



HAL
open science

Détection de spins individuels dans les boîtes quantiques magnétiques

Yoan Léger

► **To cite this version:**

Yoan Léger. Détection de spins individuels dans les boîtes quantiques magnétiques. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00202472

HAL Id: tel-00202472

<https://theses.hal.science/tel-00202472>

Submitted on 7 Jan 2008

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

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

Détection de spins individuels dans les boîtes quantiques magnétiques

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 24 septembre 2007

pour l'obtention du

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

par

Yoan Léger

Composition du jury

<i>Président :</i>	L. Saminadayar
<i>Rapporteurs :</i>	D. Scalbert P. Voisin
<i>Examineur :</i>	X. Marie
<i>Directeur de thèse :</i>	H. Mariette
<i>Co-directeur de thèse :</i>	L. Besombes

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Je souhaiterais remercier en premier lieu ceux qui m'ont encadré durant ces trois années de recherche : Henri Mariette pour son enthousiasme vis-à-vis de mon travail et ses conseils, notamment sur le plan de la communication scientifique ou celui de mon orientation professionnelle. Lucien Besombes bien sûr, qui a été pour moi un véritable mentor et un collaborateur de tous les instants. J'espère retrouver dans mon futur environnement professionnel une synergie aussi efficace que celle que nous avons partagée. J'admire également Lucien Besombes pour l'attention qu'il porte aux gens qui l'entourent et son souci d'être un bon encadrant... même s'il n'en fait pas grande démonstration.

Je tiens également à remercier le jury : Messieurs Denis Scalbert et Paul Voisin en qualité de rapporteurs et Messieurs Xavier Marie et Laurent Saminadayar en qualité d'examineurs. Ce fut un honneur de pouvoir échanger avec eux à l'occasion de ma soutenance de thèse.

Je remercie également Guy Jézéquel et Joël Cibert qui m'ont guidé vers ce sujet de thèse. Je leur en suis profondément reconnaissant.

Je remercie également mes collègues et amis : David Ferrand (qui s'est cassé la tête avec moi et Lucien pendant de très longues heures devant le tableau chamboulé d'équations de leur bureau), Laurent Maingault (je recommande vivement de travailler avec cette personne!), mes collègues de bureau consécutifs — le clown Philippe Renaud-Goud, le grand philosophe Thomas Clément (n'oublie pas Thomas : "les boîtes quantiques, c'est l'avenir!!") et Julien Bernos pour sa grande discrétion, ceux qu'il faut encore convaincre de la beauté du spin — Grégory et Mathieu (et peut être JPP), ceux du bureau 102 : le bon (Yannick), la brute et le truand (mais, qui est ce qui reste dans le bureau?)... en réalité tout l'étage (dans l'ordre des bureaux c'est plus simple) : Dang, Jacek, Jean Claude, Pascale, Julien, Aurélien, Fabrice, Fred, Hermann, Pierre, Ronald, Alexis et Serge... ouf. Merci également à toute l'équipe NPSC.

Je remercie également Joaquín Fernández Rossier pour son enthousiasme au sujet des boîtes quantiques magnétiques, ses nombreuses idées à ce sujet et sa gentillesse.

J'ai croisé beaucoup de personnes très compétentes et très sympas au labo de spectro : thésards, chercheurs, techniciens, secrétaires. Merci à eux.

Un grand merci à ma famille et à mes amis. Ils sont les piliers de mon moral et ont su rendre uniques ces quelques années sur Grenoble. Leur soutien constant (jusque dans les méandres de la symétrie des groupes!) m'a été d'un grand secours dans les moments de doute.

Et puis merci à Madée d'être là.

Table des matières

Introduction

vii

Chapitre 1

Une boîte quantique pour manipuler un spin

1.1	Du semiconducteur massif aux nanostructures	1
1.2	Un atome artificiel	2
1.3	Spins des porteurs confinés	5
1.3.1	Structure de bande dans CdTe massif	5
1.3.2	Bande de Valence et brisures de symétrie	7
1.3.3	transitions optiques	9
1.3.4	Manipuler le spin d'électrons ou de trous	12
1.4	Insertion d'un atome magnétique	12

Chapitre 2

Boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI à charge variable

2.1	Micro-spectroscopie	15
2.1.1	Réalisation de masque par lithographie électronique	16
2.1.2	Dispositif optique	16
2.2	Contrôle de charge	18
2.2.1	Excitons, Excitons chargés et multi-excitons	18
2.2.2	Influence des états de surface	20
2.2.3	Influence des conditions d'excitation	23
2.2.4	Dynamique de charge dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe	29
2.2.5	Contrôle électrique et optique de l'état de charge d'une boîte quantique	31
2.3	Mélange de bande de valence dans les boîtes quantiques	
	CdTe/ZnTe	34
2.3.1	Polarisation linéaire de l'émission des boîtes quantiques	36
2.3.2	Compétition entre deux origines d'anisotropie - l'exciton neutre	40

2.3.3 Mélange de bande de valence et magnéto-optique 45

Chapitre 3

Détection optique de l'état de spin d'un atome de manganèse

3.1 Boîtes quantiques contenant un atome magnétique unique 57
 3.1.1 Echantillons à faible dopage magnétique 57
 3.1.2 Spectre d'émission de boîtes quantiques magnétiques 59
 3.2 Modèle simple du système exciton-Mn 61
 3.2.1 Structure fine du système exciton-Mn 61
 3.2.2 Paramètres de la boîte quantique. 66
 3.2.3 L'anisotropie du trou 69
 3.3 Contraintes dans le plan de croissance 78
 3.4 Cisaillement lié à l'axe de croissance 88

Chapitre 4

Influence du nombre de porteurs injectés sur l'état de spin de l'atome de manganèse

4.1 Boîte magnétique chargée 93
 4.1.1 Boîtes quantiques magnétiques à charge variable 94
 4.1.2 Le système électron-Mn 96
 4.1.3 Le système trou-Mn 99
 4.1.4 Recombinaisons optiques 101
 4.2 Le biexciton 107
 4.2.1 Identification du complexe X_2 -Mn. 107
 4.2.2 Biexciton et symétrie miroir 108
 4.2.3 La dégénérescence du système X_2 -Mn 112

Chapitre 5

Dynamique d'un spin unique

5.1 Thermalisation d'un atome de manganèse dans une boîte quantique 117
 5.1.1 Température de spin de l'atome de manganèse 118
 5.1.2 Facteurs influençant la température de spin 119
 5.1.3 Un processus de thermalisation dominant? 124
 5.2 Temps de déclin de photoluminescence 131
 5.2.1 Mesure de la dynamique de relaxation de spin 131
 5.2.2 Modèle qualitatif 132
 5.2.3 Extraction d'informations quantitatives 137

5.2.4	Dynamique interne du système exciton-Mn	139
5.3	Autocorrélations et corrélations croisées	144
5.3.1	Groupons et dégroupions les photons "avec les mains"	144
5.3.2	Détails expérimentaux	146
5.3.3	Corrélation et dynamique des boîtes quantiques magnétiques.	148
Conclusion		157

Annexes

Annexe A Formalisme matriciel
--

Annexe B Echantillons étudiés
--

Annexe C Polarisation linéaire et artefacts expérimentaux
--

Bibliographie	171
----------------------	------------

Introduction

La détection d'un spin individuel est une tâche ardue à laquelle peu de montages expérimentaux permettent d'accéder. L'essor des nanostructures semiconductrices et notamment des boîtes quantiques a permis des avancées considérables dans ce domaine. Grâce à elles, il est possible de localiser à l'échelle nanométrique des électrons ou des trous pour ensuite modifier ou détecter leur état de spin par des moyens électriques ou optiques.

Les principaux travaux sur le contrôle électrique du spin électronique dans une boîte quantique reposent sur l'utilisation de boîtes quantiques électrostatiques [1, 2, 3]. La forme de la nanostructure est alors contrôlée par le champ électrostatique appliqué sur un gaz bidimensionnel de porteurs par le biais d'électrodes lithographiées à la surface de l'échantillon. Il est alors possible d'injecter des porteurs dans la boîte quantique en modifiant le potentiel appliqué aux électrodes. Un contact ponctuel quantique placé au voisinage de la boîte, permet de détecter la présence d'un électron dans la boîte quantique par mesure de conductance. Ces structures sont particulièrement utilisées pour étudier la relaxation du spin électronique sous champ magnétique ou les interactions entre électrons dans les boîtes quantiques couplées.

En ce qui concerne l'étude optique de spins individuels dans les boîtes quantiques, on peut citer les travaux récents (et impressionnants) de Berezovsky *et al.* [4] et de Atatüre *et al.* [5]. Ceux-ci sont basés sur l'utilisation des effets Faraday et Kerr permettant de sonder l'état de spin d'un électron résidant dans une boîte quantique unique. Il s'agit là de véritables défis expérimentaux puisque l'expérience consiste à mesurer une rotation de polarisation de quelques μ radiants provoquée par un spin individuel sur un faisceau sonde.

Cependant, le spin des électrons et des trous est une grandeur éphémère. L'interaction de ces particules avec leur environnement (les spins nucléaires notamment) [6, 7, 8] et leur durée de vie propre [9] limite en effet la durée de stockage de l'information sur le spin d'un porteur individuel.

La recherche d'objets présentant de grandes durées de vie de spin nous mène alors à l'étude du spin de défauts ou d'impuretés magnétiques dans les semiconducteurs. Dans ce cas, seules les expériences de microscopie à effet tunnel (dés 1989 avec les travaux de Manassen *et al.* [10]!) ou de microscopie à résonance magnétique [11] ont jusqu'alors permis la détection de tels objets. Cependant, ces expériences requièrent toutes deux l'application d'un champ magnétique en vue de la détection du spin unique et les expériences de détection d'un spin individuel en l'absence de champ magnétique n'en sont encore qu'au stade de propositions [12].

C'est dans ce contexte que nous avons cherché à allier les propriétés des boîtes quantiques à celles des semiconducteurs magnétiques dilués ou DMS (alliages semiconducteurs permettant l'insertion d'impuretés magnétiques) avec une question en tête : Comment faire interagir le spin des porteurs confinés dans une boîte quantique avec les spins électroniques d'atomes magnétiques? Nous n'imaginions pas au départ que nous allions découvrir dans nos échantillons des boîtes quantiques contenant un atome magnétique individuel. Nous allons voir que ces objets

permettent de sonder et de manipuler optiquement l'état de spin de l'atome magnétique inséré dans la boîte.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

Dans le chapitre 1, nous poserons les bases théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques régissant les propriétés magnéto-optiques des boîtes quantiques à base de semiconducteurs magnétiques dilués. Le confinement des porteurs dans une boîte quantique, leurs propriétés de spin ainsi que l'interaction entre porteurs et atomes magnétiques dans les DMS seront les thèmes abordés dans ce chapitre. Nous étudierons plus particulièrement le cas des boîtes quantiques à base de tellurure de cadmium (CdTe/ZnTe) dopées magnétiquement par l'insertion d'atomes de manganèse (Mn).

Le chapitre 2 est consacré aux boîtes quantiques CdTe/ZnTe non-magnétiques. Les techniques de micro-spectroscopie de boîtes quantiques individuelles et de contrôle électrique et optique de l'état de charge de boîtes quantiques seront présentées. Nous discuterons ensuite les propriétés magnéto-optiques des boîtes quantiques CdTe/ZnTe afin de démontrer les effets non négligeables du mélange de bande de valence lié aux contraintes sur la physique de ces boîtes.

Avec le chapitre 3, nous entrerons véritablement dans l'étude des boîtes quantiques contenant un atome magnétique unique¹. Ce chapitre est consacré à l'étude magnéto-optique du système exciton-Mn. Nous montrerons que les interactions d'échange entre les porteurs confinés dans la boîte quantique et l'atome magnétique sont à l'origine d'une structure fine de photoluminescence spécifique permettant de détecter l'état de spin de l'atome magnétique. Les effets d'une anisotropie du potentiel de confinement et de différentes distributions de contraintes sur les propriétés d'émission des boîtes quantiques magnétiques seront discutés.

Nous démontrerons dans le chapitre 4 la possibilité de contrôler l'anisotropie magnétique d'une boîte quantique contenant un atome de manganèse individuel. Ce contrôle peut se faire électriquement en changeant l'état de charge de la boîte quantique mais également optiquement en faisant varier le nombre et la nature des porteurs injectés dans la boîte quantique.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à la dynamique des boîtes quantiques magnétiques. Celles-ci présentent en effet des propriétés de thermalisation surprenantes qui témoignent d'une dynamique complexe. Des mesures de photoluminescence résolues en temps et de corrélations de photons nous apporteront quelques indices sur les processus régissant le comportement dynamique du spin de l'atome de manganèse contenu dans la boîte quantique.

¹Par abus de langage, dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons simplement "boîtes quantiques magnétiques" les boîtes contenant un atome magnétique individuel bien qu'elles ne représentent qu'une infime partie des boîtes quantiques d'un échantillon Cd(Mn)Te/ZnTe!

Chapitre 1

Une boîte quantique pour manipuler un spin

Sommaire

1.1	Du semiconducteur massif aux nanostructures	1
1.2	Un atome artificiel	2
1.3	Spins des porteurs confinés	5
1.3.1	Structure de bande dans CdTe massif	5
1.3.2	Bande de Valence et brisures de symétrie	7
1.3.3	transitions optiques	9
1.3.4	Manipuler le spin d'électrons ou de trous	12
1.4	Insertion d'un atome magnétique	12

Dans ce chapitre, nous discutons les propriétés qui font des boîtes quantiques des objets d'études incontournables dans le domaine de la manipulation de spin comme le confinement des porteurs ou leurs propriétés de spin. Nous verrons également que la réalisation de boîtes quantiques à base de semiconducteurs magnétiques dilués est une piste de recherche particulièrement attractive dans le domaine du contrôle d'un spin individuel.

1.1 Du semiconducteur massif aux nanostructures

Les caractéristiques macroscopiques des semiconducteurs telles que la perte de conductivité à basse température, la conductivité photo-induite ou encore la photoluminescence (PL) sont originaires d'une structuration particulière des niveaux d'énergie des électrons dans ces matériaux.

Lorsque des liaisons se forment entre les atomes du semiconducteur, les orbitales atomiques s'hybrident pour former des niveaux électroniques liants et antiliants. Du fait de l'interaction entre les différentes orbitales, ces niveaux s'étalent pour former deux bandes d'énergie séparées par une énergie caractéristique appelée bande interdite. Dans les semiconducteurs, le nombre d'électron peuplant ces bandes est tel que la bande de plus basse énergie, appelée bande de valence est entièrement peuplée. Au contraire, la bande de haute énergie, appelée bande de conduction n'est pas peuplée.

On appelle excitation élémentaire du système le passage d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Cet électron ainsi que le "trou" laissé dans la bande de valence sont alors disponibles pour conduire l'électricité. Si l'excitation élémentaire provient de l'absorption d'un photon, on appelle le phénomène la conductivité photo-induite.

Le trou est une absence d'électron dans une mer électronique. Il peut être considéré comme une quasi-particule de charge positive. De ce fait, l'électron et le trou forment un système lié par interaction coulombienne. C'est l'exciton de Wannier. Puisqu'il n'est composé que d'une particule de charge positive et une particule de charge négative, on compare souvent l'exciton à l'atome d'hydrogène. Cependant, l'exciton est instable ; l'électron peut à tout moment se recombinaison avec le trou. Cette désexcitation se fait généralement par émission d'un photon dont l'énergie est celle de la bande interdite (à l'énergie d'interaction coulombienne près). Il y a photoluminescence.

Les nanostructures semiconductrices sont réalisées en introduisant au sein d'un semiconducteur de grande bande interdite un second semiconducteur de bande interdite plus petite. Le matériau de faible bande interdite se comporte alors comme un puits de potentiel pour les électrons de conduction et/ou les trous. Le confinement des porteurs de charges à 1D (puits quantique), 2D (fil quantique) ou 3D (boîte quantique) permet une discrétisation partielle ou totale de l'énergie des porteurs. La force d'oscillateur des transitions optiques se trouve alors accrue. Cette augmentation peut être considérable dans le cas des boîtes quantiques où la discrétisation énergétique est totale.

C'est sans doute la raison principale de l'essor des boîtes quantiques dont les propriétés sont prometteuses pour la réalisation de dispositifs optiques ou électroniques. Les boîtes quantiques présentent également un intérêt pour la physique fondamentale. On peut en effet considérer ces systèmes discrets comme des atomes artificiels dont on peut faire varier la taille et la forme du potentiel de confinement (donc la structure des niveaux d'énergie) et où le nombre de porteurs confinés est facile à contrôler. On peut notamment citer les travaux théoriques de Schmitt-Rink *et al.* en 1987 qui les premiers se sont intéressés au spectre énergétique d'un exciton dans une boîte quantique.

1.2 Un atome artificiel

La forme du potentiel de confinement que subissent les porteurs injectés dans une boîte quantique détermine en grande partie le spectre énergétique du système et donc ses propriétés optiques. Ce confinement dépend essentiellement de la méthode de réalisation de l'hétérostructure. Les boîtes quantiques II-VI (CdTe/ZnTe) auto-assemblées que nous avons étudiées ont été réalisées par épitaxie par jet moléculaire (MBE)[13]. Il s'agit de faire croître une couche épaisse de ZnTe et ensuite de déposer quelques monocouches (6 en moyenne) du matériau actif : CdTe. Cette couche est fortement contrainte du fait de la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux ($\Delta a/a = 5.8\%$). Un dépôt de tellure amorphe, change l'énergie de surface de CdTe et provoque alors une relaxation de la partie supérieure de cette couche et la formation d'îlots (transition Stranski-Krastanov). On reprend ensuite la croissance de ZnTe et l'on obtient ainsi des boîtes quantiques CdTe encapsulées dans des barrières de ZnTe. Les boîtes quantiques ainsi réalisées présentent une épaisseur d'environ 3nm pour une extension latérale d'environ 20 nm. La figure 1.1 montre une image AFM et une image TEM de ces boîtes. Le confinement dans l'axe de croissance est donc plus important que le confinement latéral.

Considérons une boîte quantique ayant la forme d'un disque plat dont les dimensions latérales (L_x et L_y) sont très supérieures à l'épaisseur. Dans une telle structure, l'énergie de confinement suivant z est très supérieure à toutes les autres énergies caractéristiques du système. Le mouvement des porteurs dans le plan peut alors être découplé du degré de liberté suivant z . Le potentiel $V(z)$ pris usuellement selon l'axe de croissance est celui d'un puits quantique dont la hauteur est la discontinuité de bande entre les matériaux CdTe et ZnTe. Ainsi les états électroniques ne sont

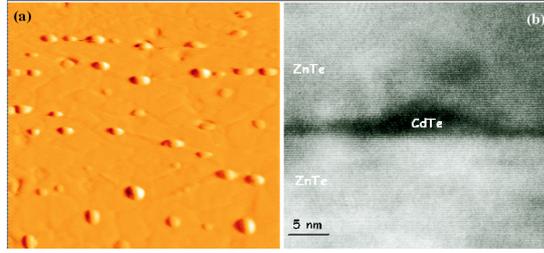


FIG. 1.1 – (a) Image AFM ($1\mu\text{m}^2$) de boîtes quantiques CdTe/ZnTe de densité 5.10^9 cm^{-2} . (b) Image TEM de l’une de ces boîtes après encapsulation.

plus caractérisés dans cette direction par le vecteur d’onde k_z mais par un nombre quantique n . Pour ce qui est du confinement latéral, les électrons et les trous sont soumis à un potentiel effectif bidimensionnel $V(x, y)$. Lorsque l’extension de la boîte est comparable à la longueur caractéristique de variation du potentiel (notre cas), une bonne approximation du potentiel latéral peut être obtenue avec un puits gaussien :

$$V(x, y) = V_0 \cdot \exp(-x^2/L_x^2 - y^2/L_y^2) \quad (1.1)$$

Pour décrire les premiers niveaux d’énergie et en considérant que la boîte est isotrope, ce potentiel gaussien peut être remplacé par un puits parabolique infini caractérisé par les pulsations ω_x et ω_y comme le montre la figure 1.2.

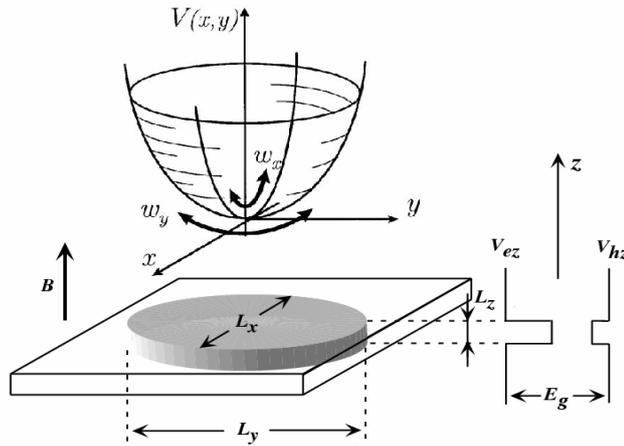


FIG. 1.2 – Boîte quantique asymétrique de hauteur $L_z \ll \sqrt{L_x L_y}$. Un porteur dans la boîte est soumis au potentiel d’un puits quantique suivant z ($V(z)$) et est confiné par un potentiel latéral parabolique $V(x, y)$.

Pour simplifier, nous utiliserons dans la suite un potentiel parabolique isotrope de pulsation ω :

$$V(r) = V_0 + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \quad (1.2)$$

où m est la masse de la particule confinée.

Dans l'approximation de la masse effective et en négligeant dans un premier temps l'interaction coulombienne électron-trou, le hamiltonien d'une paire électron-trou dans un tel potentiel est donné par $\mathcal{H} = T_e + T_h$ où $T_{e,h}$ représente l'énergie de l'électron (ou du trou) dans le potentiel de confinement, donnée par :

$$T_{e,h} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_{e,h}^*} + \frac{1}{2}m_{e,h}^*\omega^2r^2 + V_{e,h}(z) \quad (1.3)$$

où m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou respectivement.

L'équation de Shrodinger associée au hamiltonien 1.3 peut être résolue exactement. On obtient, pour chacun des porteurs confinés, un spectre énergétique entièrement discrétisé. Un nombre quantique décrit les niveaux d'énergie d'un puits quantique suivant z et deux autres, ceux d'un puits parabolique isotrope à deux dimensions dans le plan de croissance. On qualifie donc les boîtes quantiques d'atomes artificiels car le confinement des porteurs provoque une quantification complète du spectre d'énergie de la paire électron-trou.

Une correction à cette énergie est possible en introduisant le potentiel d'interaction coulombienne électron-trou V_C au hamiltonien précédent. On se rapproche ainsi de la notion d'exciton tel qu'on peut la définir dans les matériaux volumiques. L'interaction coulombienne V_C est écrantée, d'où une constante électrique ϵ_r tel que :

$$V_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{e-h}} \quad (1.4)$$

Cette correction peut être effectuée par méthode variationnelle. Pour l'état fondamental du système, dans le modèle du centre de masse, on utilise la fonction d'essai suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{1}{\xi\sqrt{\pi}}e^{-R_{\parallel}^2/2\xi^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda_0^2}}e^{-\rho/\lambda_0} \cdot \chi_e(z_e)\chi_h(z_h) \quad (1.5)$$

où la première partie de la fonction d'onde décrit le mouvement du centre de masse (de coordonnée R_{\parallel}) dans le potentiel parabolique à deux dimensions. Pour l'état fondamental, c'est une gaussienne de paramètre de localisation ξ . Les deux derniers termes sont les fonctions enveloppes fondamentales de l'électron et du trou confinés dans un puits quantique. Dans l'approximation d'un puits infini :

$$\chi_{e,h}(z_{e,h}) = \sqrt{\frac{2}{L_z}}\cos(\pi z_{e,h}/L_z) \quad (1.6)$$

Le terme central décrit la corrélation électron-trou. Dans nos structures, le confinement est principalement imposé par le potentiel suivant z . La fonction d'onde utilisée est donc bidimensionnelle de paramètre λ_0 , ρ étant la position relative de l'électron et du trou dans le plan de la boîte.

Dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe, le confinement des électrons est très différent de celui des trous. Il existe plusieurs causes à ce phénomène. La première est liée au décalage des bandes interdites de CdTe et ZnTe. Il existe une différence de largeur de bandes interdites d'environ 800 meV entre ces deux matériaux. Cette différence n'est pas également répartie entre la bande de valence et la bande de conduction. On estime que l'électron voit 7/8 de la différence de bandes interdites dans une nanostructure CdTe/ZnTe. Le confinement est donc très fort pour les électrons et très faible pour le trou. D'une part, la fonction d'onde de ce dernier est donc

beaucoup plus étendue que celle de l'électron. D'autre part, Il doit donc y avoir beaucoup moins d'états liés, dans une boîte quantique pour le trou que pour l'électron. Cependant d'autres paramètres, liés à la nature des porteurs vont influencer sur leur confinement et les propriétés optiques des boîtes quantiques ; c'est l'objet du paragraphe suivant.

1.3 Spins des porteurs confinés

1.3.1 Structure de bande dans CdTe massif

Les boîtes quantiques que nous étudions sont constituées d'alliage à base de CdTe, un semi-conducteur II-VI à gap direct. Dans ces matériaux, la recombinaison radiative d'un exciton (*i.e.* une paire électron-trou) se produit en centre de zone de Brillouin Γ . Afin de mieux comprendre les transitions optiques dans CdTe, il nous est donc nécessaire de connaître la structure de bande de cet alliage en ce point.

Les liaisons formées entre les éléments du groupe II et ceux du groupe VI proviennent des niveaux externes de chaque élément (une orbitale s et 3 orbitales p). Ces niveaux s'hybrident pour former des liaisons tétraédriques. Les huit électrons fournis peuplent alors les quatre premiers niveaux hybridés de plus basse énergie : une orbitale s et 3 orbitales p (X, Y et Z définies suivant les axes cristallographiques (100), (010) et (001)) liantes sont peuplées et forment la bande de valence. L'énergie de l'orbitale s liante étant très faible, nous l'oublions dans la suite. Les quatre autres bandes, antiliantes, sont intrinsèquement non peuplées. Le niveau antiliant de plus basse énergie, appelé bande de conduction est une orbitale s.

Au centre de la zone de Brillouin, la bande de conduction provenant du recouvrement d'orbitales s, le moment cinétique orbital des électrons de conduction est nul et leur moment cinétique total se résume à leur spin $\sigma = 1/2$. Pour la bande de valence, L'ajout de la dégénérescence de spin double le nombre d'états de valence $X\uparrow$, $Y\uparrow$, $Z\uparrow$, $X\downarrow$, $Y\downarrow$ et $Z\downarrow$. L'interaction spin-orbite lève la dégénérescence de ces six états pour produire un quadruplet en maximum de bande de valence :

$$\begin{aligned} |3/2, +3/2\rangle &= -\uparrow \frac{X + iY}{\sqrt{2}}, \\ |3/2, +1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \uparrow Z - \downarrow \frac{X + iY}{\sqrt{6}}, \\ |3/2, -1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \downarrow Z + \uparrow \frac{X - iY}{\sqrt{6}}, \\ |3/2, -3/2\rangle &= \downarrow \frac{X - iY}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \tag{1.7}$$

de symétrie Γ_8 et un doublet à plus basse énergie :

$$|1/2, +1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\uparrow Z + \downarrow (X + iY)), \tag{1.8}$$

$$|1/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\downarrow Z + \uparrow (X - iY)), \tag{1.9}$$

de symétrie Γ_7 . Par analogie avec l'effet de l'interaction spin-orbite sur le niveau p de l'atome d'hydrogène, la nomenclature de ces états est celle de leur moment cinétique total $j = 3/2$ et

1/2 et de ses projections suivant l'axe de croissance du semiconducteur $j_z = \pm 3/2, \pm 1/2$ et $j_z = \pm 1/2$. Le maximum de la bande de valence est donc la sous-bande de moment cinétique total $j = 3/2$. Dans la suite de ce manuscrit nous oublierons le doublet $j = 1/2$ dont les effets sont négligeables lors d'étude de boîtes quantiques par micro-spectroscopie.

