta T(\omega)}{T_0(\omega)} = e^{-\Delta\alpha(\omega)d} - 1 \approx -\Delta\alpha(\omega)d, \quad (2.6)$$

dans le cas où la variation d'absorption $\Delta\alpha(\omega)$ est petite devant $1/d$.

2.6 Spectroscopie par mélange de quatre ondes dégénérées

Parmi les résultats que nous avons obtenus sur les boîtes de CdTe, une partie concerne les temps de déphasage de leurs transitions optiques. Le déphasage est l'évolution temporelle de la phase relative des dipôles oscillants qui représentent des quasiparticules excitées en résonance par une impulsion. L'onde électromagnétique impose sa phase à tous les dipôles et crée une cohérence qui se manifeste comme une polarisation macroscopique $P^{(1)}$ qui survit à la fin de l'excitation. Au cours du temps, ces dipôles perdent leur cohérence à cause de différents processus comme par exemple des collisions entre quasi-particules photo-crées, en donnant lieu à une atténuation de la polarisation $P^{(1)}$. Ce temps de relaxation de cohérence est ce qu'on appelle le temps de déphasage T_2 . Il correspond à l'inverse de la largeur de raie homogène. La technique de mélange de quatre ondes est l'outil qui va nous permettre d'étudier ce temps de déphasage. Nous présentons ici succinctement les principes qui gouvernent les processus du troisième ordre et, en particulier l'émission d'un signal de mélange d'onde. Ce résumé emprunte ses éléments au livre de J.Shah [55] ainsi qu'aux thèses de D.Brinkmann [14] et A. Huynh [32]

2.6.1 Principe

Le principe du mélange de quatre ondes dégénérées fût présenté théoriquement par T. Yajima et Y. Taira en 1979 [70] et réalisé en 1986 pour la première fois dans les semiconducteurs par L. Schultheis *et al.* [53]. La figure 2.12 illustre ce principe dans sa forme la plus simple à deux faisceaux. Une première impulsion de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 génère une polarisation cohérente $P^{(1)}$ dans l'échantillon. La seconde impulsion teste cette polarisation qui a survécu après le retard τ . Dans le cas où le temps τ est inférieur au temps de cohérence T_2 , le champ électrique E_2 interfère avec la polarisation $P^{(1)}$ créant ainsi un réseau d'interférences décrit par le vecteur de réseau $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Il s'ensuit une modulation spatiale de l'indice \tilde{n} décrit par la relation suivante

$$\tilde{n} = \tilde{n}_0 + \gamma \mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{P}_1(\tau). \quad (2.7)$$

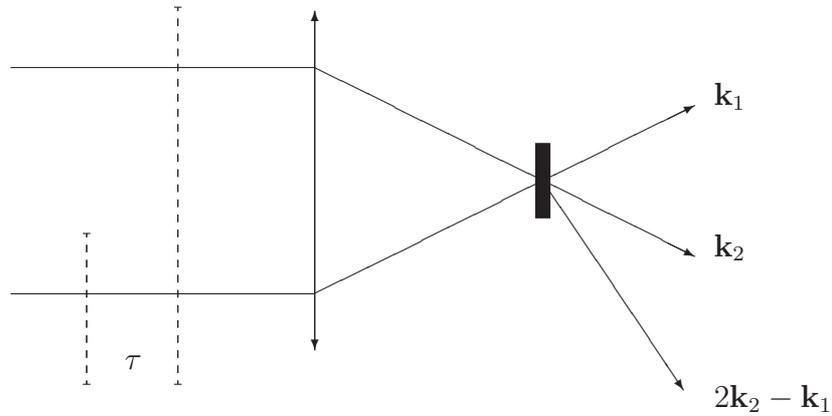


FIG. 2.12 – Principe de l'expérience de mélange de quatre ondes dans une configuration à deux faisceaux : deux impulsions, provenant du même laser et retardées d'un temps τ , sont focalisées sur l'échantillon. Un seul des deux signaux de mélange de quatre ondes est représenté, celui créé dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$.

Cette même impulsion s'autodiffraite dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Le signal autodiffracté dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ est intégré en temps dans un détecteur lent et son intensité est mesurée en fonction du retard τ permettant de suivre la dynamique de déphasage et en particulier de mesurer le temps de cohérence T_2 . Une analyse temporelle de ce signal est possible mais nécessite de mettre en œuvre par exemple une technique de « up-conversion ». Il existe de nombreuses situations où les deux mesures sont complémentaires [55].

2.6.2 Équations de Bloch optiques

Nous présentons un bref rappel de l'obtention des équations de Bloch optiques qui nous permettront de calculer la polarisation du troisième ordre dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ et de décrire les signaux de mélange d'ondes dont la décroissance est déterminée par le déphasage des paires électron-trou dans les boîtes quantiques.

À chaque photon absorbé par notre matériau une paire électron-trou est créée et nous allons étudier la dynamique de déphasage dans les boîtes quantiques. Nous pouvons donc considérer un système à deux niveaux comme indiqué sur la figure 2.13. Contrairement au puits quantique ou au massif, nous avons affaire

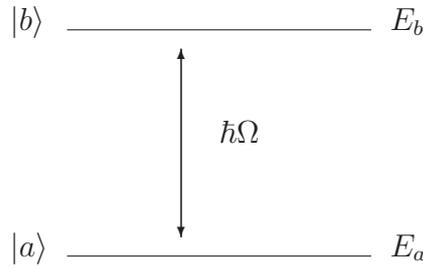


FIG. 2.13 – *Système à deux niveaux décrit par un état fondamental avec un vecteur propre $|a\rangle$ et une énergie E_a , et par un état excité avec un vecteur propre $|b\rangle$ et une énergie E_b .*

à des niveaux discrets dans les boîtes. Qui plus est, dans les systèmes étendus, le cas présenté par l'ensemble des quasiparticules en interaction coulombienne se ramène à l'étude de leurs propriétés physiques en fonction de la densité. Dans les boîtes quantiques nous n'aurons à considérer qu'une ou quelques quasiparticules en interaction dans ces boîtes. La densité n'est plus alors une grandeur significative. Le modèle très simple du système à deux (ou peu de) niveaux retrouve donc ici de sa pertinence par rapport au cas des cristaux étendus.

Les boîtes étant relativement espacées nous ferons l'hypothèse forte que les paires électron-trou de différentes boîtes n'ont pas d'interaction entre elles. Les équations de Bloch optiques sont obtenues sur la base de l'équation de Liouville :

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (2.8)$$

où H est l'Hamiltonien du système et ρ la matrice densité.

ρ est la matrice densité dans la base des états $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ et s'écrit :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-n & p \\ p^* & n \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

où les éléments diagonaux correspondent aux populations n et $1-n$ de chaque état et les éléments non-diagonaux p correspondent aux cohérences entre ceux-ci.

L'Hamiltonien H peut se décomposer de la manière suivante

$$H = H_0 + H_{int} + H_{rel} \quad (2.10)$$

- H_0 l'hamiltonien du système isolé à deux niveaux correspondant à l'Hamiltonien non perturbé

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_b & 0 \\ 0 & E_a \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

- H_{int} l'hamiltonien d'interaction du champ avec le système dans l'approximation dipolaire

$$H_{int} = \begin{pmatrix} 0 & -\mu_{ab} \cdot \mathbf{E} \\ -\mu_{ab}^* \cdot \mathbf{E}^* & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

- H_{rel} l'hamiltonien décrivant la relaxation vers l'équilibre

$$[H_{rel}, \rho]_{bb} = -\rho_{bb}/T_1 \quad (2.13)$$

$$[H_{rel}, \rho]_{ba} = -\rho_{ba}/T_2 \quad (2.14)$$

T_1 et T_2 sont des constantes phénoménologiques où T_1 est le temps de relaxation de l'énergie et T_2 le temps de cohérence entre les deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

L'équation de Liouville se ramène alors à un système de deux équations couplées pour n et p appelé équations de Bloch optiques :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{T_1} + \frac{1}{i\hbar} (p^* \hat{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{E} - p \hat{\mu}_{ab}^* \cdot \mathbf{E}^*) \quad (2.15)$$

$$\frac{dp}{dt} = \left(-\frac{1}{T_2} + i\Omega \right) p + \frac{1}{i\hbar} \hat{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{E} (1 - 2n) \quad (2.16)$$

2.6.3 Polarisation du troisième ordre

Les équations de Bloch optiques ne peuvent être résolues analytiquement. La matrice densité est alors développée en série de Taylor en champ permettant d'obtenir des solutions du n-ième ordre en champ. La polarisation du troisième ordre s'obtient alors par la résolution itérative des solutions formelles des équations de Bloch optiques [55] :

$$\frac{dp^{(1)}}{dt} + \left(\frac{1}{T_2} - i\Omega \right) p^{(1)} - \frac{1}{i\hbar} \hat{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.17)$$

$$\frac{dn^{(2)}}{dt} + \frac{n^{(2)}}{T_1} + \frac{1}{i\hbar} (p^{(1)} \hat{\mu}_{ab}^* \cdot \mathbf{E}^* - p^{(1)*} \hat{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{E}) = 0 \quad (2.18)$$

$$\frac{dp^{(3)}}{dt} + \left(\frac{1}{T_2} - i\Omega \right) p^{(3)} + \frac{2}{i\hbar} \hat{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{E} n^{(2)} = 0 \quad (2.19)$$

où le champ \mathbf{E} est le champ électrique de l'excitation. Dans le cadre du mélange de quatre ondes dégénérées en fréquence, le champ \mathbf{E} est composé de deux impulsions identiques se propageant suivant deux directions différentes \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 et séparées temporellement par un intervalle de temps τ . Le champ \mathbf{E} s'écrit alors :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 = E_1 \mathbf{A}(\mathbf{r}; t) e^{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \epsilon_1 + E_2 \mathbf{A}(\mathbf{r}; t - \tau) e^{-i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \epsilon_2 \quad (2.20)$$

E_1 et E_2 sont les amplitudes de chaque champ, $\mathbf{A}(\mathbf{r}; t)$ est la forme de l'enveloppe temporelle de l'impulsion au point de l'espace \mathbf{r} et ω la pulsation centrale du laser correspondant au maximum de son spectre.

Si on injecte ce champ \mathbf{E} dans les équations 2.19 en prenant des impulsions de Dirac nous obtenons alors la polarisation du troisième ordre à la résonance dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ avec la dépendance suivante :

$$P_{221*}^{(3)}(t, \tau) \propto (e^{-t/T_2}) \theta(\tau) \theta(t - \tau) \quad (2.21)$$

2.6.4 Intensité du signal de mélange d'onde

L'intensité du signal diffracté dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ est proportionnelle au carré du module de $P_{221*}^{(3)}$:

$$I_{221*}^{(3)}(t, \tau) \propto |P_{221*}^{(3)}(t)|^2 \propto \theta(\tau) \theta(t - \tau) (e^{-2t/T_2}) \quad (2.22)$$

Le signal de mélange de quatre ondes résolu en temps apparaît uniquement pour les retards positifs et décroît en e^{-2t/T_2} .

Le signal de mélange de quatre ondes intégré en temps a pour expression :

$$I_{221*}^{(3)}(t, \tau) \propto \int dt \left| P_{2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1}^{(3)}(t, \tau) \right|^2 \propto e^{-2\tau/T_2} \theta(\tau) \quad (2.23)$$

et décroît avec la constante de temps $T_2/2$. On notera que pour le cas des systèmes à deux niveaux, il n'existe donc que pour des retards positifs. Pour des impulsions gaussiennes de largeur finie, mais relativement petite devant T_2 , les résultats restent qualitativement les mêmes. Il est alors nécessaire, en général, de recourir à une résolution numérique.

Jusqu'à présent nous n'avons considéré qu'une distribution homogène c'est-à-dire un ensemble de systèmes à deux niveaux dont les énergies de transition

sont identiques. Dans le système que nous étudions il n'en est pas ainsi et nous devons donc considérer une distribution inhomogène. Dans le cas où la largeur spectrale de la distribution inhomogène est grande devant la largeur homogène ($\Gamma_{inhom} \gg \gamma$), on peut montrer que le signal de mélange de quatre ondes résolu en temps n'est pas instantané. Les différentes composantes spectrales, qui interféraient destructivement au moment de l'arrivée de la deuxième impulsion, se remettent en phase au bout d'un temps τ après celle-ci (écho de photon [55]). Le signal intégré en temps décroît alors exponentiellement avec un temps de déclin $T_2/4$, le temps de montée étant négligeable.

$$I_{221^*,inhom}^{(3)}(t, \tau) \propto e^{-4\tau/T_2} \theta(\tau) \quad (2.24)$$

Les expériences de mélange d'ondes que nous avons menées sur des boîtes quantiques, systèmes présentant des élargissements inhomogènes très importants, consistent donc en la mesure du signal du mélange d'ondes en fonction du retard τ et la détermination du temps de déphasage T_2 par la formule précédente. Soulignons à nouveau que, si l'interaction coulombienne rend le cas des semi-conducteurs en général beaucoup plus complexe, la discrétisation des niveaux dans les boîtes et le faible nombre de particules qui y sont photo-crées redonne de l'intérêt à la description simple rappelée ci-dessus.

2.6.5 Montage expérimental

Sur la figure 2.14 est représenté le schéma de l'expérience qui a été effectuée dans notre laboratoire. Une impulsion femtoseconde d'une certaine longueur d'onde est issue de notre source laser et est utilisée pour le mélange de quatre ondes dégénérées. Cette impulsion est donc divisée en deux répliques par une lame séparatrice. Sur chacun des trajets optiques de ces répliques nous avons placé une ligne à retard. Nous nous sommes intéressés à deux types d'expériences de mélange d'ondes dégénérées, d'une part avec une population initiale de paire électron-trou et d'autre part en l'absence de cette même population.

Pour ce faire, nous utilisons une autre impulsion de longueur d'onde différente émise par notre source qui assure la création d'une population de paire électron-trou initiale dans l'échantillon.

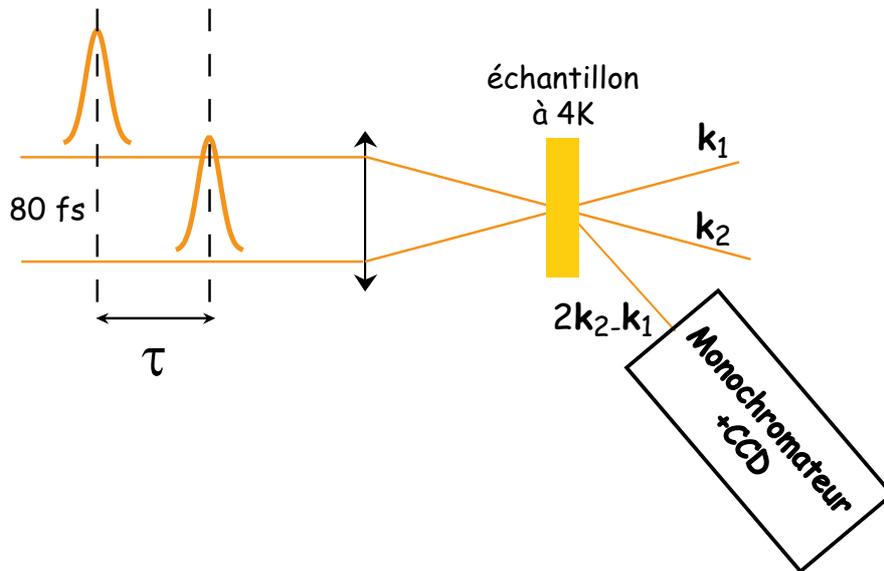


FIG. 2.14 – Schémas de l'expérience de mélange de quatre ondes dégénérées.

Cette impulsion a un trajet optique fixe. Elle servira donc de référence temporelle aux deux impulsions utilisées pour le mélange de quatre ondes. On pourra ainsi faire varier les retards relatifs entre les impulsions utilisées pour le mélange de quatre ondes et l'impulsion servant à créer des populations.

Ces trois faisceaux sont superposés en coïncidence spatiale sur l'échantillon. On utilise pour cela une caméra muni d'un système optique qui permet de visualiser la surface de l'échantillon sur un écran cathodique.

La cohérence temporelle des trois impulsions est effectuée à l'aide d'un cristal doubleur (BBO ou KDP) qui est à la place de l'échantillon au montage, puis on vérifie les zéros en maximisant le signal sur la CCD.

L'interaction non linéaire des deux impulsions retardées dans l'échantillon génère le signal de mélange d'onde dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. En faisant varier l'intensité de celles-ci, on étudie le déphasage des quasiparticules cohérentes créées.

Dans le cas où l'on génère une population initiale de paires électron-trou, en variant l'intensité de l'impulsion initiale, on peut analyser les collisions des quasiparticules incohérentes. En effet après un certain retard, la population de quasiparticules créée aura perdu sa cohérence.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la source laser utilisée et les différentes techniques de spectroscopie auxquelles nous avons fait appel dans le cadre de notre étude. La PLE nous permet de mettre en évidence les différentes transitions énergétiques accessibles lors de la relaxation des paires électron-trou. Nous obtenons ainsi la cartographie énergétique du système étudié. L'expérience dite « pompe-sonde » est l'outil qui nous permet de caractériser la dynamique de relaxation de ces différentes transitions. Enfin, les expériences de mélange de quatre ondes nous permettront d'étudier le déphasage de ces paires électron-trou dans les boîtes quantiques et d'extraire la largeur de raie homogène de la forte inhomogénéité des boîtes quantiques.

Chapitre 3

Relaxation des populations

Le système que nous étudions, comme nous l'avons vu au chapitre 1, est constitué de boîtes quantiques auto-organisées de CdZnTe, contenues dans un puits quantique de CdZnTe, lui-même encapsulé dans des puits de ZnTe. La séparation entre les boîtes quantiques et le puits composés d'alliage de CdZnTe se définit à travers la variation de concentration en Cd. Nous allons donc nous intéresser à la façon dont les paires électron-trou photocréées peuvent relaxer jusqu'à leur recombinaison radiative. Nous utiliserons des expériences d'excitation de la photoluminescence (PLE abréviation anglaise de « *Photo Luminescence Excitation* ») pour caractériser les états intervenants dans le processus de relaxation.

Cette étude peut se justifier à travers quelques considérations de base sur la relaxation des paires électron-trou. La discrétisation des niveaux dans les boîtes quantiques doit réduire l'efficacité de relaxation par des phonons : effet « *phonon Bottleneck* » (goulot d'étranglement des phonons) [4, 29, 56, 59, 69]. Mais, d'un autre côté, le rayon de Bohr des paires électron-trou est du même ordre de grandeur que le rayon des boîtes quantiques : ceci nous place dans une configuration favorable à un fort confinement. De nombreux travaux ont montré qu'à la fois dans les semiconducteurs III-V et II-VI en situation de fort confinement, les excitons interagissent peu avec leur environnement mais fortement avec les phonons LO [26, 28, 62, 72]. Il est donc intéressant de regarder les processus impliquant des phonons dans la relaxation des paires électron-trou dans ce type de système.

3.1 Spectres d'absorption et de luminescence

La large dispersion en taille des boîtes quantiques et de la stoechiométrie Cd/Zn mène à une distribution spectrale étendue des niveaux excitoniques de ces boîtes. Les spectres de luminescence et d'absorption représentés sur la figure 3.1 traduisent cet élargissement inhomogène des raies excitoniques. Comme l'on peut voir en trait plein sur cette figure, le spectre de luminescence a une enveloppe gaussienne centrée à 1,971 eV pour une température de 4 K et ne possède aucune structure. Sa largeur à mi-hauteur de 40 meV caractérise un fort élargissement inhomogène qui reflète la dispersion des différents paramètres de la boîte. Le spectre d'absorption représenté en traits gras, révèle un maximum local autour de 2,015 eV que l'on attribue aux boîtes quantiques, superposé à une absorption continuellement croissante sous le gap d'énergie des barrières de ZnTe. La position de ce maximum a été déterminée en soustrayant un fond continu et en calculant la dérivée seconde du spectre. On peut constater un fort décalage de Stokes (*angl. Stokes-shift*) $\Delta = 44 \text{ meV}$ de la luminescence par rapport à l'absorption pouvant donner une estimation de la force d'interaction électron-phonon comme nous le verrons plus loin. La luminescence nous permet de caractériser les états à partir desquels une recombinaison radiative peut-être observée. Le spectre d'absorption quand à lui nous renseigne sur les niveaux accessibles de forte densité, mais à cause du fort élargissement inhomogène nous ne pouvons décrire avec précision les propriétés optiques intrinsèques de notre matériau. À ce stade de l'étude de notre système, nous pouvons simplement dire que nous avons un état de plus basse énergie caractérisé par le spectre de la luminescence et, à plus haute énergie, un ensemble d'états excités caractérisés par le spectre d'absorption.

Pour obtenir d'autres informations et comprendre de quelle manière les paires électron-trou se localisent dans les boîtes quantiques, nous allons étudier les spectres d'excitation de photoluminescence.

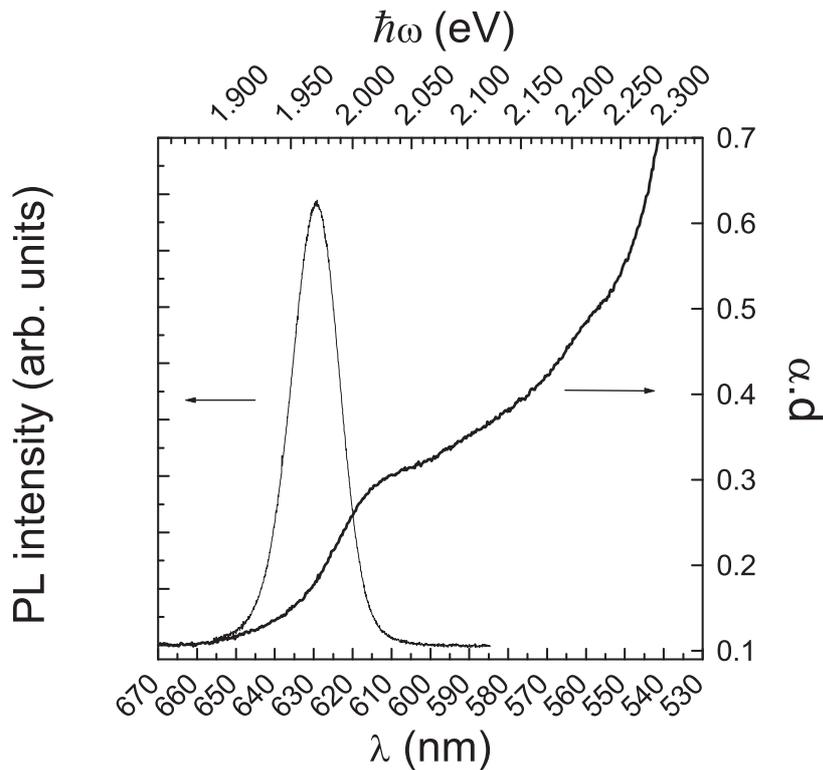


FIG. 3.1 – Spectre de photoluminescence (PL) de boîtes quantiques CdTe/ZnTe à 4 K obtenu pour une excitation en énergie de photon de 2,480 eV, plus grande que le gap d'énergie du ZnTe. Ce spectre montre un fort élargissement inhomogène des états excitoniques dans les boîtes quantiques. Le spectre d'absorption montre quant à lui un faible maximum local autour de 610 nm que l'on associe à celui de la densité d'état excitonique dans les boîtes quantiques.

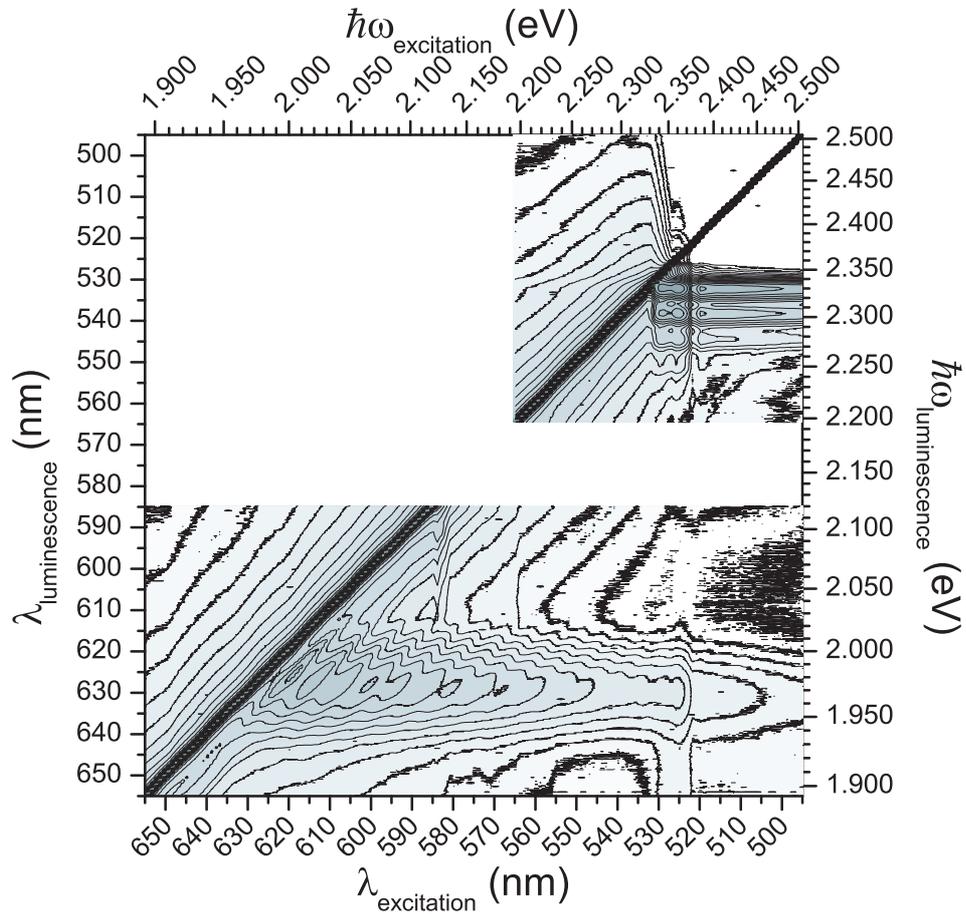


FIG. 3.2 – Intensité de l'émission de l'échantillon à une température de 5,7K tracée comme une fonction de l'énergie de photon d'excitation $\hbar\omega_{\text{exc}}$ (axe horizontal) et de l'énergie de photon d'émission $\hbar\omega_{\text{PL}}$ (axe vertical). L'intensité est représentée en échelle logarithmique avec 6 lignes de niveaux et de teintes grises par décade. Le long de la diagonale se trouve la diffusion Rayleigh de la source d'excitation.