	CdTe	ZnTe
E_g	1606 meV	2391 meV
ϵ_r	10.6	9.7
a_0	6.48Å	6.10Å
Δ_{so}	0.90 eV	0.91 eV
γ_1	4.8	4.07
γ_2	1.5	0.78
γ_3	1.9	1.59
$m_{hh,z}$	0.556	0.398
$m_{hh,\perp}$	0.159	0.206
$m_{lh,z}$	0.128	0.178
$m_{lh,\perp}$	0.303	0.303
m_e	0.096	0.116

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

Sur des considérations de symétrie de la maille cristalline, Luttinger propose en 1956 un hamiltonien effectif pour la sous-bande Γ_8 [14] :

$$\mathcal{H}_L = -\frac{\hbar^2}{m_0} \left\{ \left[\gamma_1 + \frac{5\gamma_2}{2} \right] \frac{k^2}{2} - \gamma_2 [k_x^2 j_x^2 + p.c.] - 2\gamma_3 [\{k_x, k_y\} \{j_x, j_y\} + p.c.] \right\} \quad (1.10)$$

dans lequel $\{a, b\} = (a.b + b.a)/2$ et *p.c.* signifie "permutation circulaire". La forme matricielle des opérateurs de moment cinétique est donnée en annexe A. Ce hamiltonien de la bande de valence est basé sur trois paramètres γ_1, γ_2 et γ_3 dépendant du matériau considéré. Ceux-ci sont donnés dans le tableau 1.1 ainsi que d'autres paramètres physiques de CdTe et ZnTe. Il permet, entre autres, une modélisation de la différence de masse effective observée entre les trous $|3/2, \pm 3/2\rangle$, dits lourds et notés *hh* et les trous $|3/2, \pm 1/2\rangle$, dits légers et notés *lh*. Au voisinage de $k = 0$, ces masses effectives suivant l'axe de croissance z du matériau et dans le plan perpendiculaire (\perp) sont définies par la masse de l'électron libre m_0 et les paramètres de Luttinger :

$$m_{hh,z} = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2}, \quad m_{hh,\perp} = \frac{m_0}{\gamma_1 + \gamma_2}, \quad m_{lh,z} = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_2}, \quad m_{lh,\perp} = \frac{m_0}{\gamma_1 - \gamma_2} \quad (1.11)$$

On voit donc ici apparaître clairement un axe caractéristique du système. La masse effective des trous est dépendante de l'axe de croissance et surtout, la quantification du spin du trou se fait suivant cet axe. Du fait de la différence de masse effective, le confinement des trous lève la

dégénérescence entre trous lourds et trous légers. Les trous légers, moins confinés sont rejetés à plus haute énergie et l'état fondamental de trou est le niveau de trous lourds. Ainsi, le spin du niveau fondamental de trou n'est plus isotrope : Il est fixé suivant l'axe de croissance et vaut $j_z = \pm 3/2$.

Cependant, un autre facteur influence l'écart énergétique entre trous lourds et légers. Celui-ci est directement relié à la méthode de croissance des boîtes quantiques CdTe/ZnTe. Lorsqu'on fait croître CdTe sur ZnTe, La couche de CdTe déposée est fortement contrainte dans le plan de croissance. Le dépôt de tellure amorphe permet une relaxation partielle de ces contraintes et la formation des boîtes. L'effet des contraintes sur la structure de bande d'un semiconducteur peut être décrit à travers le hamiltonien de Bir et Pikus [15], lui aussi introduit de manière effective sur considérations de symétrie :

$$\mathcal{H}_{BP} = -a_v \sum_i \varepsilon_{ii} - b \sum_i \varepsilon_{ii} (j_i^2 - 1/3 j^2) - \frac{2d}{\sqrt{3}} (\varepsilon_{xy} \{j_x, j_y\} + c.p.) \quad (1.12)$$

ε_{ij} correspond ici à la composante ij du tenseur de contrainte ($i, j = x, y, z$). Les scalaires a_v , b et d sont les potentiels de déformation de la bande de valence. D'après J. Allègre *et al.*, ceux-ci on pour valeurs $a_v = 0.91$ eV, $b = 0.99$ eV and $d = 2.76$ eV dans CdTe [16]. Les contraintes ont deux effets majeurs. D'une part, la contrainte hydrostatique (premier terme dans \mathcal{H}_{BP}) est à l'origine d'une variation de la taille de la bande interdite. D'autre part la contrainte biaxiale lève la dégénérescence de la bande Γ_8 du semiconducteur. Elle sépare d'une quantité Δ_{lh} les trous lourds des trous légers. Pour une couche complètement contrainte de CdTe sur ZnTe, les trous légers sont rejetés à 300 meV au dessus des trous lourds. Ces deux effets sont observés sur les puits comme sur les boîtes auto-assemblées. La contrainte biaxiale est en réalité le principal effet invoqué pour négliger les trous légers dans l'étude des nanostructures : elle s'ajoute en effet au confinement en rejetant les trous légers à très haute énergie.

On a à ce stade du développement une image des boîtes quantiques certes simple mais suffisante dans beaucoup de cas : les niveaux d'énergie des porteurs injectés dans une boîte quantique sont discrets. Le niveau fondamental de l'électron est deux fois dégénéré du fait de son spin $\sigma_z = \pm 1/2$. Le niveau fondamental du trou, issu de la bande Γ_8 , est le niveau de trou lourd, lui aussi deux fois dégénéré et fixé suivant l'axe de croissance ($j_z = \pm 3/2$).

1.3.2 Bande de Valence et brisures de symétrie

Cependant, Luttinger comme Bir et Pikus ont également montré, à travers leurs hamiltoniens respectifs, l'importance de la symétrie sur les états de valence. En particulier, si ces hamiltoniens sont à l'origine d'une séparation entre trous lourds et trous légers, une brisure de symétrie provoquée par l'anisotropie du potentiel de confinement dans le cas de Luttinger ou par une distribution inhomogène de contraintes dans le cas de Bir et Pikus peut re-mélanger la sous-bande Γ_8 et rendre beaucoup plus complexes les propriétés de spin du trou.

La diagonalisation du hamiltonien de Luttinger se fait sur la base complète des trous, incluant partie orbitale et partie dépendante du spin. Les éléments de couplage apparaissent dans le deuxième et troisième terme du hamiltonien 1.10. Leur dépendance en k peut se réécrire sous les formes $k_x^2 - k_y^2$ et $k_i k_j$ avec $i \neq j$. Ceci montre qualitativement que ces éléments de couplage prennent effet en présence d'une anisotropie du potentiel de confinement. A travers leur analyse détaillée, on constate par ailleurs que la parité des fonctions orbitales des états de trous est

prédominante sur l'efficacité du mélange [17]. Par exemple des états de trous de spins $j_z = 3/2$ ou $-1/2$ ne peuvent pas se coupler à des états de trous de spins $j_z = -3/2$ ou $1/2$ de même parité. Au contraire, un mélange peut avoir lieu entre trous $j_z = \pm 3/2$ et $j_z = \mp 1/2$ de même parité. Ces considérations ont d'importantes retombées sur la physique des boîtes CdTe/ZnTe où le confinement du trou est particulièrement faible. On peut en effet supposer dans ces systèmes qu'il n'existe qu'un état de trous légers confiné. Il n'y a donc qu'une façon de coupler cet état à l'état fondamental de trous lourds : le mélange se produit entre des trous de spins $j_z = \pm 3/2$ avec des trous de spins $j_z = \mp 1/2$ [18]. Cependant, le mélange lourds-légers à travers le hamiltonien de Luttinger reste faible dans la plupart des cas. Comme nous le verrons dans la suite, l'une des principales signatures optiques du mélange de bande de valence est la polarisation linéaire de l'émission des boîtes quantiques. Dans les boîtes II-VI, des taux de polarisation de l'ordre de 30% ont été mesurés [19, 20]. Tanaka *et al.* ont montré que de tels taux de polarisation linéaires ne s'expliquent par la prise en compte du hamiltonien de Luttinger que dans le cas de nanostructures ayant un fort confinement (barrières infinies) et une anisotropie importante (rapport longueur/largeur de l'ordre de 2) [21]. Ce n'est pas le cas des boîtes quantiques étudiées dans ce manuscrit. Par la suite nous ne considérerons pas l'anisotropie du confinement comme origine possible du mélange de bande de valence dans nos structures.

L'effet des contraintes peut donc être considéré comme la cause majeure de mélange de bande de valence dans les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI. Cependant la prise en compte des contraintes dans la description de la bande de valence est particulièrement délicate. Lors de la relaxation des contraintes induisant la formation des boîtes quantiques, une distribution de contrainte apparaît dans l'échantillon. Si l'on peut imaginer que les contraintes sont complètement relaxées au centre des boîtes, ce ne doit pas être le cas aux interfaces avec les barrières. De plus, des dislocations peuvent se produire aux environs d'une boîte quantique. Une anisotropie du champ de contraintes doit alors être considérée. Les méthodes de calcul des états de valence dans les boîtes quantiques auto-assemblées sont donc généralement basées sur une modélisation des boîtes par éléments finis. Une distribution de contraintes est calculée dans l'hypothèse de l'absence de dislocation. Le hamiltonien de Bir et Pikus est alors considéré en chaque point du maillage et résolu avec le hamiltonien de Luttinger. Ces modèles sont particulièrement utilisés pour modéliser le mélange de bande de valence dans les boîtes quantiques de semiconducteurs III-V [22]. Pour ces systèmes, les paramètres de croissance sont très bien maîtrisés ; les échantillons sont exempts de dislocations et l'on peut supposer que la distribution de contraintes respecte la symétrie des boîtes quantiques. De plus les paramètres énergétiques des matériaux sont également bien connus. Pour les boîtes quantiques à base de semiconducteurs II-VI, la situation est différente. Des dislocations peuvent apparaître lors de la relaxation de contraintes [13], rendant le calcul du champ de contraintes difficile. De plus certains paramètres énergétiques tel que le décalage des bandes de valence de CdTe et Zn Te est mal connu. Ainsi, lorsque de telles modélisations sont utilisées pour des semiconducteurs II-VI, des structures à barrières infinies sont considérées.

Devant la complexité des modélisations par éléments finis et leur difficulté d'application aux structures II-VI, nous allons donc nous restreindre à l'utilisation d'un hamiltonien de Bir Pikus moyenné sur l'ensemble du volume sondé par les fonctions d'onde de trous. Chaque paramètre du hamiltonien est donc une moyenne volumique dans laquelle sont "cachées" les variations du champ de contraintes et une tendance globale de celui-ci pour la boîte entière. Du fait de la forme des boîtes quantiques étudiées (cylindre aplati), nous allons considérer principalement l'effet d'une distribution inhomogène des contraintes dans le plan de croissance. Ceci se caractérise

par des valeurs non-nulles de $\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ and ε_{xy} . En première approximation, nous négligerons les contraintes de cisaillement zx et zy . Celles-ci n'ont par ailleurs aucun impact sur la polarisation de l'émission. Nous les réintroduirons dans la section consacrée à la magnéto-optique des boîtes quantiques non-magnétiques et nous en ferons une description détaillée au chapitre 3 (section 3.4). Le hamiltonien de Bir et Pikus peut donc être réduit à une matrice diagonale par blocs, dans la base $(+3/2, -1/2, +1/2, -3/2)$:

$$\mathcal{H}_{BP} = \begin{pmatrix} P+Q & R & 0 & 0 \\ R^\dagger & P-Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P-Q & R \\ 0 & 0 & R^\dagger & P+Q \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

où,

$$\begin{aligned} P &= a_v \sum_i \varepsilon_{ii} \\ Q &= b \left(\frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}}{2} - \varepsilon_{zz} \right) \\ R &= id\varepsilon_{xy} - b \frac{\sqrt{3}}{2} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \end{aligned} \quad (1.14)$$

En utilisant la sous bande de trous lourds comme origine des énergies, le hamiltonien de contraintes peut être réécrit :

$$\mathcal{H}_{BP} = \begin{pmatrix} 0 & \rho_s e^{-2i\theta'_s} & 0 & 0 \\ \rho_s e^{2i\theta'_s} & \Delta_{lh} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{lh} & \rho_s e^{-2i\theta'_s} \\ 0 & 0 & \rho_s e^{2i\theta'_s} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

Cette notation permet d'introduire les paramètres utiles à la description des effets des contraintes : l'écart énergétique lourds-légers Δ_{lh} , l'amplitude du couplage lié au contraintes ρ_s ainsi que l'axe d'anisotropie induit par les contraintes dans le plan de croissance, défini par l'angle θ'_s par rapport à l'axe cristallographique (100) (*i.e.* x). Dans la suite de ce manuscrit, nous définirons les angles par rapport à l'axe de clivage des échantillons (axe cristallographique (110)). Il est donc nécessaire d'introduire la nouvelle notation $\theta_s = \theta'_s - 45^\circ$. On constate ici encore que le mélange principal se produit entre les trous lourds $j_z = \pm 3/2$ et les trous légers $j_z = \mp 1/2$. Les valeurs des potentiels de déformation dans CdTe montre qu'un mélange de bande de valence lié aux contraintes est tout-à-fait envisageable. Nous verrons plus loin que la plupart des phénomènes caractéristiques d'un mélange lourds-légers peuvent être expliqués par ce biais².

1.3.3 transitions optiques

Les recombinaisons excitoniques peuvent donc avoir lieu entre des électrons de conduction de spin $\sigma_z = \pm 1/2$ et des trous lourds ou légers de spin $j = 3/2$. Les transitions optiques possibles dans un puits quantique ou une boîte quantique auto-assemblée à barrières infinies, leurs polarisations et leurs probabilités relatives sont présentées sur la figure 1.3.

La conservation du moment cinétique lors d'une recombinaison impose une équivalence entre la polarisation du photon émis et le moment cinétique total du système de deux particules

²Un troisième phénomène peut être à l'origine du mélange de bande. Le couplage des états X et Y de la bande de valence produit par le réarrangement microscopique aux hétéro-interfaces peut être invoqué. Cependant il est difficile d'être quantitatif quant à l'efficacité de ce phénomène. Il n'aurait que de faibles conséquences sur la structure de la bande de valence dans les boîtes quantiques [23].

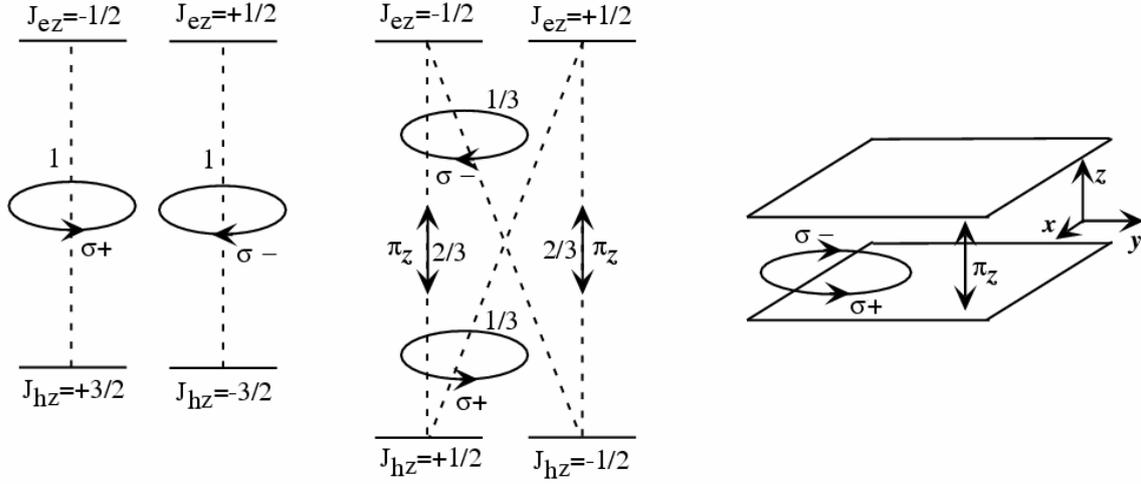


FIG. 1.3 – Règles de sélection des transitions optiques entre les états de la bande de valence et de la bande de conduction, dans un puits quantique ou une boîte quantique à barrières infinies. $\sigma\pm$ indique des transitions polarisées circulairement dans le plan du puits et π_z correspond à une polarisation linéaire suivant l'axe z .

électron-trou. On constate ainsi que les transitions optiques impliquant la bande de trous lourds sont au nombre de deux et ne peuvent se faire que dans les polarisations circulaires droite ($\sigma+$) ou gauche ($\sigma-$). On peut donc distinguer les états radiatifs constitués d'excitons de moment cinétique total $J_z = \pm 1$ des états non-radiatifs constitués d'excitons de moment cinétique total $J_z = \pm 2$. Les transitions optiques vers la bande de trous légers sont plus complexes. Si deux transitions peuvent se produire en polarisations circulaires droite et gauche, deux autres transitions radiatives ont une polarisation π_z et sont donc "invisibles" lors d'une détection optique suivant l'axe de croissance.

Pour connaître la force d'oscillateur de ces transitions, il est nécessaire d'estimer le module carré de l'élément de matrice dipolaire [24] :

$$\Omega(\mathbf{e}) \propto |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \quad (1.16)$$

où \mathbf{e} est le vecteur unité définissant l'axe d'observation. Dans la suite nous caractériserons cet axe par l'angle ϕ entre \mathbf{e} et l'axe cristallographique 110. $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les états initiaux et finaux et \mathbf{p} l'opérateur moment cinétique. L'état initial est une paire électron trou $|\chi_e(\mathbf{r})\psi_e\rangle|\chi_h(\mathbf{r})\psi_h\rangle$ ($\psi_e = \uparrow, \downarrow$ and $\psi_h = \pm 3/2, \pm 1/2$) et l'état final est l'état vide d'exciton $|\emptyset\rangle$. $\Omega(\mathbf{e})$ est donc proportionnel à l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde $\int \chi_e(\mathbf{r})\chi_h(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, et à l'un des éléments de matrice de l'opérateur p . Les éléments non-nuls sont :

$$\begin{aligned} \langle \emptyset | p_+ | \uparrow 1/2 \rangle &= -1/\sqrt{3} \\ \langle \emptyset | p_+ | \downarrow 3/2 \rangle &= 1 \\ \langle \emptyset | p_- | \uparrow -3/2 \rangle &= 1 \\ \langle \emptyset | p_- | \downarrow -1/2 \rangle &= -1/\sqrt{3} \\ \langle \emptyset | p_z | \uparrow -1/2 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\langle \emptyset | p_z | \downarrow 1/2 \rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}$$

On peut alors écrire :

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \propto e^{-i\phi} \left(|\emptyset\rangle \langle \uparrow -3/2| - \frac{1}{\sqrt{3}} |\emptyset\rangle \langle \downarrow -1/2| \right) + e^{i\phi} \left(|\emptyset\rangle \langle \downarrow 3/2| - \frac{1}{\sqrt{3}} |\emptyset\rangle \langle \uparrow 1/2| \right) \quad (1.18)$$

Parfois cependant, le formalisme de recombinaison impliquant l'état vide n'est pas toujours approprié. Si l'on souhaite utiliser le formalisme électron de conduction — électron de valence, on peut réécrire l'équation (1.18) :

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \propto -e^{-i\phi} \left(|3/2\rangle \langle \uparrow | + \frac{1}{\sqrt{3}} |1/2\rangle \langle \downarrow | \right) + e^{i\phi} \left(| -3/2\rangle \langle \downarrow | + \frac{1}{\sqrt{3}} | -1/2\rangle \langle \uparrow | \right) \quad (1.19)$$

Cette dernière forme s'applique également aux transitions d'un exciton chargé positivement en considérant des porteurs isolés dans l'état initial et l'état final ³. On notera un changement de signe entre les coefficients de (1.18) et de (1.19). Il correspond de manière implicite à un décalage de phase de π dans la fonction d'onde de la particule dans l'état final [20].

Lors du calcul des probabilités relatives, le poids des intégrales de recouvrement disparaît pour des structures à barrières infinies. Ces probabilités sont donc directement données par le carré des éléments de matrice 1.17. Par contre, dans le cas plus réaliste de barrières non-infinies, la différence de confinement entre trous lourds et trous légers joue une part essentielle dans le calcul des forces d'oscillateur. Le tableau 1.2 donne les probabilités relatives des transitions optiques dans le cas le plus général.

	h, +3/2	h, +1/2	h, -1/2	h, -3/2
e, -1/2	1	$2\eta/3$	$\eta/3$	0
e, +1/2	0	$\eta/3$	$2\eta/3$	1

TAB. 1.2 – Probabilités de transitions les plus générales dans un puits ou une boîte quantique. η est le rapport des intégrales de recouvrement de l'exciton léger et de l'exciton lourd : $\eta = \frac{\int \chi_e(\mathbf{r})\chi_{lh}(\mathbf{r})d\mathbf{r}}{\int \chi_e(\mathbf{r})\chi_{hh}(\mathbf{r})d\mathbf{r}}$

Il ressort de cette étude théorique que l'état fondamental d'une boîte quantique est un état d'excitons lourds. A ce stade du développement, il semble quatre fois dégénéré. Il existe deux excitons non radiatifs $J_z = \pm 2$ et deux excitons radiatifs $J_z = \pm 1$ dont l'émission est contrapolarisée ($\sigma+$, $\sigma-$) avec les mêmes probabilités de transition. De ce fait, si l'on excite une boîte quantique de manière non-résonante avec des porteurs non-polarisés, à basse température, ces porteurs vont relaxer sur le niveau fondamental de la boîte, en peuplant indifféremment les différents états d'excitons lourds. Le spectre de luminescence de cette boîte, intégré sur quelques secondes sera donc constitué d'une raie unique, non polarisée, dont l'énergie est déterminée par le confinement des porteurs et par la distribution de contraintes.

³Nous verrons plus tard que cette approche, que nous nommerons "modèle du porteur isolé", est incontournable pour la modélisation des propriétés optiques d'excitons chargés dans les boîtes quantiques magnétiques.

1.3.4 Manipuler le spin d'électrons ou de trous

Les boîtes quantiques semiconductrices offrent des propriétés particulièrement attrayantes pour la manipulation de spin. Outre la localisation des porteurs de charges, les boîtes permettent une augmentation non-négligeable de leurs temps de relaxation de spin. On peut alors imaginer des dispositifs de taille nanométrique dans lesquels il est possible de stocker de l'information sur un spin individuel, de la modifier électriquement ou optiquement grâce aux propriétés spécifiques des semiconducteurs. Voyons quels sont à l'heure actuelle les facteurs limitant la conservation d'information sur un spin individuel dans une boîte quantique.

Le confinement des électrons réduit fortement le couplage spin-orbite à l'origine des processus de relaxation du spin électronique dans les structures de plus grande dimensionnalité [25]. L'origine de la dépolarisation du spin électronique réside alors principalement dans l'interaction hyperfine avec les spins nucléaires. Ce phénomène est particulièrement important dans les matériaux III-V où les noyaux présentent des spin élevés (In : $9/2$, Ga et As : $3/2$ pour 100% des isotopes) en comparaison des atomes des colonnes II et VI pour lesquels la plupart des isotopes ont un spin nucléaire nul (seuls 25% des isotopes du Cd, 8% de Te, et 7.5 % de Se ont un spin $1/2$; 4 % des isotopes de Zn ont un spin $5/2$). Bien que des temps de relaxation de spin de l'ordre de la milliseconde aient pu être mesurés sous fort champ magnétique dans les boîtes quantiques III-V [26], le temps de relaxation du spin électronique en champ nul reste assez court, de l'ordre de quelques centaines de ps en champ nul bien qu'il s'agisse plus ici d'une mesure du temps de décohérence que d'une relaxation de spin à proprement parlé [6]. Dans les boîtes quantiques II-VI, des temps de relaxation du spin électronique de l'ordre de la dizaine de μs ont été mesurés en champ nul [9]. Cette dynamique lente est alors vraisemblablement déterminée par le comportement des spins nucléaires. Dans ces expériences, la durée de vie du porteur résidant peut alors devenir le facteur limitant la conservation du spin.

La dynamique du spin du trou est quant à elle très différente de celle de l'électron. Du fait de la structure de la bande de valence, le temps de relaxation du spin du trou est généralement beaucoup plus court que celui de l'électron. La relaxation énergétique du trou par les phonons peut notamment occasionner également une relaxation de spin, à l'inverse des électrons. Cependant, dès lors que l'étude se porte sur des systèmes où les bandes de trous lourds et de trous légers sont séparées, on observe des temps de relaxation du spin du trou beaucoup plus longs : de l'ordre de 1 ns dans les puits quantiques [27] et d'au moins 10 ns dans les boîtes quantiques [28].

L'obtention de systèmes présentant des temps de conservation de spin records reste encore à l'heure actuelle l'un des axes majeurs des recherches en électronique de spin. Dans ce but, l'utilisation du spin des porteurs de charge présente donc deux inconvénients majeurs : la durée de vie des porteurs qui n'est pas infinie et leur interaction avec l'environnement (noyaux, phonons) à l'origine des phénomènes de relaxation de spin.

1.4 Insertion d'un atome magnétique

Il existe donc des freins à la manipulation du spin de porteurs confinés dans une boîte quantique. Rappelons les atouts que devrait avoir un spin unique en vue de sa manipulation. Celui-ci doit être localisé, d'une durée de vie la plus longue possible, avec des temps de relaxation et de cohérence longs. C'est le cas du spin d'un atome magnétique isolé. Par contre, il est plus difficile d'agir (par des moyens optiques ou électriques) sur un atome isolé que sur une boîte quantique. L'insertion d'un atome magnétique unique au sein d'une boîte quantique, couplé aux porteurs confinés, pourrait donc être une solution avantageuse pour la manipulation d'un spin individuel.

L'étude des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) a commencé au début des années 80. Ces matériaux sont basés sur le remplacement d'une fraction des cations du composé semiconducteur (III-V ou II-VI) par des ions magnétiques. En particulier, les structures $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ ont l'avantage de permettre la substitution d'atomes du groupe II par des ions Mn^{2+} de manière isoélectronique. Leur nature ternaire permet alors de modifier à volonté les paramètres de bande par variation de la composition du matériau. Mais surtout la présence d'ions magnétiques localisés dans ces semiconducteurs confère aux porteurs de charges des propriétés magnétiques spécifiques.

La structure électronique d'un ion Mn^{2+} est $[Ar]3d^54s^0$. Il possède donc un spin $S = 5/2$ provenant des électrons de la couche d. Il existe donc une interaction d'échange entre le spin des électrons s de la bande de conduction ou p de la bande de valence et le spin S d'un ion Mn^{2+} localisé dans le semiconducteur. Cette interaction, communément appelée interaction d'échange sp-d, a été étudiée en détail dans des semiconducteurs massifs [29]. Dans ces systèmes, les porteurs de charge, du fait de leur fonction d'onde étendue, sondent un grand nombre d'ions magnétiques. On note communément cette interaction sous la forme :

$$H_{sp-d} = \sum_{\mathbf{R}_i} J_{sp-d}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (1.20)$$

où \mathbf{S}_i et $\boldsymbol{\sigma}$ sont les spins respectifs de l'atome de Mn i et de l'électron de la bande de conduction ou de valence. J_{sp-d} est l'intégrale d'échange électron-Mn sp-d; \mathbf{r} et \mathbf{R}_i sont les positions de l'électron et de l'atome i . Des mesures sur ces systèmes ont permis d'extraire les moyennes statistiques des paramètres régissant l'interaction sp-d : l'intégrale d'échange entre un électron de conduction délocalisé et un ion Mn^{2+} ($\langle s | J_{sp-d} | s \rangle$) notée α et l'intégrale d'échange entre les états p de valence et un ion manganèse ($\langle X | J_{sp-d} | X \rangle$, $\langle Y | J_{sp-d} | Y \rangle$, $\langle Z | J_{sp-d} | Z \rangle$) notée β . Pour l'alliage $Cd_{1-x}Mn_xTe$ avec $x < 0.3$, Gaj *et al.* [30] ont déterminé par des mesures de magnéto-réflexivité :

$$(\alpha - \beta)N_0 = 1100 \pm 50meV$$

$$\beta/\alpha = -4$$

$$N_0\alpha = 220 \pm 10meV$$

$$N_0\beta = -880 \pm 40meV$$

où N_0 est le nombre de mailles élémentaires par unité de volume ($N_0 \simeq 4/a_0^3$). On remarque que les constantes α et β sont de signes opposés ($\alpha > 0$ —interaction ferromagnétique— et $\beta < 0$ —interaction antiferromagnétique) et que la valeur de β est largement supérieure à celle de α .

Notons ici que la définition β s'appliquent aux états de valence (1.7) dans le cadre d'états orbitaux et d'états de spin découplés. Il est plus commode de traduire l'interaction sp-d dans la base du moment cinétique totale pour le trou en utilisant les états de valence définis en (1.7). De ce fait, dans la suite de ce manuscrit nous n'aurons à manipuler que des hamiltoniens de spin (au sens large du terme). De plus, nous nous intéresserons uniquement à l'interaction entre des porteurs confinés dans une boîte quantique et un atome de Mn unique. L'intensité de l'interaction dépend donc de la probabilité de présence du porteur sur le site de l'atome magnétique. On réécrit donc l'interaction d'échange sp-d sous la forme :

$$\mathcal{H}_{e-Mn} = -I_e \mathbf{S} \boldsymbol{\sigma} \quad (1.21)$$

$$\mathcal{H}_{h-Mn} = -I_h \mathbf{S} \mathbf{j} \quad (1.22)$$

$$\text{où } I_e = \alpha |\chi_e(\mathbf{R})|^2 \text{ et } I_h = \frac{\beta}{3} |\chi_h(\mathbf{R})|^2$$

avec $\chi_{e(h)}$ la fonction enveloppe de l'électron (du trou). Les opérateurs σ_i , j_i et S_i sont donnés en annexe A.

Bhattacharjee, Fishman et Coqblin [31] ont été les premiers à identifier les mécanismes sous-jacents de l'interaction entre les porteurs des bandes et les électrons $3d$ des ions Mn^{2+} . Ils suggèrent deux mécanismes :

- Une interaction potentielle en $1/r$ entre les électrons a tendance à aligner les spins des porteurs des bandes avec ceux des ions Mn^{2+} . C'est donc une interaction ferromagnétique qui contribue positivement aux constantes d'échange.
- Au centre de la zone de Brillouin, l'hybridation des niveaux $3d$ des ions manganèse et des niveaux p de la bande de valence conduit à une importante contribution négative (c'est à dire antiferromagnétique) à la constante d'échange.

L'hybridation $s-d$ étant interdite en centre de zone de Brillouin, la valeur de la constante α qui décrit la bande de conduction est issue exclusivement de l'interaction potentielle et, par conséquent, est positive (ferromagnétique). La constante β décrivant la bande de valence inclut non seulement l'interaction potentielle qui contribue positivement mais également l'hybridation qui contribue de façon beaucoup plus importante et négativement ; la valeur de β est donc négative (antiferromagnétique).

Penchons nous plus en détail sur l'interaction trou-Mn. Dans l'approximation du trou lourd, les spin-flips entre le trou et un ion Mn^{2+} sont bloqués. Le hamiltonien d'échange 1.22 peut être réduit à :

$$\mathcal{H}_{h-Mn}^{red} = -I_h S_z j_z \quad (1.23)$$

On constate donc qu'un trou agit sur le manganèse comme un champ magnétique effectif orienté selon l'axe de croissance. La présence d'un trou dans une boîte quantique contenant un atome de manganèse doit donc lever la dégénérescence du spin $S = 5/2$ en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Ceci pourrait encore augmenter le temps de relaxation de spin de l'atome magnétique et permettre sa manipulation.

Chapitre 2

Boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI à charge variable

Sommaire

2.1	Micro-spectroscopie	15
2.1.1	Réalisation de masque par lithographie électronique	16
2.1.2	Dispositif optique	16
2.2	Contrôle de charge	18
2.2.1	Excitons, Excitons chargés et multi-excitons	18
2.2.2	Influence des états de surface	20
2.2.3	Influence des conditions d'excitation	23
2.2.4	Dynamique de charge dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe	29
2.2.5	Contrôle électrique et optique de l'état de charge d'une boîte quantique	31
2.3	Mélange de bande de valence dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe	34
2.3.1	Polarisation linéaire de l'émission des boîtes quantiques	36
2.3.2	Compétition entre deux origines d'anisotropie - l'exciton neutre	40
2.3.3	Mélange de bande de valence et magnéto-optique	45

Ce chapitre permet d'introduire l'étude par micro-spectroscopie de boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI CdTe/ZnTe. Après une description du montage, nous montrons les premiers résultats du contrôle électrique et optique de l'état de charge de boîtes quantiques II-VI. La dernière section de ce chapitre consiste en l'étude des propriétés de photoluminescence des boîtes quantiques CdTe. L'effet non-négligeable du mélange de bande de valence provoqué par une distribution inhomogène de contraintes dans les boîtes quantiques CdTe est démontré.

2.1 Micro-spectroscopie

L'énergie de luminescence d'une boîte quantique dépend énormément du confinement des porteurs et donc de la forme ainsi que de la taille de la boîte. Malgré les progrès réalisés dans les techniques de croissance d'hétérostructures II-VI, il subsiste une inhomogénéité importante des boîtes quantiques. Ainsi, l'étude de la luminescence d'un ensemble de boîtes n'est pas la méthode idéale pour accéder aux propriétés intrinsèques d'une boîte quantique, (*a fortiori* lorsqu'on tente de coupler cette boîte à un atome de manganèse unique) car les spectres observés ne sont qu'une moyenne de la luminescence des sites optiquement actifs de l'échantillon.

Pour palier à ce problème, des techniques de spectroscopie permettant une sélection spatiale et une sélection spectrale fortes ont été développées dans les dix dernières années. Dans notre cas, nous utilisons comme sélection spatiale l'excitation aux travers d'ouvertures réalisées par lithographie électronique dans un masque à la surface de l'échantillon semiconducteur. La sélection spectrale se fait de manière plus classique à l'aide d'un montage de spectroscopie.

2.1.1 Réalisation de masque par lithographie électronique

La micro-spectroscopie nécessite d'isoler une petite zone de l'échantillon sur laquelle va être réalisée l'étude optique. La méthode la moins destructive et la plus fiable est la pose d'un masque, percé d'ouvertures de tailles variables (typiquement entre 20 et 0.2 μm). Ainsi, la luminescence de l'échantillon est excitée et détectée à travers ces ouvertures dont la surface définit la résolution spatiale du dispositif expérimental. Ces masques sont obtenus par lithographie électronique et

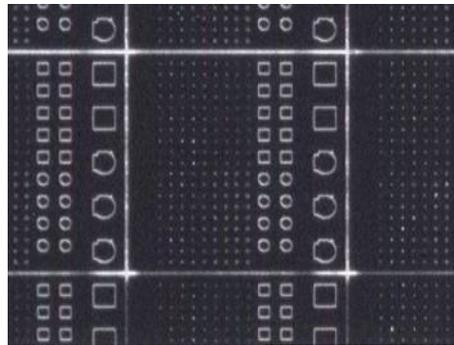


FIG. 2.1 – Photographie optique d'un motif de masque utilisé pour la micro-spectroscopie. Les ouvertures, séparées les unes des autres permettent une excitation indépendante.

attaque chimique. La première étape consiste à déposer à la surface de l'échantillon une couche d'aluminium (≈ 100 nm). Ce matériau est opaque au longueur d'onde de travail (600 nm) et peut être attaqué facilement par des acides faibles. Cette couche est déposée par évaporation dans un bâti à canon à électrons. La couche d'aluminium est ensuite recouverte de résine sensible à un bombardement électronique. Après une étape de recuit, la résine est insolée, selon un motif donné, par le faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage. La résine insolée est ensuite supprimée par un solvant. Un second recuit permet de durcir la résine restante, qui protégera une partie de l'aluminium. Enfin, quelques minutes d'attaque dans un bain d'acide ortho-phosphorique permettent de révéler le motif définitif dans la couche d'aluminium. Une photographie d'un tel masque est présentée figure 2.1.

2.1.2 Dispositif optique

Un schéma du dispositif expérimental utilisé est présenté figure 2.2.

Les sources d'excitation principales utilisées dans un montage de micro-spectroscopie sont des lasers continus. Dans notre cas, un laser Argon de longueur d'onde 488 ou 514 nm et un laser à colorant fonctionnant avec de la rhodamine 6G (accordable entre 570 et 630 nm) ont été utilisés car particulièrement bien adaptés à l'excitation de boîtes quantiques CdTe/ZnTe. Pour le laser à colorant, un dispositif de filtrage spectral est utilisé afin de s'affranchir de la fluorescence du colorant. Un prisme de Pellin Broca permet de disperser le faisceau laser. Une lentille de grande

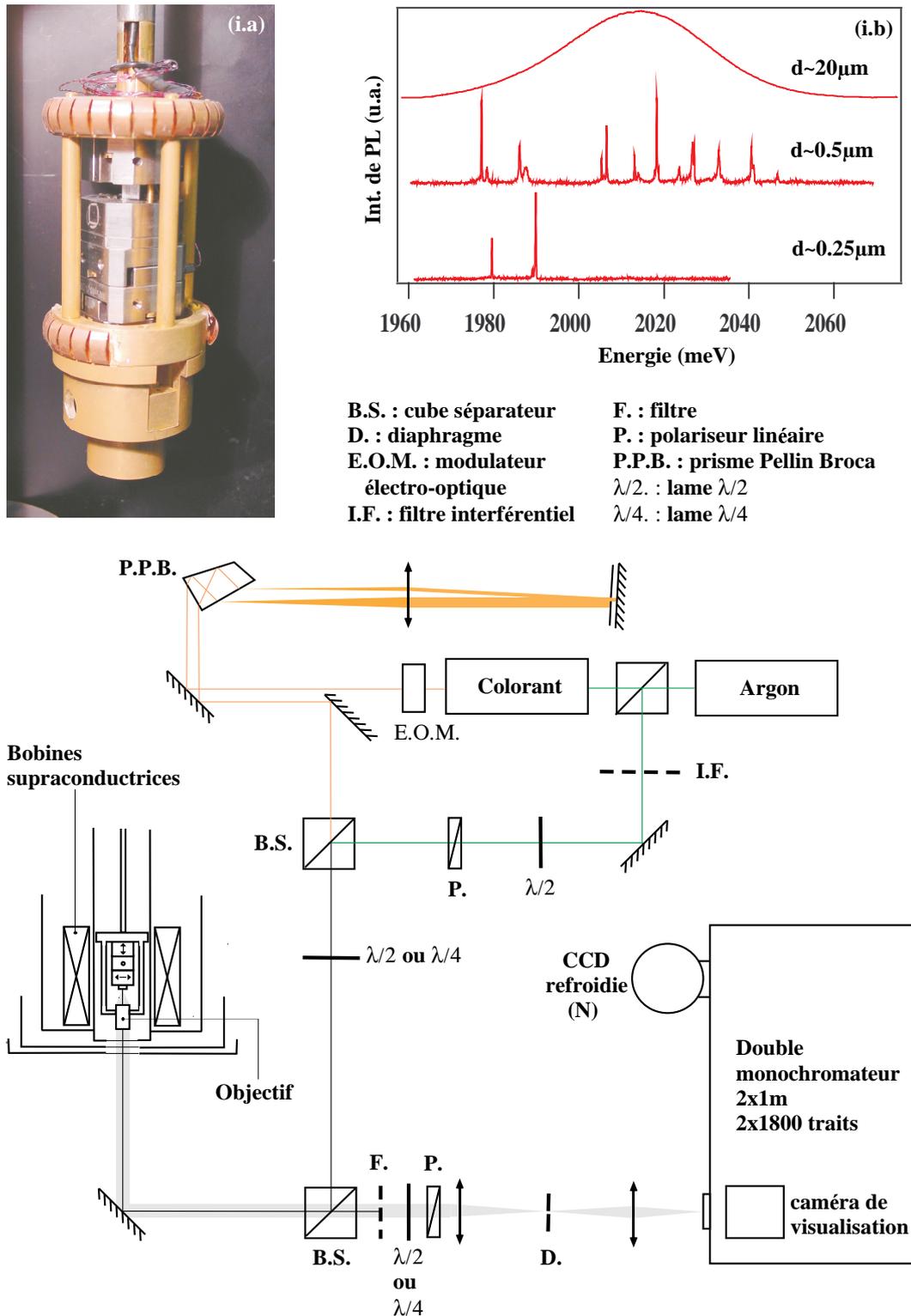


FIG. 2.2 – Schéma de montage de microspectroscopie à basse température et sous champ magnétique. L'insert (i.a) est une photographie du porte-échantillon incluant le système de positionnement de l'échantillon et l'objectif de microscope. L'insert (i.b) montre la luminescence d'un échantillon CdTe/ZnTe obtenue sur différentes ouvertures.

focale (50cm) en configuration $f - f$ transforme la dispersion angulaire en dispersion spatiale au niveau d'un miroir plan. Un jeu de fentes placé devant le miroir permet de sélectionner la bande passante spectrale souhaitée. La partie réfléchie du faisceau suit le chemin inverse et un faisceau laser filtré est recomposé en sortie du prisme. Après modification de l'intensité des faisceaux laser (par une lame $\lambda/2$ et un polariseur linéaire ou par un modulateur électro-optique), ils sont superposés. Leur polarisation est éventuellement préparée par l'utilisation de lame $\lambda/4$ ou $\lambda/2$ puis ils ont focalisés sur l'une des ouvertures de la surface de l'échantillon à travers un objectif de microscope. L'échantillon est placé dans un cryostat à flux d'hélium, équipé de bobines supraconductrices pouvant fournir un champ magnétique de 11 T, appliqué en configuration Faraday ou Voigt. Pour une stabilité optique maximale, un porte échantillon intégrant l'objectif de microscope et le système de positionnement de l'échantillon (positionneurs piezo-électriques Attocube X,Y,Z) a été conçu (Fig.2.2 insert (i.a)). Par cette méthode les éventuelles vibrations ou contractions à froid de la canne échantillon ne sont pas perceptibles.

La luminescence est ensuite collectée par ce même objectif de microscope et transmise en faisceau parallèle vers un filtre coloré permettant de s'affranchir de l'image du spot laser réfléchi par l'échantillon. Le faisceau est ensuite diaphragmé et focalisé sur les fentes du double monochromateur à réseau (Jobin Yvon, $2 \times 1m$, 2×1800 traits). Une caméra CCD, montée à l'entrée du monochromateur, donne une image agrandie de l'échantillon et permet de repérer l'ouverture étudiée.

Après diffraction dans le monochromateur, le spectre de luminescence peut être collecté par un détecteur CCD silicium (Jobin Yvon 2000×800 pixels) refroidi à l'azote. Dans ce cas, un dispositif placé après le diaphragme et constitué d'une lame $\lambda/4$ et d'un prisme polarisant, peut permettre de séparer spatialement les deux polarisations circulaires afin de les analyser simultanément sur deux régions de la CCD.

L'encart (i.b) de la figure 2.2 montre la luminescence de différentes ouvertures d'un échantillon CdTe/ZnTe, refroidi à 4 K. A travers une ouverture de taille importante ($20 \mu m$), la distribution de luminescence est gaussienne. Ceci témoigne de la diversité de taille des boîtes quantiques dans un échantillon de boîtes quantiques auto-assemblées. On constate que la diminution de la taille des ouvertures permet bien l'isolement de raies fines. Comme nous l'avons vu précédemment, celles-ci sont caractéristiques de boîtes quantiques individuelles. La résolution du montage est estimée à environ $30 \mu eV$ à 600 nm et est donnée par l'ouverture du diaphragme et des fentes du monochromateur.

2.2 Contrôle de charge

2.2.1 Excitons, Excitons chargés et multi-excitons

Poursuivant l'analogie de l'atome hydrogénoïde, Lampert proposa dès 1958 l'existence de complexes excitoniques dans les semiconducteurs massifs. Il suggéra notamment l'existence du biexciton (X_2), formé de deux excitons, sur le principe de la molécule de di-hydrogène et celle de l'exciton chargé négativement (X^-), sorte d'ion hydrure H^- pour le semiconducteur.

Les études expérimentales sur ces structures n'ont cessé de se développer par la suite, depuis les semiconducteurs massifs jusqu'aux puits quantiques et enfin les boîtes quantiques. La première mise en évidence du biexciton dans une boîte quantique unique par micro-spectroscopie date de 1994. Elle a été réalisée par Brunner *et al.* [32]. Cette découverte est impressionnante pour deux raisons. D'une part il s'agit également de la première mise en évidence de l'exciton

dans une boîte quantique. D'autre part, la technique utilisée pour générer le biexciton est loin d'être simple à mettre en oeuvre ; Brunner a en effet généré le biexciton par absorption à deux photons entre le niveau excitonique et le niveau biexcitonique ! Cette méthode expérimentale est encore largement utilisée à l'heure actuelle pour des expériences d'optique quantique : De part sa nature résonante, cette absorption doit augmenter la cohérence excitonique et pourrait permettre l'observation de coalescence de photons lors de cascades radiatives biexciton-exciton. Une méthode plus simple d'observation du biexciton dans une boîte quantique est l'augmentation de la puissance d'excitation. On injecte ainsi de plus en plus de paires électron-trou dans la boîte et on voit luminescer différents multi-excitons les uns après les autres.

En comparaison, la mise en évidence des excitons chargés dans les boîtes quantiques s'est fait attendre. C'est en 2000 que Warburton *et al.* observent pour la première fois la luminescence d'excitons chargés négativement par micro-spectroscopie dans des boîtes quantiques InAs/GaAs [33]. Six états de charge différents sont observés dans la même boîte quantique (de X à X^{5-}) grâce à l'insertion des boîtes quantiques au sein d'une diode permettant de contrôler l'état de remplissage d'une boîte quantique par des électrons excédentaires.

Dans ce manuscrit, nous allons nous intéresser principalement aux complexes excitoniques les plus simples : le biexciton et les excitons possédant une charge excédentaire, soit positive (X^+) soit négative (X^-). Pour ces complexes, seuls les niveaux fondamentaux de l'électron et du trou sont peuplés. Dans ce cas le principe de Pauli joue un rôle essentiel : Si deux électrons ou deux trous partagent le même niveau énergétique, leurs spins doivent être opposés. Les deux particules sont alors appariées et n'ont pas *a priori* d'incidence sur le comportement du complexe. On peut alors dénombrer les états possibles pour l'exciton neutre, le biexciton et les excitons une fois chargés ainsi que les transitions optiques dont ils peuvent être responsables. L'exciton est formé par un électron deux fois dégénéré en spin et un trou, supposé lourd, deux fois dégénéré également. Il existe donc quatre états d'exciton neutre, nous l'avons vu au premier chapitre : deux excitons radiatifs ($J_z = \pm 1$) et deux excitons non-radiatifs ($J_z = \pm 2$). A l'opposé, il n'existe qu'un état de biexciton puisqu'il est composé de deux électrons et deux trous appariés, autrement dit, de deux excitons radiatifs appariés. La boîte quantique peut alors émettre consécutivement deux photons liés à la recombinaison des deux excitons radiatifs. Enfin, les excitons chargés sont deux fois dégénérés : X^+ se comporte comme un électron isolé et X^- comme un trou isolé. On constate ici que le spin du porteur isolé détermine à la fois la polarisation du photon émis lors d'une recombinaison excitonique et l'état final du porteur excédentaire.

Mais l'énergie d'un photon émis par un biexciton ou un exciton chargé est-elle la même que celle du photon émis par recombinaison de l'exciton neutre ? La réponse à cette question réside dans la notion d'énergie de liaison. L'énergie de liaison est la somme des interactions coulombiennes attractives et répulsives dans un complexe (moléculaire ou excitonique). Dans une boîte quantique, c'est principalement le confinement qui localise les porteurs en un même point et non les interactions coulombiennes. On comprend alors aisément que l'énergie de liaison, liée à la distribution spatiale des charges du complexe, diffère fortement d'un type de boîte à un autre. Pour les boîtes quantiques CdTe/ZnTe auto-assemblées, les énergies de liaisons du biexciton et des excitons chargés stabilisent les complexes. De ce fait, l'énergie d'un exciton chargé est plus faible que celle de l'exciton et celle du biexciton plus faible que le double de celle de l'exciton. Par simplicité on définira ces énergies positives par la suite. Les raies d'émission de ces complexes excitoniques doivent donc être à plus basse énergie que celle de l'exciton dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe.

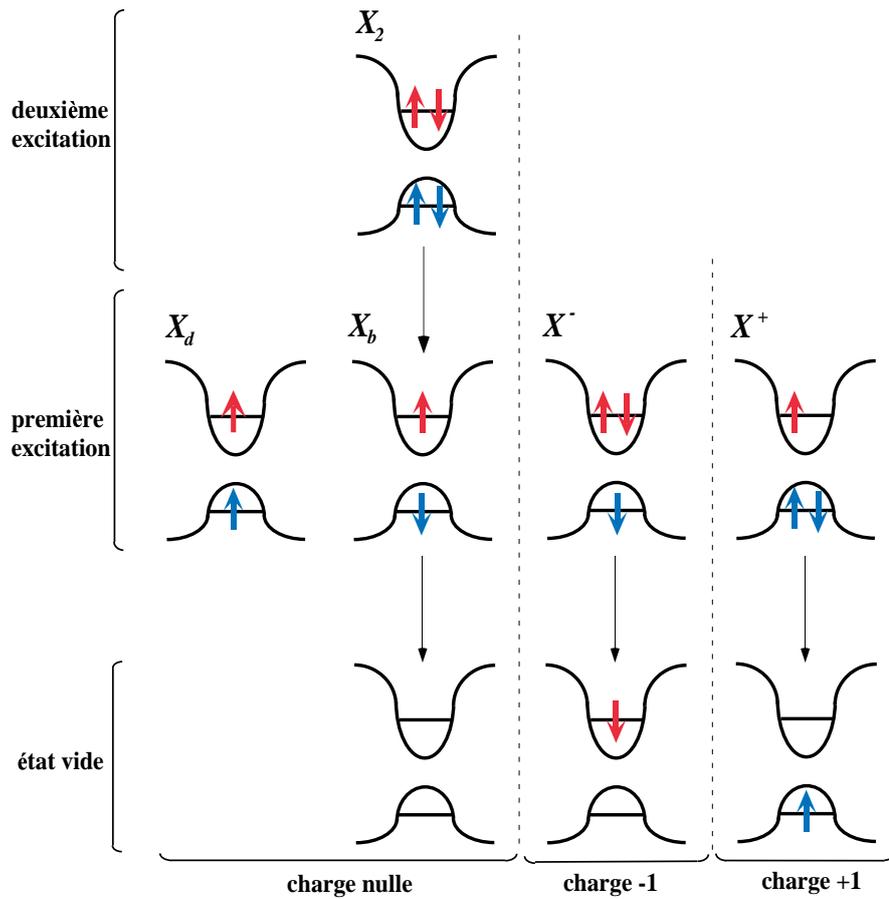


FIG. 2.3 – Schéma des principaux complexes excitoniques observés dans une boîte quantique.

Nous verrons dans cette partie qu'il est difficile d'identifier les processus de charge dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe. Cependant, ils peuvent être utilisés, avec précision et de manière reproductible, afin de contrôler électriquement et optiquement l'état de charge d'une boîte quantique de semiconducteurs II-VI.

2.2.2 Influence des états de surface

L'un des principaux acteurs des processus de charge et décharge dans les échantillons de boîtes quantiques CdTe/ZnTe est le dopage p produit par les états de surface de ZnTe, au niveau du masque d'aluminium situé à 200 nm du plan de boîtes quantiques. Il a en effet été démontré pour ce type de jonction, que les états de surface se comportent en accepteurs et bloquent le niveau de Fermi aux environs de la bande de valence [34, 35]. Afin d'étudier l'influence de ce dopage "involontaire", il est possible d'utiliser l'échantillon comme une diode Schottky [36] en plaçant des contacts électriques entre le masque d'aluminium en surface et le substrat ZnTe possédant un dopage p résiduel (voir l'insert en Fig.2.4). On peut également réalisé en face arrière un contact de type p, plus près des boîtes que ne l'est le substrat. La caractéristique courant-tension de l'une de ces diodes est présentée en figure 2.5.

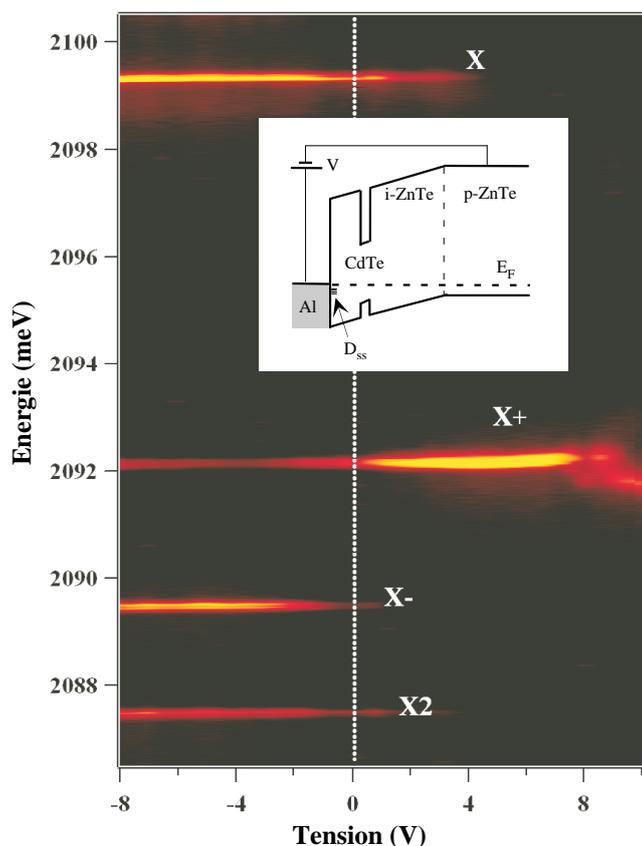


FIG. 2.4 – Spectres de photoluminescence d’une boîte quantique unique (M1662 k414) insérée dans une structure Schottky en fonction de la tension appliquée sur la diode, obtenus sous excitation non-résonante (2412 meV). Les raies d’émission peuvent être attribuées aux recombinaisons de l’exciton neutre (X), du biexciton (X_2), des excitons chargés positivement (X^+) et négativement (X^-). Le schéma en insert représente la structure de bandes dans la structure Schottky.