3.2 Spectre d'excitation de photoluminescence (PLE)

Le spectre d'excitation de la photoluminescence, pour une énergie de photon donnée de détection, permet, par la variation de l'énergie de photon d'excitation, d'étudier les états de plus haute énergie depuis lesquels les paires électron-trou relaxent vers l'état défini par la détection. Nous pourrions ainsi avoir accès, pour différentes positions en énergie de détection, aux états intermédiaires dans le processus de relaxation des paires électron-trou. L'efficacité de l'excitation de la photoluminescence dépend du temps de relaxation des états de plus haute énergie depuis lesquels on excite jusqu'à celui duquel on détecte le signal. Elle n'est donc pas une mesure équivalente de l'absorption mais donne également des informations sur les processus qui gouvernent la relaxation des excitons.

Pour mesurer les spectres de PLE, nous avons excité l'échantillon avec une source continue (lampe XBO) spectralement fine d'une largeur de 3,5 à 4 meV en variant l'énergie de photon d'excitation entre 2,5 eV et 1,9 eV par pas compris entre 3,5 et 4 meV. Le spectre d'émission de l'échantillon pour une température de 5,7 K est représenté sur la figure 3.2 où l'intensité de photoluminescence (PL) est tracée en fonction de l'énergie de photon d'excitation et d'émission. La valeur de cette intensité est représentée en échelle de contour logarithmique couvrant quatre ordres de grandeur. Les spectres de PL et de PLE peuvent être extraits de cette représentation par des coupes suivant les axes verticaux et horizontaux respectivement. Nous allons discuter cette représentation 2D en différentes régions.

Nous mesurons un signal d'émission pour deux plages d'énergie de photon en détection. La première plage est comprise entre 2,360 eV et 2,200 eV, la seconde entre 2,025 eV et 1,910 eV. En dehors de ces deux plages, nous n'observons aucun signal. Ceci indique qu'il n'existe pas, à ces énergies de photons, d'état final pour la relaxation à partir duquel les paires électron-trou puissent se recombiner radiativement. La première plage va nous indiquer comment les paires électron-trou photocréées se comportent au niveau des barrières de *ZnTe*. La seconde plage va nous permettre de comprendre le mécanisme du processus de relaxation des paires électron-trou photocréées vers les boîtes quantiques où elles vont effectuer leur recombinaison radiative.

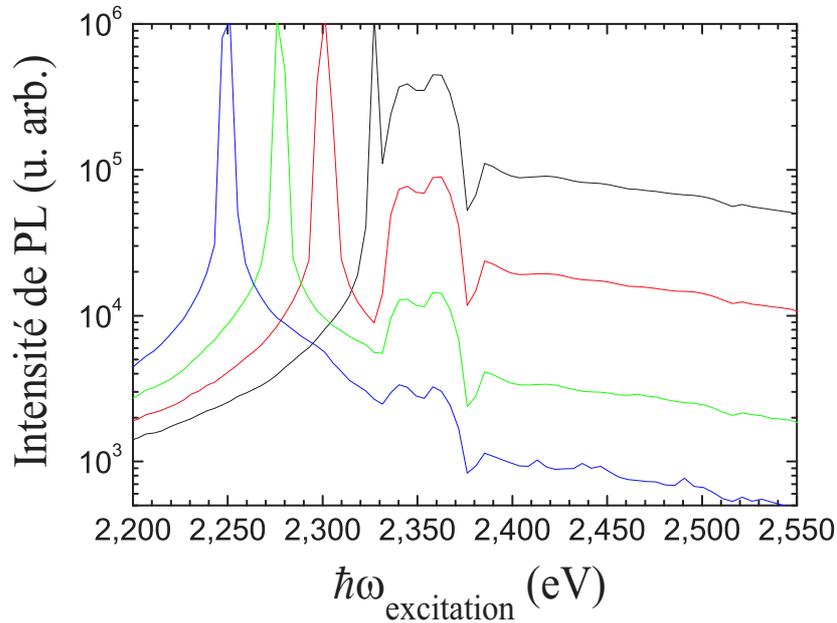


FIG. 3.3 – Ces spectres de PLE ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical des données représentées sur la figure 3.2. Ils représentent l'intensité de l'émission de l'échantillon à une température de 5,7 K pour une énergie de photon donnée en détection $\hbar\omega_{PL}$ en fonction de l'excitation en énergie de photon $\hbar\omega_{exc}$. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Le pic de diffusion Rayleigh permet de repérer à quelle énergie de photon s'effectue la détection de la photo-luminescence.

3.2.1 Énergie du phonon LO du $ZnTe$

Dans la première plage, pour une détection à $\hbar\omega_{PL}$ comprise entre 2,2 et 2,5 eV, on observe des oscillations parallèles à l'axe de l'excitation. Nous avons extrait de la figure 3.2 les spectres de PLE représentés sur la figure 3.3 dont l'intensité correspond au maximum de ces oscillations. À partir des spectres de PLE pour une détection en énergie de photon comprise entre 2,250 et 2,350 eV, on observe deux maxima en émission à 2,342 et 2,359 eV. Ces maxima correspondent aux énergies d'excitons piégés sur des impuretés I_1 et I_2 dans le $ZnTe$ massif [37]. On peut voir également un maximum à 2,391 eV avec une queue s'étendant à plus

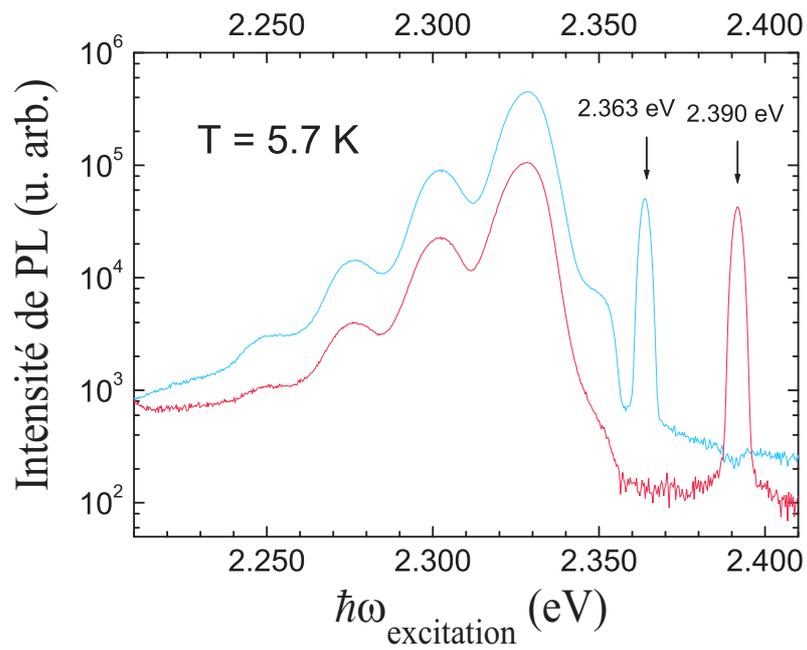


FIG. 3.4 – Spectres de photoluminescence à une température de 5,7 K pour une excitation en énergie de photon de 2,363 eV et de 2,390 eV proche de la résonance de l'exciton de ZnTe. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Ces spectres ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical sur la figure 3.2.

haute énergie correspondant au continuum d'états de la barrière de $ZnTe$.

La figure 3.4 représente des spectres de photoluminescence pour des excitations en énergie de photon de l'échantillon aux énergies 2,363 eV et 2,390 eV. Cette excitation est proche de la résonance de l'exciton dans le $ZnTe$ massif située à 2,375 eV. On observe un exciton de $ZnTe$ lié aux impuretés vues précédemment d'énergie 2,354 eV, suivi de fortes raies de luminescence à 2,328 eV, 2,302 eV, 2,277 eV et 2,240 eV. Ces raies sont attribuées à des répliques à phonon de cet exciton lié. La séparation en énergie de ces raies est d'environ 25,7 meV, ce qui est en très bon accord avec l'énergie d'un phonon optique longitudinal du $ZnTe$ massif : 25,8 meV [37]. La position spectrale de ces raies d'émission ne dépend pas de l'excitation.

3.2.2 Existence d'un continuum d'états

Dans la seconde plage de la figure 3.2, pour une détection à $\hbar\omega_{PL}$ comprise entre 1,90 et 2,12 eV, nous observons des modulations de l'intensité du signal qui, maintenant, ne restent plus à des positions spectrales fixes mais qui suivent l'excitation. La figure 3.5 représente des spectres de PLE extraits de la figure 3.2 pour différentes énergies de détection autour de celle de la luminescence des boîtes quantiques. L'intensité du signal mesurée en fonction de l'excitation est nettement modulée, sur une gamme s'étendant de la position en énergie à laquelle se fait la détection à celle correspondant à l'exciton de $ZnTe$ lié à une impureté. La non discontinuité de l'intensité du signal traduit l'existence d'un continuum d'états qui, comme nous le verrons par la suite, sera attribué au puits quantique de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ dont nous déterminerons la concentration x . Les états excités des boîtes quantiques que nous avons estimés au chapitre 1 n'apparaissent pas dans le spectre de PLE car ils sont noyés dans ce continuum d'états.

Pour une énergie d'excitation plus grande que 2,370 eV, c'est-à-dire une excitation des barrières de $ZnTe$, nous voyons que le spectre de PLE n'est plus modulé. Ceci correspond à des paires électron-trou qui sont piégées dans les boîtes quantiques après leur création dans la barrière de $ZnTe$. Pour des paires électron-trou photocréées dans la barrière de $ZnTe$, la comparaison des intensités du signal des spectres de PLE pour chacune des deux plages de détection de la photolumi-

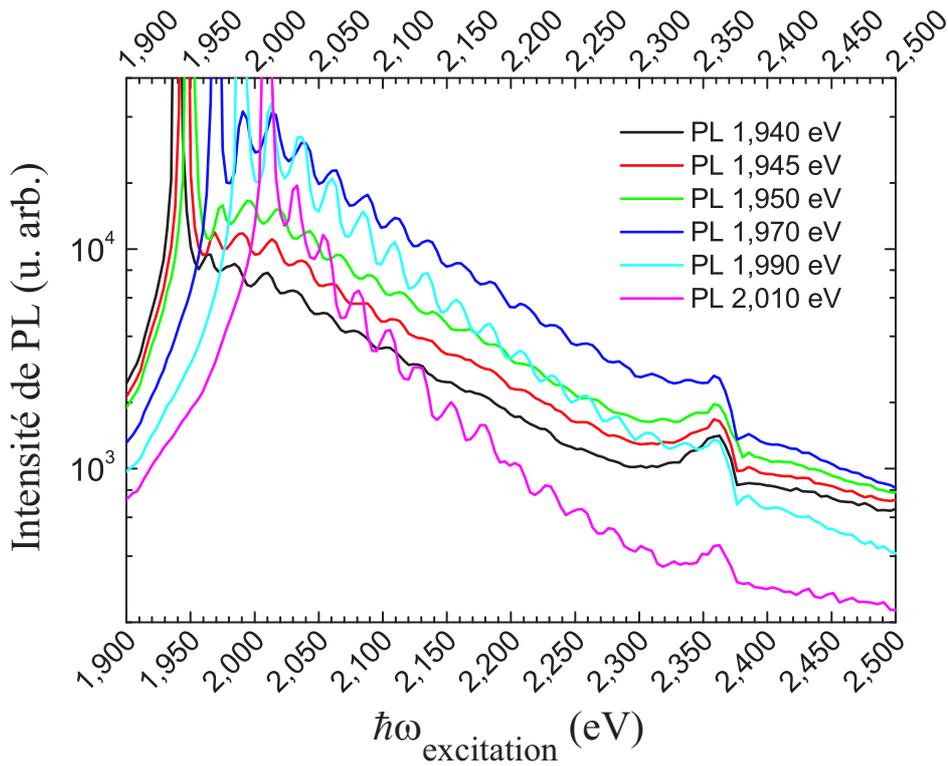


FIG. 3.5 – Spectre d'excitation de photoluminescence à une température de $5,7\text{K}$. Ils représentent l'intensité de l'émission de l'échantillon à une température de $5,7\text{K}$ pour une énergie de photon donnée en détection $\hbar\omega_{PL}$ en fonction de l'excitation en énergie de photon $\hbar\omega_{excitation}$. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Ces spectres de PLE ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical sur la figure 3.2.

nescence, montre que ces paires ont une très grande probabilité de se recombiner radiativement dans ce puits. Seul une faible quantité de celles-ci se piègent dans les boîtes quantiques depuis le puits de $ZnTe$.

Si l'on compare également l'intensité du signal avec celle des paires électron-trou photocréées dans le puits de $CdZnTe$ alors l'intensité pour une excitation du puits $CdZnTe$ est plus forte. Les paires électron-trou photocréées dans le puits quantique de $CdZnTe$ sont piégées plus efficacement dans les boîtes quantiques que celles photocréées dans la barrière quantique de $ZnTe$.

3.2.3 Réponse sélective en énergie des boîtes

Nous allons nous intéresser maintenant aux spectres de photoluminescence des boîtes quantiques. La figure 3.6 montre le spectre de photoluminescence lorsqu'on excite l'échantillon entre 2.000 et 2.020 eV, loin en dessous du gap d'énergie du $ZnTe$. La distribution de l'intensité de la photoluminescence des boîtes quantiques n'est plus gaussienne comme auparavant dans la figure 3.1. En effet, on peut observer trois maxima secondaires séparés l'un de l'autre d'environ 24 meV. Comme cela sera discuté par la suite, ils sont dus à l'émission de plusieurs phonons optiques longitudinaux précédant la recombinaison radiative des paires électron-trou dans les boîtes quantiques. La position spectrale des maxima de l'intensité de la photoluminescence se décale avec l'excitation. L'énergie de séparation entre les maxima de l'émission et l'excitation est donnée par un nombre entier de l'énergie d'un phonon optique longitudinal. Seules les boîtes quantiques dont les niveaux d'excitons ont les bonnes énergies sont sélectivement peuplées. Un peigne de Dirac avec un pas donné par l'énergie de phonon et un décalage spectral déterminé par l'énergie de photon d'excitation est alors imprimé dans la largeur inhomogène de la raie de luminescence des boîtes quantiques. Ceci est une forte indication que le mécanisme général pour la relaxation des paires électron-trou depuis les barrières jusqu'aux boîtes quantiques est contrôlé par l'émission de phonons optiques longitudinaux.

Il est à noter d'ailleurs que la position spectrale du maximum de l'enveloppe des spectres de PLE correspond au maximum du spectre de l'absorption des boîtes quantiques. On peut remarquer de plus que le maximum de la PL sur la

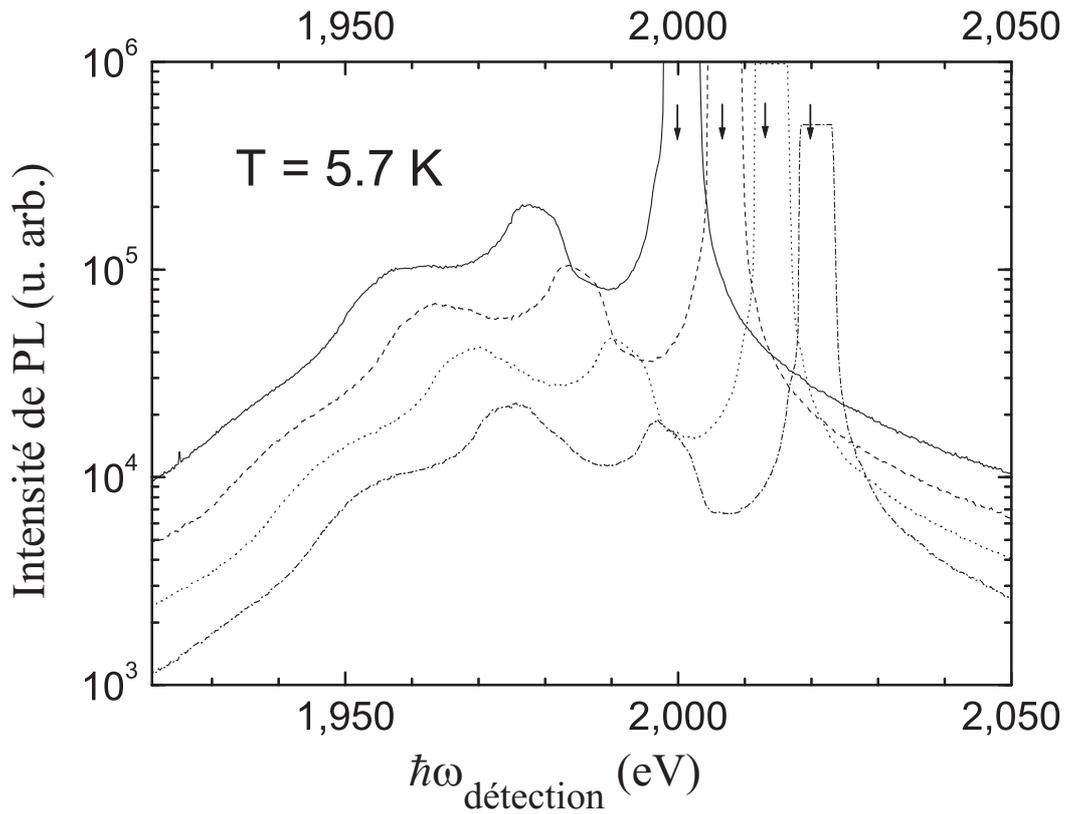


FIG. 3.6 – Spectres de photoluminescence à une température de $5,7 \text{ K}$ pour une excitation dans le puits quantique de CdZnTe pour une énergie de photon d'excitation comprise entre $2,000 \text{ eV}$ et de $2,020 \text{ eV}$. proche de de l'émission de boîtes quantiques. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Ces spectres ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical sur la figure 3.2.

figure 3.2, si on fait abstraction des modulations, est donné pour une énergie de PL de 1,971 eV correspondant au maximum de la photoluminescence sur la figure 3.1. On retrouve donc bien, dans ces spectres d'excitation de la photoluminescence, le Stokes-shift observé précédemment dans les spectres d'absorption et dans les spectres de luminescence sous excitation non sélective dans les barrières (figure 3.1).

Dans la section suivante nous allons étudier plus en détail ces spectres de PLE, qui vont nous donner des informations importantes pour la compréhension du mécanisme de relaxation des paires électron-trou.

3.3 Cascade de phonon

Dans cette section nous allons mettre en évidence que le processus de relaxation des paires électron-trou photocréées dans le puits quantique de *CdZnTe* s'effectue par émission d'une cascade de phonons [47].

3.3.1 Émission multiphonon

Pour une meilleure lisibilité des spectres de PLE de la figure 3.5, nous les avons représenté différemment dans la figure 3.7. Ici, l'excitation est définie comme la nouvelle référence, c'est à dire que l'intensité de l'émission est donnée comme une fonction de $\Delta E = E_{excitation} - E_{PL}$, où $E_{excitation}$ est l'excitation en énergie de photon et E_{PL} est l'énergie de photon de la photoluminescence. Dans cette représentation, nous voyons apparaître dans le spectre de PLE une quinzaine d'oscillations dont les maxima sont à des positions fixes de ΔE quelque soit l'excitation. La forte modulation de l'intensité de la PLE avec ΔE indique que les paires électron-trou relaxent efficacement par l'émission d'une cascade de phonons qui ont des énergies bien définies.

3.3.2 Énergies de phonon

Analysons en premier lieu l'écart énergétique entre les maxima successifs de l'intensité de la PLE à 5,7 K dans la figure 3.7. Nous définirons Δ_1 comme l'énergie de séparation entre la diffusion Rayleigh de l'excitation et le premier maximum

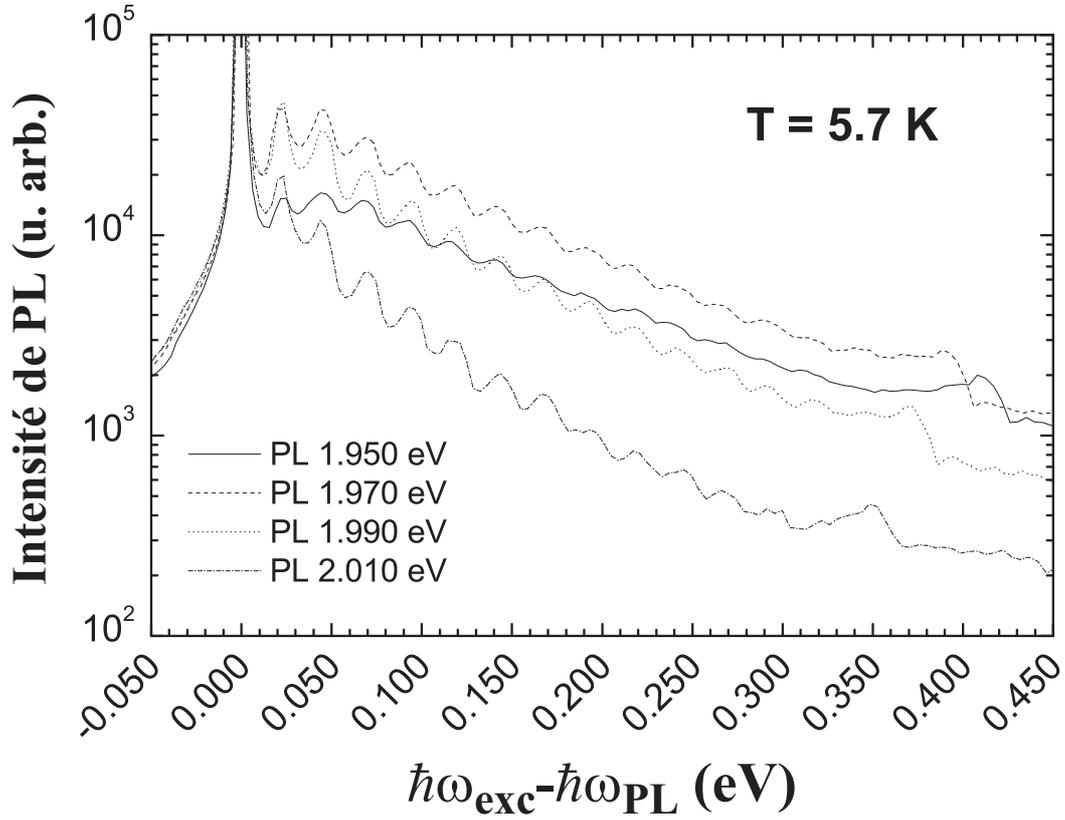


FIG. 3.7 – Spectres d'excitation de photoluminescence à une température de 5,7 K. Ils représentent l'intensité de l'émission de l'échantillon à une température de 5,7 K pour une énergie de photon donnée en détection en fonction de la différence d'énergie $\Delta E = \hbar\omega_{\text{excitation}} - \hbar\omega_{\text{PL}}$ où $\hbar\omega_{\text{excitation}}$ représente l'énergie d'excitation et $\hbar\omega_{\text{PL}}$ l'énergie de détection. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Ces spectres de PLE ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical sur la figure 3.2.

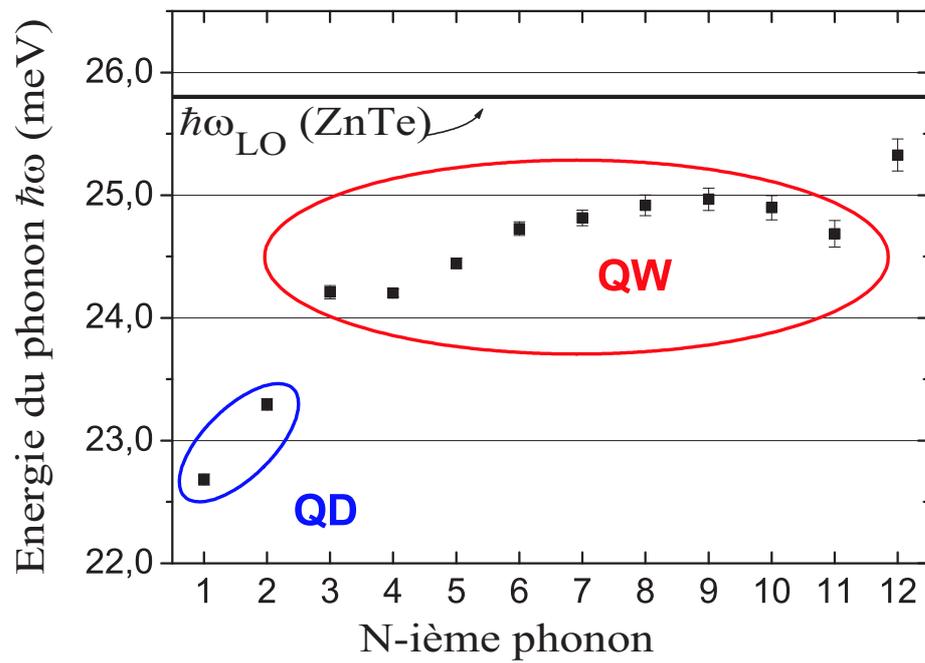


FIG. 3.8 – Énergies de phonon Δ_i impliquées dans le processus de cascade en fonction du nombre de phonon émis. Ces énergies de phonon Δ_i sont calculées à partir des modulations de la PLE représentées dans la figure 3.7.

de l'intensité de la PLE et Δ_2 celle entre le premier et le deuxième maximum. Par itérations successives, nous définissons Δ_i comme la différence entre le $(i^{\text{ème}} - 1)$ et le $i^{\text{ème}}$ maximum correspondant à l'énergie du $i^{\text{ème}}$ phonon impliqué dans le processus de cascade.

Nous avons calculé ainsi pour chaque spectre de PLE les différentes énergies des phonons impliqués. Nous n'avons observé aucune variation significative en fonction de l'énergie de détection. Nous avons pu ainsi effectuer une statistique pour chaque $i^{\text{ème}}$ phonon. La figure 3.8 représente l'énergie de phonon Δ_i en fonction du nombre de phonons i impliqués dans le processus de relaxation. Il apparaît que l'énergie de phonon n'est pas constante mais qu'elle est dépendante de i . On peut noter que pour les phonons compris entre 3 et 11, l'énergie moyenne est de 24,5 meV. Le douzième phonon quand à lui a une énergie proche de 25,5 meV soit quasiment celle d'un phonon optique longitudinal du *ZnTe* pur. De plus, les deux premiers phonons ont quand à eux une énergie voisine de 23 meV.