La figure 2.4 montre le spectre d’émission sous excitation non résonante d’une boîte quantique unique en fonction de la tension appliquée sur la diode. Les deux raies extrêmes peuvent être identifiées comme étant l’exciton et le biexciton de la boîte quantique. L’énergie de liaison biexciton-exciton $E_{X_2-X} = 12$ meV est en accord avec ce que l’on peut trouver dans la littérature. Nous verrons plus en détails leurs propriétés dans la suite. Leur présence à tension nulle montre que, dans ces conditions, l’état de charge de la boîte est majoritairement neutre. On observe entre l’exciton et le biexciton, deux autres raies d’émission qui peuvent être les premiers états de charge de la boîte quantique. L’application d’une tension positive ou négative sur la diode, en déplaçant le niveau de Fermi vis à vis des états confinés de la boîte quantique, doit permettre de les distinguer. En effet, lorsqu’une tension positive est appliquée, les états de surface et donc le niveau de Fermi se rapprochent du niveau fondamental de trou dans les boîtes quantiques et peut même passer au dessous. On doit alors charger positivement les boîtes quantiques par transfert de charge. Au contraire, une tension négative appliquée à la surface de l’échantillon doit favoriser les structures chargées négativement. On voit donc que la raie d’émission d’énergie 2092 meV

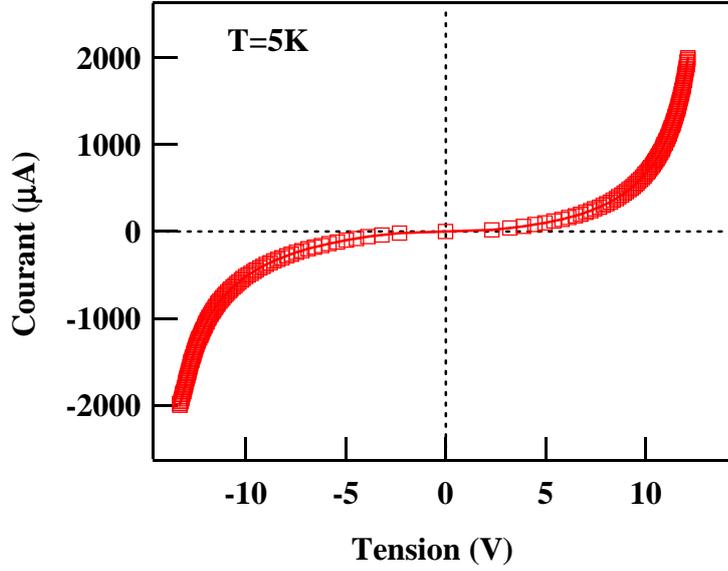


FIG. 2.5 – Courbe courant-tension d’une diode réalisée en plaçant des contacts électriques entre le masque d’aluminium et le substrat d’un échantillon de boîtes quantiques CdTe/ZnTe.

provient de la recombinaison d’un exciton chargé positivement, vraisemblablement X^+ alors que la raie d’émission d’énergie 2089.5 meV est liée à la présence d’un électron excédentaire dans la boîte. Nous avons ici l’un des premiers arguments permettant d’identifier X^+ et X^- dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe. Au fil de ce manuscrit, nous verrons d’autres indices venant conforter cette caractérisation, en particulier avec l’étude des boîtes quantiques magnétiques. Les énergies de liaisons de ces deux états de charge sont relativement stables de boîte à boîte :

$$\begin{aligned} 5.5 < E_{X^+-X} < 8meV \\ 8.5 < E_{X^- - X} < 10meV \end{aligned} \quad (2.1)$$

La présence simultanée de X^- et X^+ à tension nulle et le dopage p des boîtes quantiques sont a priori contradictoires. Elle témoigne de la complexité des processus de charge dans les échantillons étudiés. En particulier, l’environnement local d’une boîte quantique (défauts ou autres boîtes quantiques pouvant piéger des charges, structure de la couche de mouillage etc.) constitue un facteur non négligeable dans les mécanismes de charge. Une excitation non-résonante à 514 nm - 2412 meV - de la boîte quantique, du fait de cet environnement, influe sur l’état de charge de la boîte.

Prenons l’exemple de la couche de mouillage. Si celle-ci est presque inexistante, l’énergie d’excitation étant supérieure de 20 meV à la hauteur des barrières de ZnTe, les électrons et les trous sont injectés majoritairement dans les barrières. Dans les boîtes CdTe/ZnTe, il a été démontré qu’il est plus approprié de considérer des mécanismes de capture séparée de porteurs provenant des barrières [37]. La probabilité de capture d’un électron ou d’un trou seul serait trois

fois plus grande que celle de capturer un exciton. A faible excitation, l'état de charge de la boîte peut donc évoluer entre des états neutres, chargés positivement, ou négativement. On peut en outre imaginer que la probabilité de capturer un électron est légèrement supérieure à celle de capturer un trou étant donné la différence de profondeur du puits de potentiel que représente une boîte CdTe pour les deux types de porteurs.

Au contraire, si l'on a une couche de mouillage bien formée, la différence de confinement des électrons et des trous doit jouer un rôle important étant donné la section efficace de la couche de mouillage vis à vis de l'excitation. Les transitions indirectes entre la couche de mouillage et les barrières ne peuvent pas être négligées. Elles privilégient l'injection d'électrons dans la couche de mouillage qui peuvent ensuite relaxer rapidement dans les boîtes. Dans ce cas la probabilité d'obtenir des boîtes quantiques chargées négativement doit être assez importante.

Dans le cas de la boîte quantique présentée en figure 2.4, le spectre d'émission en champ nul montre que la probabilité pour la boîte d'être chargée négativement est faible. On peut donc supposer que la couche de mouillage a peu d'influence dans cet échantillon. Parallèlement, des pièges de charges aux environs de la boîte quantique peuvent influencer son état de charge. L'application d'une excitation non résonante doit tendre à neutraliser cet environnement et donc à modifier l'état de charge de la boîte quantique. Cependant cette influence est difficile à mesurer et varie d'une boîte à l'autre.

2.2.3 Influence des conditions d'excitation

Les conditions d'excitation doivent donc jouer un rôle important dans les mécanismes de charge des boîtes quantiques. Par exemple, lorsqu'un exciton est injecté dans une boîte quantique de manière résonante, la probabilité de créer X^- doit être quasiment nulle. Cet état de charge est pourtant observé sous excitation non-résonante. Afin d'étudier ces effets, des expériences d'excitation de photoluminescence (PLE) ont été réalisées. Celles-ci permettent de sonder l'absorption des boîtes quantiques en étudiant l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation. Un pic de luminescence montre que l'excitation entre en résonance avec un état excité de la boîte quantique à l'énergie indiquée. Son intensité reflète à la fois la capacité d'absorption de l'état excité et le couplage de ce dernier à l'état fondamental excitonique. La figure 2.6 montre des spectres de PLE réalisés sur quatre boîtes quantiques CdTe/ZnTe provenant de différents échantillons. L'annexe B donne une description de la structure et de la méthode de croissance des échantillons cités dans ce mémoire.

La figure 2.6 montre que chaque boîte quantique possède une structuration spécifique de ses états excités. Celle-ci dépend en effet des propriétés physico-chimiques de la boîte qui contrôlent le confinement des porteurs. Pour les boîtes quantiques auto-assemblées, il est donc logique d'observer une grande variété de spectres de PLE. On peut cependant regrouper les échantillons en deux catégories. Pour certains échantillons comme le M1662, la distribution de luminescence d'un ensemble de boîtes quantiques est située à haute énergie (~ 2085 meV). Au contraire, pour les derniers échantillons réalisés dans l'équipe, tel que le M1809, les boîtes quantiques ont une luminescence à beaucoup plus basse énergie (~ 1950 meV). Ceci explique notamment la différence de plage énergétique sondée lors des PLE car la plage d'utilisation du laser à colorant utilisé lors de ces expériences s'étend de 2000 à 2170 meV. Pour les boîtes quantiques se comportant comme celles de l'échantillon M1809, on observe une série d'états excités à basse énergie. 60 meV au dessus du fondamental, il n'y a plus aucune absorption jusqu'à ce qu'un continuum apparaisse 100 meV au dessus du fondamental. L'intensité de ce continuum dans les spectres de PLE montre que l'absorption est très forte à ces longueurs d'onde et que le continuum d'états est très bien

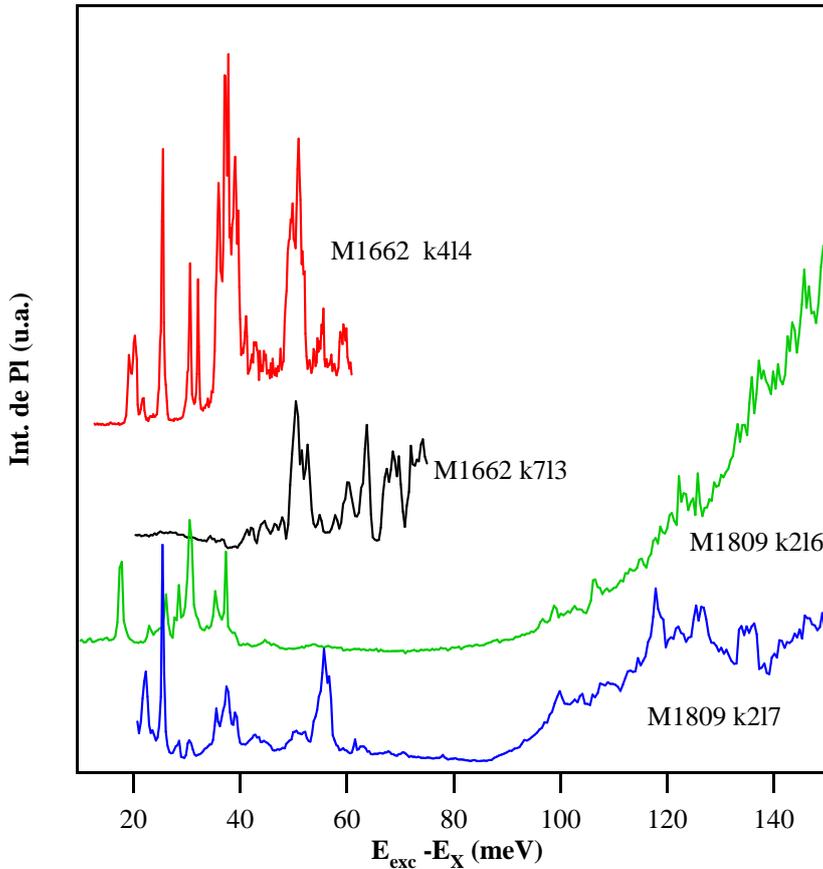


FIG. 2.6 – Intensité de photoluminescence de l’exciton de différentes boîtes quantiques en fonction de l’énergie d’excitation normalisée par rapport à l’énergie d’émission de l’exciton (PLE pour PhotoLuminescence Excitation).

couplé au niveau fondamental de la boîte. Les boîtes quantiques du type de l’échantillon M1662 luminescent à haute énergie. De ce fait, les états excités observés sont très rapidement superposés à un léger continuum d’absorption dû à la proximité de la couche de mouillage ou des barrières. L’annexe B ne montre pourtant pas de différence quant aux méthodes de croissance de ces échantillons.

Malgré cette différence, l’analyse des spectres de PLE des boîtes quantiques CdTe/ZnTe révèle des similitudes dans la structure des états excités. Pour les boîtes quantiques M1662 k414 et M1809 k217, ces similitudes sont vraiment flagrantes (Fig.2.6). Les boîtes quantiques présentent deux groupements de raies d’absorption : autour de 40 meV et 55 meV au dessus du fondamental. A 30 meV environ, on trouve également deux pics d’absorption plus ou moins bien couplés. Enfin, on observe une raie d’absorption très piquée aux environs de 25 meV, précédée d’une autre raie moins marquée 5 meV plus bas. Il existe très peu d’études théoriques ou expérimentales consacrées aux états excités des boîtes de semiconducteurs II-VI. De ce fait, il est difficile d’identifier ces structures. Seule la raie d’absorption très intense située 25 meV au dessus du fondamental peut être attribuée à une réplique de l’état fondamental induite par le couplage de l’exciton

avec les phonons LO. Lors de l'absorption par la boîte, il y a création simultanée d'un exciton dans l'état fondamental et d'un phonon LO. Cependant, l'absorption de la réplique phonons est fortement influencée par son couplage aux autres états excités [38, 39]. Dans les échantillons étudiés, il semble difficile d'observer la réplique phonon si elle n'est pas proche énergétiquement d'autres états excités : les boîtes quantiques M1662 k414 et M1809 k2l7 présentent toutes les deux un états excité 5 meV au dessous de la réplique phonon. Au contraire, la boîte M1662 k7l3 ne présente pas d'états excités aux environs de 25 meV et aucune raie phonon ne peut être observée.

De manière générale, l'absorption sur les états excités d'une boîte quantique n'engendre pas uniquement l'émission de l'exciton neutre. Certains états excités sont en effet communs à l'exciton neutre et à un ou plusieurs états chargés de la boîte quantique. La figure 2.7 présente les spectres de PLE de l'exciton neutre et des excitons chargés positivement et négativement pour deux boîtes quantiques provenant d'échantillons dont la luminescence est à plutôt basse énergie. L'annexe B montre que ces échantillons présentent des différences structurales :

- L'échantillon M1248 est caractérisé par un plan de dopage n entre le plan de boîtes quantiques et le masque. L'effet des états de surface devrait donc être écranté. Des transferts d'électrons pourraient en outre se produire du plan de dopage vers les boîtes quantiques. Enfin, les boîtes quantiques de cet échantillon résultent de la relaxation spontanée d'une couche assez épaisse de CdTe (6.5 MCs sans dépôt de tellure amorphe). On peut donc supposer l'existence d'une couche de mouillage importante dans cet échantillon.
- Pour l'échantillon M1662, la méthode du dépôt de tellure amorphe a été utilisée pour forcer la transition 2D-3D de 5.2 MCs de CdTe. On attend donc une couche de mouillage moins importante dans cet échantillon. De plus, l'état de charge des boîtes quantiques ne peut être influencé que par la proximité des états de surface de ZnTe (200 nm).

Ces deux échantillons sont donc complémentaires pour étudier les différents facteurs influençant l'état de charge de boîtes quantiques. Dans le cas (a), le spectre de PLE se divise en deux zones distinctes. Pour une énergie excitatrice inférieure à 2140 meV (40 meV au dessus du fondamental), la présence de trous excédentaires dans la boîte quantique semble dominer. Il n'y a presque aucune absorption de l'exciton chargé négativement. Au contraire on observe une structure d'absorption sur l'ensemble de cette plage pour X^+ . Pour des énergies supérieures à 2140 meV, la situation est inversée. On n'observe plus de luminescence de X^+ et la plupart des états excités sont partagés par l'exciton neutre et l'exciton chargé négativement. Cette tendance doit s'inverser à plus haute énergie car une excitation non résonante par le laser Argon favorise légèrement la luminescence de X^+ comme le montre la figure 2.4 sous champ électrique nul. Cependant cette nouvelle inversion ne nous est pas accessible expérimentalement.

Le dopage p provenant des états de surface augmente la probabilité pour les boîtes quantiques de contenir un trou excédentaire. Lorsque l'excitation se fait à très basse énergie, l'exciton est réellement injecté de manière résonante. De ce fait, on peut observer la formation de X^+ par l'association de l'exciton injecté et du trou excédentaire. Par contre, nous avons vu que l'offset de bande de valence entre CdTe et ZnTe est particulièrement faible. Une boîte quantique apparaît comme un puits de potentiel beaucoup plus important pour l'électron que pour le trou. Ainsi, lorsque l'énergie d'excitation devient suffisante, des transitions indirectes entre les états de trous de la couche de mouillage ou des barrières et les états confinés d'électrons dans la boîte peuvent se produire. L'excitation est quasi-résonante et favorise l'observation de complexes excitoniques chargés négativement. On peut qualifier ce processus de dopage dynamique des boîtes quantiques bien que, plus rigoureusement, il ne s'agisse que d'une séparation des charges positives et négatives aux environs des boîtes. Le bilan électrique local reste nul. Il reste cependant délicat

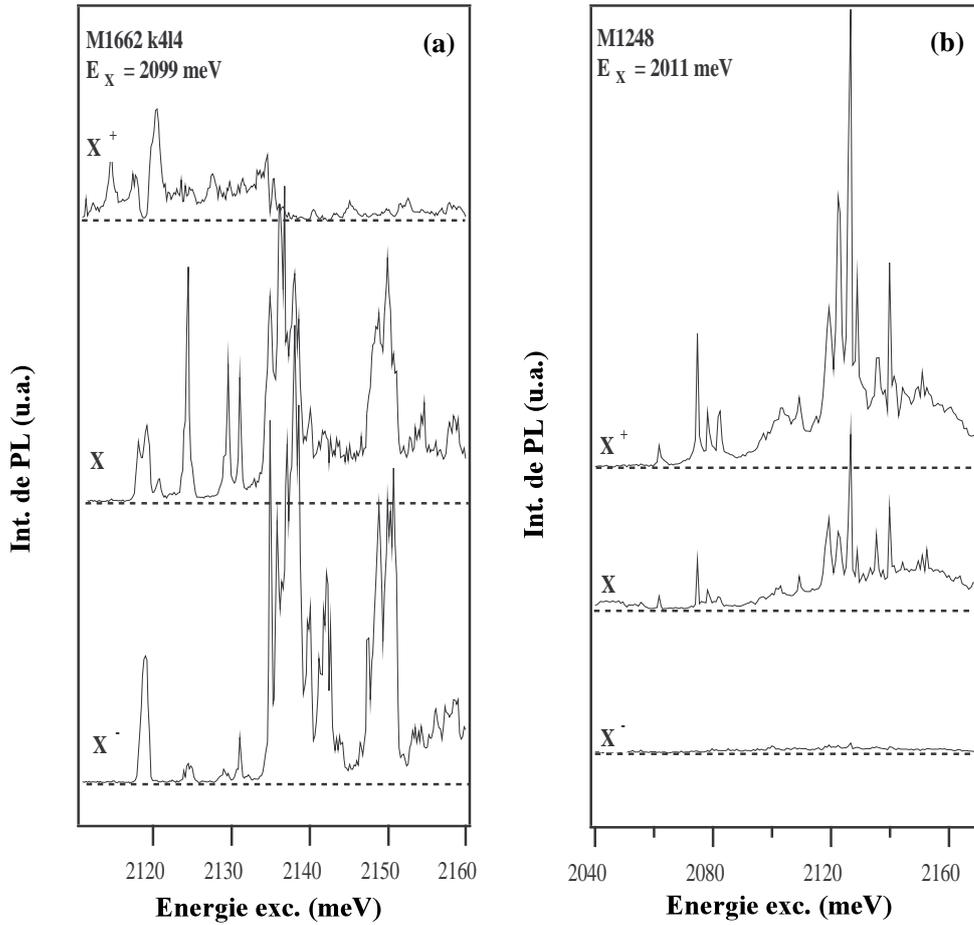


FIG. 2.7 – Spectres de PLE des trois états de charges (X , X^+ , X^-) de deux boîtes quantiques : (a) M1662 k4l4, (b) M1248-1.

d'expliquer la correspondance des états excités de l'exciton neutre et de l'exciton chargé négativement. Il est raisonnable de penser qu'un exciton est tout d'abord injecté de manière résonante lorsque la boîte est neutre et qu'ensuite une transition indirecte charge négativement la boîte. On doit alors avoir une compétition entre la durée de vie excitonique et le taux de génération d'électron excédentaire lié à l'intensité d'excitation. Il semble peut probable que l'exciton neutre et l'exciton chargé possèdent des états excités communs : l'interaction coulombienne directe et l'interaction d'échange produites par une éventuelle charge excédentaire doivent toujours modifier l'énergie des états excités dans une gamme supérieure à la résolution spectrale de notre excitation.

Seuls les trois pics d'absorption situés entre 2123 et 2133 meV sont beaucoup moins marqués pour l'exciton chargé négativement que pour l'exciton neutre. Ceci reflète une très faible probabilité d'injecter un électron excédentaire à ces énergies. Enfin, on constate à environ 2119 meV une zone énergétique où l'état de charge de la boîte est particulièrement instable : Deux pics d'absorption, l'un pour X^+ , l'autre pour X^- sont uniquement séparés d'1 meV. Entre 2119 et 2120 meV l'état de charge de la boîte s'inverse donc complètement. On peut analyser ce com-

portement de deux manières : Soit l'absorption sur l'un ou l'autre de ces états n'est possible que si la boîte est dans l'état de charge correspondant ; dans ce cas, il pourrait s'agir des répliques phonons des excitons chargés négativement et positivement. Soit les transitions possibles à ces deux énergies sont responsables de la charge de la boîte quantique. Etant donné les énergies de ces deux pics d'absorption, l'hypothèse des répliques phonon est peu envisageable. Il se produirait donc à ces énergies deux transitions indirectes chargeant positivement ou négativement la boîte selon le cas. Des pièges de charges aux environs de la boîte quantique pourraient avoir un rôle dans ce phénomène.

Nous avons donc quelques indices permettant d'imaginer les processus de charge de la boîte quantique pour une excitation en dessous des barrières de ZnTe. Intéressons nous à présent aux mécanismes de charges liés à une excitation non-résonante. L'excitation non-résonante semble favoriser la luminescence de X^+ contrairement à l'excitation quasi-résonante. Ceci révèle l'existence de deux processus de charges opposés. Nous pouvons faire entrer en compétition ces processus en couplant les deux conditions d'excitation. La figure 2.8(a) présente les spectres d'émission de la boîte quantique M1662 k4l4 pour trois conditions d'excitation. Le premier spectre correspond à une excitation quasi-résonante favorisant la luminescence de X^- . Le deuxième spectre est obtenu en ajoutant à l'excitation quasi-résonante une excitation non-résonante suffisamment faible pour ne pas contribuer de manière efficace à la luminescence de la boîte. Enfin le dernier spectre montre la contribution de l'excitation non-résonante seule à la luminescence de la boîte.

Il apparaît alors que l'excitation non-résonante, bien que trop faible pour contribuer à la luminescence, change radicalement l'état de charge de la boîte quantique. Lorsqu'une paire électron-trou est créée dans les barrières, celle-ci tend à neutraliser localement l'échantillon : l'électron est attiré par les charges positives et le trou par les charges négatives. Ce phénomène doit contrer de manière efficace la séparation de charge induite par les transitions indirectes : les électrons excédentaires des boîtes quantiques et les trous non-confinés aux environs des boîtes sont neutralisés. Il en va de même pour l'environnement électrique local dont l'influence doit diminuer sous excitation non-résonante. En terme de probabilité de capture, cela reviendrait à dire que lorsque des transitions indirectes peuplent les boîtes quantiques d'électrons et la couche de mouillage de trous, la probabilité de capture de trous par la boîte quantique augmente et celle de capturer des électrons diminue. Dans ce cas, même si la contribution à la luminescence de l'excitation non-résonante est négligeable, les porteurs capturés individuellement par la boîte seront majoritairement des trous. Ainsi, l'exciton chargé positivement est de nouveau favorisé.

Par contre, l'excitation non-résonante doit avoir un effet moindre sur le dopage p induit par les états de surface. Lorsqu'un trou passe par effet tunnel des états de surface vers le plan de boîtes, le déséquilibre de charge créé ne peut pas être caractérisé de "local" car la surface de l'échantillon et les boîtes quantiques sont séparées d'une centaine de nm. Dans ce cas, on peut considérer le bilan électrique des charges aux environs des boîtes positif. L'injection d'une paire électron-trou proche des boîtes ne peut pas changer localement l'état de charge et le dopage p persiste. En d'autres termes, si la probabilité de capture d'un électron par la boîte peut augmenter légèrement en raison de la présence d'un trou excédentaire dans la boîte quantique, les trous ne sont pas quant à eux attirés par des zones chargées négativement. La probabilité qu'ils soient capturés par la boîte quantique reste donc importante.

Les boîtes quantiques de l'échantillon M1248 présentent quant à elles un comportement radicalement différent (Fig.2.7(b)). Dans la plage énergétique sondée par le laser à colorant (30 à 150 meV au dessus du fondamental), il n'est pas possible d'observer la luminescence de l'exciton chargé négativement. La structure d'absorption de la boîte est également constituée de pics bien

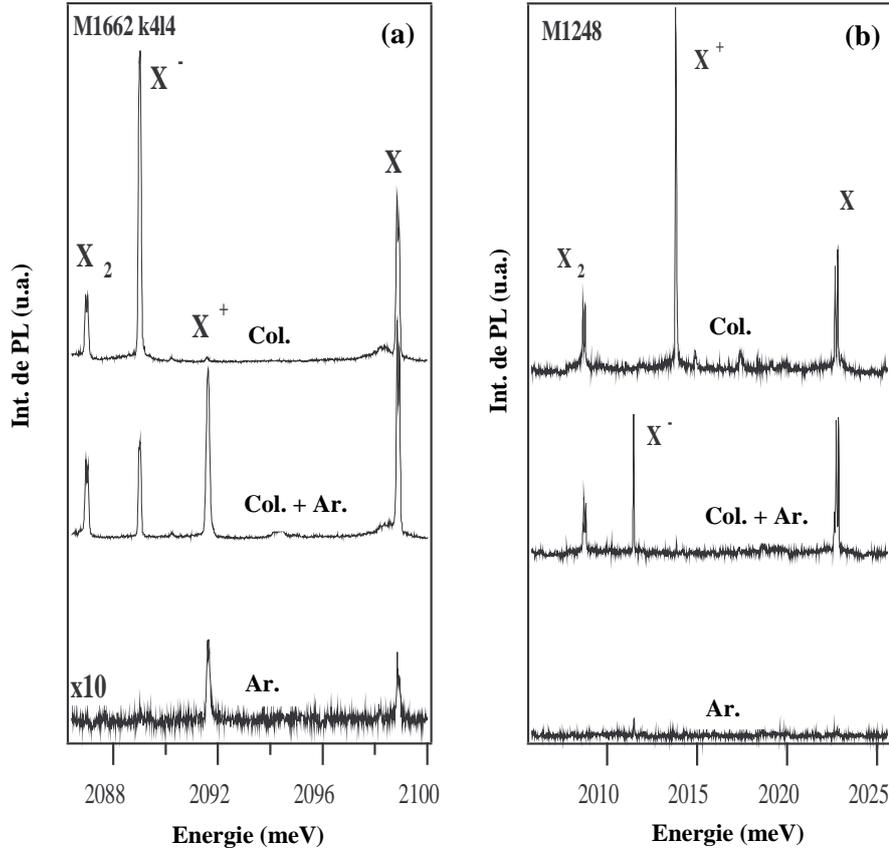


FIG. 2.8 – Luminescence des boîtes quantiques M1662 k414 (a) et M1248-1 (b) pour différentes conditions d’excitations : 1- Sous excitation non-résonante (Ar.) à très basse puissance. On constate la luminescence de X^+ pour la boîte M1662 k414 et X^- pour la boîte M1248-1. 2- Sous excitation résonante (Dye) permettant de faire apparaître l’état de charge opposé. Les énergies d’excitation sont 2119 meV et 2126 meV pour les boîtes M1662 k414 et M1248-1 respectivement.

marqués superposés à un faible continuum. Cependant elle est, pour ces boîtes, partagée par X et X^+ . Ce comportement tend à montrer que les boîtes quantiques possèdent une très forte probabilité d’être chargée positivement.

Cet échantillon contient pourtant un plan de dopage n (Al à $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 30 nm du plan de boîtes (voir annexe B). On s’attendrait alors à observer principalement la luminescence de boîtes quantiques chargée négativement. L’effet de ce plan de dopage doit être comparé à celui des états de surface au niveau du masque d’aluminium. La densité d’états au niveau d’une jonction Schottky Al/ZnTe a été estimée à $4.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}/\text{eV}$ [34]. Le plan de dopage n peut donc être compensé par une élévation du niveau de Fermi à l’interface métal-semiconducteur inférieure à 1 meV. Le plan de dopage n ne doit donc pas avoir de réel effet sur l’état de charge des boîtes quantiques. De plus, les états de surface dans l’échantillon M1248 sont situés à une distance beaucoup plus proche du plan de boîtes quantiques que pour l’échantillon M1662 (120 nm contre 200). Il convient donc *a posteriori* de considérer un dopage p assez important pour les boîtes quantiques de l’échantillon M1248.

L'effet de l'excitation non-résonante sur l'état de charge des boîtes quantiques de l'échantillon M1248 est également surprenant. Comme précédemment, nous avons réalisé trois spectres de luminescence d'une boîte quantique pour trois conditions d'excitation : quasi-résonante seule, non-résonante seule n'influençant pas la luminescence et excitation combinée. L'excitation non-résonante favorise très efficacement la luminescence de X^- . Ce résultat est en contradiction avec le dopage p de l'échantillon mais peut s'expliquer par l'importance de la couche de mouillage. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.2, l'excitation non-résonante favorise alors l'injection d'électrons dans la couche de mouillage par transitions indirectes. Ceci résulte donc en un dopage n dynamique de la couche de mouillage et la luminescence des boîtes quantiques peut être dominée par l'exciton chargé négativement.

2.2.4 Dynamique de charge dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe

Pour mieux comprendre les mécanismes de charge optique des boîtes quantiques CdTe/ZnTe, nous avons procédé à des expériences de luminescence résolue en temps. Le principe de ces expériences est d'alterner deux conditions d'excitations afin de favoriser l'un ou l'autre des deux états chargés d'une boîte quantique. On sélectionne donc une énergie d'excitation résonante favorisant la luminescence de l'exciton chargé qui n'apparaît pas sous excitation non-résonante. On ajoute ensuite une faible excitation non-résonante modulée au cours du temps. On utilise une modulation créneau "tout ou rien" à l'aide d'un modulateur acousto-optique.

Nous avons procédé à ces expériences pour les deux boîtes quantiques étudiées précédemment. Les courbes de luminescence des états chargés de ces deux boîtes sont tracées en figure 2.9. Ces deux exemples permettent d'étudier la dynamique de trois processus de charge différents d'une boîte quantique : l'injection d'électrons excédentaires par transitions indirectes quasi-résonantes, l'injection de trous par effet tunnel depuis les états de surface et le dopage n dynamique de la couche de mouillage par transitions indirectes non-résonantes.

Intéressons-nous tout d'abord au cas (a). X^- apparaît en quelques dizaines de μs . Ce mécanisme, plutôt lent, traduit le peu d'efficacité de l'injection d'électrons excédentaires directement dans la boîte par excitation quasi-résonante. Au contraire, l'injection de porteurs dans les barrières provoque une brusque disparition de X^- (quelques μs) et X^+ apparaît dans le même temps. La relaxation de porteurs dans les barrières et la couche de mouillage est usuellement considérée de l'ordre de la dizaine de ps. La séparation de charges induite par l'excitation quasi-résonante disparaît dans cette gamme de temps et la boîte quantique se charge ensuite positivement avec un temps caractéristique lié à l'injection de trous par effet tunnel.

Lorsque l'existence d'un état de charge donné dans les boîtes quantiques provient du transfert de charge depuis un plan de dopage, la dynamique de charge des boîtes est contrôlée par les processus d'effet tunnel impliqués dans le transfert. Le temps caractéristique d'apparition de X^+ représente donc la dynamique de l'effet tunnel des trous depuis les états de surface. Pour les deux échantillons étudiés le temps caractéristique d'apparition de X^+ est de l'ordre de la μs .

Enfin, pour l'échantillon M1248, l'excitation non-résonante provoque la disparition de X^+ et l'apparition de X^- en un temps très court inférieur à la μs . Ceci montre que le dopage dynamique de la couche de mouillage par des électrons est un phénomène violent. Cette dépendance temporelle est à comparer à l'injection quasi-résonante d'électrons dans les boîtes de l'échantillon M1662. La différence d'efficacité des deux types de transitions indirectes (barrières-couche de mouillage ou barrières-boîte quantique) est lié à la densité d'états dans l'état final. En effet, les transitions vers la couche de mouillage doivent être beaucoup plus efficace car elles se font vers un continuum d'états à l'inverse des transitions vers la boîte quantique où l'état final est discret.

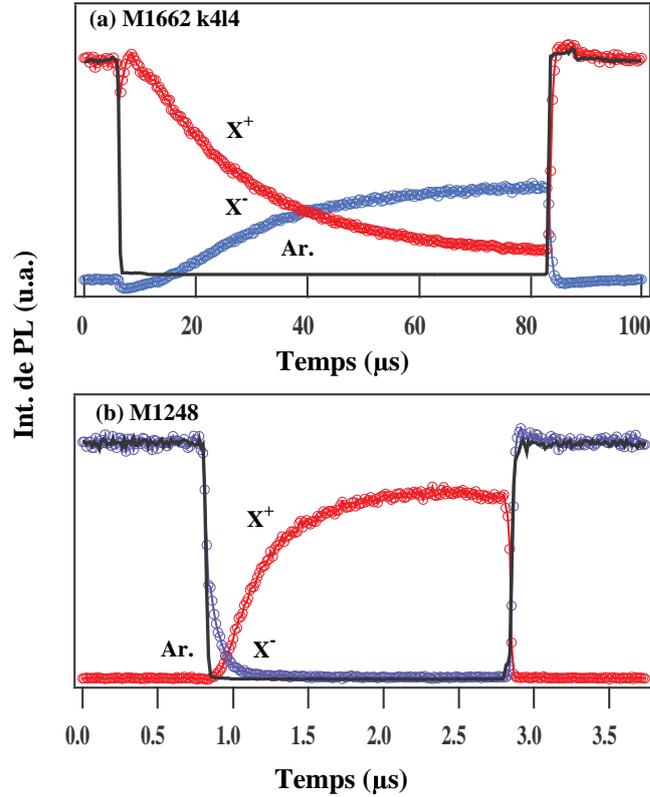


FIG. 2.9 – Luminescence résolue en temps des boîtes quantiques M1662 k414 (a) et M1248-1 (b). Les boîtes quantiques sont excitées en continu de manière résonante (2119 meV pour (a) et 2126 meV pour (b)). Une excitation Ar. dépendante du temps perturbe l'état de charge du système (créneaux de 20 μs pour une période de 100 μs pour (a) et créneaux de 1.7 μs pour une période de 3.7 μs pour (b)).

Ces temps caractéristiques de charge dépendent bien entendu de l'intensité d'excitation. C'est ce que montre la figure 2.10. Cette étude de l'intensité d'excitation non-résonante a été réalisée pour la boîte quantique de l'échantillon M1248 précédemment étudiée. Le graphique (a) montre que la vitesse de disparition de X^+ lors du dopage n dynamique de la couche de mouillage augmente bien entendu avec l'intensité d'excitation non-résonante. En multipliant l'intensité d'excitation par quatre, on augmente considérablement la densité d'électrons aux environs des boîtes et le temps caractéristique de disparition de X^+ passe d'environ 170 ns à 40 ns. Cependant l'intensité d'excitation non-résonante peut également influencer sur la dynamique de charge après son extinction, c'est ce que montre les graphiques (b) et (c) réalisés pour des intensités d'excitation non-résonante de 50 et 10 mW. Il ne s'agit pas ici d'un changement de temps caractéristique de charge mais d'un décalage temporelle de mise à l'équilibre du fait d'états de charges initiaux différents. En effet, lorsque l'intensité de l'excitation non-résonante est forte (cas (b)), à son extinction, la boîte est statistiquement fortement chargée négativement. On ne pourra donc observer X^+ qu'une fois la probabilité que la boîte soit chargée négativement passée en dessous

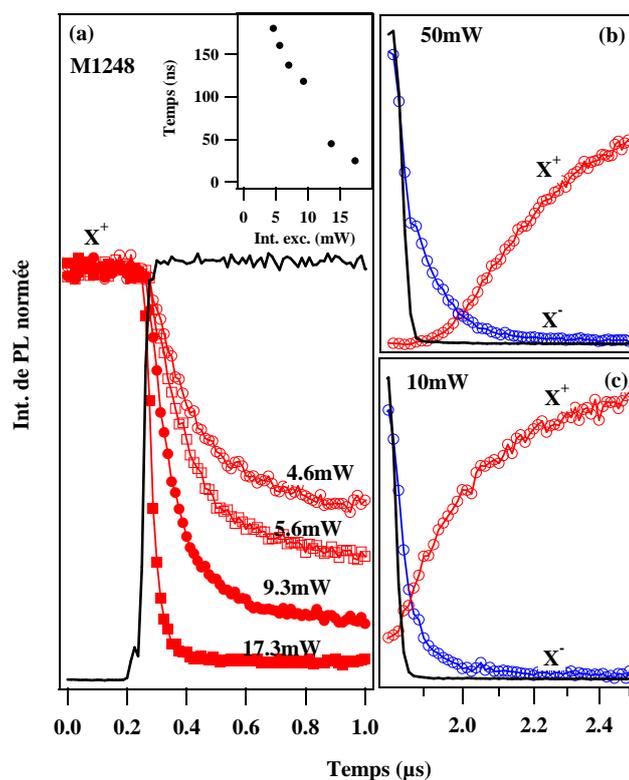


FIG. 2.10 – Luminescence résolue en temps de la boîte M1248-1. (a) Luminescence de X^+ pour différentes intensités d’excitation non-résonante. La luminescence est normée à 1 sous excitation résonante. (b) et (c) Evolution de X^+ et X^- pour deux intensités d’excitation non-résonante.

d’une certaine valeur. La probabilité que la boîte soit chargée négativement à la fin du créneau diminue avec l’intensité d’excitation non-résonante. La boîte quantique se charge donc positivement plus rapidement pour de faibles intensités d’excitation non-résonante. La comparaison des graphiques (b) et (c) montre particulièrement bien le délai à l’apparition de X^+ pour deux intensités d’excitation non-résonante.

2.2.5 Contrôle électrique et optique de l’état de charge d’une boîte quantique

Les possibilités de contrôle de l’état de charge d’une boîte quantique CdTe/ZnTe sont donc à la fois électriques et optiques. Dans le cadre de l’étude de boîtes quantiques magnétiques, il s’avère particulièrement intéressant de pouvoir accéder aux premiers états de charge d’une boîte quantique car ceux-ci permettent d’étudier l’interaction entre un porteur unique, électron ou trou, et des atomes magnétiques. Cette variété des méthodes de charge s’avère parfois essentielle à l’étude des différents états de charge d’une boîte quantique. Il arrive en effet que certains échantillons répondent plus difficilement à l’une ou l’autre des méthodes de charge. La figure 2.11 montre les spectres de PLE de la boîte M1809 k2l6 sous champ électrique nul (a) et quand on applique une tension de 11V sur la diode Schottky (b).

En champ électrique nul, il n’est pas possible d’observer l’exciton chargé positivement. Ceci

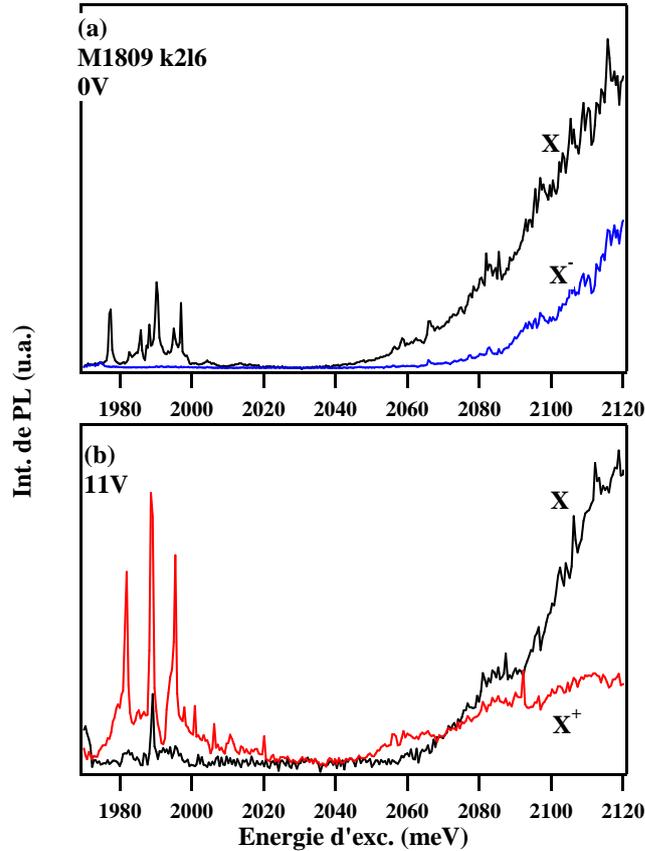


FIG. 2.11 – Spectres de PLE des différents états de charges observés pour la boîte quantique M1809 k2l6. (a) Spectre réalisé en champ électrique nul. (b) Spectre réalisé lorsque la diode Schottky est soumise à une tension de 11V.

révèle un faible couplage avec les états de surface. Comme nous l'avons vu précédemment, il existe une série d'états excités à basse énergie pour l'exciton neutre. Ceux-ci ne sont pas partagés par d'autres états de charge. A haute énergie au contraire, le continuum d'absorption permet la luminescence simultanée de l'exciton neutre et de X^- . Ce continuum particulièrement marqué est attribué à l'influence de la couche de mouillage. Comme précédemment, ce continuum favorise la présence d'électrons excédentaires dans la boîte par transitions indirectes entre la couche de mouillage et les états confinés de la boîte quantique. Afin d'observer la luminescence de X^+ , il est donc nécessaire d'augmenter le couplage de la boîte aux états de surface. L'application d'une tension positive entre le masque d'aluminium et le contact arrière favorise l'effet tunnel de trous vers les boîtes. Ainsi sous une tension de 11 V (2.11(b)), le spectre de PLE change radicalement. A présent, il n'est plus possible d'observer X^- , même à haute énergie. Les états excités présents à basses énergie ont légèrement changés et avantagent la luminescence de X^+ .

Les boîtes quantiques de l'échantillon présentent en outre la particularité suivante : Lorsqu'elle sont soumises à une excitation non-résonante, leurs spectres d'émission n'évoluent pas lorsqu'on applique une tension à la structure Schottky. L'exciton chargé positivement est absent

des spectres et X^- domine quelque soit la tension appliquée. Il semble que dans ces échantillons le dopage dynamique lié à l'excitation non-résonante soit particulièrement efficace. Pour étudier l'évolution de la luminescence des boîtes de cet échantillon sous champ électrique nous avons donc excité les boîtes quantiques de manière résonante, à 1990 meV pour la boîte k2l6 et à 2006 meV pour la boîte k2l7 (2.12). Pour ces deux boîtes, ces états excités sont localisés à basse énergie, loin d'un continuum d'absorption justifiant l'existence de transitions indirectes qui pourraient charger négativement la boîte quantique. Pour la boîte quantique k2l7 la présence de X^- à cette énergie n'est pas expliquée. Il pourrait s'agir d'un état résonant où le trou est particulièrement instable et peut fuir de la boîte avant de relaxer sur l'état fondamental.

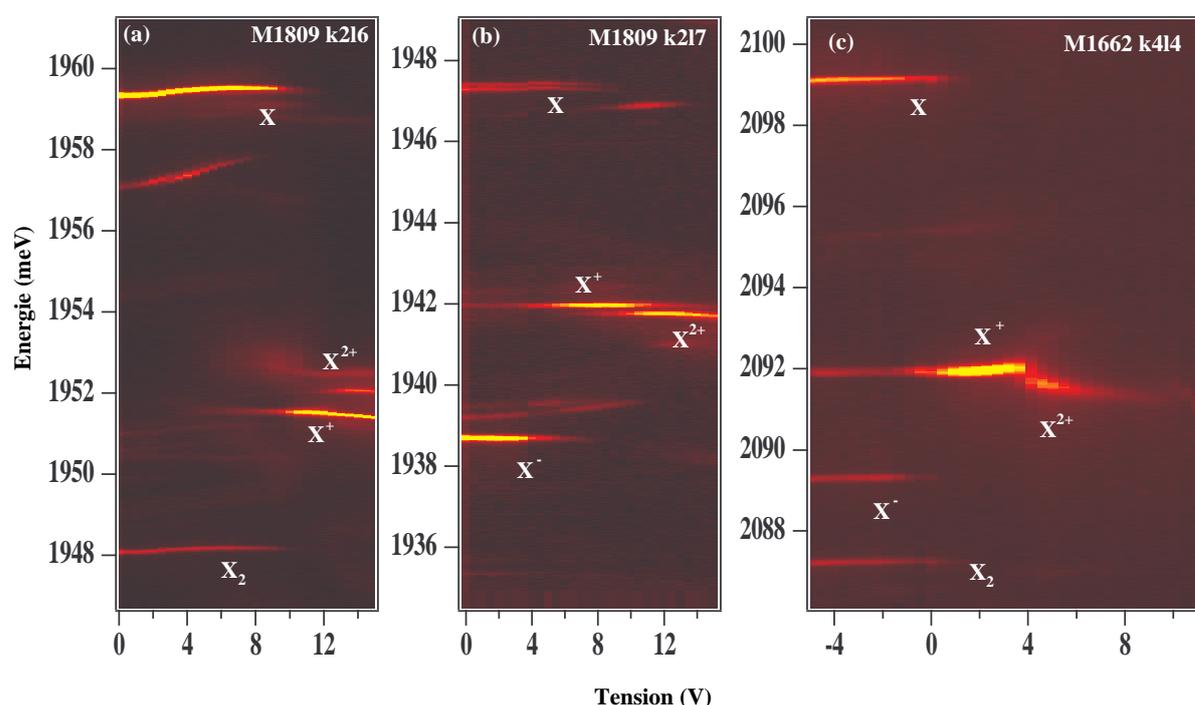


FIG. 2.12 – Luminescence sous champ électrique de deux boîtes quantiques : (a) boîte M1809 k2l6 excitée à 1990 meV ; (b) boîte M1809 k2l7 excitée à 2006 meV ; (c) boîte M1662 k4l4 excitée à 2412 meV (non résonant) à très basse puissance.

Pour les deux boîtes quantiques de l'échantillon M1809 (Fig.2.12(a) et (b)), l'application d'un champ électrique sur l'échantillon provoque alors un changement de l'état de charge. L'évolution des spectres d'émission sous champ électriques est semblable à celle de la figure 2.4. Seul, l'état de charge initial (0 V) diffère. Par contre, pour cet échantillon il est possible d'augmenter davantage la tension appliquée sans perdre la luminescence. Pour de fortes tensions positives, la luminescence de l'exciton chargé positivement s'estompe pour faire place à une nouvelle raie située dans la même gamme énergétique. Elle se situe au dessus de X^+ pour la boîte k2l6 et en dessous pour la boîte k2l7. On peut vraisemblablement attribuer cette raie à la luminescence de X^{2+} . Cet état de charge reste malgré tout difficilement accessible car il requiert la combinaison d'une excitation résonante et l'application d'un fort champ électrique. Une étude détaillée pose donc quelques problèmes. Nous reparlerons de X^{2+} dans le chapitre consacré à la dynamique de

spin des boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI.

Le choix de l'excitation : résonant ou non-résonant, a donc un impact important sur le comportement des boîtes quantiques sous champ électrique. On constate également que l'intensité d'excitation peut modifier ce comportement. C'est ce que montre la comparaison des évolutions sous champ électrique de la luminescence de la boîte quantique M1662 k4l4 présentées en figures 2.4 et 2.12(c). Sur la figure 2.12(c), où l'expérience a été réalisée à plus basse puissance d'excitation, on observe que l'exciton chargé négativement est très peu favorisé, même à tension négative. Au contraire, la raie attribuée à X^{2+} apparaît à beaucoup plus faible tension positive (4V).

Le contrôle électrique ou optique de l'état de charge d'une boîte quantique est un outil essentiel de spectroscopie. Même si les processus sous-jacents restent mal identifiés, ce dernier offre la possibilité d'accéder aux différents états de charges d'une même boîte quantique et d'étudier indépendamment le comportement d'un électron ou d'un trou confiné dans une boîte. Dans la section suivante nous allons voir que l'étude simultanée des différents états de charge d'une même boîte quantique est essentiel à la compréhension des propriétés optiques des boîtes quantiques CdTe/ZnTe. Nous verrons en particulier que ces boîtes quantiques sont souvent caractérisées par un mélange de bande de valence non-négligeable ayant de fortes répercussions sur leurs propriétés d'émission.

2.3 Mélange de bande de valence dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe

Les propriétés optiques des principaux complexes excitoniques dans une boîte quantique ont été intensivement étudiées dans les dix dernières années. Il a notamment été démontré que l'interaction d'échange électron-trou joue un rôle prépondérant dans la structure fine des différents complexes excitoniques. Le modèle de l'interaction d'échange dans l'approximation de la masse effective a été développé par Pikus et Bir [15]. Dans un semiconducteur massif, l'interaction coulombienne entre un électron et un trou peut se décomposer en trois composantes : l'interaction coulombienne directe ou intrabande, l'interaction d'échange longue portée et l'interaction d'échange courte portée.

L'interaction d'échange longue portée peut être interprétée comme le résultat de recombinaisons et de générations virtuelles d'une paire électron-trou. De manière classique, cette interaction peut être modélisée en considérant le champ électromagnétique macroscopique créé par la paire électron-trou et son effet auto-consistent sur l'énergie de la paire. D'une part elle lève la dégénérescence entre excitons radiatifs et non-radiatifs d'une énergie δ_0^{lr} . D'autre part, s'il existe une asymétrie des fonctions d'onde de l'électron et du trou, elle couple les états radiatifs l'un à l'autre.

L'interaction d'échange courte portée peut quant à elle être définie comme une interaction de contact. Elle dépend du moment cinétique des porteurs et de la symétrie du système. En symétrie tétraédrique, sa forme la plus générale est :

$$\mathcal{H}_{exc}^{sr} = a(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{j}) + \sum_{i=x,y,z} b_i(\sigma_i \cdot j_i^3) \quad (2.2)$$

où les paramètres énergétiques a et b_i sont définis de manière effective.

Pour un exciton 0D, les interactions d'échange courte et longue portées sont traitées dans le

sous espace des excitons lourds ($J_z = +1, -1, +2, -2$) à travers le hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_{exc} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\delta_2 e^{-2i\phi_2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}\delta_2 e^{2i\phi_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta_0 & \frac{1}{2}\delta_1 e^{-2i\phi_1} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\delta_1 e^{2i\phi_1} & -\delta_0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Les constantes δ_0 , δ_1 et δ_2 définissent respectivement l'énergie de séparation entre excitons radiatifs et non-radiatifs, l'énergie de séparation du doublet non-radiatif et celle du doublet radiatif. La contribution de l'échange longue portée à l'écart énergétique radiatifs - non-radiatifs δ_0^{lr} est controversé. Les publications théoriques récentes prédisent qu'elle serait comparable à la contribution de l'échange courte portée δ_0^{sr} dans les boîtes quantiques et même supérieure dans les nanocristaux [40, 41, 42]. Nous considérerons par la suite que ces contributions sont égales. Les termes de mélange $\delta_{1,2}$ reflètent l'existence d'anisotropies du système dans le plan de croissance. Les phases $\phi_{1,2}$ définissent les directions des axes d'anisotropie relativement à un axe de référence défini arbitrairement.

Expérimentalement, dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe, on observe une séparation entre excitons radiatifs et non-radiatifs de l'ordre de 1 meV. La dégénérescence des excitons radiatifs est le plus souvent levée. On observe donc un doublet d'émission dont les raies sont séparées de quelques dizaines à quelques centaines de μeV . Par contre les expériences réalisées à ce jour ne rapportent aucune levée de dégénérescence des excitons non-radiatifs. Ces caractéristiques peuvent être décrites par le modèle de l'interaction d'échange présenté ci-dessus. Lorsque l'on se place dans l'approximation du trou lourd, les éléments non-diagonaux du hamiltonien 2.3 ne peuvent provenir que du terme longue portée et de la correction tétraédrique au terme courte portée. Or, l'interaction d'échange longue portée, de part sa nature, n'a d'influence que sur les états optiquement actifs. Comme il n'est pas observé de dédoublement des états non-radiatifs, la contribution courte portée aux termes non-diagonaux est considérée négligeable. L'échange à courte portée est donc réduit à une interaction de type Ising. On considère donc habituellement que la séparation des états radiatifs est produite par une anisotropie dans le plan du potentiel de confinement qui réduit la symétrie des fonctions d'onde des porteurs confinés. L'interaction d'échange électron-trou à longue portée mélange alors les états radiatifs $J_z = \pm 1$ par le biais du terme $\delta_2^{lr} e^{2i\phi_2}$ pour former deux états non-dégénérés :

$$\begin{aligned} |\pi_{\phi_2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle + e^{2i\phi_2}|-1\rangle) \\ |\pi_{\phi_2+90^\circ}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle - e^{2i\phi_2}|-1\rangle) \end{aligned} \quad (2.4)$$

dont les transitions sont linéairement polarisées dans les directions ϕ_2 et $\phi_2 + 90^\circ$ qui sont les axes de symétrie du potentiel de confinement dans le plan de croissance. Ces états sont communément appelés X et Y. L'écart énergétique entre ces transitions vaut δ_2^{lr} . Des écarts pouvant atteindre 500 μeV ont été mesurés expérimentalement [43].

Pour les excitons chargés X^+ et X^- , on considère des transitions depuis un système à trois particules vers un système à une particule. Dans l'état excité, les deux porteurs de même nature sont appariés. En terme de hamiltonien, deux approches permettent de décrire ce type de système. La première est de considérer que les deux porteurs appariés forment un système de spin nul qui ne peut contribuer aux interactions d'échange. L'état excité équivaut alors à un système constitué d'un seul porteur isolé (un électron pour X^+ et un trou pour X^-). Lors de la désexcitation du

système, celui-ci est projeté dans un état constitué également d'un porteur isolé mais de nature opposée. Dans cette approche, l'état final du système a une importance et un hamiltonien doit lui être attribué. Nous le verrons plus loin, dans les sections consacrées à la magnéto-optique et aux excitons chargés dans les boîtes magnétiques. Nous appellerons cette approche "modèle du porteur isolé".

La deuxième approche est de considérer le porteur excédentaire comme spectateur du phénomène de recombinaison excitonique. Nous définissons ici le porteur excédentaire comme le porteur qui n'est pas impliqué dans la transition radiative du système. Puisque ce porteur existe à la fois dans l'état initial et l'état final, il n'est pas nécessaire de considérer son énergie. Son seul effet est de rendre "invisible" le porteur auquel il est apparié vis à vis du troisième porteur opposé en charge. Dans cette approche, on considère donc l'état excité comme un système constitué d'une paire électron-trou, comme pour l'exciton neutre. Cependant, celle-ci ne peut être qu'optiquement active et n'est pas soumise à l'interaction d'échange. Lorsque ce système se désexcite, il est projeté dans l'état vide. Nous appellerons cette approche "modèle du porteur spectateur". Dans une approche comme dans l'autre, il n'existe pas d'interaction d'échange entre porteurs. La dégénérescence du système n'est donc pas levée en champ magnétique nul. Il n'y a pas de structure fine d'émission pour les excitons chargés X^+ et X^- . Une raie d'émission unique caractérise ces complexes excitoniques.