On peut dès cet instant envisager que nous avons à faire à deux types d'alliage de *CdZnTe* de concentration différente. Nous allons relier ces énergies de phonons à différentes concentrations de *Cd* dans ces deux alliages.

3.3.3 Lien avec les concentrations de l'alliage *CdZnTe*

Les puits quantiques et les boîtes quantiques de notre échantillon sont des ternaires *ZnCdTe* ayant différentes concentrations de *Zn* et de *Cd*, alors que le substrat et les barrières sont composés de *ZnTe* pur. Ces derniers ont une énergie de phonon LO de 25,8 meV pour le *ZnTe* pur, alors que pour le *CdTe* pur l'énergie de phonon LO est de 21,1 meV. Dans un alliage de $Cd_{1-x}Zn_xTe$, l'énergie de phonon LO dépend donc de la concentration x en *Zn* et est définie entre les deux valeurs limites précédemment citées par une loi de variation linéaire. Ces valeurs sont déterminées dans des matériaux massifs par diffusion Raman à basse température. On va supposer que l'on peut négliger les effets de confinement quantique sur les phonons, et que les valeurs dans le massif restent valables dans le puits quantique. Sur la figure 3.9, nous avons déterminé la concentration x de notre alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$ pour chaque valeur d'énergie de phonon trouvée. Il apparaît que les phonons impliqués dans le processus de relaxation ont des

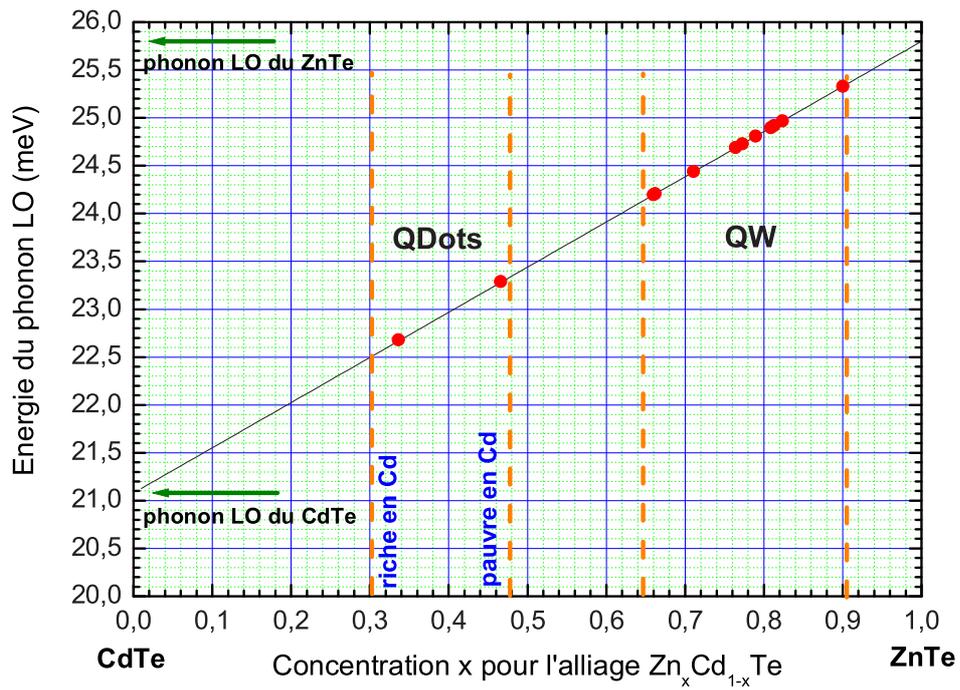


FIG. 3.9 – Énergie du phonon optique longitudinal de l'alliage CdZnTe en fonction de la concentration x pour le ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$. La concentration x associée à chaque phonon nous permet de déterminer si l'on a affaire à un phonon mixte de boîte quantique ou à un phonon mixte du puits quantique.

valeurs d'énergie de phonon correspondant typiquement à la description de la concentration en Cd obtenue par l'analyse cationique des images en HRTEM vu au chapitre 1. Les deux phonons de plus basse énergie sont associés aux boîtes quantiques avec des concentration de Zn comprise entre 0,30 et 0,50. Les autres phonons sont associés à un puits quantique dont la concentration en Zn varie comme un gradient entre 0,65 et 0,90. On peut conclure de plus que les phonons correspondant au $ZnTe$ massif sont émis pour une valeur de i supérieure à 12. Ce sont les valeurs typiques pour la matrice dans laquelle les boîtes sont encapsulées.

La correspondance avec l'analyse cationique des images en HRTEM suffit à nous limiter à la variation linéaire de l'énergie de phonon en fonction de la concentration de Zn . En effet, des mesures de diffusion Raman, effectué par D. J. Olego *et al*, sur des films de ternaires de $CdZnTe$ élaborés par épitaxie moléculaire, montrent le comportement de cette énergie en fonction de différente concentration en Zn qui n'est pas linéaire [46]. Comparativement à ces travaux, les résultats de nos concentrations en Zn seraient plus basses pour une même énergie de phonon donnée. Ce qui n'influe pas qualitativement sur la suite de ce travail.

3.3.4 Processus de cascade

Nous pouvons ainsi conclure que le processus de relaxation dans le puits quantique riche en Zn se fait par émission de phonons d'un composé ternaire dont l'énergie associée a une valeur moyenne de 24,5 meV. Alors, seulement le premier phonon ($i=1$) et éventuellement le deuxième ($i=2$) correspondent à la relaxation impliquant un phonon de la boîte quantique. Les boîtes quantiques sont riches en Cd et de l'énergie de phonon Δ_1 on extrapole une concentration x en Cd de l'ordre de 0,8. Cette valeur est en bon accord avec les résultats obtenus par l'analyse de mesures HRTEM des boîtes quantiques. Ainsi, la paire électron-trou est piégée dans les états de la boîte quantique et recombine radiativement sans thermalisation supplémentaire. De très nombreux états sont accessibles à cause de la grande largeur inhomogène des états, due aux fluctuations de tailles, de formes, et de concentration des boîtes quantiques, qui se manifestent aussi en luminescence et en absorption. Sur la figure 3.13 nous avons résumé le processus

de la cascade, et nous allons nous intéresser maintenant à la relaxation dans les boîtes quantiques.

3.4 Mécanisme de relaxation dans les boîtes quantiques

Dans cette section, nous allons déterminer de quelle façon se termine le processus de relaxation des paires électron-trou dans les boîtes quantiques.

3.4.1 Facteur de Huang-Rhys

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 1, le *CdTe* est un matériau fortement polaire. Il s'ensuit que le champ électrique d'une paire électron-trou induit une polarisation localement. Cette interaction électron-phonon longitudinal optique, appelée couplage de Fröhlich va jouer un rôle important dans le processus de recombinaison de la paire électron-trou.

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, où les mouvements du réseau sont lents devant celui des électrons. On décrit les états vibrationnels d'un niveau excité électroniquement par le modèle de l'oscillateur harmonique à 1 dimension dans le formalisme quantique par la relation suivante

$$E_\nu = \varepsilon(q_0) + \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (3.1)$$

où $\varepsilon(q_0)$ est le minimum d'énergie du niveau électronique excité dans le diagramme des configurations de coordonnée, $\hbar\omega$ est l'énergie de séparation des différents états vibrationnels correspondant à l'énergie d'un phonon. L'amplitude des transitions optiques, verticales dans l'approximation de Franck-Condon, entre états vibrationnels de deux niveaux électroniques différents est donnée par l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles

$$\langle n', \nu_{n'} | n, \nu_n \rangle, \quad (3.2)$$

où n et n' sont les nombres quantiques des états électroniques et ν_n et $\nu_{n'}$ les nombres quantiques des états vibroniques. On peut alors calculer pour l'absorption la transition de l'état fondamental $| n = f, \nu_n = 0 \rangle$ vers un des états vibro-

niques de l'état excité électronique $|n = e, \nu_{n'}\rangle$. Dans l'approximation de basse température, c'est à dire $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$, l'intensité de ces transitions a pour expression :

$$I_{\langle e, \nu_{n'} | f, 0 \rangle} = \frac{e^{-S} S^{n'}}{\Gamma(n' + 1)} \quad (3.3)$$

où le facteur de Huang-Rhys S s'écrit par définition

$$S = \frac{E_{\text{relaxation du réseau}}}{\hbar\omega_{\text{phonon}}}. \quad (3.4)$$

On obtient ainsi un ensemble de raies à n' -phonons pour l'absorption. De la même façon on obtient un ensemble de raies à n -phonons pour l'émission avec $\nu_{n'} = 0$. L'énergie de l'émission est quant à elle inférieure à celle de l'absorption, ce qui entraîne un décalage spectral par rapport à l'absorption de deux fois l'énergie de relaxation du réseau. Si le facteur de Huang-Rhys est petit, i.e. le décalage est petit, alors la raie à zéro-phonon est la plus intense. Quand S devient grand alors le décalage devient grand et la raie à zéro-phonon devient moins intense.

3.4.2 Interaction électron-phonon

Comme le montre la figure 3.2 la luminescence et l'absorption se font à des énergies de photon différentes. Le décalage de Stokes $\Delta_{AL} = E_A^M - E_L^M \approx 44 \text{ meV}$ de la luminescence par rapport à l'absorption montrée sur la figure 3.1 est une mesure de la force d'oscillateur du couplage électron-phonon. Écrivons $\hbar\omega_{LO} = 22,7 \text{ meV}$ l'énergie du phonon optique longitudinal de la boîte quantique, qui domine dans la transition assistée par un phonon. Le décalage de Stokes est pratiquement la valeur de deux phonons de la boîte. Alors, le facteur de Huang-Rhys défini par $S = \Delta_{AL}/2\hbar\omega_{LO}$ donne directement le nombre moyen de phonons impliqués dans la transition électronique. Dans notre cas, en utilisant l'énergie du phonon de la boîte quantique $E_{\text{phonon}} = \Delta_1$, nous trouvons un facteur de Huang-Rhys $S = \Delta_{AL}/2\Delta_1 \approx 0,96$. Comme le facteur de Huang-Rhys de notre échantillon est proche de 1, il n'est pas surprenant que la dernière étape de la cascade soit un phonon de la boîte quantique plutôt qu'un phonon venant du puits quantique. Cela indique que cette dernière relaxation est due à l'interaction avec un phonon optique de la boîte quantique. Le processus observé ici est analogue au mécanisme d'« auto-piégeage » des polarons dans un

cristal massif [57]. Comme cela est discuté dans la référence [56], les états liés électron-phonon peuvent seulement exister dans les boîtes quantiques dites polaires et les transitions entre les états obéissent au principe de Franck-Condon. Dans les nanocristaux de silicium, d'un autre côté, les états de surface induisent une polarisation des boîtes quantiques, qui expliquent la forte PL [3, 45].

En utilisant une nouvelle base dans laquelle Q est la coordonnée du potentiel qui détermine les valeurs propres du système couplé, un état lié d'électron-trou et d'un phonon est décrit de la même manière que pour un état de l'oscillateur harmonique. Comme indiqué sur la figure 3.10, le minimum du potentiel d'énergie d'un état excité est décalé par rapport à celui de l'état fondamental. Selon le principe de Franck-Condon, les transitions électroniques sont verticales, indiquant que la déformation du réseau ne peut pas instantanément suivre la modification de la distribution électronique de charges.

3.4.3 Schéma de polarisation des boîtes quantiques

Comme cela est représenté dans la figure 3.10, nous proposons le modèle de relaxation et de recombinaison suivant dans les boîtes quantiques. Après une excitation, le réseau des boîtes quantiques n'est pas déformé, c'est-à-dire $Q = 0$. Après l'émission de phonons du puits quantique, l'énergie des porteurs est proche de la parabole de l'état excité à $Q = 0$. Par l'émission d'un autre phonon optique, qui doit être proche de celui de la boîte quantique, le porteur est piégé dans le minimum du potentiel de l'oscillateur harmonique de l'état excité correspondant à $Q_0 \neq 0$. Depuis cette position, sans relaxation supplémentaire, la paire électron-trou se recombine radiativement avec émission simultanée d'un phonon de la boîte quantique. Celui-ci est utilisé pour restaurer la déformation du réseau. Dans ce cas la boîte quantique revient à $Q = 0$ dans l'état fondamental. En conséquence, dans ce modèle, l'absorption et l'émission d'une transition sont spectralement séparées de $\Delta = 2\hbar\omega_{LO}^{(bte)}$.

En interprétant le facteur de Huang-Rhys dans ce modèle, un facteur de 1 indique que l'énergie de déformation du cristal de l'état excité par rapport à celui de l'état fondamental est égal à l'énergie du phonon optique dans la boîte quantique. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle tant que

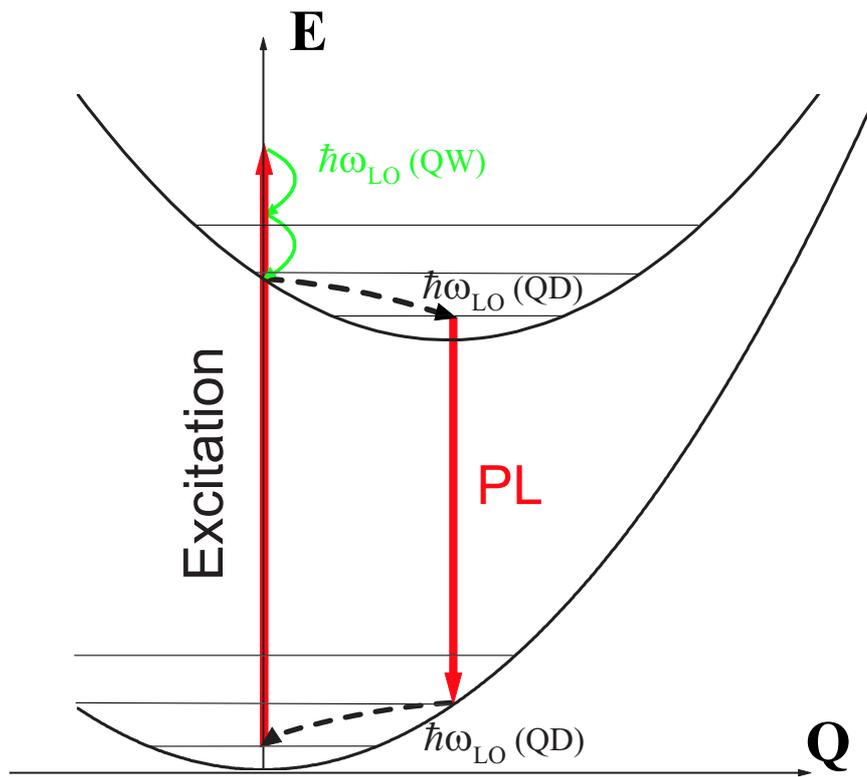


FIG. 3.10 – Processus de relaxation de la paire électron-trou dans la boîte quantique.

l'énergie Δ_1 correspond à celle d'un phonon optique d'une boîte quantique. Nous devons tenir compte de l'erreur expérimentale sur la détermination des énergies. Le pic de photoluminescence a une largeur spectrale de $\pm 0,5$ meV (FWHM). A 5,7 K, l'énergie Δ_2 est un phonon de la boîte quantique dont la concentration x de Cd est de 0,55. Δ_2 est cependant déterminée avec une barre d'erreur de ± 1 meV seulement, et les autres Δ_i avec une erreur de $\pm 0,3$ meV.

Maintenant que nous avons décrit le processus complet de la cascade de phonons, nous allons voir que nous pouvons accéder aussi à l'efficacité quantique de celle-ci.

3.5 Efficacité quantique du processus d'émission d'un phonon

Dans cette section nous allons discuter l'efficacité quantique de l'émission d'un phonon lors du processus de relaxation des paires électron-trou.

3.5.1 Émission d'un phonon

Dans le simple processus de cascade décrit dans la figure 3.13, pour $i \geq 3$, le rapport successif des maxima de photoluminescence donne directement l'efficacité quantique de l'émission d'un phonon du puits quantique pour une même énergie de détection.

Développons un peu plus ce résultat par l'utilisation du modèle suivant. Considérons tout d'abord $i \geq 3$ et supposons que indépendamment de l'énergie de photon E_{exc} , la source de lumière d'excitation crée N paires électron-trou dans le puits quantique. À chaque émission d'un phonon dans la cascade nous avons toujours la relation suivante :

$$\eta_{QW} + \eta_L = 1, \quad (3.5)$$

dans laquelle nous définissons par η_{QW} l'efficacité quantique pour qu'une paire électron-trou émette un phonon avec la fréquence du puits quantique, et par η_L la probabilité pour que la paire électron-trou soit perdue pour le processus de la

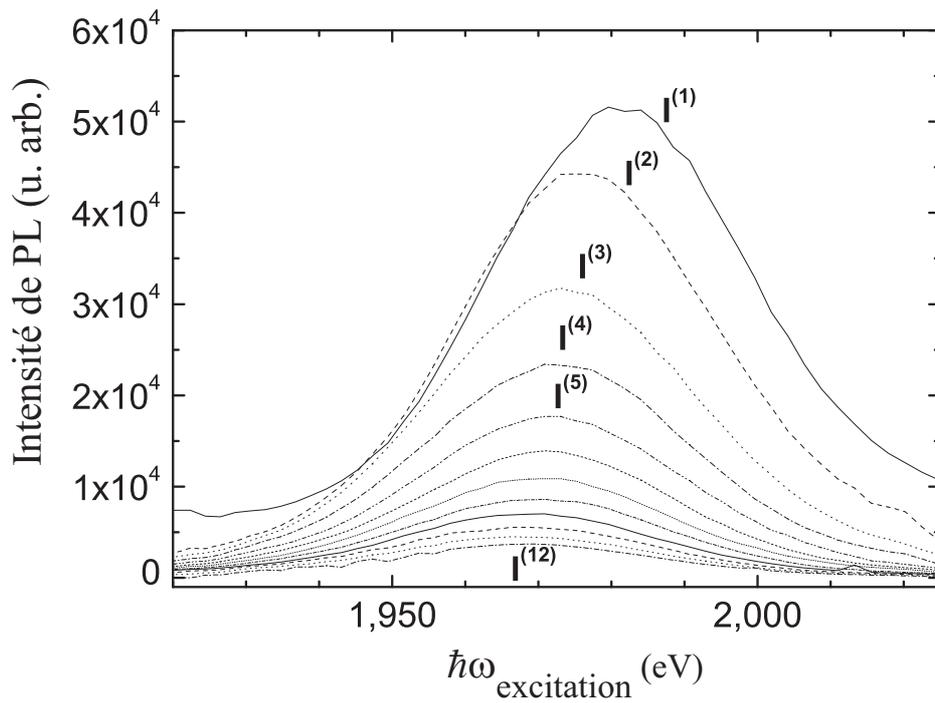


FIG. 3.11 – Intensité d'émission de la photoluminescence pour une longueur i de cascade. Ces courbes sont extraites, pour chacun des maxima, parallèlement à la diagonale de la figure 3.2.

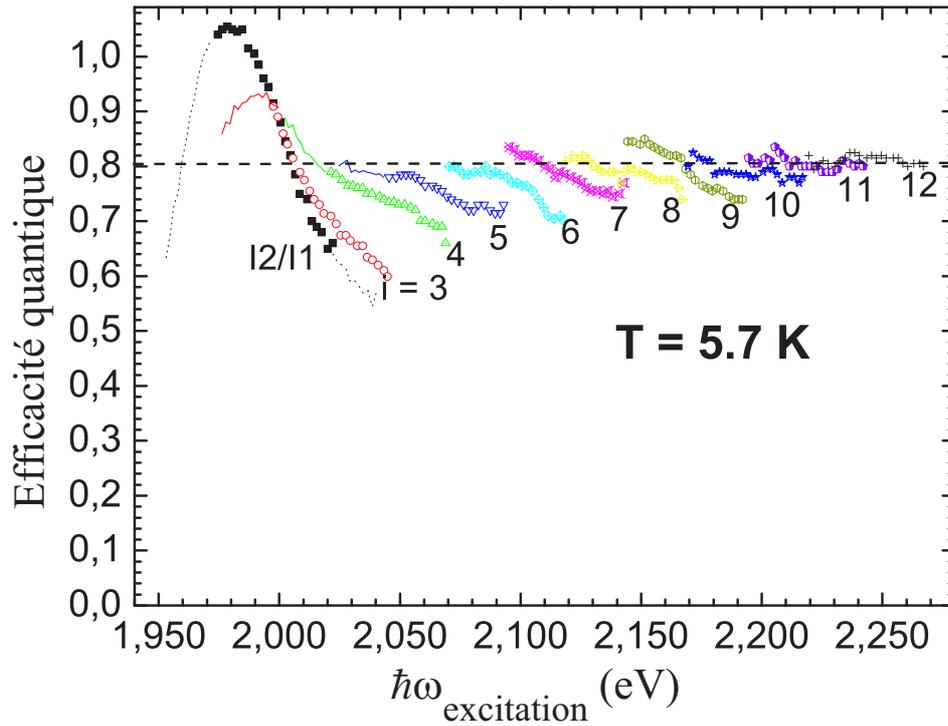


FIG. 3.12 – Efficacité quantique $\eta_{\text{QW}}^{(i)}$ pour l'émission du $i^{\text{ème}}$ phonon donnée par le rapport $I^{(i)}(E_{\text{PL}})/I^{(i-1)}(E_{\text{PL}})$. Elle est tracée en fonction de l'énergie de photon d'excitation $\hbar\omega_{\text{excitation}}$ pour différents phonons émis ($i \geq 3$) à 5,7 K. Pour chacune des cascades nous avons représenté cette efficacité pour une plage spectrale d'énergie de photoluminescence $\hbar\omega_{\text{PL}}$ comprise entre 1,950 et 2,000 eV. En trait plein c'est le rapport qui a pu être calculé en dehors de cette plage. Nous avons représenté en plus le rapport des intensité I_2/I_1 .

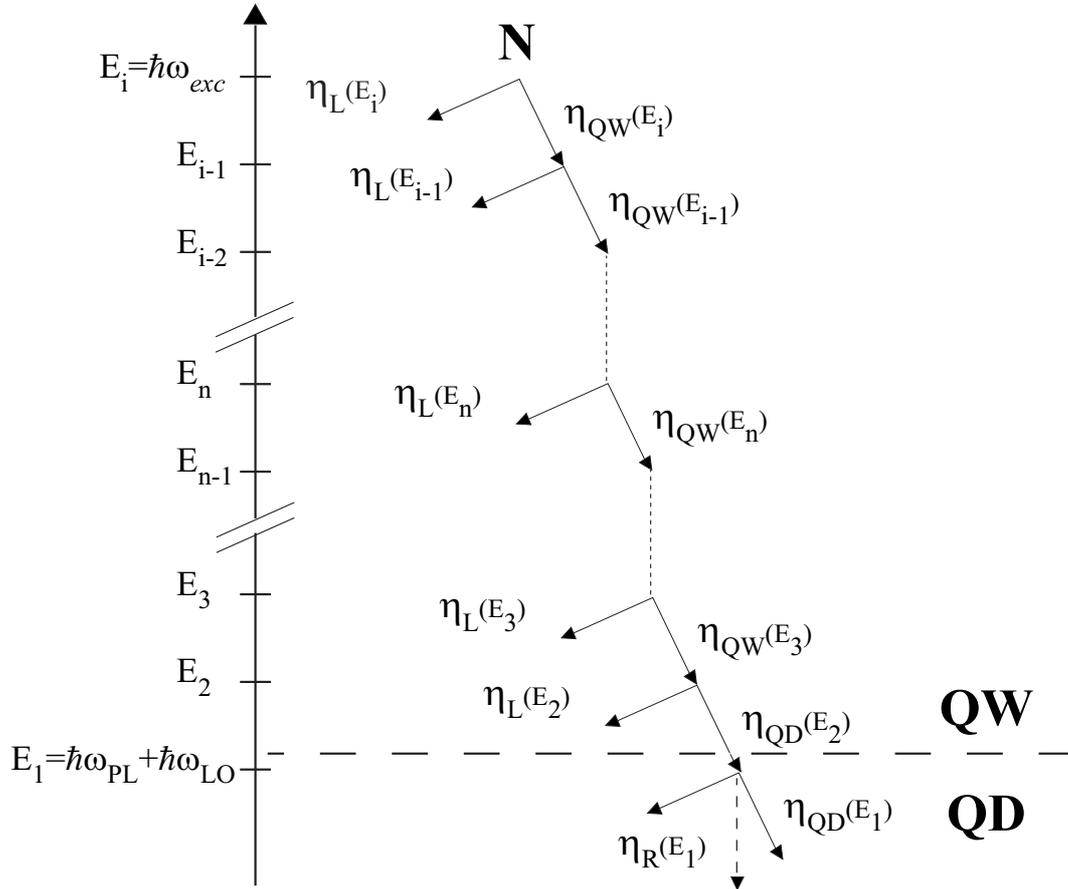


FIG. 3.13 – Schéma de l'émission de chaque phonon dans le processus de relaxation via la cascade de phonons. E_i représente l'énergie d'excitation, $\eta_L(E_i)$ la probabilité que la paire électron-trou soit perdue dans le processus de cascade, $\eta_{QW}(E_i)$ l'efficacité quantique pour qu'une paire électron-trou émette un phonon avec la fréquence du puits quantique. $\eta_{QD}(E_i)$ désigne l'efficacité quantique pour qu'une paire électron-trou émette un phonon avec la fréquence des boîtes quantiques et se fait ainsi piéger dans la boîte, $\eta_R(E_1)$ l'efficacité quantique pour qu'une paire électron-trou se recombine radiativement.

cascade. Cela peut-être dû aux recombinaisons radiatives, ou d'autres processus de recombinaison non-radiative, de piégeage sur des états d'interface, etc...

Après l'émission de phonons optiques, les paires électron-trou ont une distribution aléatoire dans l'espace des moments. Nous ferons ici l'approximation que l'influence de cette distribution est négligeable. L'efficacité quantique sera ainsi considérée indépendante de cette distribution. Comme nous allons le voir, en dehors de la région de luminescence des boîtes, η_{QW} et η_L sont toujours constantes et indépendantes de l'énergie. Dans la région de luminescence des boîtes quantiques, η_{QW} est remplacée par la fonction η_{QD} . La situation devient plus complexe car η_{QD} et η_L peuvent varier avec l'énergie : η_{QW} y est remplacé par la fonction $\eta_{QW}(E_n)$.