Enfin, l'état de biexciton n'est pas, lui non plus, influencé par l'interaction d'échange. Il est constitué de deux électrons et deux trous appariés. C'est donc un singulet de spin [44, 45]. Par contre la transition biexcitonique se produit depuis l'état de biexciton vers l'état d'exciton. La dégénérescence de ce dernier étant levée par l'interaction d'échange, les transitions optiques biexcitoniques possèdent elles aussi une structure fine. Sur le plan énergétique, il existe une symétrie miroir entre le biexciton et l'état vide par rapport à l'état d'exciton. Les transitions de l'exciton et du biexciton obéissent donc à une symétrie miroir en énergie. En ce qui concerne la polarisation, il est aisé de montrer que l'état de biexciton ne peut être formé que par l'absorption de deux photons de même polarisation linéaire [46]. On observe uniquement une symétrie miroir en énergie entre les transitions excitoniques et biexcitoniques si l'on analyse des polarisations linéaires. Par contre, en polarisation circulaire, le biexciton est créé par absorption de deux photons d'hélicités opposées. On a alors symétrie miroir en énergie et en polarisation. Cependant, un détail peut venir perturber cette symétrie : l'exciton est un multiplet ; la relaxation sur les niveaux d'énergie de l'exciton a donc une influence sur l'intensité d'émission des différentes transitions. Au contraire, le biexciton est un singulet ; il n'existe donc pas de phénomènes de population pour les transitions biexcitoniques et leur intensité doit uniquement refléter leur force d'oscillateur.

Nous allons voir à présent qu'un certain nombre de caractéristiques des spectres d'émission de ces complexes excitoniques remettent en cause ce modèle simple pour les boîtes quantiques CdTe. Grâce à ces constats, nous verrons que le mélange de bande de valence n'est pas négligeable de manière générale dans les boîtes quantiques étudiées. Cette information est essentielle pour l'étude de la dynamique de spin dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe magnétiques ou non.

2.3.1 Polarisation linéaire de l'émission des boîtes quantiques

La figure 2.13 présente les spectres d'émission résolus en polarisation des différents états de charge d'une même boîte quantique. Quelque soit l'état de charge de la boîte, son émission est linéairement polarisée suivant une direction constante (environ 10° par rapport à l'axe 110). Le taux de polarisation linéaire est lui aussi constant et vaut environ 40%. On constate en outre, pour

l'exciton et le biexciton, que les directions de polarisation des raies du doublet d'émission ne sont pas perpendiculaires comme nous l'avons prédit auparavant. L'angle entre ces deux directions, que nous appellerons χ_X est d'environ 110° pour cette boîte. Mais laissons pour le moment cette particularité de côté et attachons nous à comprendre l'origine du taux de polarisation linéaire observé.

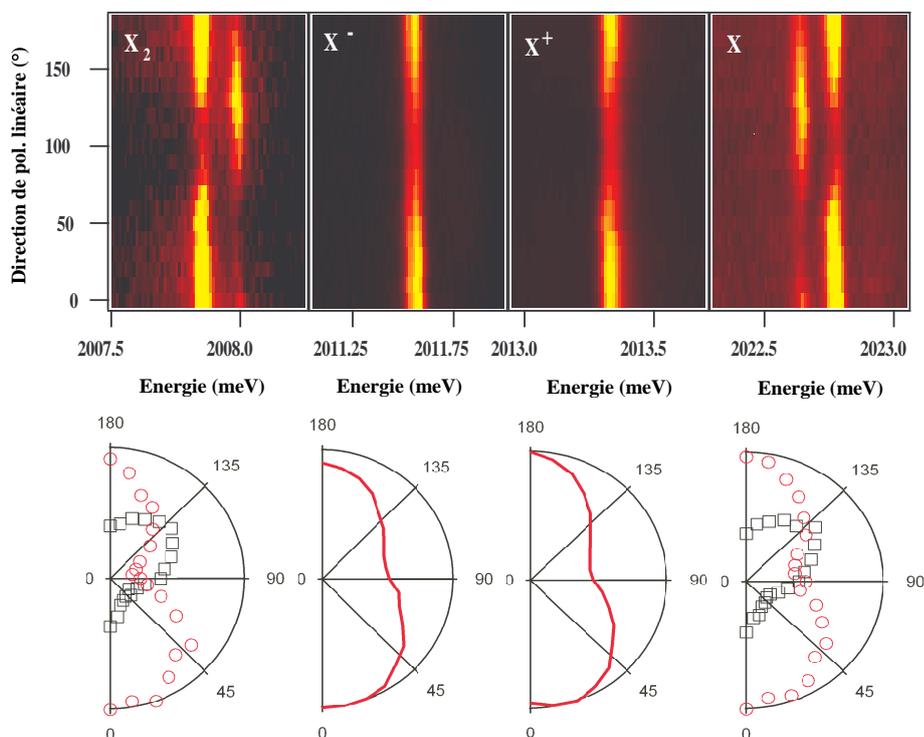


FIG. 2.13 – Spectres de luminescence résolus en polarisation des différents états excitoniques d'une boîte quantique (M1248-1). Pour plus de clarté on a également tracé les graphiques de l'intensité de luminescence en coordonnées polaires. L'angle de polarisation est mesuré par rapport à l'axe cristallographique 110 de l'échantillon. Pour l'exciton (le biexciton), l'intensité de la raie haute (basse) énergie est tracée en cercles ouverts.

Un taux de polarisation linéaire significatif est observé pour la plupart des boîtes quantiques étudiées, quelque soit l'échantillon. Cette polarisation ne peut provenir d'artefacts expérimentaux (voir annexe C). Le taux de polarisation varie généralement de quelques pourcents à 50% de polarisation et se situe en moyenne autour de 30%. Par contre, la direction de polarisation change de boîte à boîte et nous n'avons observé aucune tendance significative sur l'orientation de polarisation vis à vis des axes cristallographiques des échantillons. La direction de polarisation apparaît comme une caractéristique de chaque boîte quantique. Si cette polarisation est causée par l'environnement de la boîte tel qu'une distribution inhomogène de contraintes, les variations doivent se faire très localement. La figure 2.14 montre en effet que deux boîtes quantiques excitées à travers la même ouverture peuvent présenter des polarisations linéaires dans deux directions différentes. Il s'agirait donc de modifications locales de l'échantillon à une échelle inférieure au micron.

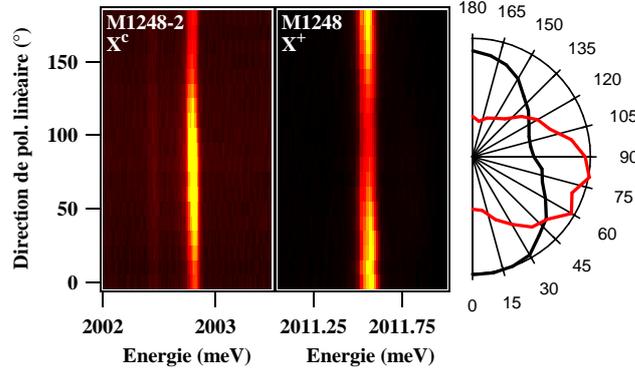


FIG. 2.14 – Spectres de luminescence résolus en polarisation de deux boîtes quantiques (M1248-1 et M1248-2) dans la même ouverture de masque (diamètre $1 \mu\text{m}$). Sur le graphique polaire, l'intensité de PL de la boîte M1248-2 est tracée en rouge.

Nous avons vu que la polarisation observée était indépendante de l'état de charge de la boîte quantique. En particulier, dans le cas des excitons chargés X^+ et X^- , il n'existe pas d'interaction d'échange entre porteurs confinés. Ainsi la polarisation observée ne peut provenir que de la symétrie de la bande de valence. Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons vu que nous pouvions réduire cette description à l'effet d'une relaxation inhomogène de contraintes par l'utilisation du hamiltonien de contraintes moyen 1.15. Par diagonalisation de ce hamiltonien, on obtient les états fondamentaux de trous :

$$\begin{aligned} |\Phi_h^+\rangle &\propto \chi_{hh}(\mathbf{r}) | +3/2\rangle - \varphi \chi_{lh}(\mathbf{r}) | -1/2\rangle \\ |\Phi_h^-\rangle &\propto \chi_{hh}(\mathbf{r}) | -3/2\rangle - \varphi^\dagger \chi_{lh}(\mathbf{r}) | +1/2\rangle \end{aligned} \quad (2.5)$$

où φ est un complexe et $\chi_{lh(hh)}(\mathbf{r})$ la fonction enveloppe du trou léger (lourd).

Réduisons pour un temps cette étude au cas d'un mélange de bande de valence faible ($\rho_s \ll \Delta_{lh}$). Dans ce cas $\varphi \simeq \rho_s / \Delta_{lh} e^{2i\theta'_s}$. Par le calcul de l'élément de matrice dipolaire présenté au chapitre 1, nous obtenons les forces d'oscillateur des transitions impliquant les paires électron-trou $|\downarrow_e, \Phi_h^+\rangle$ and $|\uparrow_e, \Phi_h^-\rangle$:

$$\begin{aligned} \Omega(\phi) &\propto 1 + A^2 + 2A \cos(2(\alpha - \theta_s)) \\ \text{avec } A &= \frac{1}{\sqrt{3}} \eta \frac{\rho_s}{\Delta_{lh}} \\ \text{et } \eta &= \frac{\int \chi_e(\mathbf{r}) \chi_{lh}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \chi_e(\mathbf{r}) \chi_{hh}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

où ϕ est l'angle d'observation défini dans la section 1.3.3. Rappelons également que η est ici le rapport des intégrales de recouvrement de l'exciton léger sur l'exciton lourd. L'émission de la boîte quantique apparaît donc polarisée suivant l'axe d'anisotropie des contraintes θ_s , avec un taux de polarisation linéaire $\rho_L = 2A/(1 + A^2)$. Ainsi la polarisation de l'émission d'une boîte quantique est déterminée par la position de celle-ci dans le champ de contraintes. C'est donc bien une caractéristique propre de la boîte quantique. Pour des mélanges de bande de valence

plus importants, la forme de Ω devient plus complexe mais la direction de polarisation reste celle du champ local de contraintes et le taux de polarisation linéaire est toujours contrôlé par le paramètre sans unité ρ_s/Δ_{lh} .

On peut estimer numériquement les valeurs des paramètres responsables de la polarisation linéaire observée. Dans le but de reproduire les propriétés de polarisation de la boîte quantique M1248-1 (Fig.2.13), nous avons procédé à la diagonalisation du hamiltonien de spin pour une paire électron-trou, incluant le hamiltonien de Bir Pikus (1.15) et calculé les forces d'oscillateur des différentes transitions optiques. Pour les recombinaisons d'excitons chargés, les seuls paramètres ajustables sont ρ_s/Δ_{lh} , θ_s et le rapport des intégrales de recouvrement η .

Nous n'avons pas d'information directe sur la valeur de η . Cependant, plusieurs remarques peuvent être faites à son propos. Tout d'abord, les articles consacrés à l'étude des boîtes quantiques CdTe/ZnTe montrent que l'approximation du trou lourd est justifiée pour décrire grossièrement le comportement des trous dans ces systèmes. De ce fait, le paramètre φ défini dans l'expression 2.5 ne peut être supérieur à 1. Dans le cas extrême où ce rapport est égal à 1, η doit dans ce cas être environ égal à 0.5 pour reproduire le taux de polarisation mesuré de 40%. Cette valeur minimale de η montre que les trous légers sont bien confinés dans les boîtes quantiques étudiées. Cependant, ils ne peuvent en aucun cas être mieux confinés que les trous lourds. De ce fait, la valeur maximale de η est de 1. Par la suite, nous considérerons une valeur de η égale à 0.8. Cette supposition implique que le modèle développé permet uniquement une description qualitative de l'influence du mélange de bande de valence. Tout au long de ce manuscrit, nous serons amené à utiliser le paramètre η et d'autres paramètres associés, que ce soit pour les boîtes non-magnétiques ou dopées magnétiquement. Nous maintiendrons ces paramètres constants tout en gardant à l'esprit que l'objectif du modèle développé n'est pas de reproduire à la perfection les données expérimentales mais de révéler l'origine des phénomènes physiques observés et de donner un ordre de grandeur aux paramètres contrôlant le comportement du système.

Ces considérations prises en compte, le calcul numérique permet de reproduire un taux de polarisation de 40% pour un rapport $\rho_s/\Delta_{lh} = 0.75$ et $\theta_s = 10^\circ$. Ceci montre tout d'abord que l'approximation du mélange de bande faible (équation (2.6)) n'est pas justifiée pour cette boîte. C'est d'ailleurs le cas de beaucoup de boîtes quantiques étudiées puisque le taux de polarisation moyen mesuré est d'environ 30%. Au contraire le mélange de bande de valence est fort et la part de trou léger dans la fonction d'onde de trou est d'environ 25%. Cette valeur significative de ρ_s/Δ_{lh} peut être expliquée par la faiblesse de l'écart énergétique entre trous lourds et trous légers. En effet, les contraintes doivent être partiellement relaxées dans les boîtes quantiques étudiées. La séparation induite par les contraintes doit donc être très inférieure aux 300 meV d'une couche totalement contrainte. De plus, d'après Tadić *et al.*, les variations de contraintes aux interfaces entre une boîte quantique et les barrières pourraient être à l'origine du confinement des trous légers aux interfaces. Ces calculs réalisés pour des boîtes quantiques InP/InGaP montrent que le niveau de trou léger peut même être, dans certains cas, à plus basse énergie que celui des trous lourds [22].

Pour l'exciton neutre et le biexciton, le hamiltonien à considérer est plus complexe. Il contient \mathcal{H}_{BP} , ainsi que le hamiltonien d'échange électron-trou à courte et longue portées, sans restriction au sous-espace des trous lourds. Sans toutefois le résoudre à ce stade de la discussion, il est possible d'expliquer la polarisation linéaire de l'exciton sur les considérations suivantes. Puisque d'autres paramètres énergétiques entrent en compte dans ce hamiltonien, il n'est plus possible de se contenter d'une estimation du rapport ρ_s/Δ_{lh} . Malheureusement, ces paramètres séparés ne nous sont pas accessibles expérimentalement. L'une des seules informations que nous avons sur

ces paramètres est donnée par les spectres de PLE des boîtes quantiques. Mis à part la réplique phonon LO, pour la plupart des boîtes quantiques, les premiers états excités sont à environ 30 meV au dessus de l'état fondamental. Nous utiliserons cette valeur minimale pour Δ_{lh} car elle permet de minimiser l'amplitude du champ de contraintes local. Pour une telle valeur de la séparation lourds-légers, il est alors nécessaire de considérer les valeurs moyennes suivantes du tenseur de contraintes pour la boîte quantique M1248-1 :

$$\varepsilon_{xy} = -0.77\% \quad \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} = 0.90\% \quad (2.7)$$

Ces valeurs sont à comparer aux 6.3% de différence de paramètres de maille entre CdTe et ZnTe. Il n'y a donc pas de grande inhomogénéité dans la relaxation de contraintes. En fixant la valeur de ε_{yy} arbitrairement, il est possible de calculer la séparation entre trous lourds et trous légers induite par les contraintes. Pour $\varepsilon_{yy} = 0$, on trouve une séparation $\Delta_{lh}^{strain} = 21$ meV auquel il faut ajouter l'écart énergétique induit par le confinement. Par contre si $\varepsilon_{yy} = 0.5\%$, $\Delta_{lh}^{strain} = 45$ meV. Ces valeurs indiqueraient que les contraintes sont effectivement fortement relaxées dans les boîtes quantiques étudiées.

Les paramètres énergétiques de contraintes sont donc de l'ordre de quelques dizaines de meV. En comparaison, les paramètres énergétiques liés à l'interaction d'échange électron trou sont d'un à deux ordres de grandeurs inférieurs. Dans la résolution du hamiltonien de l'exciton neutre, une première approche est donc de résoudre le hamiltonien de Bir Pikus en premier lieu. On obtient donc les états de trous définis dans l'équation (2.5). On peut ensuite résoudre le hamiltonien d'échange avec ces états de trous en négligeant le mélange lourd-léger que pourrait provoquer ce nouvel hamiltonien. *In fine*, on calcule toujours la recombinaison d'un électron avec un trou "quasi-lourd" Φ_h^\pm . Le taux de polarisation induit par le mélange de bande de valence est donc le même pour l'exciton chargé que pour une structure neutre.

Cependant, la thèse du champ local de contraintes comme origine de la polarisation de la luminescence des boîtes quantiques porte une hypothèse forte : elle implique en effet que la luminescence de la boîte quantique reflète la force d'oscillateur des transitions optiques. Cette hypothèse est tout à fait justifiée pour les excitons chargés X^+ et X^- ou le biexciton car ces états sont totalement dégénérés en spin. Au contraire, pour l'exciton neutre, cela suggère une relaxation rapide du spin de l'exciton [47]. On peut aussi imaginer que des excitons de spin $J_z = \pm 1$ sont successivement injectés dans la boîte quantique. Si celle-ci présente un mélange de ses états radiatifs, causé par l'anisotropie du confinement par exemple, l'état excitonique va osciller entre les états propres de la boîte durant le temps de cohérence de l'exciton [48]. Si le temps de cohérence n'est pas trop court en comparaison du temps de vie radiatif, l'intensité de PL des états propres X et Y reflétera parfaitement leur force d'oscillateur. Le fait que l'exciton neutre présente le même taux de polarisation que les structures chargées et le biexciton traduit en tout cas que l'intensité de luminescence des transitions reflète bien leur force d'oscillateur et qu'elle n'est pas perturbée par des effets de population.

2.3.2 Compétition entre deux origines d'anisotropie - l'exciton neutre

Considérons à présent plus en détail la structure fine d'émission de l'exciton neutre et du biexciton de la boîte quantique M1248-1 (Fig. 2.13). Nous avons vu que ces structures fines étaient symétriques et qu'aucun phénomène de population ne venait perturber cette symétrie. Concentrons nous donc sur l'étude de la structure fine de l'exciton neutre. Il s'agit d'un doublet dont les raies sont séparées de 200 μeV . Chacune des raies est polarisée linéairement à 100%. Cependant, deux caractéristiques écartent ce comportement du modèle simple décrit par le hamiltonien \mathcal{H}_{exc} (eq.2.3) : Tout d'abord, l'intensité relative des deux raies est fortement différente. Ceci s'oppose

aux résultats de Takagahara [49] qui démontre que l'interaction d'échange à longue portée ne peut créer qu'une très légère différence de force d'oscillateur entre les deux transitions. En outre, les deux raies ne sont pas polarisées perpendiculairement ; leurs polarisations forment un angle χ_X d'environ 110° . Ce sont ces deux caractéristiques réunies qui produisent une polarisation globale de l'émission excitonique.

Ces résultats sont d'une importance majeure car ils ne peuvent être expliqués qu'en terme de compétition entre deux anisotropies régissant les propriétés optiques de la boîte quantique. Le mélange de bande de valence lié à une anisotropie du potentiel de confinement (via le hamiltonien de Luttinger) ne peut donc pas être l'origine unique du mélange de bande de valence. En effet, la polarisation linéaire induite respecte alors la symétrie du potentiel, tout comme l'effet de l'interaction d'échange à longue portée. Il ne peut donc y avoir compétition. Seule la considération d'un champ local de contraintes possédant un axe d'anisotropie différent de celui du potentiel de confinement peut provoquer ce type de comportement. Dans la suite, nous allons laisser de côté le hamiltonien de Luttinger et modéliser la compétition qui peut s'exercer entre l'échange électron-trou à longue portée et le mélange de bande lié aux contraintes. En réalité, la compétition a vraisemblablement lieu entre les contraintes d'une part et l'anisotropie du confinement d'autre part (incluant à la fois le mélange de bande de valence via le hamiltonien de Luttinger et l'échange à longue portée.)

Pour expliquer les propriétés de polarisation de l'exciton neutre, il est donc nécessaire de considérer un hamiltonien incluant le hamiltonien de Bir-Pikus ainsi que l'interaction d'échange électron-trou à courte et longue portée. Cependant nous avons vu que la prise en compte des fonctions enveloppes des porteurs confinés est nécessaire au calcul des propriétés d'émission des boîtes quantiques (équation (2.6)). Par soucis d'homogénéité, nous n'utiliserons donc pas le modèle simplifié de l'interaction d'échange électron-trou présenté en (2.3) mais un modèle plus complet, tenant compte des différences de recouvrement entre porteurs :

$$\mathcal{H}_X = \mathcal{H}_{BP} + \mathcal{H}_{exc}^{sr,Chen} + \mathcal{H}_{exc}^{lr} \quad (2.8)$$

On introduit H_{exc}^{lr} de manière effective en ne considérant que les effets de la contribution longue portée observés expérimentalement : la contribution à l'écart radiatifs-non-radiatifs δ_0^{lr} et le mélange des états radiatifs $\delta_2^{lr} e^{2i\phi_2}$. $\mathcal{H}_{exc}^{sr,Chen}$ est le hamiltonien 8×8 décrivant l'interaction d'échange à courte portée dans le cas général où les fonctions enveloppes des trous lourds et légers peuvent être différentes. Ce hamiltonien a été clairement décrit par Chen *et al.* [50] et peut être résumé de la façon suivante :

$$\mathcal{H}_{exc}^{sr,Chen} = \frac{-2\delta_0^{sr}}{3\alpha_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}} \sum_{m,n} \alpha_{m,n} j_{m,n} \sigma_{m-n} \quad (2.9)$$

avec

$$\alpha_{\pm\frac{3}{2},\pm\frac{3}{2}} = \int (\chi_e(\vec{r}) \chi_{hh}(\vec{r}))^2 d\vec{r}$$

$$\alpha_{\pm\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}} = 2\alpha_{\pm\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}} = \int (\chi_e(\vec{r}) \chi_{lh}(\vec{r}))^2 d\vec{r}$$

$$2\alpha_{\pm\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}} = 2\alpha_{\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2}} = \int \chi_e^2(\vec{r}) \chi_{lh}(\vec{r}) \chi_{hh}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Dans ce hamiltonien, les opérateurs de spins sont écrits en utilisant les notations suivantes : Pour le spin de l'électron, $\sigma_{0,1,-1} = \sigma_{z,+,-}$. Pour le trou, dans l'opérateur $j_{m,n}$, m et n sont respectivement l'état de spin initial et l'état final. $j_{m,n} = j_z$ quand $m = n$. Dans le chapitre 1,

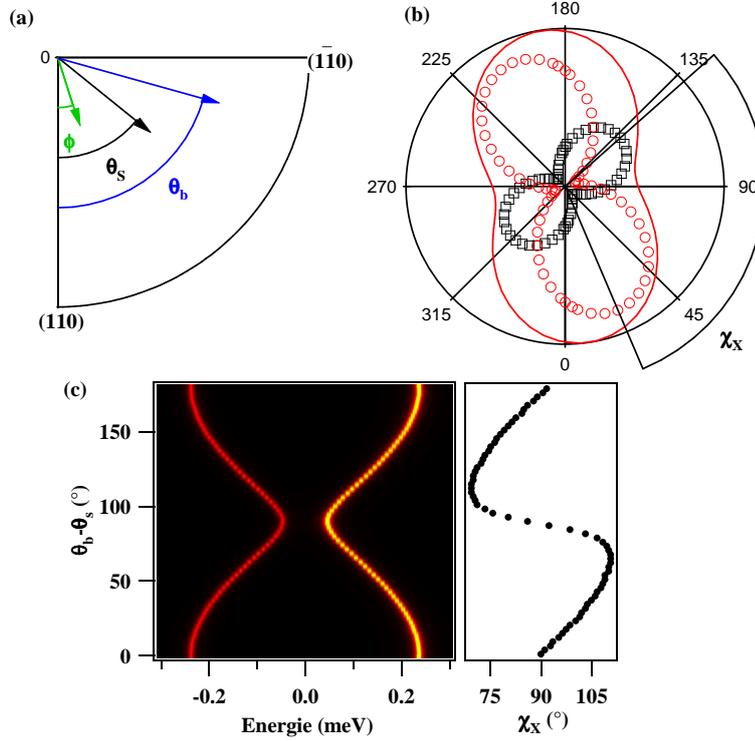


FIG. 2.15 – (a) Schéma des angles utilisés dans la discussion. ϕ est l'angle d'observation, θ_b l'angle définissant l'axe d'anisotropie du potentiel de confinement et θ_s l'angle définissant la direction des contraintes. (b) Graphiques en coordonnées polaires de l'intensité calculée des transitions optiques de l'exciton neutre pour la boîte quantique M1248-1 (raie basse énergie - carrés -, raie haute énergie - ronds - et polarisation globale - trait continu -). (c) Calcul de l'évolution de l'écart énergétique du doublet radiatif et de l'angle χ_X défini en (b) en fonction de $\theta_b - \theta_s$.

nous avons introduit le paramètre η également utilisé dans la section 2.3.1. Ce paramètre est bien évidemment relié aux paramètres α de l'équation (2.9) ainsi qu'à l'écart énergétique lourds-légers Δ_{lh} .

Afin de ne pas créer d'incohérence dans notre modélisation en décorrélant ces paramètres, nous avons estimé les paramètres α à partir des valeurs fixées de $\Delta_{lh} = 30$ meV et $\eta = 0.8$. Nous considérons des boîtes quantiques à symétrie cylindrique. Les variables d'espaces sont découplées et nous résolvons les hamiltoniens en z et ρ séparément par la méthode de Runge-Kutta. Des puits de potentiel gaussiens sont choisis pour modéliser la boîte quantique. Suivant z , on utilise une hauteur de 2.5 nm (FWHM). La largeur radiale est fixée à 10 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures réalisées au microscope électronique (TEM). Nous savons que pour des boîtes quantiques CdTe/ZnTe, le puits de potentiel pour les électrons est environ huit fois plus important que celui des trous. Nous avons donc choisi une profondeur de 700 meV pour le puits de potentiel vu par les électrons. Cette estimation est grossière mais la fonction d'onde de l'électron n'est pas modifiée significativement pour une modification de 100 meV de la profondeur du puits. Les masses effectives données par Fei Long *et al.* [51] sont utilisées. La fonction enveloppe de l'électron

est calculée en premier lieu ce qui permet de prendre en compte l'attraction coulombienne pour le calcul des fonctions enveloppes de trous. Les profondeurs de puits de potentiel pour les trous lourds et légers sont alors ajustées de façon à obtenir un écart entre les niveaux fondamentaux de trous lourds et légers $\Delta_{lh} = 30$ meV et une valeur de η égale à 0.8. On trouve alors une profondeur de puits de 50 meV pour les trous lourds et 30 meV pour les trous légers. On constate que cette différence de profondeur de puits est en accord avec le calcul des éléments du tenseur de contraintes (équation (2.7)) qui prédisait un écart lourds-légers dû aux contraintes de 20 meV. Cette modélisation rapide donne les valeurs suivantes pour les intégrales de recouvrement :

$$\begin{aligned} \frac{\int \chi_e(\vec{r})\chi_{lh}(\vec{r})d\vec{r}}{\int \chi_e(\vec{r})\chi_{hh}(\vec{r})d\vec{r}} &= 0.8 \\ \frac{\alpha_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}}{\alpha_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}} &= 0.5 \\ \frac{\alpha_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}}{\alpha_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}} &= 0.7 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Le paramètre énergétique δ_0 , également partagé entre les contributions à courte et longue portées, peut être extrait de mesures magnéto-optiques. Pour la boîte quantique M1248-1, il vaut 800 μ eV.

Nous avons vu précédemment qu'en première approximation, l'échange électron-trou ne constitue pas une source de mélange car il est énergétiquement beaucoup plus faible que l'effet des contraintes. Les trous peuvent donc être correctement décrits par les états $|\Phi_h^\pm\rangle$. Une des particularités de ces états est que les spin-flips du trou ne sont plus bloqués comme dans l'approximation du trou lourd. Cette propriété a d'importantes retombées sur l'interaction d'échange à courte portée car celle-ci n'est plus réduite à une interaction d'Ising. On observe alors une levée de dégénérescence des excitons radiatifs provoquée par l'échange à courte portée : Prenons le cas de l'exciton $|\uparrow_e \Phi_h^-\rangle$. Lorsque le spin électronique se retourne, la partie lourde de $|\Phi_h^-\rangle$ passe de $-3/2$ à $-1/2$ et la partie légère de $1/2$ à $3/2$. L'élément de matrice $\langle \downarrow_e \Phi_h^+ | \sigma_{-j_+} | \uparrow_e \Phi_h^- \rangle$ est donc non-nul. La probabilité que ce phénomène se produise est proportionnelle à $\alpha_{3/2,1/2}^2 |\varphi|^2$. Rappelons que la part de trou léger estimée dans l'état fondamental de trou pour la boîte quantique M1248-1 est d'environ 25%. La probabilité de spin-flips électron-trou n'est donc pas négligeable. L'échange à courte portée mélange donc les états radiatifs pour produire deux états (liant et anti-liant) dont l'émission est linéairement polarisée parallèlement et perpendiculairement à la direction de contraintes θ_s . L'écart énergétique entre ces transitions est à la fois régi par le terme δ_0^{sr} et le mélange de bande de valence. Ainsi, la compétition entre l'anisotropie de forme de la boîte quantique portée par l'interaction d'échange longue portée et l'anisotropie liée à la distribution inhomogène de contrainte ne peut être réduite à une modulation des transitions linéairement polarisées suivant les axes de confinement par une enveloppe dont la direction de polarisation est celle des contraintes. Deux effets similaires s'opposent, chacun d'entre eux tentant d'imposer une direction de polarisation au doublet radiatif.

Afin d'extraire les paramètres contrôlant cette compétition, un calcul numérique des transitions optiques de l'exciton neutre a été réalisé. Celui-ci permet d'obtenir en particulier l'écart énergétique entre états radiatifs (notons le δ_b) et l'angle χ_X entre les directions de polarisation de chacune des raies du doublet, en fonction de l'angle entre la direction des contraintes et l'axe d'anisotropie du potentiel de confinement comme le montre la figure 2.15(c). Pour ce calcul, seule la valeur de δ_2 reste inconnue. Posons pour le moment arbitrairement $\delta_2 = 250$ μ eV. Cette valeur nous permet de correctement modéliser la compétition observée. Nous verrons dans la suite qu'elle

permet de reproduire particulièrement bien les caractéristiques de la boîte quantique M1248-1 (Fig.2.15(b)).

Le calcul présenté Fig.2.15(c) montre que l'écart énergétique δ_b comme l'angle χ_X est très sensible à l'angle $\theta_b - \theta_s$. δ_b varie en effet entre 100 et 500 μeV . Il est maximal lorsque la direction des contraintes et l'axe d'anisotropie de la boîte sont superposés et minimal lorsqu'ils sont perpendiculaires. Cette variation peut s'expliquer en introduisant l'un des deux facteurs responsables de la compétition de manière perturbative. Lorsque la levée de dégénérescence des états radiatifs est principalement causée par l'action combinée du mélange de bande de valence et de l'échange à courte portée, l'écart énergétique induit par le facteur dominant est modulé par une enveloppe sinusoïdale dont l'amplitude est définie par la contribution à longue portée. Dans ce cas l'anisotropie de la boîte a seulement une faible incidence sur les directions de polarisation et la raie haute énergie est la plus intense quelque soit l'angle $\theta_b - \theta_s$ (voir Fig.2.16 MBV $\gg \delta_2$). Au contraire, lorsque l'interaction d'échange longue portée est plus importante que l'effet des contraintes, la situation s'inverse pour l'écart énergétique. La forme de la boîte a alors une forte incidence sur les directions de polarisation des raies. Comme l'émission globale de la structure est toujours polarisée linéairement suivant l'axe des contraintes, et que la direction de polarisation de chacune des raies du doublet est fixée par la forme de la boîte quantique, l'intensité de luminescence est concentrée sur la raie haute énergie lorsque les deux axes d'anisotropie sont confondus et sur la raie basse énergie lorsqu'ils sont perpendiculaires (voir Fig.2.16 MBV $\ll \delta_2$).

La variation des directions de polarisation semble plus complexe (Fig.2.15(c), panneau droit). Les directions de polarisation des deux raies sont perpendiculaires lorsque les axes d'anisotropie sont soit parallèles soit perpendiculaires. Par contre, lorsque l'angle $\theta_b - \theta_s$ est légèrement aigu ou obtus, l'angle χ_X subit une brutale variation de plus ou moins 20° . La déviation maximale augmente avec l'augmentation de l'un ou l'autre des paramètres δ_2 et ρ_s/Δ_{lh} . Enfin, la forme de la variation dépend de l'intensité relative des deux phénomènes en compétition. Si l'un des phénomènes domine, la variation est sinusoïdale. Au contraire, si les intensités des phénomènes sont comparables, la variation est plus piquée. C'est le cas de la figure 2.15(c)).

En conséquence, on reproduit au mieux les données expérimentales de la boîte quantique M1248-1 avec le jeu de paramètres suivant :

$$\begin{aligned}
 \Delta_{lh} &= 30\text{meV} & (2.11) \\
 \rho_s/\Delta_{lh} &= 0.75 \\
 \theta_s &= 10^\circ \\
 \delta_0^{sr} &= \delta_0^{lr} = 400\mu\text{eV} \\
 \delta_2 &= 250\mu\text{eV} \\
 \theta_b - \theta_s &= 70^\circ
 \end{aligned}$$

Des mesures effectuées sur onze boîtes quantiques n'ont pas permis de révéler une corrélation entre le taux de polarisation global de l'émission et l'écart énergétique entre états radiatifs. Les écarts énergétiques mesurés se situent entre 30 et 300 μeV . Le taux de polarisation linéaire peut quant à lui atteindre 50%. En particulier, plusieurs boîtes quantiques présentent un taux de polarisation de l'ordre de 40% et des écarts énergétiques très différents. La levée de dégénérescence des états radiatifs est donc généralement produite par l'action commune de l'interaction d'échange à longue portée et du mélange de bande de valence via l'échange à courte portée. La direction de contraintes et l'anisotropie du potentiel de confinement ne présentent pas de corrélation dans nos systèmes. En moyenne, les valeurs mesurées pour le mélange de bande de valence

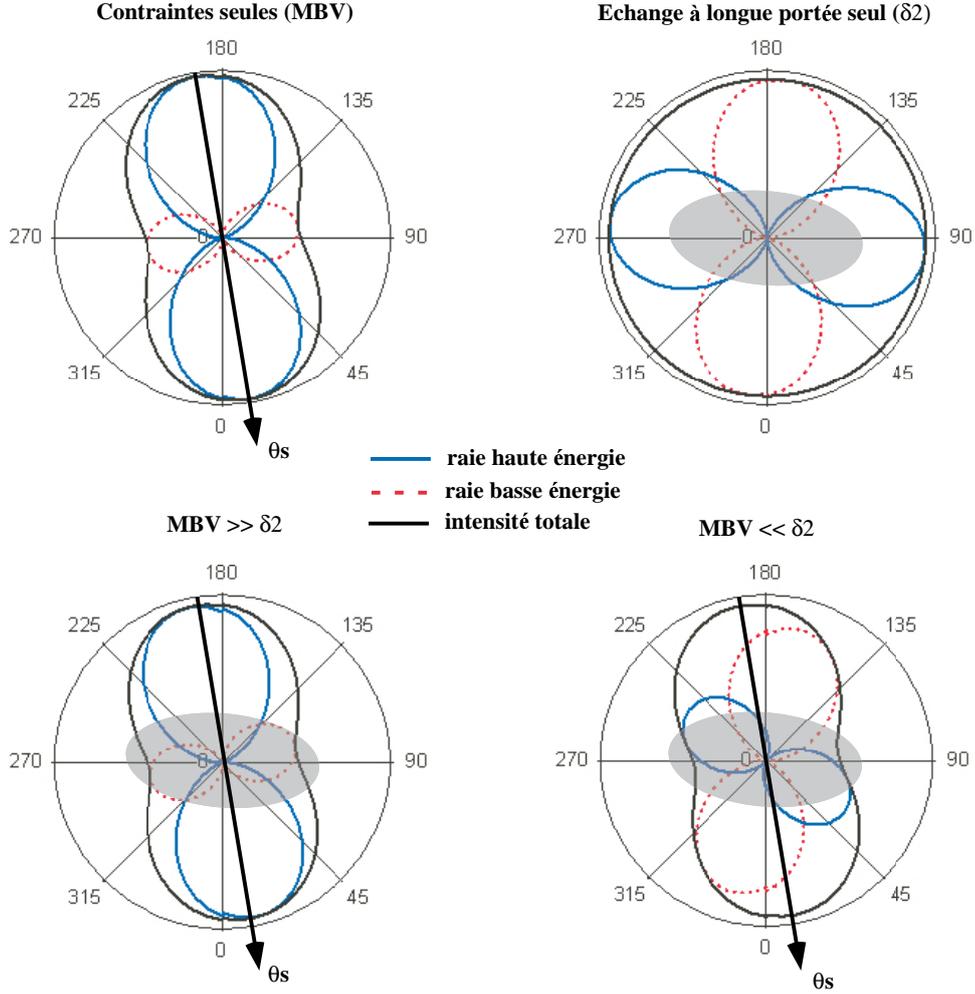


FIG. 2.16 – Schémas des intensités d'émission du doublet excitonique résolus angulairement pour quatre configurations : mélange de bande induit par les contraintes seul, échange à longue portée seul (la boîte quantique est schématisée en grisé), mélange de bande (MBV) dominant et échange dominant. La direction de contraintes est $\theta_s = 10^\circ$. La direction de la boîte est $\theta_b = 85^\circ$.

et l'interaction d'échange à longue portée sont importantes. Ceci est en accord avec les calculs rapportés récemment dans la littérature [20, 40, 41, 42].

2.3.3 Mélange de bande de valence et magnéto-optique

Intéressons nous à présent au comportement des structures excitoniques d'une boîte quantique CdTe/ZnTe lorsque celle-ci est soumise à un champ magnétique extérieur. On écrit généralement l'interaction d'un exciton avec le champ magnétique [14, 52, 53] :

$$\mathcal{H}_B = g_e \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} + g_0 \mu_B (\kappa \mathbf{j} \cdot \mathbf{B} + q \mathbf{j}^3 \cdot \mathbf{B}) + \zeta \cdot \mathbf{B}^2 \quad (2.12)$$

Le premier terme de ce hamiltonien décrit l'interaction de l'électron avec le champ magnétique. On néglige généralement l'influence de la forme du confinement ou du couplage spin-orbite sur le facteur g de l'électron bien que plusieurs publications théoriques rapportent un écart à l'effet Zeeman "classique" [54, 55]. Nous nous permettrons de considérer un facteur g de l'électron différent suivant l'axe de croissance et dans le plan ($g_e^z \neq g_e^\perp$). Le deuxième terme du hamiltonien magnétique est l'interaction du champ magnétique avec le trou. Luttinger a montré qu'en symétrie D_{2d} , celle-ci se compose d'un terme linéaire en \mathbf{j} et d'un terme cubique. Plusieurs mesures montrent que, dans les puits comme dans les boîtes quantiques, $\kappa \gg q$ [20, 56]. On regroupe généralement toutes les contributions au facteur g du trou en un seul et même terme g_h utilisé dans un modèle de pseudo spin $1/2$ ⁴. Cette notation permet de mieux visualiser l'anisotropie du spin du trou. Nous serons donc amenés, par la suite, à considérer les composantes du facteur g du trou parallèle (g_h^z) et perpendiculaire (g_h^\perp) à l'axe de croissance. Le dernier terme du hamiltonien \mathcal{H}_B décrit le décalage diamagnétique de l'exciton. Celui-ci provient de l'apparition du potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ dans le terme d'énergie cinétique des porteurs. Le décalage diamagnétique est fortement influencé par la forme des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Nous décrirons donc ce terme par un produit scalaire où l'anisotropie des fonctions enveloppes est contenue dans le paramètre ζ . Le diamagnétisme produit un décalage énergétique quadratique en champ pour toutes les transitions optiques. Nous ne nous intéresserons pas à son analyse détaillée dans la suite de ce manuscrit.

L'influence du mélange de bande de valence sur la magnéto-optique de l'exciton a principalement été étudiée dans les puits quantiques [56]. Cet aspect n'a attiré l'intérêt de la communauté des boîtes quantiques que récemment [19, 20, 57]. Nous allons ici tenter d'expliquer les principales caractéristiques des comportements magnéto-optiques de l'exciton neutre, des premiers excitons chargés et du biexciton à travers l'exemple d'une boîte quantique de l'échantillon M1248. Nous verrons que plusieurs d'entre elles ne trouvent d'explication qu'en considérant l'effet du mélange de bande de valence, en particulier l'existence d'un facteur g du trou dans le plan de croissance ou le comportement de la polarisation des raies d'émission.

La figure 2.17 montre le comportement des structures excitoniques de la boîte quantique M1248-1 sous champ magnétique en configuration Faraday et Voigt. Considérons tout d'abord, l'évolution des structures fines d'émission lorsque la boîte est soumise à un champ magnétique parallèle à l'axe de croissance. Il est possible de décrire simultanément les comportements sous champ magnétique des différentes structures excitoniques : le comportement du biexciton est obtenu à partir de celui de l'exciton grâce à des considérations de symétries ; celui des excitons chargés peut être étudié simultanément à celui de l'exciton en utilisant le "modèle du porteur spectateur".

En configuration Faraday, l'application du champ magnétique ne change pas l'axe de quantification du système (l'axe de croissance du fait de l'anisotropie du trou). Les notions d'états excitoniques radiatifs et non-radiatifs définies au premier chapitre restent donc valides. Pour le hamiltonien \mathcal{H}_B , les états propres d'excitons sont alors les états de spins $J_z = \pm 1, \pm 2$. Le champ magnétique provoque une séparation Zeeman des états $J_z = \pm 1$ d'une part et $J_z = \pm 2$ d'autre part. Il est possible de définir des facteurs g effectifs pour décrire le hamiltonien Zeeman de l'exciton :

$$\mathcal{H}_Z = g_{X_{b,d}}^z \mu_B J_z \cdot B_z \quad (2.13)$$

⁴La définition de g_h utilisée ne prend pas en compte le coefficient 3 provenant de la valeur du moment cinétique total du trou tel que : $\mathcal{H}_B^h = 3g_h \mu_B \boldsymbol{\sigma}_h \cdot \mathbf{B}$ où $\boldsymbol{\sigma}_h$ est le pseudo-spin $1/2$ du trou.

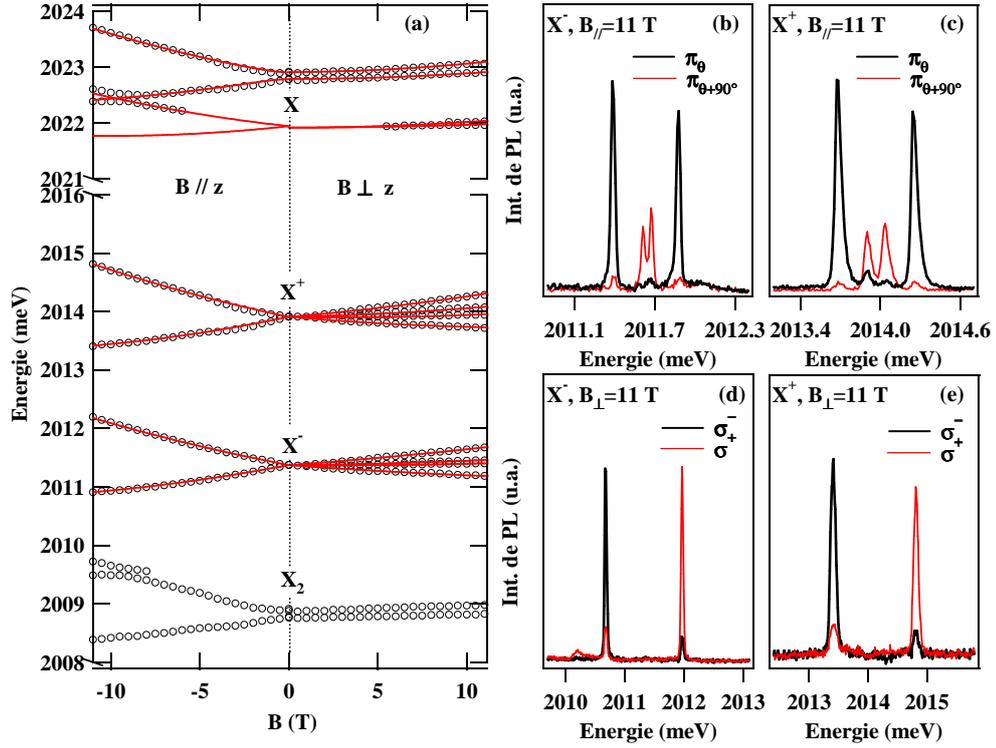


FIG. 2.17 – (a) Structures fines sous champ magnétique de X, X⁺, X⁻ and X² de la boîte quantique M1248-1 en configuration Voigt (B_⊥z) et Faraday (B_∥z). (b) et (c) représentent respectivement les spectres d'émission résolus en polarisation linéaire de X⁻ et X⁺ sous champ magnétique transverse B=11T. (d) et (e) sont les spectres d'émission de X⁻ and X⁺ résolus en polarisation circulaire en configuration Faraday (B=11T). La différence d'écart énergétique Zeeman révèle une différence des facteurs g pour les deux états de charges de la boîte quantique.

$$\text{avec } g_{X_b}^z = \frac{1}{2}(-g_e^z + 3g_h^z)$$

$$\text{et } g_{X_d}^z = \frac{1}{4}(g_e^z + 3g_h^z)$$

En l'absence de mélange de bande de valence, $g_h^z = g_0(\kappa + 9/4 q)$. Le terme en q étant usuellement considéré très inférieur à κ , nous allons le négliger dans un premier temps.

Considérons à présent l'effet du mélange de bande de valence produit par une distribution inhomogène des contraintes dans le plan de croissance. Le comportement du spin du trou sous champ magnétique est modifié. La contribution du trou à g_X^z ne peut plus être réduit à $3/2 \kappa g_0$. Elle dépend de la probabilité pour le trou d'être lourd ou léger et s'écrit $(3/2 (1 - 2\varphi^2) - 1/2 \varphi^2)\kappa g_0$. On conclue donc que le facteur g de l'exciton diminue avec l'augmentation du mélange de bande de valence.

On doit distinguer deux régimes de champ magnétique pour décrire l'évolution des spectres d'émission des structures excitoniques dans une boîte quantique. Lorsque l'énergie Zeeman de l'exciton ($2g_{X_b}^z \mu_b B$) est grande devant l'écart énergétique entre les états radiatifs δ_b , on peut

négliger les termes d'échange couplant les états radiatifs. Il n'y a alors pas de différence entre le spectre d'émission de l'exciton neutre et celui des excitons chargés. A fort champ, la structure fine de ces complexes est constituée de deux raies d'émissions. S'il n'y a pas de mélange de bande de valence, ces raies doivent être polarisées circulairement. La raie polarisée σ^- est dans ce cas à basse énergie et la raie polarisée σ^+ à haute énergie. Ceci indique que le facteur g de l'exciton est positif. En présence de mélange de bande de valence, le champ magnétique ne détruit pas la polarisation linéaire globale de l'émission. Ainsi, les deux raies d'émission ont des polarisations elliptiques d'hélicités opposées mais dont les axes propres et le taux de polarisation linéaire sont définis par le mélange de bande de valence (40% pour la boîte quantique M1248-1). Le taux de polarisation circulaire mesuré n'est alors que de 85% pour chacune des raies (Figure 2.17(d)(e)). Au contraire, à faible champ, les comportements de l'exciton neutre et des excitons chargés sont différents. Pour l'exciton neutre, le couplage des états radiatifs est en lutte avec le dédoublement Zeeman. Les raies d'émission passent progressivement d'une polarisation linéaire à une polarisation circulaire. L'écart énergétique entre les raies est donné par :

$$\Delta E_X = \sqrt{(2g_{X_b}^z \mu_b B)^2 + \delta_b^2} \quad (2.14)$$

Pour les excitons chargés au contraire, cette lutte n'existe pas. Il se produit donc un dédoublement Zeeman classique depuis le champ nul. Pour le comportement sous champ magnétique du biexciton, on utilise la symétrie miroir avec les transitions excitoniques. Par contre, si l'on analyse circulairement la polarisation des raies d'émission, on constate que la raie σ^- est à basse énergie pour l'exciton comme pour le biexciton. Cette apparente brisure de symétrie miroir résulte en réalité de la double symétrie miroir en énergie et en polarisation. Ainsi, dans la plupart des cas, rien ne distingue les structures fines de l'exciton, du biexciton et des excitons chargés à champ fort en configuration Faraday.

Pour certaines boîtes quantiques cependant, un anticroisement apparaît autour de 9T au niveau de la raie basse énergie pour l'exciton neutre (et donc à haute énergie pour le biexciton). On le voit clairement sur la figure 2.17(a). Cet anticroisement fait donc intervenir l'exciton de spin $J_z = -1$ et l'état non-radiatif déstabilisé par le champ magnétique. Cependant, à ce stade de la discussion, il n'est pas possible d'identifier cet état. Seule l'étude magnéto-optique des boîtes quantiques magnétiques donne une indication sur la nature de l'état non-radiatif "haute énergie". Nous verrons au chapitre 3 qu'il s'agit vraisemblablement de l'exciton $J_z = +2$. Ceci implique que le facteur g est positif pour les excitons radiatifs comme pour les excitons non-radiatifs (nous y reviendrons). L'origine de cet anticroisement reste méconnue. Une composante non-nulle du champ magnétique dans le plan peut être invoquée. Un anticroisement apparaît également entre ces états lorsque la boîte quantique est soumise à la fois à une distribution inhomogène de contraintes dans le plan de croissance et à des contraintes de cisaillement entre l'un des axes du plan et l'axe de croissance. Les contraintes ϵ_{zx} ou ϵ_{zy} provoquent en effet un couplage des trous lourds $j_z = \pm 3/2$ avec les trous légers $j_z = \pm 1/2$. Ce mélange de bande de valence conduit à un couplage des états non-radiatifs $J_z = \pm 2$ avec les états radiatifs $J_z = \pm 1$. Si les excitons radiatifs sont encore légèrement couplés lorsque l'état $J_z = +2$ croise l'état $J_z = -1$, un anticroisement se produit. Cependant, cette interprétation ne permet pas de reproduire l'énergie de l'anticroisement observé (100 μeV expérimentalement). Si l'on considère que la boîte M1248-1 est soumise à une contrainte de cisaillement moyenne ϵ_{zx} de 1%, l'anticroisement calculé ne vaut que 30 μeV .

Considérons à présent l'application d'un champ magnétique externe dans le plan de croissance des boîtes quantiques (Partie droite de la figure 2.17(a)). Expérimentalement, les spectres des excitons chargés se séparent en quadruplet sous l'action d'un champ magnétique transverse. On

peut distinguer dans ces structures un doublet interne et un doublet externe polarisés linéairement dans des directions opposées (Fig. 2.17)(b)(c)). Pour l'exciton neutre, on observe un décalage des raies d'émission vers les hautes énergies. Elles se séparent également légèrement avec l'application du champ. De plus, à fort champ magnétique, les états non-radiatifs commencent à apparaître dans le spectre d'émission. Ils se décalent quant à eux vers les basses énergies. Enfin, le spectre du biexciton est toujours symétrique de celui de l'exciton.

Pour comprendre l'effet du champ magnétique transverse sur les structures excitoniques, considérons tout d'abord le comportement des excitons chargés. Dans le "modèle du porteur spectateur", l'exciton chargé, quelque soit la charge excédentaire se comporte comme un électron et un trou qui ne se "voient" pas. On doit donc considérer indépendamment leur interaction avec le champ. Soit un champ magnétique dans le plan, de norme B et faisant un angle θ_B par rapport à l'axe x du repère (pour l'électron, ce dernier peut être défini arbitrairement). D'après le hamiltonien Zeeman de l'électron, les deux états propres d'électron sous champ sont :

$$\psi_e^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pm e^{-i\theta_B/2}|\uparrow\rangle + e^{i\theta_B/2}|\downarrow\rangle), \quad (2.15)$$

$$\text{d'énergies } E_e^\pm = \pm \frac{1}{2}g_e^\perp \mu_B B.$$

Par contre, pour le trou, plusieurs cas de figures sont possibles. S'il n'est pas soumis au mélange de bande de valence et que l'on néglige totalement l'influence du terme en j^3 , les trous lourds ne peuvent pas sentir l'action du champ magnétique ($g_h^\perp = 0$). Leur spin reste fixé suivant l'axe de croissance et la dégénérescence de l'état de trou n'est pas levée. On doit donc considérer des transitions optiques entre des trous $j_z = \pm 3/2$ et les états d'électron définis en (2.15). Chacune de ces transitions est circulairement polarisée. Cependant, comme les transitions produites par la recombinaison d'un électron dans un état donné avec un trou $j_z \pm 3/2$ ont même énergie et qu'elles sont associées à des polarisations opposées, on observe uniquement deux raies d'émission non-polarisées dont l'écart énergétique reflète le dédoublement Zeeman de l'électron. Ce comportement est particulièrement rare.

Puisque le terme Zeeman direct est bloqué dans l'approximation du trou lourd, le terme en κ est nul et le terme en q ne peut être rigoureusement négligé. C'est le deuxième cas de figure. Dans ce cas, le signe de la phase dans l'élément de couplage entre trous $\pm 3/2$ est inversé par rapport au cas de l'électron décrit précédemment. Ceci résulte simplement de l'écriture des matrices $j_{x,y}^3$. Notons que pour le trou, l'axe x de référence pour l'orientation du champ ne peut pas être pris arbitrairement. Il est fixé à l'axe cristallographique 100 par des considérations de symétrie. En conséquence, les états propres de trous sont de la forme :

$$\psi_{h,q}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pm e^{i\theta_B/2}|3/2\rangle + e^{-i\theta_B/2}|-3/2\rangle), \quad (2.16)$$

$$\text{d'énergies } E_{h,q}^\pm = \pm \frac{3}{4}qg_0 \mu_B B.$$

Le facteur g du trou dans le plan est alors égal à $1/2 qg_0$ et isotrope : l'énergie $E_{h,q}^\pm$ ne dépend pas de la direction du champ θ_B . On doit dans ce cas observer quatre raies d'émission. Elles sont polarisées linéairement. Il est aisé de montrer en calculant l'élément de matrice dipolaire que les transitions d'énergie $E_e^\pm + E_{h,q}^\pm$ sont polarisées suivant $-\theta_B$ et les transitions d'énergie $E_e^\mp + E_{h,q}^\pm$ suivant la direction $-\theta_B + 90^\circ$. Les doublets interne et externe doivent donc bien avoir des directions de polarisations opposées comme le montre les figures 2.17(b) et (c).