Supposons qu'une cascade d'indice i implique un processus de $(i-2)$ émissions de phonons du puits quantique et d'un phonon de la boîte quantique, ce dernier phonon ayant l'efficacité quantique $\eta_{QD}(E_2)$. La recombinaison radiative de la paire électron-trou s'effectue avec une efficacité quantique $\eta_R(E_1 = E_{PL})$, suivie par l'émission d'un phonon de la boîte dont l'efficacité quantique est $\eta_{QD}(E_1)$. $\eta_{QD}(E_n)$ et $\eta_R(E_1)$ peuvent dépendre de l'énergie. Comme nous l'avons établi auparavant, c'est certainement le cas pour $\eta_{QD}(E_n)$ car il dépend de la densité d'états des boîtes quantiques.

L'intensité de la PLE dans la cascade à l'ordre i est donnée par :

$$I^{(i)}(E_{PL}) = N \left\{ \prod_{n=2}^{(i)} [\eta_{QW}(E_n)] \right\} \eta_{QD}(E_2) \eta_R(E_1) \quad (3.6)$$

où $I^{(i)}(E_{PL}) = I(\hbar\omega_{exc}^{(i)}, \hbar\omega_{PL}) = I(E_i, \hbar\omega_{PL})$ est l'intensité détectée à une énergie de photon $\hbar\omega_{PL}$ pour une excitation à $\hbar\omega_{exc}^{(i)} = E_i$.

Les mêmes boîtes quantiques détectées à une énergie de photon E_{PL} peuvent être atteintes par une autre cascade de phonons avec un phonon de moins et débutant à une énergie de photon d'excitation plus petite. L'intensité de la PLE de la cascade à l'ordre $(i-1)$ pour les mêmes valeurs de E_{PL} est donnée par :

$$I^{(i-1)}(E_{PL}) = N \left\{ \prod_{n=2}^{(i-1)} [\eta_{QW}(E_n)] \right\} \eta_{QD}(E_2) \eta_R(E_1) \quad (3.7)$$

où $I^{(i-1)}(E_{PL}) = I(\hbar\omega_{exc}^{(i-1)}, \hbar\omega_{PL}) = I(E_{i-1}, \hbar\omega_{PL})$. Cela signifie que pour deux cascades finissant dans une même boîte émettant à l'énergie de photon $\hbar\omega_{PL}$, le

rapport des intensités de la luminescence émise donne l'efficacité quantique de l'émission du phonon supplémentaire. Dans la simple description du processus d'une cascade avec $i \geq 3$, le rapport des maxima successifs de la PLE donne directement l'efficacité quantique de l'émission des phonons dans le puits quantique, qui peut être alors mesurée pour deux cascades différentes d'un phonon et détectée à la même énergie de photon :

$$\frac{I^{(i)}(E_{PL})}{I^{(i-1)}(E_{PL})} = \eta_{QW}(E_i) = \eta_{QW}^{(i)} \quad (3.8)$$

Formellement, les considérations données au dessus sont toujours aussi valables pour $i = 2$, mais notre modèle n'est plus valide lorsque nous excitons directement dans les boîtes, c'est à dire pour $i = 1$ ou $i = 2$. En effet, l'efficacité quantique dans ce cas dépend fortement de l'énergie. Dans la figure 3.11, nous avons représenté les intensités $I^{(i-1)}(E_{PL})$ en fonction de l'énergie de détection $\hbar\omega_{PL}$. Chacune des courbes représente le spectre de luminescence quand les boîtes sont sélectivement peuplées par une cascade de i phonons et chacune d'elles est extraite de la figure 3.2 en prenant les valeurs des maxima d'intensité correspondant à un nombre i de phonons le long d'une ligne parallèle à la diagonale. Comme l'énergie de phonon peut varier en fonction de l'énergie E_n qui dépend de la concentration en Cd , nous obtenons

$$\hbar\omega_{exc} = E_i = \sum_{n=1}^i \hbar\omega_{LO}(E_n) + \hbar\omega_{PL} \approx i\hbar\omega_{LO} + \hbar\omega_{PL}. \quad (3.9)$$

L'efficacité quantique peut donc changer le long de cette ligne de maxima, c'est-à-dire en fonction de E_i . La figure 3.12 décrit l'efficacité quantique $\eta_{QW}^{(i)} = I(E_i, \hbar\omega_{PL})/I(E_{i-1}, \hbar\omega_{PL})$ pour les cascades i allant de 3 à 12 en fonction de l'excitation en énergie de photon E_i . Les régions spectrales représentées par des points correspondent dans cette figure à l'intervalle d'énergie de photon de PL comprise entre 1,950 et 2,000 eV, lequel peut être analysé pour toutes les cascades. Les lignes en traits pleins indiquent les régions spectrales qui ont pu être analysées en dehors de cet intervalle.

3.5.2 Relaxation dans le puits quantique de $CdZnTe$

Nous avons vu que l'émission en énergie de photon $\hbar\omega_{PL}$ est strictement déterminée par la cascade d'indice i et l'excitation en énergie de photon E_i . L'efficacité quantique $\eta_{QW}^{(i)}$ peut donc être analysée de manière identique en fonction de E_i ou de $\hbar\omega_{PL}$. Dans cette sous-section nous allons nous intéresser seulement aux indices $i \geq 4$, c'est à dire aux efficacités quantiques qui ne dépendent que du puits.

Pour les cascades d'indice $i > 9$, l'efficacité quantique $\eta_{QW}^{(i)}$ est constante et donc ne dépend pas de l'énergie d'excitation E_i et donc ni de $\hbar\omega_{PL}$. Pour chacune de ces cascades, l'efficacité quantique de l'émission de phonon est très élevée et vaut 0,8 et est indépendante de l'indice i de la cascade.

Pour $4 \leq i \leq 9$, l'efficacité quantique $\eta_{QW}^{(i)}$ varie linéairement avec $\hbar\omega_{PL}$. Pour une basse énergie de photon (1,950 eV), l'efficacité quantique est toujours de 0,8. Ces énergies correspondent aux boîtes quantiques de plus grand rayon. Elle décroît avec l'augmentation de $\hbar\omega_{PL}$. En d'autres termes l'efficacité quantique diminue pour les boîtes quantiques de plus petite taille. De plus, la pente de $\eta_{QW}^{(i)}$ dépend aussi faiblement de l'indice i de la cascade.

Pour une même énergie de photon de luminescence $\hbar\omega_{PL}$, les états de boîte quantique impliqués dans le processus d'émission sont les mêmes et ne dépendent pas de l'indice i de la cascade. La variation de l'efficacité quantique $\eta_{QW}^{(i)}$ ainsi observée en fonction de l'indice i de la cascade peut être attribuée à des processus affectant les paires électron-trou qui se retrouvent piégées dans les boîtes quantiques dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'à présent dans notre modèle.

Initialement toutes les paires électron-trou sont créées dans le puits quantique et leur centre de masse a pour vecteur d'onde $\mathbf{K} = \mathbf{0}$. Ceci peut expliquer la dépendance de $\eta_{QW}^{(i)}$ en fonction de l'indice i de la cascade et de l'énergie de photon de luminescence. En effet, par émission d'un phonon optique, le vecteur d'onde \mathbf{K} du centre de masse des paires électron-trou se distribue aléatoirement autour de $\mathbf{K} = \mathbf{0}$. Ainsi, plus l'indice i de la cascade est grand et plus la distribution de vecteur d'onde des paires électron-trou est étendue. Pour les boîtes quantiques de plus petite taille, les fonctions d'onde électroniques sont très localisées en comparaison des grandes boîtes quantiques. Celles-ci s'étendent donc plus dans

l'espace des vecteurs d'onde \mathbf{K} pour les petites boîtes quantiques. En conséquence, la transition d'un état délocalisé du puits avec une distribution en \mathbf{K} bien piquée autour de $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ vers un état localisé des boîtes quantiques est privilégiée pour les grandes boîtes quantiques. Nous supposons que dans les grandes boîtes quantiques il n'y a plus de régime de fort confinement. Le centre de masse des paires électron-trou peut se mouvoir.

Dans le cadre de cette interprétation, pour le cas où l'efficacité quantique est constante ($i > 9$), cela signifie que la distribution en vecteur d'onde des paires électron-trou est complètement aléatoire et ne dépend plus de l'indice i , i.e. avec la taille de la boîte. Pour des cascades plus courtes, cette distribution reste suffisamment piquée autour de $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ et les grandes boîtes sont en conséquence plus facilement remplies.

Une autre possibilité peut être que le nombre N de paires électron-trou photocréées n'est pas réellement le même lorsque l'on compare différentes cascades, car l'absorption de l'échantillon dépend de l'excitation en énergie de photon. On peut, toutefois, exclure cette possibilité puisque l'efficacité quantique $\eta_{QW}^{(i)}$ pour des photons émis à 1,950 eV est quasi constante lorsque l'on varie l'énergie de photon de l'excitation entre 2,02 et 2,30 eV

3.5.3 Relaxation dans les boîtes quantiques

Pour i entre 2 et 4, la variation de rapport des intensités $I^{(i)}/I^{(i-1)}$ aux petites énergies de photon de la luminescence n'est plus linéaire. Pour ces cascades, les rapports d'intensité montrent un maximum à une énergie de photon de 1,971 eV. Ceci correspond à la position du maximum du spectre de la luminescence.

Une possibilité est que, sous des conditions d'excitation non résonantes l'intensité de l'émission mesurée est purement due à la luminescence et lorsque l'excitation est proche ou dans la bande de luminescence, l'intensité de l'émission mesurée peut inclure en plus un processus dont nous ne tenons pas compte dans notre modèle : la diffusion Raman résonante.

Cette hypothèse n'est toutefois pas essentielle tant que notre modèle peut décrire les résultats obtenus sous des conditions d'excitation résonantes. Comme nous l'avons expliqué auparavant, le mécanisme de polarisation lui-même im-

plique une interaction avec les phonons optiques. La déformation du cristal mène à la création d'un état de plus basse énergie. De cet état, les paires électron-trou recombinent, suivies de l'émission d'un phonon optique pour ramener le réseau à l'équilibre. Les transitions entre les états excité et fondamental de la boîte peuvent impliquer plusieurs nombres de phonons, mais leur probabilité respective dépend fortement du déplacement de la position d'équilibre entre l'état excité et l'état fondamental. Le facteur de Huang-Rhys les détermine et donne le nombre de phonons impliqués dans la relaxation. Ce modèle est alors en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sous des conditions d'excitation résonantes. Une valeur du facteur de Huang-Rhys de 1 conduit à ce que la raie à 2-phonons est plus intense que la raie à 1-phonon. Ceci explique que le rapport $I^{(2)}/I^{(1)}$ soit plus grand que l'unité et montre que le nombre de phonons impliqués dans la relaxation de l'état excité vers l'état fondamental est de 1. Ceci est une indication supplémentaire du couplage important entre les modes électroniques et vibrationnels dans les boîtes quantiques de CdTe.

3.6 Étude en température

Nous venons de décrire le processus de relaxation dans son intégralité pour une température de 5,7 K. Nous allons donc nous intéresser à l'influence de la température sur celui-ci. Lorsque celle-ci augmente les modulations de l'intensité de la PLE s'atténuent pour disparaître vers 60 K. En revanche les positions spectrales des maxima restent fixes. Pour une température entre 60 et 100 K, le signal mesuré n'est plus exploitable. À 60 K, il faut tenir compte de la thermalisation par les phonons acoustiques dans le puits quantique. Les énergies des phonons impliqués dans le processus de relaxation par la cascade sont les mêmes. Les interactions avec les phonons acoustiques dans le puits quantique de *CdZnTe* dispersent les paires électron-trou sur des niveaux d'énergie plus étendus spectralement et raccourcissent par conséquent la longueur maximale observable pour une cascade. Un point à remarquer, comme on peut le voir sur la figure 3.15, est que l'énergie du deuxième phonon diminue lorsque nous augmentons la température à partir de 30 K pour devenir de même énergie que le premier à une température de 50 K.

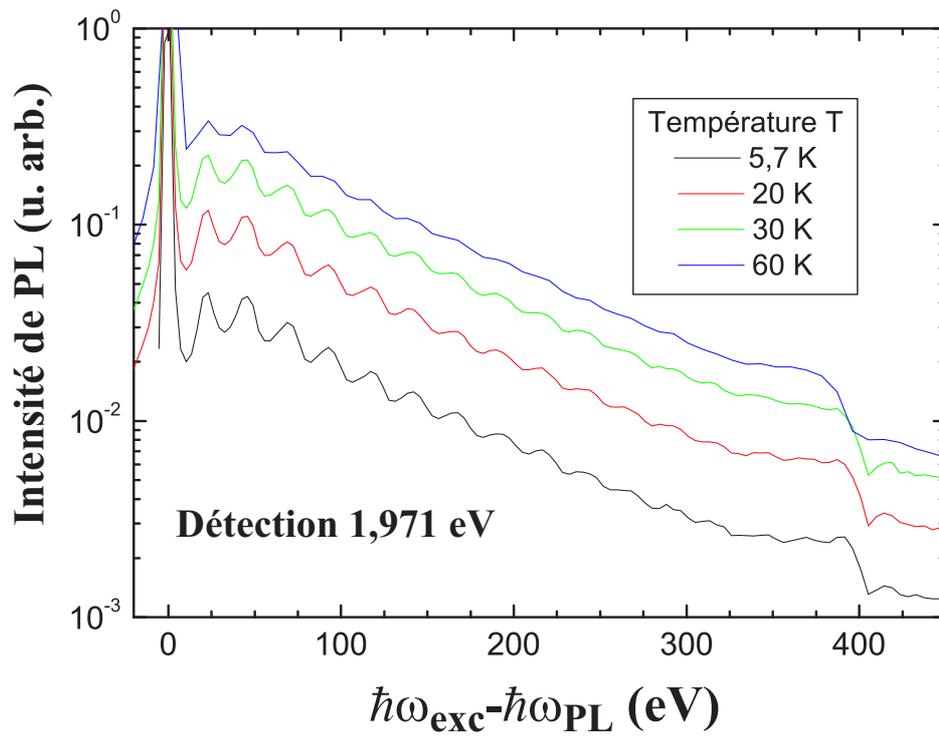


FIG. 3.14 – Spectres de PLE pour une énergie de détection donnée de 1,971 eV aux températures 5,7 K, 20 K, 30 K et 60 K.

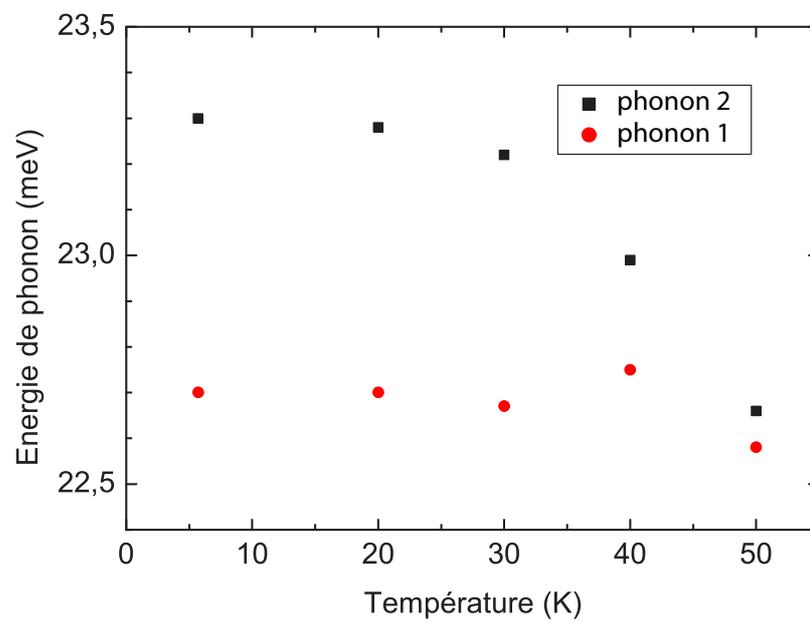


FIG. 3.15 – *Énergie des deux phonons impliqués dans le processus de relaxation intra-boîte des paires électron-trou en fonction de la température.*

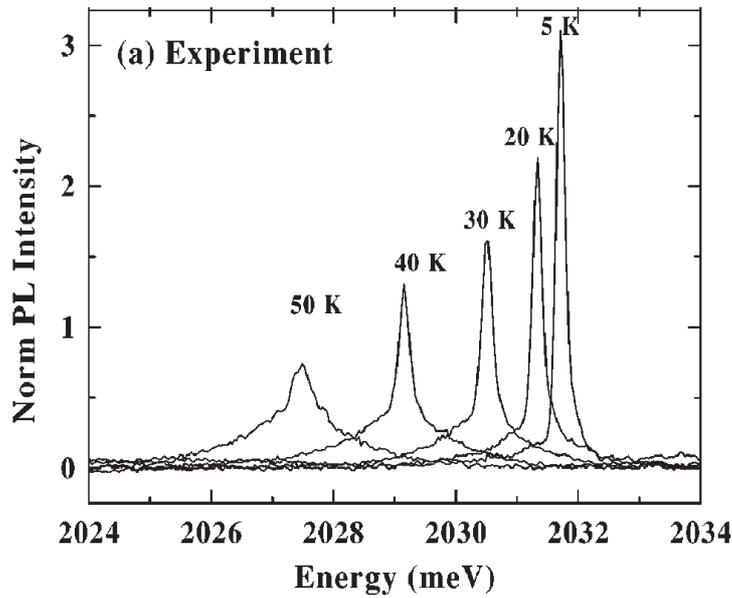


FIG. 3.16 – Élargissement de la raie à 0-phonon en émission en fonction de la température de 0 K à 60 K mesuré en micro-photoluminescence (d'après [11]).

Comme cela a été montré dans la référence [11], la largeur de la raie à zéro-phonon dans le même type de boîtes quantiques de CdTe/ZnTe devient importante à partir de 30 K. Il a été montré que son profil était non-lorentzien et que le mécanisme responsable de cette élargissement était attribué à l'interaction entre les paires électron-trou et les phonons acoustiques. Cet élargissement de la raie à 0-phonon rend l'énergie de l'état final moins bien définie. Lorsque la température est très basse la largeur de raie homogène est très fine ce qui ne donne pas d'autre choix que d'utiliser dans le processus de polarisation un phonon LO ayant la bonne énergie.

Quand on augmente la température de 5,7 à 100 K, les efficacités quantiques données sur la figure 3.12 restent avec une barre d'erreur quantitativement constante. Cela signifie que l'efficacité quantique de l'émission d'un phonon optique et la diffusion Raman résonante sont dans cet intervalle indépendantes de la température.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit le scénario du processus de relaxation des paires électron-trou photocréées dans le puits quantique de CdZnTe riche en Zn vers les boîtes quantiques riche en Cd encapsulées dans ce puits quantique. Nous avons mis en évidence que cette relaxation s'effectue jusqu'aux boîtes quantiques par l'émission d'une cascade de phonons longitudinaux optiques du puits quantique d'une énergie de 24,5 meV. Nous avons montré que l'efficacité quantique de l'émission d'un phonon d'une valeur de 0,8 dans ce processus est très élevée et que celle-ci est indépendante de l'énergie et de la température. Au cours de cette partie du processus il n'y a pas de recombinaison radiative des paires électron-trou.

À la fin de l'émission de cette cascade de phonons dans le puits, les paires électron-trou ont perdu une énergie suffisante pour pouvoir se piéger dans les boîtes quantiques. À l'intérieur de la raie inhomogène, dû au caractère discret du spectre énergétique des boîtes quantiques, seules les paires électron-trou ayant atteint les bonnes énergies peuvent relaxer dans les boîtes quantiques. De cette manière les boîtes quantiques sélectionnent les cascades de phonons. Nous proposons un mécanisme de polarisation par les paires électron-trou comme processus de relaxation dans les boîtes quantiques. La situation de fort confinement et le fait que les matériaux semiconducteurs $II - VI$ soient fortement polaires entraînent que les paires électron-trou localisées dans les boîtes quantiques ont une interaction privilégiée avec les phonons optiques longitudinaux des boîtes, c'est-à-dire une interaction entre les états électroniques des boîtes quantiques et les états de vibration du réseau cristallin de ces mêmes boîtes. La localisation des paires électron-trou dans les boîtes quantiques induit une polarisation de ces boîtes. Ceci se traduit par l'émission d'un phonon optique longitudinal de la boîte quantique et ne peut pas thermaliser plus. La boîte quantique excitée se retrouve alors dans un état de plus basse énergie permis par la déformation de la boîte quantique. La paire électron-trou subit une recombinaison radiative suivie par l'émission d'un phonon longitudinal optique de la boîte quantique. Ceci correspond à la relaxation du réseau en l'absence de la contrainte due à la présence de la paire électron-trou.

En augmentant la température, la polarisation du réseau disparaît. Alors, la modulation de la PLE disparaît dès que la thermalisation avec les phonons acoustiques devient possible dans le puits quantique.

Chapitre 4

Dynamique de population et de déphasage

Dans le chapitre précédent nous avons caractérisé l'ensemble du processus de relaxation des paires électron-trou photocréées dans le puits quantique de *CdZnTe* jusqu'à la recombinaison radiative de celles-ci dans les boîtes quantiques. En revanche, nous n'avons aucune information sur les échelles de temps sur lesquelles ces relaxations ont lieu. Un outil comme la technique dite de « pompe-sonde » va nous permettre de caractériser l'évolution temporelle de ces différents processus de relaxation. Un autre outil comme le mélange de quatre ondes nous permettra, par la mesure des temps de cohérence, de montrer la localisation de nos paires électron-trou dans les boîtes quantiques et de remonter à la largeur de raie homogène. De plus la technique de mélange de quatre ondes nous permettra de mettre en évidence l'existence d'un état biexcitonique par l'étude des battements quantiques.

4.1 Dynamique du processus de relaxation depuis la barrière de *ZnTe*

La mise en oeuvre d'une expérience de pompe-sonde non-dégénérée va nous permettre de caractériser la dynamique du processus de relaxation depuis la photocréation d'une paire électron-trou dans le puits quantique jusqu'à la re-

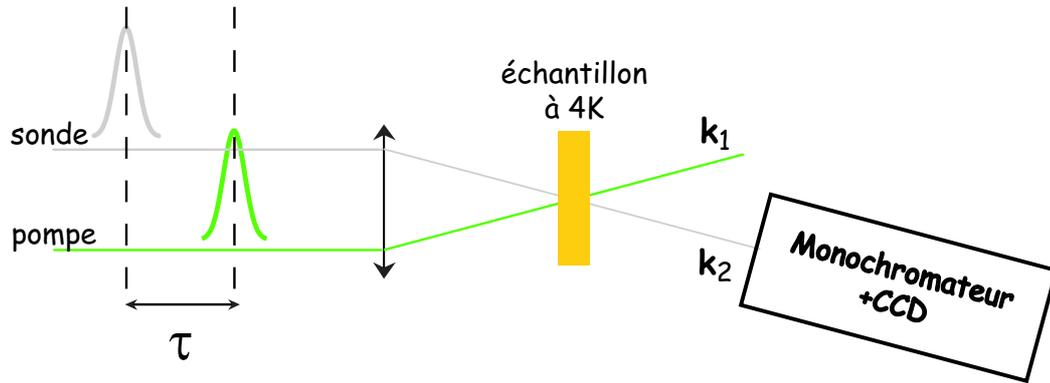


FIG. 4.1 – *Expérience de « pompe-sonde » non dégénérée résolue spectralement : l'impulsion pompe de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 et d'une durée de 100 fs excite le matériau maintenu à 4 K dans un cryostat à une énergie de photon de 2,480 eV. La deuxième impulsion de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 est un continuum d'une durée d'une centaine de femtoseconde centré à une énergie de photon de 1,989 eV. Elle sert de sonde et nous permet de mesurer la variation de transmission du matériau induit par la pompe en fonction du retard τ entre les deux impulsions.*

combinaison radiative de celle-ci dans une boîte quantique. Le principe de cette expérience consiste à mesurer, pour un échantillon donné, la variation de transmission de l'échantillon induite par une impulsion pompe, comme le montre la figure 4.1. La technique dite de « pompe-sonde » non dégénérée est utilisée dans la configuration suivante : l'impulsion pompe est centrée spectralement autour de 2,480 eV en énergie de photon avec une durée d'une centaine de femtosecondes et l'impulsion sonde est un continuum centré spectralement autour de 1,989 eV, également d'une durée d'une centaine de femtosecondes. Le retard entre ces deux impulsions varie de -50 ps à +100 ps. Le signal mesuré sur l'impulsion sonde est la différence d'intensité transmise en présence de la pompe et en l'absence de la pompe. Une variation de transmission non nulle dans la gamme d'énergie de photon définie par l'impulsion sonde indique une modification de l'absorption de notre matériau. Dans le cas où celle-ci est positive (ou négative), les photons sont moins (ou plus) absorbés par notre matériau. Le graphe sur la figure 4.2 montre en 3 dimensions la variation de transmission du matériau dans cette configuration expérimentale. Cette variation de transmission est tracée en fonction du retard

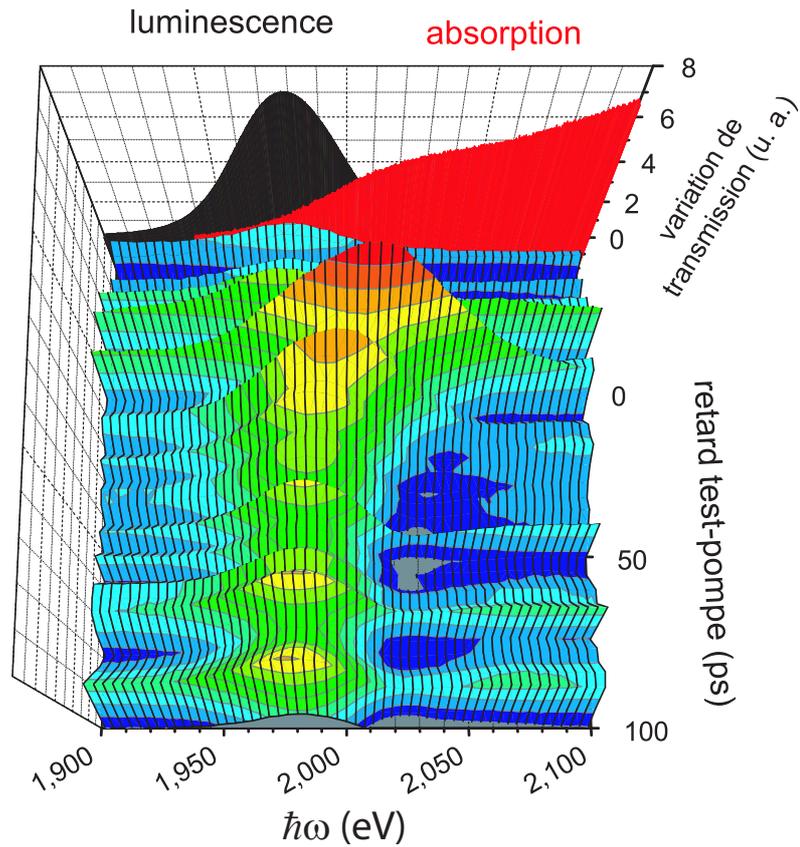


FIG. 4.2 – Variation de transmission résolue spectralement tracée en fonction du retard τ entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde pour une température de 4 K. L'impulsion pompe excite à une énergie de 2,480 eV, énergie plus grande que la zone interdite du ZnTe. En fond, sont représentés les spectres linéaires d'absorption et de luminescence.

entre les impulsions pompe et sonde et en fonction de l'énergie de photon de détection. En arrière plan de ce graphe, les spectres de luminescence et d'absorption sont également représentés. Nous pouvons constater sur l'axe des retards entre les deux impulsions trois régions temporelles distinctes que nous allons discuter dans la suite.

4.1.1 Temps d'émission de la cascade de phonons

La première région se situe dans l'intervalle de retard compris entre 0 et 2 ps. On observe une forte augmentation de la transmission sur un large intervalle spectral dont le maximum en énergie de photon correspond au maximum de l'absorption des boîtes quantiques, déterminé à partir du spectre d'absorption linéaire. Nous attribuons ce processus à la relaxation des paires électron-trou depuis les barrières de *ZnTe* où elles sont photocrées jusqu'aux boîtes quantiques. En effet, cette augmentation de la variation de transmission indique que l'absorption des boîtes quantiques est fortement réduite et que leurs états sont occupés par des paires électron-trou photocrées par l'impulsion pompe. Les boîtes quantiques étant déjà peuplées, notre matériau ne peut plus absorber de photons de l'impulsion sonde à cette énergie pour créer de nouvelles paires électron-trou, ce qui se traduit par une saturation de la transition optique. Le temps nécessaire pour que les paires relaxent jusqu'aux boîtes quantiques est donc d'environ 2 ps.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le transfert des paires électron-trou du puits quantique jusqu'aux boîtes quantiques se réalise via une cascade de phonons LO mixtes du puits quantique *CdZnTe*. Les expériences de PLE ont montré également que seulement une faible partie des paires électron-trou photocrées dans les barrières de *ZnTe* relaxent vers les boîtes quantiques et que le spectre de luminescence, contrairement à une excitation sélective dans le puits quantique de *CdZnTe*, n'est pas structuré. Ceci indique que les paires électron-trou ont perdu la mémoire de leur création au cours de leur relaxation via la cascade de phonon. Ce processus s'effectue alors en 2 ps. Comme la cascade nécessaire pour atteindre les boîtes quantiques à partir de l'excitation par la pompe implique l'émission successive d'une vingtaine de phonons, nous pouvons estimer que l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour émettre un phonon est

la centaine de femtoseconde. Cette estimation a été confirmée récemment par des expériences de pompe-sonde, menées dans notre groupe, par excitation sélective en énergie. En tenant compte de l'efficacité quantique du processus de relaxation par des phonons LO du puits quantique de $CdZnTe$, l'analyse de la variation de transmission de l'impulsion sonde a permis de mettre en évidence un temps d'émission de 130 fs [19].

4.1.2 Redistribution des charges dans les boîtes quantiques

La deuxième région défini dans l'intervalle de retard compris entre 2 ps et 50 ps, montre une diminution de l'amplitude de la variation de transmission ainsi qu'un décalage spectral de son maximum vers les basses énergies, jusqu'au maximum du spectre de la luminescence. Cette diminution de la variation de transmission indique une augmentation de l'absorption des boîtes quantiques avec le retard entre les deux impulsions pompe et sonde. Ceci traduit que la transition optique associée à l'absorption des boîtes quantiques est de moins en moins saturée quand le retard entre les deux impulsions augmente. Ceci est dû au fait que les paires électron-trou disparaissent des états excités des boîtes quantiques. Le décalage spectral de la variation de transmission du maximum de l'absorption linéaire vers celui de la luminescence montre que l'ensemble des paires électron-trou piégées relaxent vers un niveau d'énergie plus bas. Ce décalage spectral s'effectue sur un temps d'environ 25 ps. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les paires électron-trou qui se piègent dans les boîtes quantiques polarisent celles-ci et créent ainsi un état de plus basse énergie accessible par l'émission d'un phonon LO de la boîte quantique. Bien que ce temps de 25 ps est très élevé, nous attribuons celui-ci au temps nécessaire à la redistribution des charges dans l'ensemble des boîtes quantiques par émission des phonons LO des boîtes quantiques.

Ce temps de redistribution dans les boîtes quantiques est très grand devant le temps d'émission d'un phonon LO dans le puits quantique. Ceci peut s'expliquer par le fait, que dans le puits quantique, l'émission d'un phonon LO se traduit par la vibration de l'ensemble du réseau cristallin composant ce puits, c'est-à-dire que le phonon n'est pas « localisé ». Dans le cas de l'émission d'un phonon dans la boîte quantique, nous n'avons pas affaire à une simple vibration globale

du réseau, mais à une déformation locale particulière de celui-ci. Le phonon se retrouve confiné dans la boîte et ne peut donc se propager simplement à travers l'ensemble du réseau cristallin du puits quantique, entraînant une augmentation du temps de vie de cette transition.

4.1.3 Temps de vie de la transition électronique en émission

La troisième région, pour des retards supérieurs à 50 ps, nous montre que le maximum de l'intensité de la variation de transmission est centré sur le maximum de la luminescence et diminue lentement en fonction du retard. L'ensemble des boîtes sont polarisées et les paires électron-trou localisées dans celles-ci. Elles occupent l'état de plus basse énergie des boîtes quantiques excitées et déformées. Le seul processus de relaxation encore possible est alors la recombinaison radiative. De la décroissance de l'intensité de ce signal, on peut estimer la constante de temps qui est de l'ordre de la nanoseconde. On attribue donc cette constante au temps de vie des paires électron-trou localisées dans les boîtes.

On remarque de plus, sur un temps très long, pour une énergie de photon correspondant au maximum de l'absorption des boîtes quantiques, que la variation de transmission est négative à partir d'une dizaine de picosecondes. Nous n'observons pas ce phénomène aux retards négatifs donc la présence de la pompe en est bien la cause. Ceci caractérise une absorption induite qui suit le décalage spectral du maximum de la variation d'absorption mais décalée vers les hautes énergies d'environ 50 meV. Cette position spectrale ne correspond pas à un niveau discret de la boîte. Vasanelli *et al.* ont montré que les transitions croisées de la boîte quantique avec le continuum jouent un rôle important sur le spectre d'absorption [61]. Dans notre expérience, on peut interpréter ceci de la manière suivante : une fois qu'une paire électron-trou est dans la boîte quantique, il y a un état accessible pour un autre électron mais il n'y a plus d'état disponible pour le trou. Nous avons donc une paire électron-trou dont l'électron est localisé dans la boîte quantique et dont le trou est dans le puits quantique de $CdZnTe$ [10].

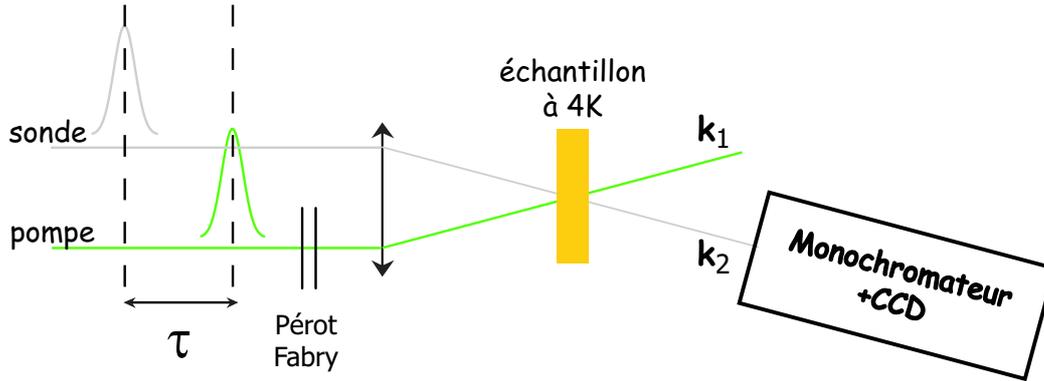


FIG. 4.3 – *Expérience de « pompe-sonde » non dégénérée pompée sélectivement et résolue spectralement : l'impulsion pompe de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 de largeur à mi-hauteur de 4 meV filtrée spectralement par un Pérot-Fabry excite le matériau maintenu à 4 K dans un cryostat à une énergie de photon de 2,480 eV. La deuxième impulsion de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 est un continuum d'une durée d'une centaine de femtoseconde centré à une énergie de photon de 1,989 eV. Elle sert de sonde et nous permet de mesurer la variation de transmission du matériau induit par la pompe en fonction du retard τ entre les deux impulsions.*

4.2 Dynamique du processus de relaxation depuis le puits quantique de $CdZnTe$

Dans la section précédente, nous avons observé la dynamique du processus de relaxation des paires électron-trou pour une excitation plus grande que le gap d'énergie de la barrière de $ZnTe$. Nous nous proposons maintenant d'étudier cette dynamique dans le cadre d'une excitation sélective dans le puits quantique de $CdZnTe$. Pour cela nous utilisons une impulsion pompe spectralement fine avec une énergie inférieure au gap d'énergie du $ZnTe$, comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent, pour l'excitation de la photoluminescence. Nous pourrions ainsi avoir une réponse sélective des boîtes quantiques à l'excitation et comparer la dynamique entre deux cascades mettant en jeu n et $n + 1$ phonons respectivement. Nous allons examiner plus particulièrement la dynamique du processus de relaxation intra-boîte.

4.2.1 Réponse sélective en énergie des boîtes

Comme on peut le voir sur la figure 4.3, nous modifions l'impulsion pompe mais conservons les mêmes caractéristiques pour l'impulsion sonde que précédemment. L'excitation de l'échantillon se fait pour une énergie de photon de 2,066 eV. Un Pérot-Fabry filtre spectralement l'impulsion dont la largeur à mi-hauteur est de 4 meV, ce qui modifie la durée de celle-ci qui est maintenant d'environ 325 fs. Dans un premier temps, nous allons résoudre spectralement la variation d'absorption des boîtes quantiques à l'aide d'une caméra CCD. Sur la figure 4.4, la première courbe en partant du bas représente le spectre de luminescence pour une excitation donnée de 2,066 eV. Les courbes supérieures représentent la variation d'absorption des boîtes quantiques en fonction de l'énergie de photon de la détection pour différents retards entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde comprise entre 0,5 ps et 1,3 ps. Les courbes sont décalées successivement afin de rendre la représentation en fonction du retard plus claire. On observe tout d'abord, comme dans les expériences de PL, des maxima secondaires bien définis, identiques à ceux du spectre de luminescence et caractéristiques de la réponse sélective des boîtes quantiques. Les trois maxima secondaires pour chaque courbe sont : 1,968 eV, 1,992 eV et 2,016 eV. On a bien sélectionné un ensemble de trois types de boîtes quantiques et nous pouvons voir la variation d'absorption liée à chacune d'elle. Nous supposons que la probabilité pour les paires électron-trou de se déplacer d'une boîte à l'autre est négligeable au vu de l'écart énergétique des potentiels associés aux boîtes et au puits ainsi que des distances entre ces boîtes. On observe à l'énergie de photon des boîtes quantiques un blocage de la transition lorsque celles-ci sont occupées. En effet, la variation d'absorption est positive aux énergies de photon correspondant à la position spectrale des maxima du spectre de la luminescence, c'est-à-dire des boîtes quantiques répondant sélectivement en énergie à la pompe excitatrice. Cette saturation a lieu tant que les paires électron-trou ne se sont pas recombinaées radiativement car quelque soit l'état de vibration du réseau cristallin, la relaxation des paires électron-trou depuis les boîtes quantiques s'effectue sur le même état électronique. Nous avons ainsi accès à l'évolution temporelle de la relaxation des paires électron-trou piégées dans les boîtes sélectionnées. On peut voir que pour 2,016 eV, correspondant

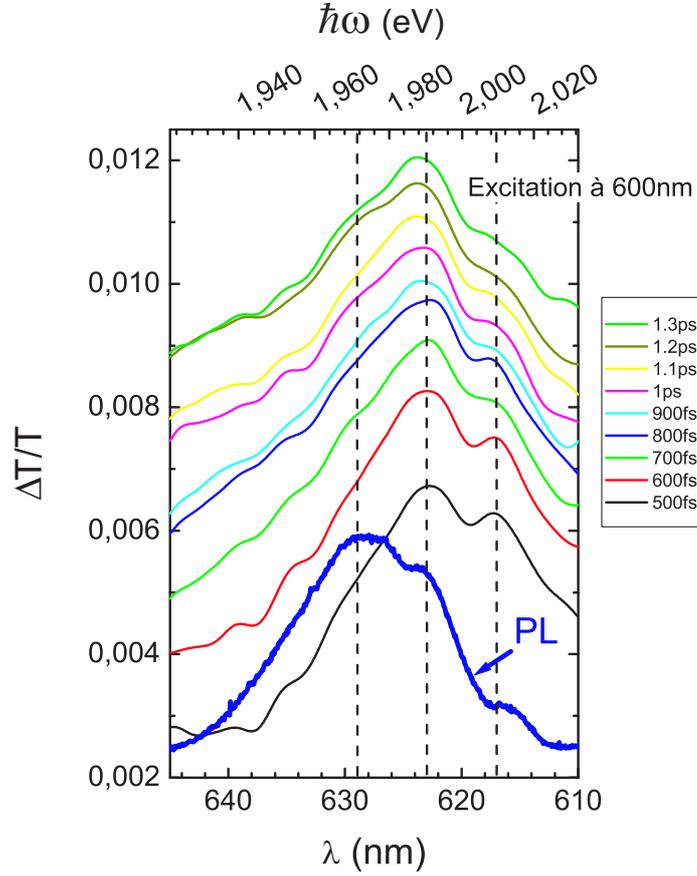


FIG. 4.4 – Variation d'absorption pour différents retards entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde à une température de 5 K. L'impulsion pompe excite le matériau à une énergie de photon de 2,066 eV et est spectralement filtrée par un Fabry-Pérot lui donnant une largeur à mi-hauteur de 4 meV. Elle a une durée de 325 fs. L'impulsion sonde est un continuum centré à une énergie de photon de 1,989 eV et d'une durée d'une centaine de femtoseconde. La courbe la plus basse représente le spectre de luminescence pour la même excitation à la même température indiquant les positions spectrales des boîtes quantiques répondant sélectivement à l'excitation.

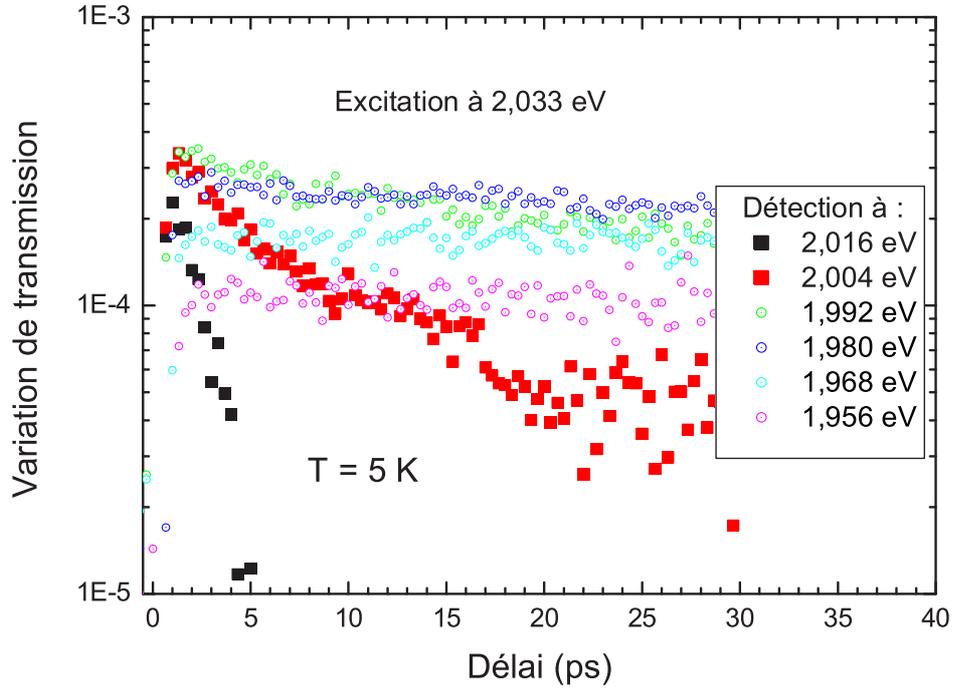


FIG. 4.5 – *Variation de transmission en échelle logarithmique mesurée au photomultiplicateur en fonction du retard entre les impulsions pompe et sonde pour différentes positions spectrales à une température de 5 K. L'impulsion pompe excite à 2,033 eV. On intègre le signal sur une bande spectrale d'une largeur de 8,6 meV.*

aux petites boîtes quantiques, l'enveloppe de son maximum s'estompe avec l'augmentation du retard, tandis que pour 1,968 eV, correspondant aux grandes boîtes, l'enveloppe du maximum apparaît plus tard. Ceci indique que l'évolution de la variation d'absorption n'est pas la même pour toutes les boîtes quantiques. Nous allons donc pouvoir comparer la dynamique pour différentes cascades.

4.2.2 Temps de relaxation intra-boîte

Nous reprenons la même expérience que précédemment avec le photomultiplicateur, dans les mêmes conditions. Nous nous intéressons cette fois-ci à la partie

décroissante de la variation de transmission. Nous avons représenté sur la figure 4.5 la variation de transmission en échelle logarithmique en fonction du retard entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde pour une excitation donnée en énergie de photon de 2,066 eV et pour différentes positions spectrales de la détection dont la largeur de bande est de 8,6 meV. Dans un premier temps nous pouvons remarquer que le maximum de la variation de transmission se décale vers des temps plus grands lorsque la détection se fait vers des énergies plus basses. En deuxième lieu, un temps long n'est observable que pour des énergies de détection dans la gamme de la luminescence des boîtes quantiques.

Pour une énergie inférieure au maximum de la luminescence nous observons les états d'énergie des boîtes quantiques qui sont déjà polarisées et la décroissance est monoexponentielle. Nous mesurons donc le temps de vie des paires électron-trou dans ces boîtes : celui-ci est de l'ordre de la nanoseconde comme nous l'avons vu précédemment.

Pour une énergie supérieure à 2,010 eV nous observons les états d'énergie des boîtes quantiques qui ne sont pas encore polarisées. La décroissance rapide est attribuée au temps de relaxation intra-boîte des paires électron-trou localisées dans les petites boîtes quantiques. Pour des retards plus grand que 10 ps nous observons une variation de transmission négative caractérisant une absorption induite que nous avons déjà discutée dans la première partie de ce chapitre.

Entre ces deux positions spectrales, pour une énergie donnée, nous avons des boîtes quantiques dans lesquelles la relaxation intra-boîte des paires électron-trou a déjà eu lieu et des boîtes quantiques de plus grande taille dans lesquelles cette relaxation n'a pas eu lieu.

En reprenant les données de la figure 4.2, nous voyons que le déplacement en énergie se fait avec un temps caractéristique de 25 ps. Ce temps d'émission du phonon LO dans les boîtes quantiques est grand devant le temps d'émission de 100 fs d'un phonon LO dans le puits quantique de $CdZnTe$.

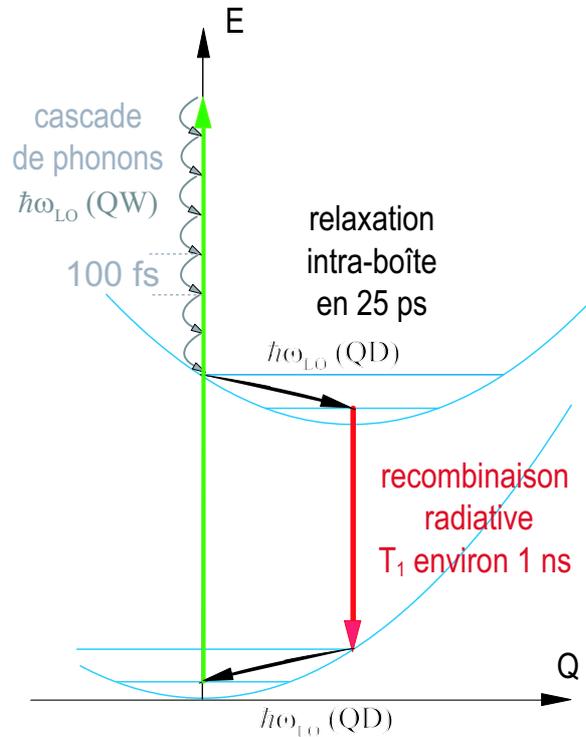


FIG. 4.6 – Représentation dans un système de coordonnées de configuration de la dynamique des processus de relaxation d'une paire électron-trou photocréée dans le puits quantique de CdZnTe. Dans un premier temps, la paire électron-trou relaxe vers les boîtes quantiques via une cascade de phonons LO du puits quantique dont le temps d'émission de chaque phonon LO de la cascade est de l'ordre de 100 fs. Ensuite, la paire électron-trou localisée dans la boîte quantique relaxe par l'émission d'un phonon LO sur un temps de 25 ps. La boîte quantique est polarisée. Pour finir la paire électron-trou se recombine radiativement suivi par l'émission d'un phonon LO de la boîte traduisant la relaxation de la boîte quantique qui restaure la contrainte induit par la paire électron-trou. Le temps de vie de la paire électron-trou dans la boîte polarisée est de l'ordre de la nanoseconde.

4.2.3 Schéma synthétique de la relaxation d'une boîte quantique

Nous résumons dans la figure 4.6 l'ensemble de la dynamique du processus de relaxation depuis la photocréation d'une paire électron-trou dans le puits quantique de $CdZnTe$ (où la barrière de $ZnTe$) jusqu'à la recombinaison radiative dans une boîte quantique. Dans un premier temps la paire électron-trou photocréée relaxe via une cascade de phonons vers la boîte quantique dont le temps d'émission d'un phonon LO du puits quantique est l'ordre de 100 fs . Notre matériau étant fortement polaire, la paire localisée dans la boîte quantique induit une polarisation de celle-ci et crée ainsi un état accessible de plus basse énergie par émission d'un phonon LO de la boîte quantique. Ce processus de relaxation intra-boîte a lieu sur une échelle de temps de 25 ps. Pour finir, la paire électron-trou reste piégée dans cet état de plus basse énergie de la boîte quantique avec un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde et se recombine radiativement. La contrainte par la paire électron-trou ayant disparu, la boîte quantique relaxe par l'émission d'un phonon LO. Pour un niveau dont la durée de vie est de l'ordre de la nanoseconde nous nous attendons donc en émission à une largeur de raie homogène correspondante à quelques microélectron-Volts.

4.3 Origine des battements quantiques : le biexciton

Le fort élargissement inhomogène de notre système ne nous permet pas de mesurer directement la largeur de raie homogène des boîtes quantiques. Une manière indirecte de la déterminer est la technique de mélange de quatre ondes. En effet dans cette technique nous mesurons les temps de cohérence des différentes transitions et ceux-ci sont reliés directement à la largeur de raie homogène. De plus, cette technique peut nous donner des informations sur les niveaux intrinsèques des boîtes par l'étude des battements quantiques entre différentes transitions électroniques d'une même boîte.

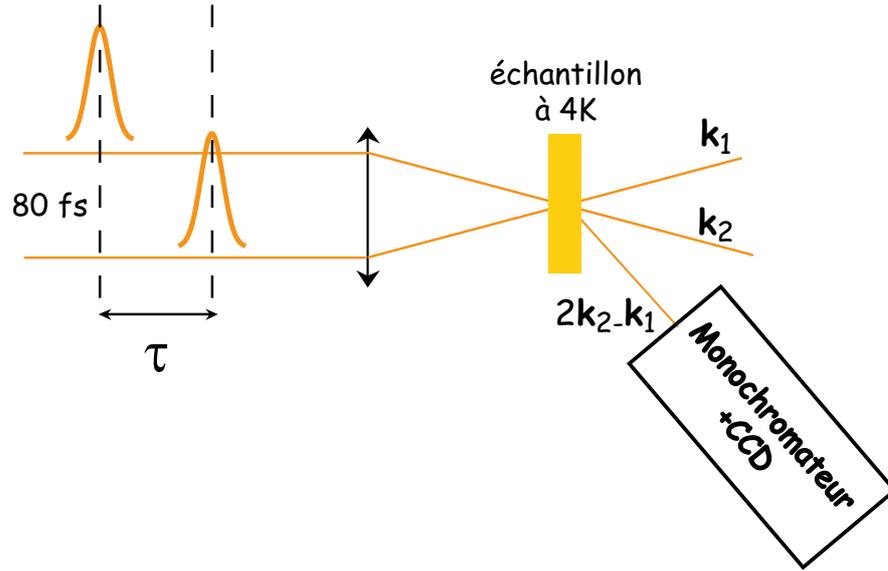


FIG. 4.7 – Schéma de l'expérience de mélange de quatre ondes dégénérées résolue spectralement. Les impulsions utilisées ont une durée de 80 fs et une énergie de photon de 1,987 eV.

4.3.1 Mélange de quatre ondes

Nous réalisons ici une étude du signal de mélange de quatre ondes dégénérées dans la configuration indiquée par la figure 4.7. Les impulsions utilisées ont une durée de 80 fs et leurs énergies de photon est centrée sur 1,987 eV. L'échantillon est dans un cryostat à une température de 4 K. Nous résolvons spectralement l'intensité du signal de mélange d'ondes dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Dans la figure 4.8, nous représentons la mesure du signal d'écho de photon en échelle logarithmique en fonction du retard entre les deux impulsions et de l'énergie de photon. Nous observons la décroissance, uniquement pour un retard positif, de la réponse du signal de mélange d'onde à une énergie de photon de 1,989 eV. À temps nul on observe un fort signal instantané spectralement large correspondant à la réponse hors résonance du substrat. Nous observons ensuite de fortes oscillations que nous attribuerons dans la suite à des battements quantiques. Nous avons intégré spectralement ce signal dans la figure 4.9. Le signal intégré est représenté en échelle logarithmique en fonction du retard entre les deux impulsions. Comme

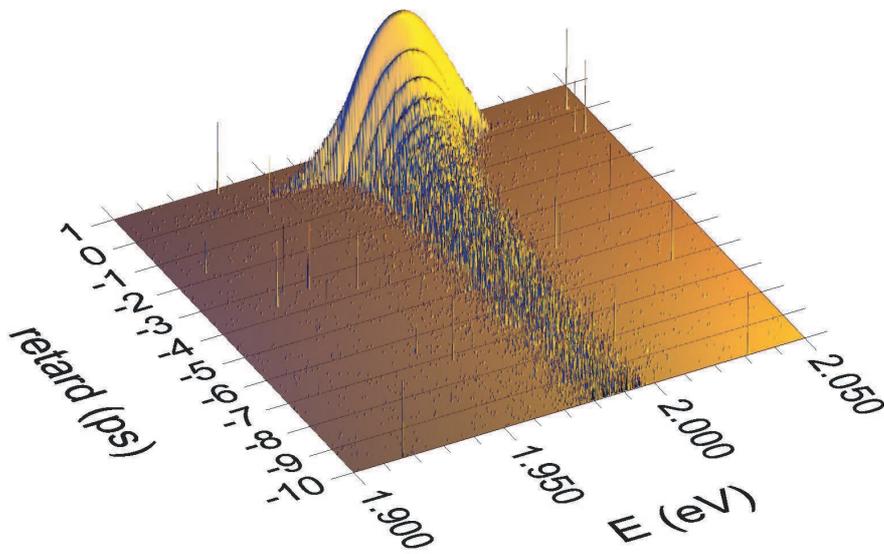


FIG. 4.8 – Intensité en échelle logarithmique du signal de mélange de quatre ondes résolu spectralement en fonction du retard τ entre les deux impulsions.

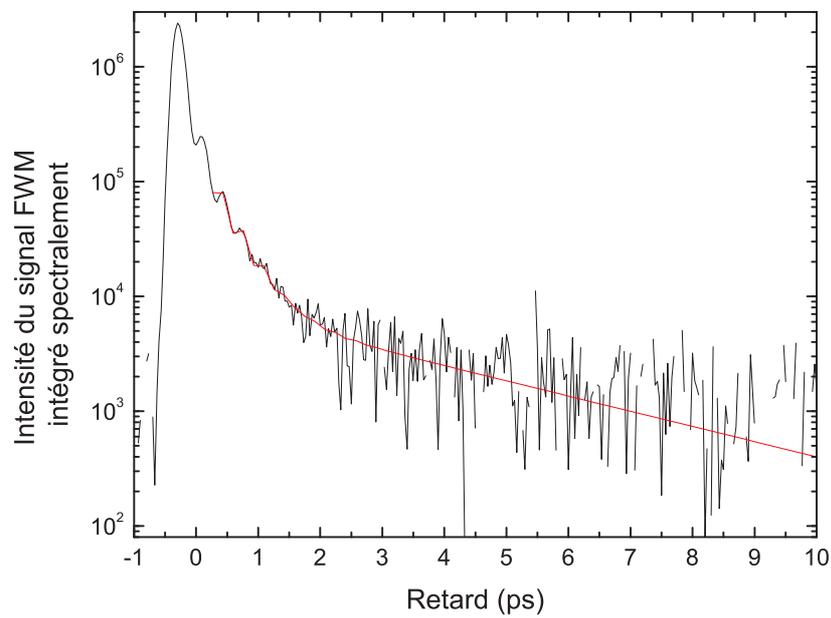


FIG. 4.9 – Intégration spectrale du signal de mélange de quatre ondes de la figure 4.8 en fonction du retard τ entre les deux impulsions.

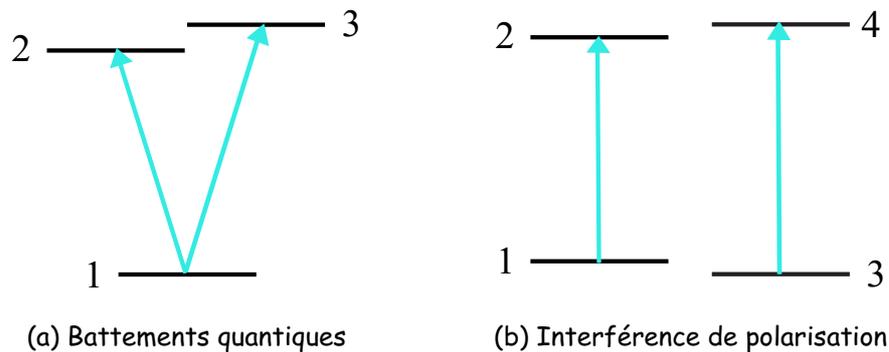


FIG. 4.10 – (a) système à trois niveaux dont les transitions sont voisines en énergie : battements quantiques, (b) systèmes indépendants à deux niveaux dont les transitions sont voisines en énergie : interférence de polarisation.

nous l'avons rappelé dans le chapitre 2, l'intensité du signal de mélange d'onde pour une transition doit montrer une décroissance monoexponentielle en fonction du retard dans le cas d'un système à deux niveaux. La décroissance de l'intensité du signal de mélange de quatre ondes mesuré ici montre deux pentes dans l'échelle logarithmique mettant en évidence deux temps caractéristiques. Ces deux temps caractéristiques traduisent le fait que nous devons considérer un système à trois ou quatre niveaux avec deux transitions possibles. Le signal que nous mesurons ici peut être décrit par la somme de deux monoexponentielles et un terme oscillant. Nous allons discuter la fonction utilisée pour l'ajustement de cette courbe et plus particulièrement la partie oscillatoire dans la section suivante.

4.3.2 Battements quantiques

Suivant le type de système étudié, les impulsions d'une durée suffisamment courte permettent d'exciter simultanément plusieurs transitions, partageant ou non un même niveau, pouvant donner lieu à des battements quantiques ou des interférences de polarisation. La figure ?? donne un exemple de système pour les battements quantiques avec un état commun et un système dont les états sont différents dans le cas des interférences de polarisation.

Dans le cas des battements quantiques, i.e. deux transitions ayant un état

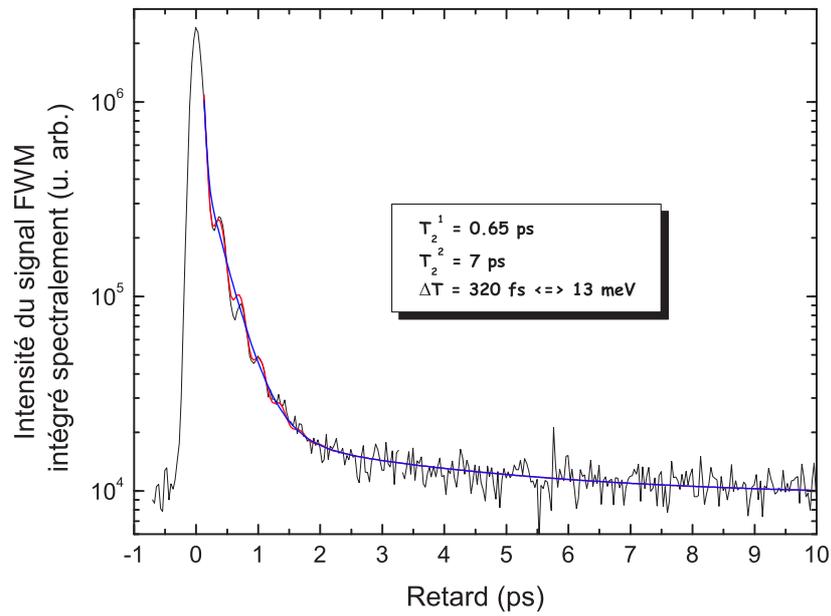


FIG. 4.11 – Ajustement de la courbe de la figure 4.9 dans le cas de battements quantiques (courbe rouge) ou des interférences de polarisation (courbe bleu) pour la relation 4.1

commun, on adapte les équations de Bloch vu 2.6.3 au cas d'un système à trois niveaux. En écrivant le champ \mathbf{E} à partir de la relation 2.20 et en prenant des impulsions de Dirac comme forme d'enveloppe temporelle on obtient pour l'intensité de diffraction intégrée en temps l'aide de la relation suivante :

$$A_1 e^{\frac{-2\tau}{T_1^1}} + A_2 e^{\frac{-2\tau}{T_2^2}} + B \cos\left(\frac{2\pi\tau}{\Delta T}\right) e^{-2\tau\left(\frac{1}{T_1^1} + \frac{1}{T_2^2}\right)} \quad (4.1)$$

où A_1 et A_2 sont les amplitudes respectives de chacune des contributions, T_2^1 et T_2^2 sont les temps de cohérence de chacune des transitions, ΔT la période des oscillations et où B s'écrit :

$$B = 2\sqrt{A_1 A_2}. \quad (4.2)$$

Dans le cas des interférences de polarisation, i.e. deux transitions n'ayant pas d'état commun, on somme la polarisation du troisième ordre pour chacune des fréquences différentes. L'intensité de diffraction intégrée en temps s'écrit identiquement à la relation 4.1 sauf que le terme oscillatoire B n'a plus la même dépendance :

$$B = 2\sqrt{A_1 A_2} \frac{\frac{1}{T_2^1} + \frac{1}{T_2^2}}{\left(\frac{2\pi}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{1}{T_2^1} + \frac{1}{T_2^2}\right)^2}. \quad (4.3)$$

On peut remarquer ici que d'un cas à l'autre le facteur B ne se différencie pas par les amplitudes A_1 et A_2 mais par les temps de décroissance T_2^2 et T_2^1 et la période ΔT des oscillations. Comme on peut le constater sur la figure 4.9, le seul ajustement qui reproduit à la fois les décroissances et les oscillations est celui correspondant aux battements quantiques. En effet, pour celui des interférences de polarisation le facteur oscillant est 100 fois plus petit que celui des battements quantiques. Il nous faudrait d'ailleurs des temps de décroissance inférieurs à 100 fs pour obtenir la même amplitude oscillatoire. Nous avons donc affaire à des battements quantiques.

Deux types d'expériences [21, 36] ont été proposés pour déterminer avec certitude si nous avons affaire à des battements quantiques ou à des interférences de polarisation. C'est pourquoi nous avons choisis de réaliser une expérience de signal de mélange d'onde résolue temporellement et d'utiliser les résultats de Koch

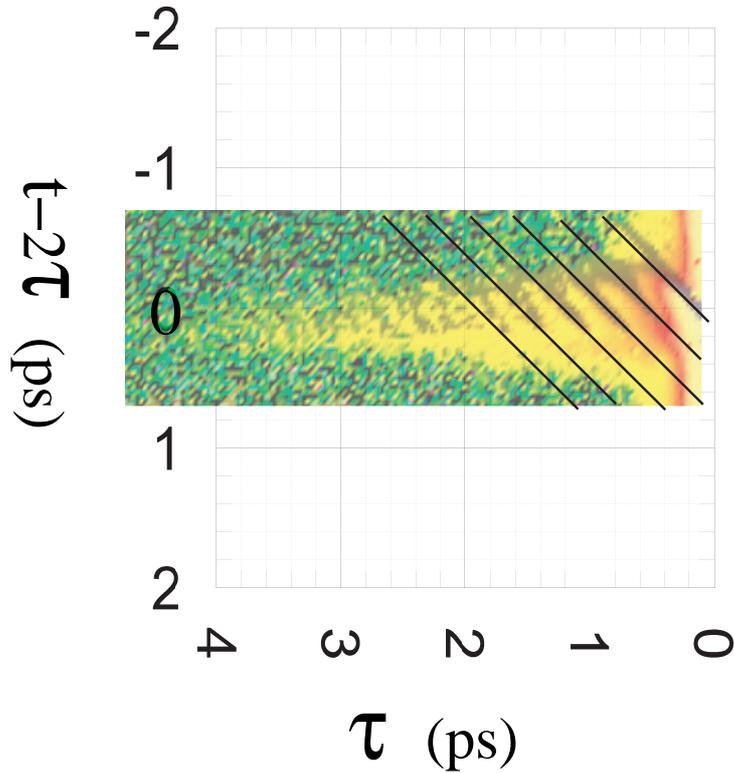


FIG. 4.12 – Résolution temporelle de l'intensité du signal de mélange de quatre ondes mesurée dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Sur le graphique, nous avons représenté l'intensité de ce signal en échelle logarithmique en fonction du retard τ et de $t - 2\tau$, où t est le retard entre la deuxième impulsion et l'impulsion référence. Si l'on regarde la position des maxima secondaires dans le plan $(t - 2\tau, \tau)$, nous observons un ensemble de droites avec une pente de -1 . Ceci indique, d'après les travaux de Koch et al [36] que nous avons affaire à des battements quantiques.

et al. [36]. Pour cela nous avons intercorrélé le signal de mélange de quatre ondes avec une troisième impulsion, prise comme référence, dans un cristal non linéaire (BBO). L'étude du signal en fonction du retard entre ces deux impulsions nous donne l'intensité de diffraction en temps réel. Nous avons représenté l'intensité du signal mesuré sur la figure 4.12 en échelle logarithmique en fonction du retard τ entre les deux impulsions et $t - 2\tau$ où t est le retard entre la deuxième impulsion et l'impulsion de référence. Nous mesurons bien un écho de photon traduisant un élargissement inhomogène, puisque le maximum de l'intensité du signal de mélange de quatre ondes décroît suivant l'axe $t - 2\tau = 0$.

D'après la référence [36], dans une représentation en fonction de (t, τ) , dans le cas des battements quantiques, la relation suivante doit être satisfaite :

$$t_{max} = \tau + n \frac{\Delta\omega}{2\pi}, \quad (4.4)$$

où n est un nombre entier et $\Delta\omega/2\pi$ est la période de l'oscillation. Dans le cas des interférences de polarisation cette relation s'écrit alors :

$$t_{max} = 2\tau + n \frac{\Delta\omega}{2\pi}. \quad (4.5)$$

C'est à dire que la pente des maxima secondaires dans le plan (t, τ) est de 1 pour les battements quantiques et de 2 pour les interférences de polarisation. Afin de déterminer la nature des oscillations, réécrivons les précédentes relations 4.4 et 4.5 dans notre représentation $(t - 2\tau, \tau)$:

$$t_{max} - 2\tau = -\tau + n \frac{\Delta\omega}{2\pi} \quad (4.6)$$

pour les battements quantiques et

$$t_{max} - 2\tau = n \frac{\Delta\omega}{2\pi} \quad (4.7)$$

pour les interférences de polarisation. Dans le premier cas, la pente des maxima secondaires est de -1 et dans le deuxième cas la pente est nulle. Le comportement oscillatoire de l'intensité du signal en fonction du temps t est donc bien caractéristique des battements quantiques, puisque, dans la figure 4.12, la pente observée pour les maxima secondaires est de -1.

Maintenant que nous avons déterminé que ces oscillations correspondaient à des battements quantiques, il nous faut déterminer qu'elle en est l'origine. La période du battement quantique est de 320 fs, ce qui correspond à une énergie de séparation, entre les deux transitions qui battent, de 13 meV.

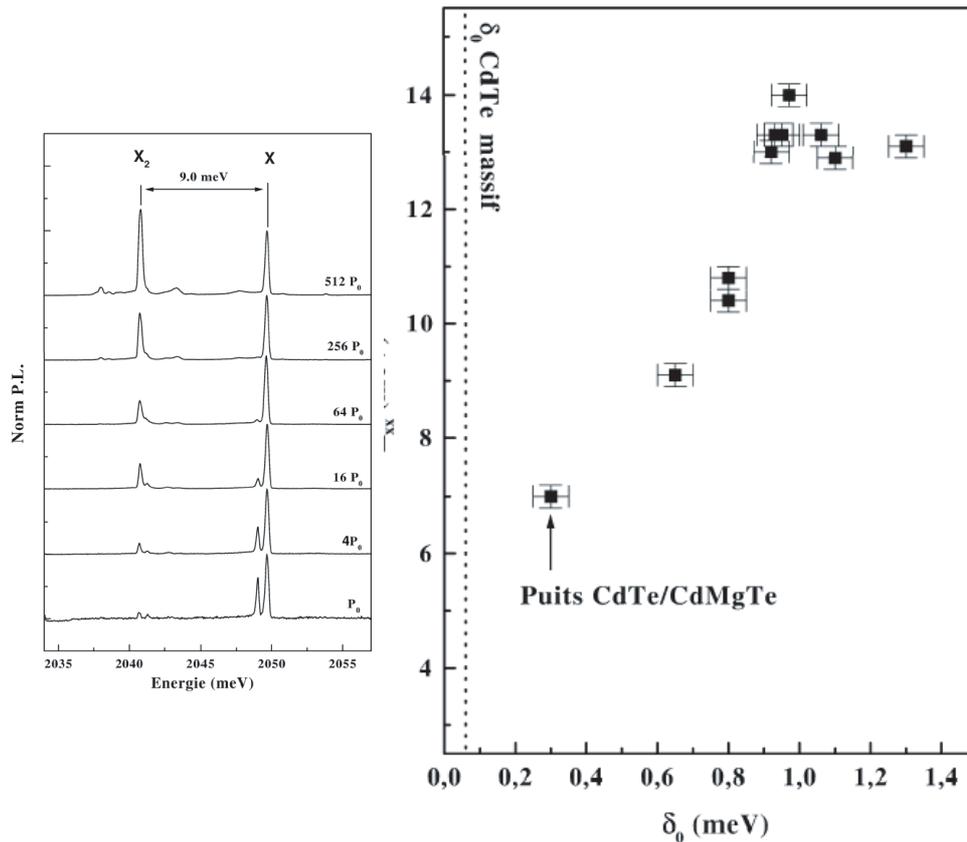


FIG. 4.13 – Résultat d'expérience de microluminescence (thèse Lucien Besombes [10]) : à gauche mise en évidence du biexciton par la variation quadratique de l'intensité de sa raie. À droite, énergie de liaison distribuée entre 7 et 14 meV pour différents échantillons.

4.3.3 Énergie de liaison du biexciton

Sur ce même type d'échantillon, comme on peut le voir sur la figure 4.13, des expériences de microluminescence sur des boîtes quantiques uniques ont permis de mesurer une énergie de liaison du biexciton autour de 13 meV [10]. Le biexciton est identifié par la variation quadratique de l'intensité de sa raie d'émission [16]. Cette énergie de liaison correspond à l'énergie de séparation des deux transitions déterminée par la période des oscillations des battements quantiques. Ceci nous donne une première piste quand à l'origine de ces battements.

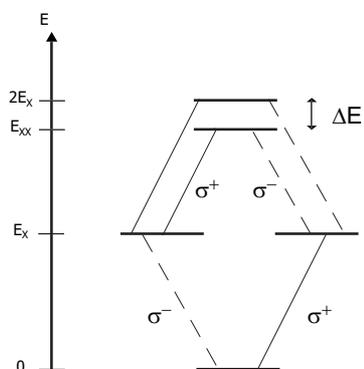


FIG. 4.14 – Règles de sélection pour le biexciton en polarisation circulaire.

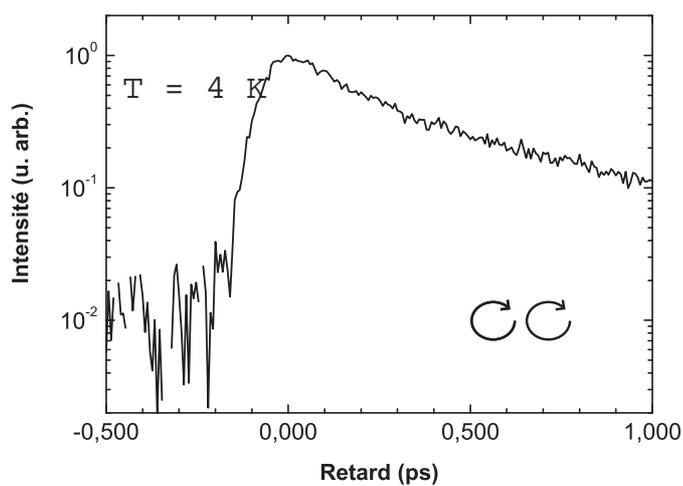


FIG. 4.15 – Intégration spectrale de l'intensité du signal du mélange de quatre ondes en polarisation cocirculaire. L'intensité est représentée en échelle logarithmique en fonction du retard entre les deux impulsions. La température de l'échantillon est de 4 K.

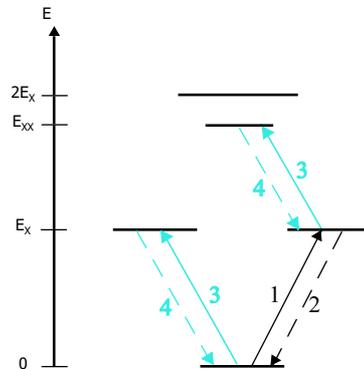


FIG. 4.16 – Diagramme montrant les différentes contributions à la polarisation du troisième ordre qui donne des battements quantiques. Le chiffre de chaque flèche représente chaque impulsion dans le processus de mélange de quatre ondes. La flèche 4 représente l'émission du signal de mélange d'onde.

Le biexciton est une molécule excitonique et correspond donc à l'état lié de deux excitons. En effet, l'interaction coulombienne de deux excitons mène à un état lié non dégénéré et à un état non lié dégénéré trois fois. T. F. Albrecht *et al* [2] ont montré l'implication du biexciton dans les battements quantiques observés dans des puits quantiques de *GaAs/AlAs* et *(InGa)As/InP* dans le cas d'un élargissement inhomogène. En utilisant les règles de sélection pour le biexciton avec un système à cinq niveaux, comme indiqué sur la figure 4.14, l'état lié, i.e. biexcitonique, n'est accessible que dans la condition où les polarisations des impulsions sont circulaires et opposées. Dans la situation où les polarisations des impulsions sont circulaires de la même façon, alors l'état biexcitonique n'est plus accessible et les battements quantiques disparaissent.

La figure 4.15 représente l'intensité du signal de mélange d'onde mesurée en polarisation cocirculaire en fonction du retard entre les deux impulsions. On constate que les battements quantiques ont bien disparu. Nous pouvons donc attribuer avec certitude l'origine des battements quantiques dans notre système au biexciton.

Sur la figure 4.16 sont représentées les transitions impliquées dans les batte-

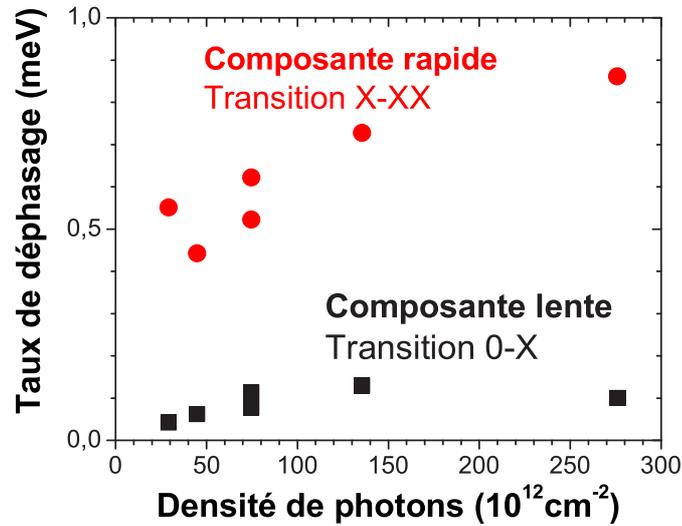


FIG. 4.17 – *Taux de déphasage et temps de déphasage en fonction de la densité de photon*

ments quantiques : la transition excitonique « fondamental-exciton » et la transition biexcitonique « exciton-biexciton »

4.4 La dynamique de déphasage

4.4.1 Déphasage dans les boîtes quantiques

Nous allons maintenant discuter le déphasage des transitions excitoniques dans les boîtes quantiques. Mais auparavant, nous rappelons que dans les puits quantiques, la perte de cohérence des excitons avec l'augmentation de la densité d'exciton est modélisée par un modèle de collision [31, 55]. Lorsque l'intensité des impulsions excitatrices augmente, la densité d'excitons photocréées augmente proportionnellement. À cause des collisions exciton-exciton, le taux de déphasage varie linéairement avec la densité d'exciton. Nous allons voir dans la suite que dans les boîtes ceci n'est plus le cas. De plus, plusieurs transitions sont possibles dans notre système. Il nous faut donc déterminer quelles transitions sont associées

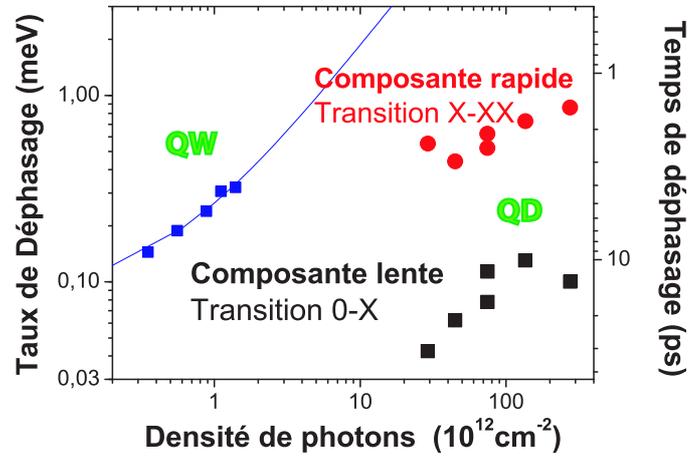


FIG. 4.18 – Comparaison du taux de déphasage dans des puits quantiques de CdTe/ZnTe [15, 42] et des boîtes quantiques de CdTe/ZnTe.

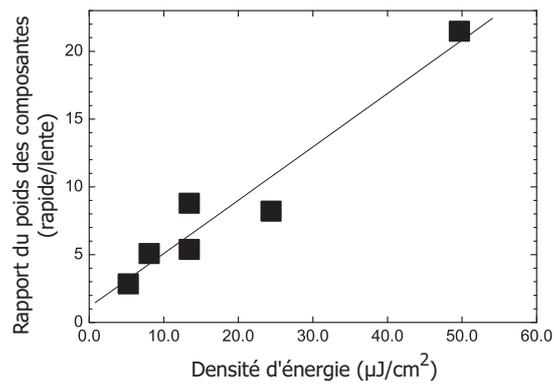


FIG. 4.19 – Rapport des poids de la composante rapide et lente en fonction de la densité d'énergie.

aux deux composantes du signal de mélange de quatre ondes.

Sur la figure 4.17, nous avons représenté, pour chacune des deux composantes du signal de mélange de quatre ondes en polarisation linéaire parallèle, le taux de déphasage Γ associé aux temps de cohérence T_2 en fonction de la densité de photons par unité de surface excitant l'échantillon. On observe pour la composante lente une variation est quasi-nulle indiquant une faible interaction entre les excitons dans les boîtes. La pente de la composante rapide est d'un facteur dix fois plus grand que celle de la composante lente. Dans l'expérience de mélange de quatre ondes en polarisation cocirculaire, les battements quantiques disparaissent avec la composante rapide. De plus, comme indiqué sur la figure 4.19, lorsque la densité surfacique de photons augmente, le rapport des poids de la composante rapide sur la composante lente augmente également. La transition associée à la composante rapide est donc privilégiée sous un flux de photons plus important, sans observer une variation conséquente du taux de déphasage. Nous associons cette transition à la transition « exciton-biexciton ». La transition lente quand à elle est attribuée à la transition « fondamental-exciton ».

Afin de comparer avec les puits quantiques, nous avons représenté en échelle log-log sur la figure 4.18, le taux de déphasage correspondant en fonction de la densité surfacique de photons. Comme nous ne connaissons pas le nombre de photon absorbé par boîte, le nombre d'excitons ne peut pas être estimé dans nos boîtes quantiques. Toutefois connaissant la taille du spot des impulsions sur l'échantillon et connaissant approximativement la surface représentée par les boîtes quantiques par rapport à la surface couverte par ce spot, nous pouvons comparer les grandeurs mesurées dans nos boîtes quantiques avec celles mesurées dans des puits quantiques de CdTe/ZnTe [15, 42]. Bien que la densité surfacique de photons est de deux ordres de grandeurs plus grande dans notre expérience, le taux de déphasage des deux composantes est petit devant la faible densité limite de celui dans les puits quantiques. De plus la variation des taux de déphasage dans les boîtes quantiques est négligeable devant la variation linéaire observée dans les puits quantiques. Ceci confirme que nous étudions bien les états fortement localisés dans les boîtes quantiques et pas les états non localisés dans l'alliage $CdZnTe$ du puits quantique.

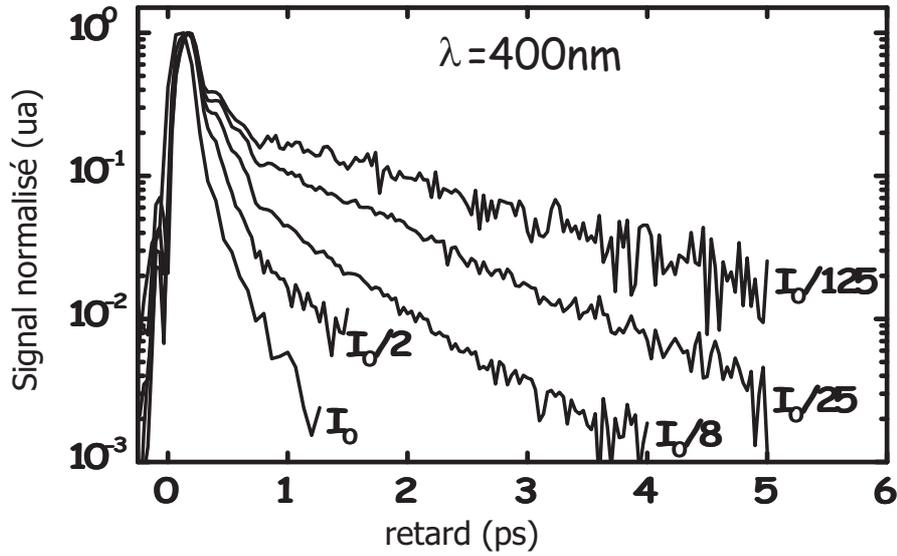


FIG. 4.20 – Variation continue du temps de déphasage en fonction de la densité d’excitons mesurée dans des nanocristaux de $CuBr$ à basse température (4,2 K) [60].

4.4.2 Modélisation de la variation du temps de déphasage en fonction de l’intensité de l’excitation

Dans les boîtes quantiques dont le rayon est de l’ordre du rayon de Bohr, le confinement est l’effet dominant. L’interaction de Coulomb n’est plus qu’une correction à cet effet. Ceci mène à une discrétisation et à un fort décalage vers les hautes énergies des niveaux d’énergie, contrairement aux spectres continus dans les puits quantiques ou dans le massif, où un grand nombre d’excitons peut se créer dans un espace infini. Il est donc légitime de définir une densité d’excitons dans les puits quantiques ou le massif. Le taux de déphasage varie proportionnellement avec la densité d’excitons comme cela est défini dans la relation

$$\Gamma_h = \frac{1}{T_2} = \Gamma_0 + \alpha n, \quad (4.8)$$

avec n la densité d’excitons. Sur la figure 4.20, on observe une dépendance similaire pour le temps de déphasage mesuré dans des nanocristaux de $CuBr$ [60] dont le rayon de Bohr est petit devant celui des nanocristaux, cas d’un confinement

faible. On observe une variation linéaire du taux de déphasage avec l'intensité de l'excitation.

Dans les boîtes la densité d'excitons n'est plus une grandeur pertinente. En effet nous avons un nombre entier et proche de l'unité d'exciton. Cette quantité devient la grandeur pertinente pour les boîtes quantiques.

Nos résultats montrent deux composantes exponentielles dont le rapport des amplitudes varie avec l'intensité d'excitation. Les temps de décroissance trouvés sont indépendants de la densité d'excitation. Nous pouvons décrire nos résultats en terme de discrétisation de la constante de temps de déphasage en fonction du nombre d'excitons dans les boîtes quantiques que l'on peut mettre en contraste par rapport au modèle de variation continue du taux de déphasage avec l'intensité utilisé dans les puits quantiques. La composante lente est attribué à la transition « 1 exciton - 0 exciton » et la composante rapide à la transition « 2 exciton - 1 exciton ».

$$\Gamma_h = \frac{1}{T_2(N, N - 1)} \quad (4.9)$$

Nous nous sommes également intéressés à l'influence d'une population d'exciton incohérente sur le déphasage des excitons. Sur la figure 4.21 est représentée le montage utilisé pour cette expérience. La population créée dans les barrières de *ZnTe* pur perdent très rapidement leur cohérence. Sur la figure 4.22, nous avons représenté le maximum de l'intensité du signal de mélange d'onde ainsi que le temps de déphasage en fonction du retard de l'impulsion pompe. Comme nous pouvons l'observer, le maximum de l'intensité du signal suit la même dynamique que celle de population. En revanche, le temps de déphasage n'est aucunement influencé par la présence de la population incohérente.

Les excitons sont confinés dans les boîtes quantiques et ne collisionnent plus entre eux, mais forment des états à N excitons des boîtes.

4.4.3 Largeur de raie homogène

Dans le massif ou dans les puits quantiques les porteurs générés par une impulsion cohérente sont caractérisés par un temps de vie T_1 et un temps de cohérence ou de déphasage T_2 . La réduction des collisions des porteurs avec leur

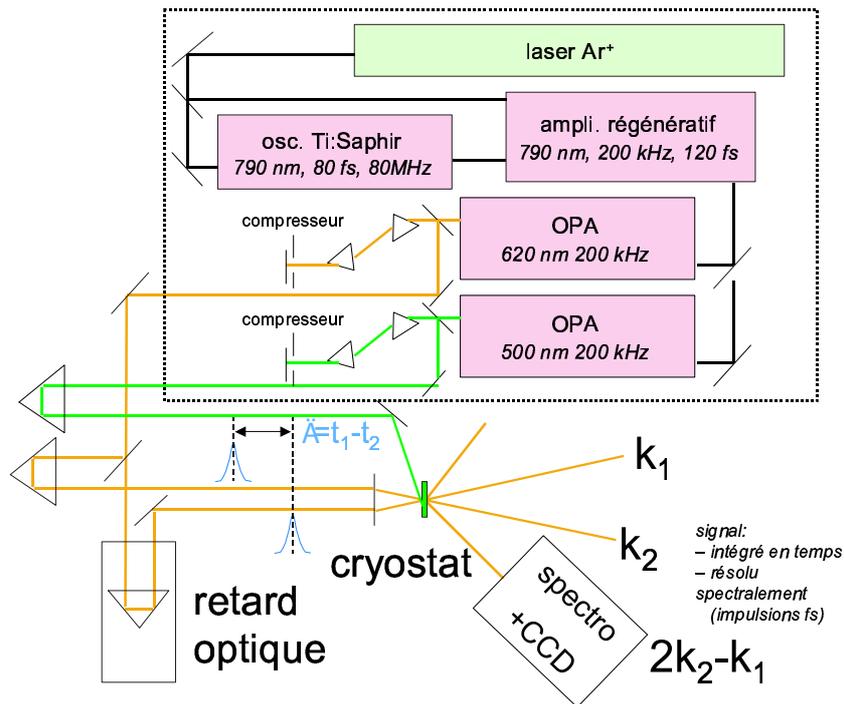


FIG. 4.21 – *Expérience de mélange de quatre ondes avec une pré-impulsion.*

environnement amène une réduction du déphasage pur. Une température proche du zéro absolu permet de réduire fortement les interactions avec les phonons, source d'une perte de phase des porteurs entre eux. Une autre voie pour réduire ce déphasage pur est le confinement. En effet si chaque porteur est confiné dans une boîte quantique, alors le déphasage par collision entre porteurs est nul. Ainsi, les nanostructures étudiées à très basse température devraient permettre d'accéder uniquement au déphasage par recombinaison radiative c'est-à-dire d'avoir un temps de cohérence $T_2 = 2T_1$.

Les largeurs de raie homogène mesurées dans les semiconducteur III-V [13] montrent des temps de cohérence proche des temps de vie. Les largeurs mesurées sont de l'ordre ou inférieures au micro-électron-volt. Ceci est cohérent avec l'idée présentée précédemment. En revanche, dans les semiconducteurs II-VI, il n'a jamais été mesuré un temps de cohérence aussi long. Les largeurs de raie homogène obtenues sont plutôt de l'ordre de la dizaine ou centaine de micro-électron-volt.

L'étude que nous avons menée ici, nous a permis de mettre en évidence un

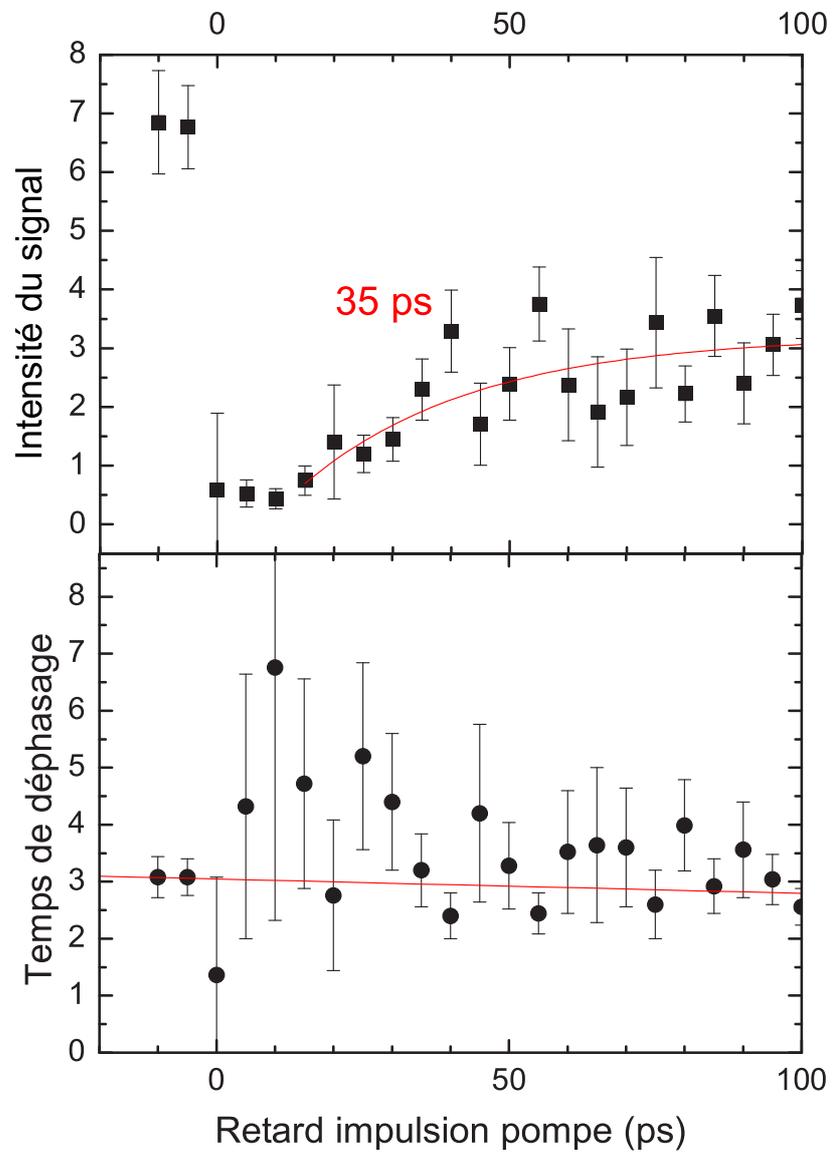


FIG. 4.22 – Intensité du maximum du signal de mélange de quatre ondes et temps de déphasage en fonction du retard avec la pré-impulsion pompe.

processus de polarisation de la boîte quantique qui est à l'origine du fort Stokes-shift observé entre le spectre de luminescence et le spectre d'absorption. Ceci nous amène donc à une position spectrale pour l'absorption différente de celle de l'émission. Par la technique de mélange de quatre ondes nous ne pouvons accéder à la largeur de raie homogène de l'émission. Nous n'obtenons ici que la largeur de raie homogène de l'absorption qui est réduite par le processus de relaxation des paires électron-trou piégés dans les boîtes par polarisation du réseau. Ce processus est renforcé dans les semiconducteurs II-VI par rapport aux semiconducteurs III-V à cause du caractère plus polaire des liaisons cristallines qui renforcent le couplage avec les phonons des excitations électroniques.

Cette largeur de raie homogène de l'émission n'est accessible que par des expériences menées sur des boîtes uniques nécessitant une résolution spectrale en détection de l'ordre du dixième de micro-électron-volt.

4.5 Conclusion

Nous avons déterminé le scénario de relaxation de la population des paires électron-trou dans les boîtes quantiques riches en Cd encapsulées dans un puits riche en Zn. L'étude de la relaxation des porteurs par des expériences de pompe-sonde nous a permis d'estimer l'émission d'un phonon de la cascade dans le puits quantique avec un temps de l'ordre de grandeur de la centaine de femtoseconde. Nous avons également montré que les boîtes de petite taille sont d'abord peuplées suivi ensuite des boîtes de plus grande taille. Après la relaxation de la cascade, il y a une relaxation intra-boîte des paires électron-trou dans les boîtes quantiques et émission d'un phonon LO de boîte. Cette émission de ce phonon est à l'origine de la polarisation de la boîte quantique. La paire électron-trou relaxe ensuite par recombinaison radiative avec un temps de vie d'une nanoseconde.

Nous avons également caractérisé la présence du biexciton dans les boîtes quantiques et montré son implication dans le processus des battements quantiques. Nous avons pu mettre en évidence la discrétisation du déphasage en fonction du nombre d'excitons dans la boîte quantique dû au fort confinement dans celle-ci. Le processus de polarisation des boîtes quantiques nous a permis d'expliquer pourquoi dans les semiconducteurs II-VI nous ne pouvons obtenir par une

technique de mélange de quatre ondes des largeurs de raie homogène de l'ordre du microélectron-volt.

Conclusion

Dans de cette étude, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de relaxation de phase et d'énergie dans des boîtes quantiques auto-assemblées de semi-conducteur II-VI de $CdTe/ZnTe$.

Dans un premier temps, les expériences de PLE ont permis de montrer que pour des excitations en énergie de photon inférieures au gap d'énergie de la barrière de $ZnTe$ nous avons une réponse sélective des boîtes quantiques à cette excitation. À l'intérieur de la raie inhomogène, à cause du caractère discret du spectre énergétique des boîtes quantiques, seules celles ayant la bonne énergie sont sélectionnées par la cascade de phonon. Nous avons pu montrer que le processus de relaxation se décompose en deux parties : la première est un processus de relaxation vers les boîtes quantiques et la seconde est un processus de relaxation intra-boîte.

L'identification de phonons LO mixtes de l'alliage $CdZnTe$ impliqués dans le mécanisme, a permis de mettre en évidence l'émission d'une cascade de phonons LO pour la relaxation des paires électron-trou à travers le puits quantique de $Cd_{0,2}Zn_{0,8}Te$ jusqu'aux boîtes quantiques de $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Te$. Nous avons également pu déterminer que l'efficacité quantique pour l'émission de chaque phonon LO dans cette cascade de phonons LO est de 0,8.

Nous proposons en ce qui concerne la dynamique intra-boîte, un mécanisme de relaxation dû à la polarisation des boîtes quantiques par les paires électron-trou. Les deux derniers phonons impliqués dans le processus de relaxation ont une énergie correspondant à celle de l'alliage présent dans les boîtes quantiques. Les semiconducteurs II-VI sont fortement polaires et la situation de confinement fort renforce l'interaction des paires électron-trou avec les phonons LO, c'est-à-dire l'interaction entre les états électroniques des boîtes et les états vibroniques du

réseau. La localisation des paires électron-trou dans les boîtes quantiques induit une polarisation par l'interaction de Fröhlich dans ces mêmes boîtes. Un phonon est alors émis lors de la déformation de la boîte, puis un deuxième est émis lorsque le réseau relaxe après la recombinaison radiative de la paire électron-trou.

Une étude en température a montré que l'interaction des excitons avec les phonons LO diminue avec l'augmentation de celle-ci. Au delà de 60 K, la thermalisation par les phonons acoustiques devient possible dans le puits quantique. Le résultat établi dans la référence [11] permet de comprendre la diminution d'énergie du phonon LO impliqué dans la polarisation de la boîte quantique. En effet l'énergie de ce phonon LO tend vers celle correspondant à une concentration de 70% de *Cd*. L'élargissement de la raie rend l'état final moins sélectif et favorise donc un phonon LO purement de la boîte.

Une série d'expériences dites « pompe-sonde » nous a permis de suivre la dynamique de relaxation des paires électron-trou. Nous avons pu mettre en évidence que la relaxation des paires électron-trou par la cascade se faisait sur un temps de l'ordre de 2 ps et menait à un blocage des transitions optiques dans les boîtes quantiques. Nous avons également montré que la relaxation intra-boîte par émission de phonons s'effectuait sur un temps de 25 ps et que ces paires se recombinaient ensuite radiativement avec une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde. La comparaison de cascades de n phonons et de $n+1$ phonons nous a permis d'estimer un temps d'émission d'un phonon LO dans le puits d'environ une centaine de femtoseconde.

Des expériences de mélanges de quatre ondes nous ont permis de caractériser la transition biexcitonique par l'analyse des battements quantiques. Nous avons montré également que le déphasage en fonction de la densité de photons est quasi-constant en comparaison de celui dans un puits quantique, mettant ainsi en évidence la forte localisation des excitons et des biexcitons dans les boîtes quantiques. Ce temps de cohérence est beaucoup plus court que le temps de vie qui, s'il était seul responsable de la relaxation de phase devrait donner une largeur de raie homogène de l'ordre du micro-électron-volt. Or, nous obtenons une largeur de raie homogène de $70 \mu\text{eV}$.

Nous expliquons cette différence par le fait que les composés semiconducteurs II-VI ont une liaison plus polaire. La sensibilité accrue aux charges résultante in-

duit un fort décalage de Stokes menant à des transitions différentes pour l'émission et pour l'absorption.

Bibliographie

- [1] M. ABRAMONITZ and I. A. STEGUN. *Handbook of mathematical functions*. Dover Publ. Inc., New York, 1964.
- [2] T. F. ALBRECHT, K. BOTT, T. MEIER, A. SCHULZE, M. KOCH, S. T. CUNDIFF, J. FELDMANN, W. STOLZ, P. THOMAS, S. W. KOCH, and E. O. GÖBEL. « Disorder mediated biexcitonic beats in semiconductor quantum wells ». *Phys. Rev. B*, 54 :4436, 1996.
- [3] G. ALLAN, C. DELERUE, and M. LANNOO. « Nature of Luminescent Surface States of Semiconductor Nanocrystallites ». *Phys. Rev. Lett.*, 76 :2961, 1996.
- [4] P. W. ANDERSON. « Spectral Diffusion, Phonons, and Paramagnetic Spin-Lattice Relaxation ». *Phys. Rev.*, 114 :1002, 1959.
- [5] M. AVEN and B. SEGALL. « Carrier Mobility and Shallow Impurity States in ZnSe and ZnTe ». *Phys. Rev.*, 130 :81, 1963.
- [6] J. BAARS and F. SORGER. « Reststrahlen spectra of $HgTe$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ ». *Solid State Commun.*, 10 :875, 1972.
- [7] G. BASTARD. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Monographies de physique. Les éditions de physique, Les Ulis, 1988.
- [8] M. BAYER, A. Forchel A. KUTHER, A. GORBUNOV, V. B. TIMOFEEV, F. SCHÄFER, J. P. REITHMAIER, T. L. REINECKE, and S. N. WALCK. « Electron and Hole g Factors and Exchange Interaction from Studies of the Exciton Fine Structure in $In_{0.60}Ga_{0.40}As$ Quantum Dots ». *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1748, 1999.
- [9] H. BENISTY, C. M. SOTOMAYOR-TORRÈS, and C. WEISBUCH. « Intrinsic mechanism for the poor luminescence of quantum-box systems ». *Phys. Rev. B*, 44 :10945, 1991.

- [10] L. BESOMBES. « *Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI* ». PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2001.
- [11] L. BESOMBES, K. KHENG, L. MARSAL, and H. MARIETTE. « Acoustic broadening mechanism in single quantum dot emission ». *Phys. Rev. B*, 63 :155307, 2001.
- [12] N. H. BONADEO, Gang CHEN, D. GAMMON, and D. G. STEEL. « Single Quantum Dot Nonlinear Optical Spectroscopy ». *Phys. Status Solidi B*, 221 :5, 2000.
- [13] P. BORRI, W. LANGBEIN, s. SCHNEIDER, U. WOGGON, R. L. SELLIN, D. OUYANG, and D. BIMBERG. « Ultralong dephasing time in *InGaAs* quantum dots ». *Phys. Rev. Lett.*, 87 :157401, 2001.
- [14] D. BRINKMANN. « *Dynamique ultra-rapide de quasiparticules électroniques dans des gaz de porteurs bidimensionnels* ». PhD thesis, Université Louis Pasteur Strasbourg I, 1999.
- [15] D. BRINKMANN, J. KUDRNA, P. GILLIOT, B. HÖNERLAGE, A. ARNOULT, J. CIBERT, and S. TATARENKO. « Trion and exciton dephasing measurements in modulation-doped quantum wells : A probe for trion and carrier localization ». *Phys. Rev. B*, 60 :4474, 1999.
- [16] K. BRUNNER, G. ABSTREITER, G. BÖHM, G. TRÄNKLE, and G. WEIMANN. « Sharp-Line Photoluminescence and Two-Photon Absorption of Zero-Dimensional Biexcitons in a GaAs/AlGaAs Structure ». *Phys. Rev. Lett.*, 73 :1138, 1994.
- [17] D. J. CHADI, J. P. WALTER, M. L. COHEN, Y. PETROFF, and M. BALKANSKI. « Reflectivities and Electronic Band Structures of CdTe and HgTe ». *Phys. Rev. B*, 5 :3058, 1972.
- [18] B. CLERJAUD, A. GÉLINEAU, D. GALLARD, and K. SAMINADAYAR. « Cyclotron resonance from photoexcited electrons in ZnTe ». *Phys. Rev. B*, 19 :2056, 1979.
- [19] S. CRONENBERGER, Y. VIALE, O. CRÉGUT, M. Gallart and B. HÖNERLAGE, and P. GILLIOT. « Electron-hole relaxation through optical-phonon emission in CdTe/ZnTe quantum dots ». *Applied Surface Science*, à paraître.

- [20] E. DECKEL, D. GERSHONI, E. EHRENFREUND, D. SPECTOR, J. M. GARCIA, and P. M. PETROFF. « Multiexciton Spectroscopy of a Single Self-Assembled Quantum Dot ». *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4991, 1998.
- [21] J. ERLAND and I. BALSLEV. « Theory of quantum beat and polarization interference in four-wave mixing ». *Phys. Rev. A*, 48 :R1765, 1993.
- [22] S. FARFAD, R. LEON, D. LEONARD, J. L. MERZ, and P. M. PETROFF. « Phonons and radiative recombination in self-assembled quantum dots ». *Phys. Rev. B*, 52 :5752, 1995.
- [23] H. FRÖHLICH. *Advances in physics*, volume 3. Taylor & francis, London, 1954.
- [24] H. FRÖHLICH, H. PELZER, and S. ZIENAU. *Phil. Mag.*, 41 :221, 1950.
- [25] D. GAMMON, S. W. BROWN, E. S. SNOW, T. A. KENNEDY, D. S. KATZER, and D. PARK. « Nuclear Spectroscopy in Single Quantum Dots : Nanoscopic Raman Scattering and Nuclear Magnetic Resonance ». *Science*, 227 :85, 1997.
- [26] F. GINDELE, U. WOGGON, W. LANGBEIN, J. M. HVAM, K. LEONARDI, D. HOMMEL, and H. SELKE. « Excitons, biexcitons, and phonons in ultrathin CdSe/ZnSe quantum structures ». *Phys. Rev. B*, 60 :8773, 1999.
- [27] J. M. GÉRARD and B. GAYRAL. « Strong purcell effect for InAs quantum boxes in three-dimensional solid-state microcavities ». *J. Lightwave Technol.*, 17 :2089, 1999.
- [28] S. HAMEAU, Y. GULDER, O. VERZELEN, R. FERREIRA, G. BASTARD, J. ZEMAN, A. LEMAÎTRE, and J. M. GÉRARD. « Strong electron-phonon coupling regime in quantum dots : evidence for ever lasting resonant polarons ». *Phys. Rev. Lett.*, 83 :4152, 1999.
- [29] R. HEITZ, H. BORN, F. GUFFARTH, O. STIER, A. SCHLIWA, A. HOFFMANN, and D. BIMBERG. « Existence of a phonon bottleneck for excitons in quantum dots ». *Phys. Rev. B*, 64 :241305, 2001.
- [30] R. HEITZ, M. VEIT, N. N. LEDENTSOV, D. BIMBERG, V. M. USTINOV, P. S. KOP'EV, and Zh. I. ALFEROV. « Energy relaxation by multiphonon processes in AsGa/GaAs quantum dots ». *Phys. Rev. B*, 56 :10435, 1997.

- [31] A. HONOLD, L. SCHULTHEIS, J. KUHL, and C. TU. « Collision broadening of two-dimensional excitons in a GaAs single quantum well ». *Phys. Rev. B*, 40 :6442, 1989.
- [32] A. HUỠNH. « *Dynamique cohérente des polaritons de microcavité de semiconducteurs* ». PhD thesis, Université de Paris VI - École Normale Supérieure, 2002.
- [33] Cécile KAMMERER. « *Spectroscopie Optique de boîtes quantiques uniques : effets de l'environnement.* ». PhD thesis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'ENS, UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI, 2002.
- [34] A. KIRAZ, S. FÄLTH, C. BECHER, B. GAYRAL, W. V. SCHOENFELD, P. M. PETROFF, L. ZHANG, E. HU, and A. IMAMOGLU. « Photon correlation spectroscopy of a single quantum dot ». *Phys. Rev. B*, 65 :161103, 2002.
- [35] C. KITTEL. *Quantum Theory of Solids*. John Wiley and Sons Inc., New York, 1963.
- [36] M. KOCH, J. FELDMANN, G. v. PLESSEN, E. O. GÖBEL, P. THOMAS, and K. KÖHLER. « Quantum beats versus polarization interference : An experimental distinction ». *Phys. Rev. Lett.*, 69 :3631, 1992.
- [37] LANDOLT-BÖRNSTEIN. *Semiconductors*, volume III/17.B. Springer, Berlin, 1999.
- [38] D. T. F. MARPLE. *J. Appl. Phys.*, 35 :539, 1964.
- [39] L. MARSAL, L. BESOMBES, F. TINJOD, K. KHENG, A. WASIELA, B. Gilles J. L. ROUVIÈRE, and H. MARIETTE. « Zero-dimensional excitons in CdTe/ZnTe nanostructures ». *Journal of Applied Physics*, 91(8) :4936, 2002.
- [40] J. Y. MARZIN and G. BASTARD. « Calculation of the energy levels in AsGa/GaAs quantum dots ». *Solid State Commun.*, 92 :437, 1994.
- [41] Y. MASUMOTO, M. NOMURA, T. OKUNO, Y. TERAJ, S. KURODA, and K. TAKITA. « Highest-order optical phonon-mediated relaxation in CdTe/ZnTe quantum dots ». *J. Lumin.*, 102 :623, 2003.
- [42] E. J. MAYER, N. T. PELEKANOS, J. KUHL, N. MAGNEA, and H. MARIETTE. « Homogeneous linewidths of excitons in CdTe/(Cd,Zn)Te single quantum wells ». *Phys. Rev. B*, 51 :17263, 1995.

- [43] P. MICHLER, A. KIRAZ, C. BECHER, W. V. SCHOENFELD, P. M. PETROFF, L. ZHANG, E. HU, and A. IMAMOGLU. « A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device ». *Science*, 290 :2282, 2000.
- [44] E. MOREAU, I. ROBERT, L. MANIN, V. THIERRY-MIEG, J. M. GÉRARD, and I. ABRAM. « Quantum Cascade of Photons in Semiconductor Quantum Dots ». *Phys. Rev. Lett.*, 87 :183601, 2001.
- [45] M. H. NAYFEH, N. BARY, J. THERRIEN, O. AKCAKIR, E. GRATTON, and G. BELOMOIN. « Stimulated blue emission in reconstituted films of ultrasmall silicon nanoparticles ». *Appl. Phys. Lett.*, 78 :1131, 2001.
- [46] D. J. OLEGO, P. M. RACCAH, and J. P. FAURIE. « Compositional dependence of the Raman frequencies and line shapes of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ determined with films grown by molecular-beam epitaxy ». *Phys. Rev. B*, 33 :3819, 1986.
- [47] R. PLANEL. PhD thesis, Thèse d'État Paris, 1977.
- [48] S. B. QUADRI, E. F. SHELTON, A. W. WEBB, and J. KENNEDY. « Evidence for bond strengthening in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$) ». *Appl. Phys. Lett.*, 46 :257, 1985.
- [49] S. RAYMOND, P. HAWRYLAK, C. GOULD, S. FAFARD, A. SACHRAJDA, M. POTEMSKI, D. LEONARD A. WOJSAND S. CHARBONNEAU, P. M. PETROFF, and J. L. MERZ. « Exciton droplets in zero dimensional systems in a magnetic field ». *Solid State Commun.*, 101 :883, 1997.
- [50] H. D. RICCIUS. « Infrared Lattice Vibrations of Zinc Selenide and Zinc Telluride ». *J. Appl. Phys.*, 39 :4381, 1968.
- [51] R. ROMESTAIN and C. WEISBUCH. « Optical Detection of Cyclotron Resonance in Semiconductors ». *Phys. Rev. Lett.*, 45 :2067, 1980.
- [52] E. ROSENCHER and B. VINTER. *Optoélectronique*. Masson, Paris, 1998.
- [53] L. SCHULTHEIS, J. KUHL, A. HONOLD, and C. W. TU. « Ultrafast Phase Relaxation of Excitons via Exciton-Exciton and Exciton-Electron Collisions ». *Phys. Rev. Lett.*, 57 :1635, 1986.
- [54] B. SEGALL and D. T. F. MARPLE. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. p317. M. Aven and J. S. Prener, 1967.

- [55] J. SHAH. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, volume 115 of *Springer Series in Solid-State-Sciences*. Springer, Berlin, 1999.
- [56] T. STAUBER, R. ZIMMERMANN, and H. CASTELLA. « Electron-phonon interaction in quantum dots : A solvable model ». *Phys. Rev. B*, 62 :7336, 2000.
- [57] Y. TOYOZAWA and J. HERMANSON. « Exciton-Phonon Bound State : A New Quasiparticle ». *Phys. Rev. Lett.*, 21 :1637, 1968.
- [58] H.-P. TRANITZ, H. P. WAGNER, R. ENGELHARDT, U. W. POHL, and D. BIMBERG. « Thermal redistribution and dephasing of localized excitons in CdSe/ZnSSe quantum island structures ». *Phys. Rev. B*, 65 :035325, 2002.
- [59] J. URAYAMA, T. B. NORRIS, J. SINGH, and P. BHATTACHARYA. « Observation of phonon bottleneck in quantum dot electronic relaxation ». *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4930, 2001.
- [60] J. VALENTA, J. MONIATTE, P. GILLIOT, B. HÖNERLAGE, J. B. GRUN and R. LEVY, and A. I. EKIOV. « Dynamics of excitons in CuBr nanocrystals : Spectral-hole burning and transient four-wave-mixing measurements ». *Phys. Rev. B*, 57 :1774, 1998.
- [61] A. VASANELLI, R. FERREIRA, and G. BASTARD. « Continuous Absorption Background and Decoherence in Quantum Dots ». *Phys. Rev. Lett.*, 89 :216804, 2002.
- [62] O. VERZELEN, R. FERREIRA, and G. BASTARD. « Excitonic polarons in semiconductor quantum dots ». *Phys. Rev. Lett.*, 88 :146803, 2002.
- [63] Y. VIALE, P. GILLIOT, O. CRÉGUT, J. P. LIKFORMAN, M. GALLART, B. HÖNERLAGE, K. KHENG, and H. MARIETTE. « Selective excitation through multiphonon emission of ZnCdTe quantum dots embedded in Zn-rich ZnCdTe quantum wells ». *Phys. Rev. B*, 69 :115324, 2004.
- [64] Y. VIALE, P. GILLIOT, O. CRÉGUT, J. P. LIKFORMAN, B. HÖNERLAGE, R. LEVY, L. BESOMBES, L. MARSHAL, K. KHENG, and H. MARIETTE. « Excitonic dynamics in CdTe/ZnTe quantum dots ». *Mater. Sci. eng. B*, 101 :55, 2003.

-
- [65] H. P. WAGNER, H.-P. TRANITZ, H. PREIS, W. LANGBEIN, and J. M. HVAM. « Dephasing and interaction of excitons in CdSe/ZnSe islands ». *J. Cryst. Growth*, 214/215 :747, 2000.
- [66] H. P. WAGNER, H.-P. TRANITZ, H. PREIS, W. LANGBEIN, and J. M. HVAM. « Thermal Activation and Phase Relaxation of Excitons in CdSe/ZnSSe Quantum Island Structures ». *Phys. Status Solidi B*, 224 :195, 2001.
- [67] H. P. WAGNER, H.-P. TRANITZ, H. PREIS, W. LANGBEIN, K. LEOSON, and J. M. HVAM. « Exciton dephasing and biexciton binding in CdSe/ZnSe islands ». *Phys. Rev. B*, 60 :10640, 1999.
- [68] U. WOGGON, F. GINDELE, W. LANGBEIN, and J. M. HVAM. « Quantum kinetic exciton-LO-phonon interaction in CdSe ». *Phys. Rev. B*, 61 :1935, 2000.
- [69] S. XU, A. A. MIKHAILOVSKY, J. A. HOLLINGSWORTH, and V. I. KLIMOV. « Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots : Revisiting the "phonon bottleneck" problem ». *Phys. Rev. B*, 65 :045319, 2002.
- [70] T. YAJIMA and Y. TAIRA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 47 :1620, 1979.
- [71] P. Y. YU and M. CARDONA. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Material Properties*. Springer, Berlin, 2001.
- [72] Hui ZHAO, Sven WACHTER, and Heinz KALT. « Effect of quantum confinement on exciton-phonon interactions ». *Phys. Rev. B*, 66 :085337, 2002.

Table des figures

1.1	<i>Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc [37].</i>	6
1.2	<i>Structure de bande électronique de CdTe déterminée par calcul du pseudopotentiel empirique incluant le couplage spin-orbite [37] [17].</i>	8
1.3	<i>Gap d'énergie du $Cd_{1-x}Zn_xTe$ en fonction de la concentration en Zn [48].</i>	8
1.4	<i>Relation de dispersion et densité d'états de systèmes de type : (a) massifs 3D, (b) puits quantiques 2D, (c) fils quantiques 1D, (d) boîtes quantiques 0D</i>	10
1.5	<i>Transitions optiques permises entre les états de Bloch de la bande de valence et de la bande de conduction avec une lumière polarisée circulairement.</i>	12
1.6	<i>Image en AFM sous ultra-vidé d'une surface d'un échantillon 5,2MCs après désorption de la couche de tellure amorphe. Les couches de CdTe encapsulées dans des barrières ZnTe n'ont pas été perturbées par du tellure amorphe. À noter que la figure présente la structure d'autres boîtes quantiques que celles que nous avons étudiées. [39]</i>	14
1.7	<i>(a) Image en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) de 5,2MCs de CdTe encapsulées dans ZnTe. (b) Analyse de cette image en composition cationique [10].</i>	15

1.8	<i>Structure de l'environnement d'une boîte quantique de $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Te$. La boîte est fortement confinée dans l'axe de croissance par des barrières de $ZnTe$. Perpendiculairement à cette axe de croissance, elle subit un confinement latéral plus faible par un alliage $Cd_{0,2}Zn_{0,8}Te$.</i>	16
1.9	<i>Géométrie d'une boîte dans la symétrie cylindrique de rayon a et de hauteur L.</i>	17
1.10	<i>Niveau d'énergie du fondamental et fonction enveloppe d'un électron dans un puits de potentiel cylindrique de rayon $a = 100$ et de profondeur $V_e = 290 meV$.</i>	17
1.11	<i>Les énergies de transitions optiques permises calculées dans une boîte quantique de $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Te$ mis en rapport avec les spectre de luminescence et d'absorption.</i>	21
1.12	<i>Spectre de luminescence à $4K$ pour une excitation de $2,480 eV$, de dix plans de boîtes de $5,2 MCs$ de $CdTe$ encapsulées dans des barrières $ZnTe$.</i>	22
1.13	<i>Spectre de micro-photoluminescence non-polarisée d'une seule boîte pour différentes puissances d'excitation. $P_0 \approx 2W.cm^{-2}$ et les spectres sont normés par l'intensité de la raie excitonique. Le biexciton est caractérisé par la variation quadratique de l'intensité de la luminescence. D'après la thèse de Lucien Besombes [10].</i>	24
2.1	<i>Les différents éléments composant la source laser utilisée.</i>	28
2.2	<i>Schéma de fonctionnement de l'oscillateur Titane : Saphir ($Ti : Sa$)</i> 29	
2.3	<i>Schéma de fonctionnement de l'amplificateur régénératif RegA 9000 (regenerative amplifier)</i>	30
2.4	<i>Schéma de fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique (OPA optical parametric amplifier)</i>	31
2.5	<i>Compresseur à prisme (les extrémités du spectre sont repérées par les lettres B : bleu et R : rouge)</i>	33
2.6	<i>Montage expérimental pour la mesure de la fonction d'autocorrélation des impulsions femtosecondes.</i>	34

2.7	<i>Signal d'autocorrélation des impulsions femtosecondes ajusté par la fonction 2.2. La durée des impulsions ainsi déterminée est de 80 fs.</i>	35
2.8	<i>Spectres des impulsions femtosecondes émises par les OPAs. L'ajustement par le carré d'une sécante hyperbolique donne une largeur à mi-hauteur de 14,2 meV.</i>	36
2.9	<i>Éléments composants le microcryostat à flux d'hélium continu. De gauche à droite : le doigt froid, l'écran thermique et l'enceinte externe dont l'intérieur est mis sous vide.</i>	38
2.10	<i>Schéma du montage de spectroscopie d'excitation de la photoluminescence</i>	41
2.11	<i>Diagramme schématique d'une expérience de spectroscopie pompe-sonde en transmission</i>	42
2.12	<i>Principe de l'expérience de mélange de quatre ondes dans une configuration à deux faisceaux : deux impulsions, provenant du même laser et retardées d'un temps τ, sont focalisées sur l'échantillon. Un seul des deux signaux de mélange de quatre ondes est représenté, celui créé dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$.</i>	44
2.13	<i>Système à deux niveaux décrit par un état fondamental avec un vecteur propre $a\rangle$ et une énergie E_a, et par un état excité avec un vecteur propre $b\rangle$ et une énergie E_b.</i>	45
2.14	<i>Schémas de l'expérience de mélange de quatre ondes dégénérées.</i>	49
3.1	<i>Spectre de photoluminescence (PL) de boîtes quantiques CdTe/ZnTe à 4 K obtenu pour une excitation en énergie de photon de 2,480 eV, plus grande que le gap d'énergie du ZnTe. Ce spectre montre un fort élargissement inhomogène des états excitoniques dans les boîtes quantiques. Le spectre d'absorption montre quant à lui un faible maximum local autour de 610 nm que l'on associe à celui de la densité d'état excitonique dans les boîtes quantiques.</i>	53

- 3.2 *Intensité de l'émission de l'échantillon à une température de 5,7 K tracée comme une fonction de l'énergie de photon d'excitation $\hbar\omega_{exc}$ (axe horizontal) et de l'énergie de photon d'émission $\hbar\omega_{PL}$ (axe vertical). L'intensité est représentée en échelle logarithmique avec 6 lignes de niveaux et de teintes grises par décade. Le long de la diagonale se trouve la diffusion Rayleigh de la source d'excitation.* 54
- 3.3 *Ces spectres de PLE ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical des données représentées sur la figure 3.2. Ils représentent l'intensité de l'émission de l'échantillon à une température de 5,7 K pour une énergie de photon donnée en détection $\hbar\omega_{PL}$ en fonction de l'excitation en énergie de photon $\hbar\omega_{exc}$. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Le pic de diffusion Rayleigh permet de repérer à quelle énergie de photon s'effectue la détection de la photo-luminescence.* 56
- 3.4 *Spectres de photoluminescence à une température de 5,7 K pour une excitation en énergie de photon de 2,363 eV et de 2,390 eV proche de la résonance de l'exciton de ZnTe. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Ces spectres ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical sur la figure 3.2.* 57
- 3.5 *Spectre d'excitation de photoluminescence à une température de 5,7 K. Ils représentent l'intensité de l'émission de l'échantillon à une température de 5,7 K pour une énergie de photon donnée en détection $\hbar\omega_{PL}$ en fonction de l'excitation en énergie de photon $\hbar\omega_{excitation}$. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Ces spectres de PLE ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical sur la figure 3.2.* 59
- 3.6 *Spectres de photoluminescence à une température de 5,7 K pour une excitation dans le puits quantique de CdZnTe pour une énergie de photon d'excitation comprise entre 2,000 eV et de 2,020 eV. proche de de l'émission de boîtes quantiques. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Ces spectres ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical sur la figure 3.2.* 61

- 3.7 *Spectres d'excitation de photoluminescence à une température de 5,7K. Ils représentent l'intensité de l'émission de l'échantillon à une température de 5,7K pour une énergie de photon donnée en détection en fonction de la différence d'énergie $\Delta E = \hbar\omega_{excitation} - \hbar\omega_{PL}$ où $\hbar\omega_{excitation}$ représente l'énergie d'excitation et $\hbar\omega_{PL}$ l'énergie de détection. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Ces spectres de PLE ont été obtenus en faisant une coupe parallèle à l'axe vertical sur la figure 3.2. 63*
- 3.8 *Énergies de phonon Δ_i impliquées dans le processus de cascade en fonction du nombre de phonon émis. Ces énergies de phonon Δ_i sont calculées à partir des modulations de la PLE représentées dans la figure 3.7. 64*
- 3.9 *Énergie du phonon optique longitudinal de l'alliage CdZnTe en fonction de la concentration x pour le ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$. La concentration x associée à chaque phonon nous permet de déterminer si l'on a affaire à un phonon mixte de boîte quantique ou à un phonon mixte du puits quantique. 66*
- 3.10 *Processus de relaxation de la paire électron-trou dans la boîte quantique. 71*
- 3.11 *Intensité d'émission de la photoluminescence pour une longueur i de cascade. Ces courbes sont extraites, pour chacun des maxima, parallèlement à la diagonale de la figure 3.2. 73*
- 3.12 *Efficacité quantique $\eta_{QW}^{(i)}$ pour l'émission du $i^{ème}$ phonon donnée par le rapport $I^{(i)}(E_{PL})/I^{(i-1)}(E_{PL})$. Elle est tracée en fonction de l'énergie de photon d'excitation $\hbar\omega_{excitation}$ pour différents phonons émis ($i \geq 3$) à 5,7K . Pour chacune des cascades nous avons représenté cette efficacité pour une plage spectrale d'énergie de photoluminescence $\hbar\omega_{PL}$ comprise entre 1,950 et 2,000 eV. En trait plein c'est le rapport qui a pu être calculé en dehors de cette plage. Nous avons représenté en plus le rapport des intensité I_2/I_1 74*

3.13	<i>Schéma de l'émission de chaque phonon dans le processus de relaxation via la cascade de phonons. E_i représente l'énergie d'excitation, $\eta_L(E_i)$ la probabilité que la paire électron-trou soit perdue dans le processus de cascade, $\eta_{QW}(E_i)$ l'efficacité quantique pour qu'une paire électron-trou émette un phonon avec la fréquence du puits quantique. $\eta_{QD}(E_i)$ désigne l'efficacité quantique pour qu'une paire électron-trou émette un phonon avec la fréquence des boîtes quantiques et se fait ainsi piéger dans la boîte, $\eta_R(E_1)$ l'efficacité quantique pour qu'une paire électron-trou se recombine radiativement.</i>	75
3.14	<i>Spectres de PLE pour une énergie de détection donnée de 1,971 eV aux températures 5,7 K, 20 K, 30 K et 60 K.</i>	81
3.15	<i>Énergie des deux phonons impliqués dans le processus de relaxation intra-boîte des paires électron-trou en fonction de la température.</i>	82
3.16	<i>Élargissement de la raie à 0-phonon en émission en fonction de la température de 0 K à 60 K mesuré en micro-photoluminescence (d'après [11]).</i>	83
4.1	<i>Expérience de «pompe-sonde» non dégénérée résolue spectralement : l'impulsion pompe de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 et d'une durée de 100 fs excite le matériau maintenu à 4 K dans un cryostat à une énergie de photon de 2,480 eV. La deuxième impulsion de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 est un continuum d'une durée d'une centaine de femtoseconde centré à une énergie de photon de 1,989 eV. Elle sert de sonde et nous permet de mesurer la variation de transmission du matériau induit par la pompe en fonction du retard τ entre les deux impulsions.</i>	88
4.2	<i>Variation de transmission résolue spectralement tracée en fonction du retard τ entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde pour une température de 4 K. L'impulsion pompe excite à une énergie de 2,480 eV, énergie plus grande que la zone interdite du ZnTe. En fond, sont représentés les spectres linéaires d'absorption et de luminescence.</i>	89

- 4.3 *Expérience de «pompe-sonde» non dégénérée pompée sélectivement et résolue spectralement : l'impulsion pompe de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 de largeur à mi-hauteur de 4 meV filtrée spectralement par un Pérot-Fabry excite le matériau maintenu à 4 K dans un cryostat à une énergie de photon de 2,480 eV. La deuxième impulsion de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 est un continuum d'une durée d'une centaine de femtoseconde centré à une énergie de photon de 1,989 eV. Elle sert de sonde et nous permet de mesurer la variation de transmission du matériau induit par la pompe en fonction du retard τ entre les deux impulsions. 93*
- 4.4 *Variation d'absorption pour différents retards entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde à une température de 5 K. L'impulsion pompe excite le matériau à une énergie de photon de 2,066 eV et est spectralement filtrée par un Fabry-Pérot lui donnant une largeur à mi-hauteur de 4 meV. Elle a une durée de 325 fs. L'impulsion sonde est un continuum centré à une énergie de photon de 1,989 eV et d'une durée d'une centaine de femtoseconde. La courbe la plus basse représente le spectre de luminescence pour la même excitation à la même température indiquant les positions spectrales des boîtes quantiques répondant sélectivement à l'excitation. 95*
- 4.5 *Variation de transmission en échelle logarithmique mesurée au photomultiplicateur en fonction du retard entre les impulsions pompe et sonde pour différentes positions spectrales à une température de 5 K. L'impulsion pompe excite à 2,033 eV. On intègre le signal sur une bande spectrale d'une largeur de 8,6 meV. 96*

4.6	<i>Représentation dans un système de coordonnées de configuration de la dynamique des processus de relaxation d'une paire électron-trou photocréée dans le puits quantique de CdZnTe. Dans un premier temps, la paire électron-trou relaxe vers les boîtes quantiques via une cascade de phonons LO du puits quantique dont le temps d'émission de chaque phonon LO de la cascade est de l'ordre de 100 fs. Ensuite, la paire électron-trou localisée dans la boîte quantique relaxe par l'émission d'un phonon LO sur un temps de 25 ps. La boîte quantique est polarisée. Pour finir la paire électron-trou se recombine radiativement suivi par l'émission d'un phonon LO de la boîte traduisant la relaxation de la boîte quantique qui restaure la contrainte induit par la paire électron-trou. Le temps de vie de la paire électron-trou dans la boîte polarisée est de l'ordre de la nanoseconde.</i>	98
4.7	<i>Schéma de l'expérience de mélange de quatre ondes dégénérées résolue spectralement. Les impulsions utilisées ont une durée de 80 fs et une énergie de photon de 1,987 eV.</i>	100
4.8	<i>Intensité en échelle logarithmique du signal de mélange de quatre ondes résolu spectralement en fonction du retard τ entre les deux impulsions.</i>	101
4.9	<i>Intégration spectrale du signal de mélange de quatre ondes de la figure 4.8 en fonction du retard τ entre les deux impulsions.</i> . . .	101
4.10	<i>(a) système à trois niveaux dont les transitions sont voisines en énergie : battements quantiques, (b) systèmes indépendants à deux niveaux dont les transitions sont voisines en énergie : interférence de polarisation.</i>	102
4.11	<i>Ajustement de la courbe de la figure 4.9 dans le cas de battements quantiques (courbe rouge) ou des interférences de polarisation (courbe bleu) pour la relation 4.1</i>	103

4.12	<i>Résolution temporelle de l'intensité du signal de mélange de quatre ondes mesurée dans la direction $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Sur le graphique, nous avons représenté l'intensité de ce signal en échelle logarithmique en fonction du retard τ et de $t-2\tau$, où t est le retard entre la deuxième impulsion et l'impulsion référence. Si l'on regarde la position des maxima secondaires dans le plan $(t - 2\tau, \tau)$, nous observons un ensemble de droites avec une pente de -1. Ceci indique, d'après les travaux de Koch et al [36] que nous avons affaire à des battements quantiques.</i>	105
4.13	<i>Résultat d'expérience de microluminescence (thèse Lucien Besombes [10] : à gauche mise en évidence du biexciton par la variation quadratique de l'intensité de sa raie. À droite, énergie de liaison distribuée entre 7 et 14 meV pour différents échantillons.</i>	107
4.14	<i>Règles de sélection pour le biexciton en polarisation circulaire.</i>	108
4.15	<i>Intégration spectrale de l'intensité du signal du mélange de quatre ondes en polarisation cocirculaire. L'intensité est représentée en échelle logarithmique en fonction du retard entre les deux impulsions. La température de l'échantillon est de 4 K.</i>	108
4.16	<i>Diagramme montrant les différentes contributions à la polarisation du troisième ordre qui donne des battements quantiques. Le chiffre de chaque flèche représente chaque impulsion dans le processus de mélange de quatre ondes. La flèche 4 représente l'émission du signal de mélange d'onde.</i>	109
4.17	<i>Taux de déphasage et temps de déphasage en fonction de la densité de photon</i>	110
4.18	<i>Comparaison du taux de déphasage dans des puits quantiques de CdTe/ZnTe [15, 42] et des boîtes quantiques de CdTe/ZnTe.</i>	111
4.19	<i>Rapport des poids de la composante rapide et lente en fonction de la densité d'énergie.</i>	111
4.20	<i>Variation continue du temps de déphasage en fonction de la densité d'excitons mesurée dans des nanocristaux de CuBr à basse température (4,2 K) [60].</i>	113
4.21	<i>Expérience de mélange de quatre ondes avec une pré-impulsion.</i>	115

4.22 <i>Intensité du maximum du signal de mélange de quatre ondes et temps de déphasage en fonction du retard avec la pré-impulsion pompe.</i>	116
--	-----