On peut enfin considérer un troisième cas de figure. Considérons de nouveau un mélange de bande de valence causé par les contraintes. Considérons le faible pour pouvoir utiliser les approximations de l'équation (2.5) mais négligeons en comparaison le terme cubique de couplage au champ. Faisons à présent une première approximation qui consiste à utiliser un formalisme de pseudo-spin pour le trou en se restreignant au sous-espace des états Φ_h^\pm . Le terme Zeeman linéaire couple à présent les états de trous Φ_h^\pm :

$$\langle \Phi_h^+ | \mathbf{j} \cdot \mathbf{B} | \Phi_h^- \rangle = \kappa g_0 \mu_b B \left(-\sqrt{3} \frac{\rho_s}{\Delta_{lh}} e^{i(-2\theta_s - \theta_B)} + \left(\frac{\rho_s}{\Delta_{lh}} \right)^2 e^{i(-4\theta_s + \theta_B)} \right) \quad (2.17)$$

On regroupe donc ici l'action des contraintes et le hamiltonien Zeeman en un même élément de couplage. On constate que l'élément de couplage est ici difficilement factorisable. On ne peut pas en extraire une phase simple dépendant de l'orientation du champ et de la direction de contraintes. Faisons donc une deuxième approximation en négligeant le terme quadratique en ρ_s/Δ_{lh} . Les fonctions propres de trous s'écrivent alors :

$$\psi_{h,s}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pm e^{-i(2\theta_s + \theta_B)/2} |\Phi_h^+\rangle + e^{i(2\theta_s + \theta_B)/2} |\Phi_h^-\rangle), \quad (2.18)$$

d'énergies $E_{h,s}^\pm = \mp \sqrt{3} \kappa g_0 \frac{\rho_s}{\Delta_{lh}} \mu_B B$.

Comme précédemment, on obtient un facteur g dans le plan non nul pour le trou. Il est là aussi isotrope et vaut $-1/(2\sqrt{3}) \rho_s/\Delta_{lh} \kappa g_0$. Par contre, les directions de polarisations des quatre raies d'émission sont à présent indépendantes de la direction du champ magnétique. Les raies d'émission d'énergies $E_e^\pm + E_{h,s}^\pm$ sont polarisées selon θ_s . Les raies d'énergies $E_e^\pm + E_{h,s}^\mp$ ont une polarisation perpendiculaire à θ_s . Le doublet polarisé suivant θ_s est donc plus intense du fait de la polarisation globale de la structure.

Ce phénomène a été observé expérimentalement par Koudinov *et al.*[20] et interprété de cette manière. Cependant, cette modélisation n'est pas suffisante. La figure 2.18 représente les spectres de luminescence résolus en polarisation des excitons chargés X^+ et X^- de la boîte quantique M1248-1 sous un champ magnétique transverse de 11 T. Les directions de polarisation des différentes raies semblent être contrôlées par une physique plus complexe. Au sein d'un même doublet (externe ou interne), les polarisations des raies ne sont pas tout à fait parallèles. De plus, les polarisations globales des doublets ne sont pas orthogonales comme attendu par le modèle précédent. La figure 2.19 montre quant à elle que la variation de la direction du champ magnétique transverse a une influence à la fois sur l'écart énergétique entre raies et sur les directions de polarisations.

Lorsque le champ magnétique transverse est perpendiculaire à l'axe cristallographique 110 (Fig.2.19(b)), l'écart énergétique produit par le champ permet uniquement d'observer un triplet d'émission. Les raies internes sont superposées. Il s'agit d'un cas particulier où $|g_e^\perp| = |3g_h^\perp|$. Les polarisations des doublets internes et externes sont pour cette configuration à peu près perpendiculaires. Dans les cas (a) et (c) ($\theta_B=135^\circ$ et 30°), l'écart est différent si bien que quatre raies peuvent être observées. L'angle χ_{out-in} entre les directions de polarisation des deux doublets est alors d'environ 90° dans le cas (a) et 70° pour (c). Comme nous l'avons vu dans la section 2.3.2, ce comportement est caractéristique d'une compétition entre différentes anisotropies. Ici, la compétition a lieu entre le champ magnétique dans le plan d'une part et les contraintes d'autre part.

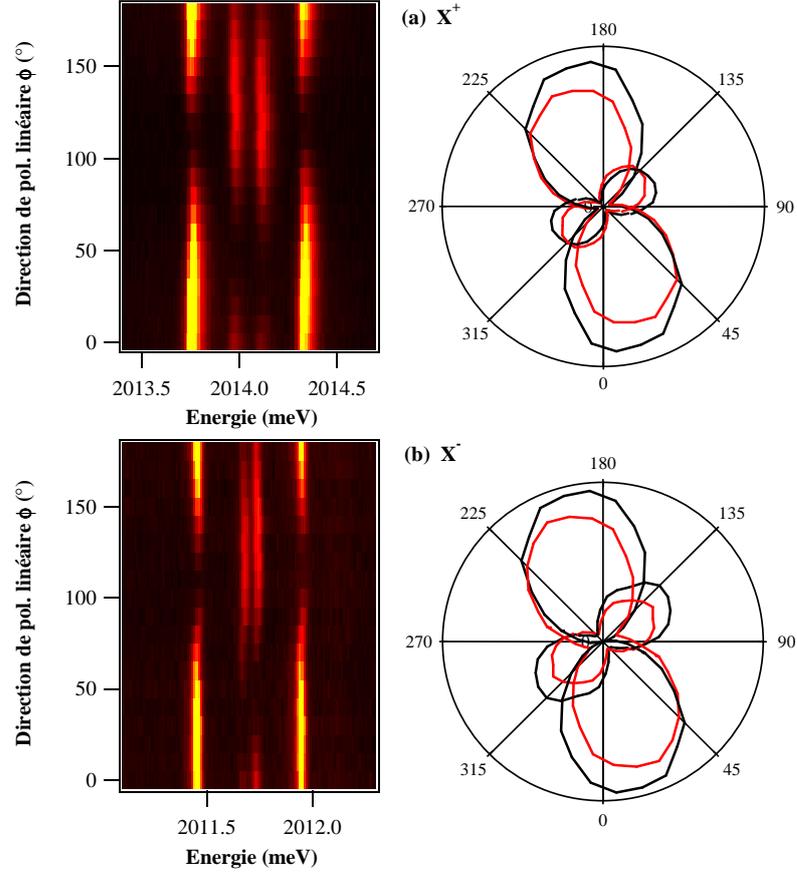


FIG. 2.18 – Structures fines résolues en polarisation de X^+ ((a)) et X^- ((b)) pour la boîte quantique M1248-1. Les graphiques d'intensité d'émission en coordonnées polaires sont tracés dans la partie droite. Les courbes noires correspondent à l'intensité des raies basse énergie et les courbes rouges à celle des raies haute énergie.

Cette compétition, liée à l'existence dans le hamiltonien de deux éléments de couplages possédant des phases différentes, ne peut être modélisée par l'utilisation du formalisme de pseudo-spin où ces éléments sont regroupés en un seul. Il est donc nécessaire de diagonaliser le hamiltonien 8×8

$$\mathcal{H}_{X^\pm} = \mathcal{H}_{BP} + \mathcal{H}_B \quad (2.19)$$

où l'électron et le trou sont indépendants, sans approximation. Les résultats de ce calcul sont présentés en figure 2.20. Nous avons tracé en figure 2.20, l'évolution calculée de la structure fine d'une boîte quantique et de l'angle χ_{out-in} entre les polarisations du doublet interne et externe en fonction de l'orientation d'un champ magnétique transverse de 11T pour deux jeux de paramètres. Le cas (a) présente l'évolution lorsque le terme cubique d'interaction avec le champ est nul ($q = 0$). Le cas (b) résulte d'un calcul où le paramètre q est différent de zéro. Dans les deux cas, on observe que le facteur g du trou est anisotrope dans le plan de croissance contrairement à ce que prédit le modèle simple dans l'approximation du pseudo-spin. De plus, on observe bien une variation de l'angle χ_{out-in} avec la direction du champ magnétique transverse. Ces deux simulations sont

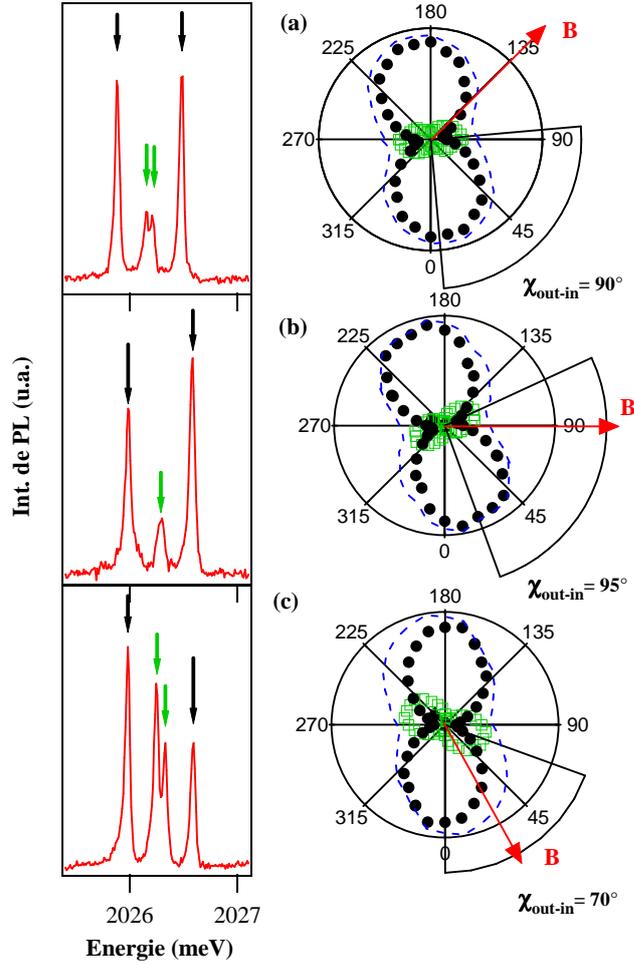


FIG. 2.19 – Structures fines et graphiques d'émission en coordonnées polaires de l'exciton chargé négativement de la boîte quantique M1248-3 pour trois orientations du champ magnétique transverse (11T) : (a) $\theta_B = 135^\circ$, (b) $\theta_B = 90^\circ$ et (c) $\theta_B = 30^\circ$. $\theta_s = 10^\circ$ dans les tous les cas. Pour les graphiques en coordonnées polaires, l'intensité du doublet interne est tracée en carrés ouverts verts. L'intensité du doublet externe est tracé en cercles pleins noirs. La courbe pointillée bleue représente l'émission globale.

donc en accord qualitatif avec l'expérience. Cependant, les trois situations expérimentales de la figure 2.19 ne permettent pas d'extraire un jeu de paramètres pour κ et q .

Il apparaît au travers du calcul, qu'il n'est pas nécessaire d'avoir de terme cubique dans le hamiltonien de champ magnétique pour s'écarter du modèle simple dans l'approximation du pseudo-spin défendu par Koudinov *et al* [20]. Dans le cas (a) la compétition naît simplement du mélange de bande liée aux contraintes et de l'interaction Zeeman $\mathbf{j} \cdot \mathbf{B}$ avec le champ magnétique. Les extrema de l'écart énergétique se trouvent alors pour les orientations parallèles ou perpendiculaires à la direction de contraintes. Pour ces orientations, les polarisations des doublets externe et interne sont perpendiculaires. Lorsque l'on ajoute au comportement du trou un terme d'inter-

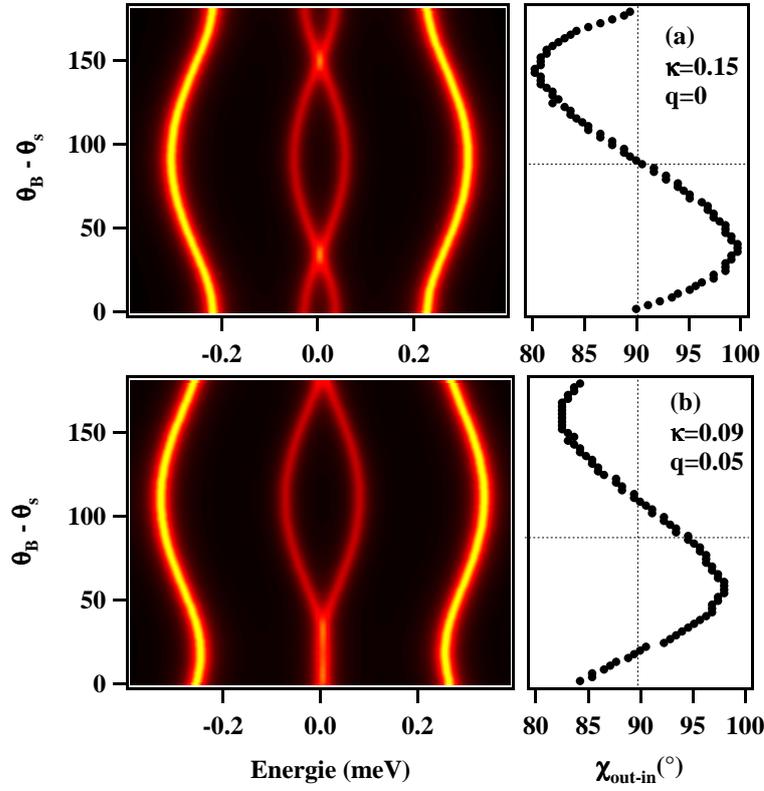


FIG. 2.20 – Dépendance de la structure fine et de l'angle χ_{out-in} vis à vis de la direction du champ magnétique θ_B pour deux jeux de paramètres : (a) $\kappa = 0.15$, $q = 0$; (b) $\kappa = 0.09$, $q = 0.05$. Ces paramètres sont choisis pour refléter un facteur g moyen du trou dans le plan de l'ordre des facteurs g expérimentaux. Les paramètres utilisés pour modéliser le mélange de bande de valence sont donnés dans l'équation 2.11. L'intensité du champ magnétique est de 11T.

action avec le champ cubique en j , on ajoute dans la compétition un terme de mélange portant une nouvelle phase qui tend à aligner les directions de polarisation suivant $-\theta_B$. Ceci résulte dans une déformation et un décalage de l'évolution du splitting et de l'angle χ_{out-in} . Enfin, cette modélisation, ne permet pas de rendre compte des différences d'orientation de polarisation au sein de chaque doublet. Un modèle plus complet intégrant le hamiltonien de Luttinger et une anisotropie du facteur g dans le plan dû au confinement pourrait peut être permettre d'expliquer ce phénomène.

Intéressons nous à présent au comportement sous champ magnétique transverse de l'exciton neutre. Comme c'est également le cas en configuration Faraday, il existe une différence entre l'évolution sous champ magnétique transverse de l'exciton neutre et des excitons chargés. Cette différence provient encore une fois de la lutte entre l'interaction d'échange électron-trou et l'interaction des porteurs avec le champ magnétique. A faible champ magnétique, l'interaction d'échange domine. Cependant, l'application d'un champ magnétique dans le plan de croissance

mélange peu à peu les différents états excitoniques. A fort champ, il n'est plus possible de définir des états "non-radiatifs" et l'évolution de la structure fine de l'exciton neutre se rapproche peu à peu de celle des excitons chargés : sous fort champ magnétique, on observe quatre raies d'émission polarisées linéairement. Les directions de polarisations sont gouvernées, comme pour les excitons chargés, par une compétition entre contraintes et champ magnétique.

Une évolution singulière de la structure fine de l'exciton neutre a été rapportée récemment [58, 59, 57]. Stevenson *et al.* ont démontré qu'il est possible de détruire l'écart énergétique entre excitons radiatifs en appliquant un champ magnétique transverse dans une direction *ad hoc*. Ce phénomène leur a ainsi permis d'intriquer les photons émis par la boîte quantique. Le modèle développé dans cette thèse montre que c'est l'influence du terme cubique $\mathbf{j}^3 \cdot \mathbf{B}$ de couplage au champ magnétique sur l'interaction d'échange à longue portée qui permet une annulation de l'écart énergétique entre excitons radiatifs. La figure 2.21, montre l'évolution de l'écart entre les

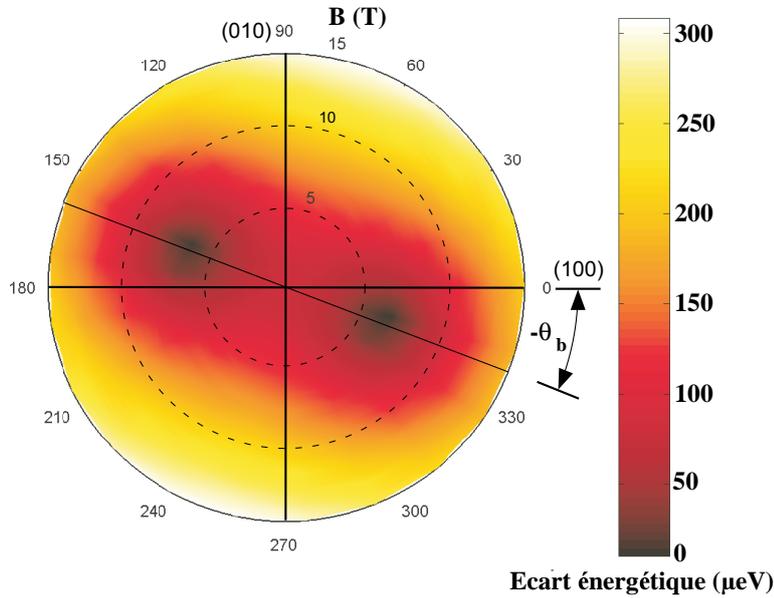


FIG. 2.21 – Dépendance calculée de l'écart entre états radiatifs pour l'exciton neutre en fonction de l'intensité et de l'orientation du champ magnétique transverse. Les paramètres de modélisation sont purement arbitraires et visent uniquement à illustrer le phénomène de disparition du dédoublement. $\delta_0 = 500 \mu\text{eV}$, $\delta_2^l = 80 \mu\text{eV}$, $\theta_b = 20^\circ / (100)$, $g_e = -0.3$ et $g = 0.3$. Le mélange de bande de valence n'est pas pris en compte.

états radiatifs de l'exciton neutre en fonction de l'intensité et la direction du champ magnétique transverse. Pour ce calcul, une boîte quantique sans mélange de bande de valence a été modélisée. On constate que le dédoublement s'annule pour un champ magnétique de 7T avec une orientation de $-\theta_b(\pi)$. La valeur de ce champ magnétique dépend à la fois de δ_0 , δ_2 et des facteurs g de l'électron et du trou. Par contre l'orientation du champ dépend de l'axe d'anisotropie de la boîte. Elle doit être symétrique à θ_b par rapport à l'axe cristallographique 100. Ceci provient de la symétrie du terme $\mathbf{j}^3 \cdot \mathbf{B}$. Par contre, si la boîte quantique considérée est soumise à un mélange de bande de valence non négligeable, le dédoublement des états radiatifs est renforcé par l'échange à courte portée et le facteur g du trou par le terme linéaire d'interaction avec le

	X	X ⁺	X ⁻
g_e^\perp	-0.40	-0.35	-0.35
g_h^\perp	0.16	0.19	0.17
g_e^z	-0.45	-0.45	-0.45
g_h^z	0.53	0.60	0.53

TAB. 2.1 – Facteurs g extraits des mesures magnéto-optiques sur la boîte quantique M1248-1.

champ. Dans ce cas, l'annulation du dédoublement des états radiatifs n'est plus possible.

Le mélange de bande de valence provoqué par une distribution inhomogène de contraintes brise l'anisotropie magnétique du trou. Celui-ci a donc un facteur g non nul à la fois suivant l'axe de croissance et dans le plan de croissance. L'étude de l'évolution des structures fines d'émission des différents états de charge d'une même boîte quantique (Fig. 2.17(a)) permet d'extraire les facteurs g de l'électron et du trou pour chaque état de charge. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 2.1.

Malgré le mélange de bande de valence important pour cette boîte, on constate que l'anisotropie magnétique du trou reste forte puisque le facteur g dans le plan est trois fois inférieur au facteur g dans l'axe de croissance. Le facteur g de l'électron est quant à lui à peu près isotrope. On constate en outre une valeur plus forte du facteur g du trou pour l'état de charge X⁺, à la fois en configuration Voigt et Faraday. Ceci reflète la variation du confinement du trou pour les différents complexes excitoniques. Pour X et X⁻, une part significative du confinement du trou provient de l'attraction coulombienne avec le(s) électron(s) confinés dans l'état initial. Au contraire, pour X⁺, le trou est seul dans l'état final. La fonction d'onde du trou sonde alors davantage les barrières ZnTe, résultant en une diminution du facteur g du trou.

Conclusion

Dans les échantillons CdTe/ZnTe, l'état de charge des boîtes quantiques peut être contrôlé de manière électrique et optique. Malgré des processus de charge difficilement identifiables, les premiers états de charge d'une boîte quantiques sont accessibles (X , X^+ , X^{2+} et X^-). L'analyse de leurs propriétés optiques révèle que les boîtes quantiques CdTe/ZnTe sont généralement soumises à un mélange de bande de valence non négligeable. Celui-ci provient vraisemblablement d'une distribution inhomogène des contraintes dans le plan de croissance causée par l'apparition de dislocations ou à la distribution aléatoire des boîtes quantiques. De ce fait, les boîtes quantiques présentent une émission partiellement polarisée. Des phénomènes de compétition apparaissent si la boîte quantique est soumise à une anisotropie supplémentaire telle qu'une asymétrie de forme ou l'application d'un champ magnétique transverse. Des effets spécifiques sur les directions de polarisations des raies d'émission sont alors observés.

Chapitre 3

Détection optique de l'état de spin d'un atome de manganèse

Sommaire

3.1	Boîtes quantiques contenant un atome magnétique unique	57
3.1.1	Echantillons à faible dopage magnétique	57
3.1.2	Spectre d'émission de boîtes quantiques magnétiques	59
3.2	Modèle simple du système exciton-Mn	61
3.2.1	Structure fine du système exciton-Mn	61
3.2.2	Paramètres de la boîte quantique.	66
3.2.3	L'anisotropie du trou	69
3.3	Contraintes dans le plan de croissance	78
3.4	Cisaillement lié à l'axe de croissance	88

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'émission excitonique de boîtes quantiques contenant un atome magnétique individuel. Nous démontrons que la structure fine d'émission du système exciton-Mn permet de sonder l'état de spin de l'atome magnétique inséré dans la boîte quantique. Cependant, lorsque la boîte quantique est soumise à une distribution inhomogène de contraintes, la détection du spin de Mn peut devenir délicate. Cette dernière repose en effet sur l'anisotropie de spin du trou qui est profondément modifiée lorsque la boîte quantique est soumise à un champ de contraintes.

3.1 Boîtes quantiques contenant un atome magnétique unique

3.1.1 Echantillons à faible dopage magnétique

La fabrication de boîtes quantiques contenant un atome de manganèse unique est un réel challenge technologique. Nous avons vu précédemment que les boîtes quantiques des échantillons CdTe/ZnTe ont des densités de l'ordre de $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Considérons un plan de croissance sur lequel est déposée une densité d_{Mn} d'atomes de manganèse et imaginons la croissance de boîtes quantiques sur cette surface avec une densité d_{QD} . Laurent Maingault a montré dans son travail de thèse que si les boîtes quantiques ont une nucléation aléatoire, indépendante de la présence d'atome de manganèse dans le plan de croissance, 35% des boîtes quantiques contiennent un atome de manganèse unique pour $d_{Mn}/d_{QD} = 45$ (Figure 3.1) [60, 61]. Or le dopage d'une monocouche atomique avec une densité d'atome de Mn de $1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ est réalisable. Le problème

vient en réalité de la possibilité de détecter optiquement les boîtes quantiques contenant un seul atome de manganèse. Comme nous allons le voir dans la section suivante, ces boîtes quantiques présentent une structure fine caractéristique liée à l'interaction de l'atome magnétique avec les porteurs confinés. Si le recouvrement entre l'atome de manganèse et les fonctions d'onde des porteurs est faible - en d'autres termes, si l'atome de manganèse n'est pas au centre de la boîte quantique - ou si d'autres atomes de manganèse, situés trop près de la boîte quantique, modifient la structure fine d'émission de la boîte quantique, cette dernière n'est plus identifiable. Lorsque ces facteurs sont pris en compte dans le calcul de la densité nécessaire d'atome de manganèse, la proportion maximale de boîtes quantiques contenant un atome de manganèse unique et qu'il est possible d'étudier n'est plus que de 5% (Fig.3.1). Cette configuration correspond à une densité d'atome de Mn $1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ces densités de dopage sont très difficilement accessibles en dopage direct car le flux ne peut plus être mesuré.

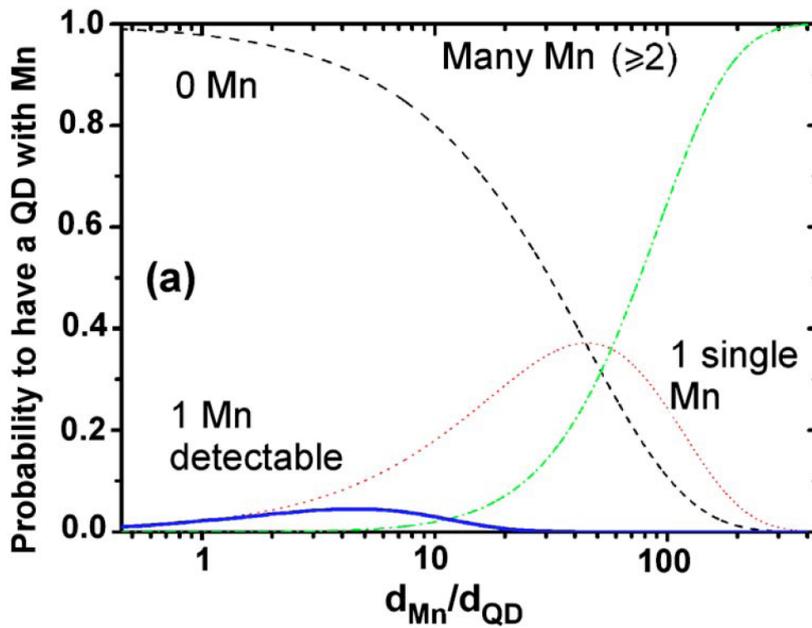


FIG. 3.1 – Probabilité d’obtenir zéro, un, ou plusieurs atomes de Mn à l’intérieur d’une boîte quantique en fonction de la densité d’atome de Mn d_{Mn} normalisée par la densité de boîtes quantiques d_{QD} (courbes en trait pointillé). La courbe en trait plein correspond à la probabilité d’obtenir une boîte quantique contenant un seul atome de Mn dont la détection optique est possible. Cette détection dépend de la position de l’atome de Mn dans la boîte quantique et de l’absence d’autres atomes de Mn au voisinage de celle-ci. Figure extraite des travaux de Laurent Maingault [60].

Il existe néanmoins deux méthodes pour atteindre ces faibles concentrations : La première d’entre elles est d’exposer l’échantillon à un flux mesurable pendant une durée inférieure au temps de croissance d’une couche atomique pendant la croissance des boîtes quantiques. Cette solution, bien que rudimentaire, présente de bons résultats. Des boîtes quantiques contenant un atome de Mn unique ont été caractérisées dans ces échantillons. Cependant ce procédé de croissance est difficilement reproductible. La deuxième méthode consiste en l’utilisation d’un phénomène

de ségrégation du Mn lors de la croissance du semiconducteur. En effet, lorsque l'on dépose une monocouche de ZnTe pur sur une couche de ZnTe possédant un dopage donné de manganèse, Les atomes de manganèse de la dernière monocouche dopée se répartissent de manière égale entre celle-ci et la monocouche de ZnTe pur qui vient d'être déposée. Ainsi, après le dépôt de N monocouches de ZnTe pur, la densité de Mn à la surface de l'échantillon sera 2^N fois inférieure au dopage initial. Pour atteindre des densités de Mn d'environ $1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, on réalise donc en premier lieu la croissance d'une couche épaisse de $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}$ dont le dopage magnétique est suffisant pour être contrôlé précisément. On fait ensuite croître 9 monocouches de ZnTe pur. On procède enfin à la croissance des boîtes quantiques. Cette méthode, bien que plus élégante, semble à peu près équivalente à la méthode de dopage direct du point de vue de la probabilité réelle de détecter des boîtes quantiques contenant un atome de Mn unique.

3.1.2 Spectre d'émission de boîtes quantiques magnétiques

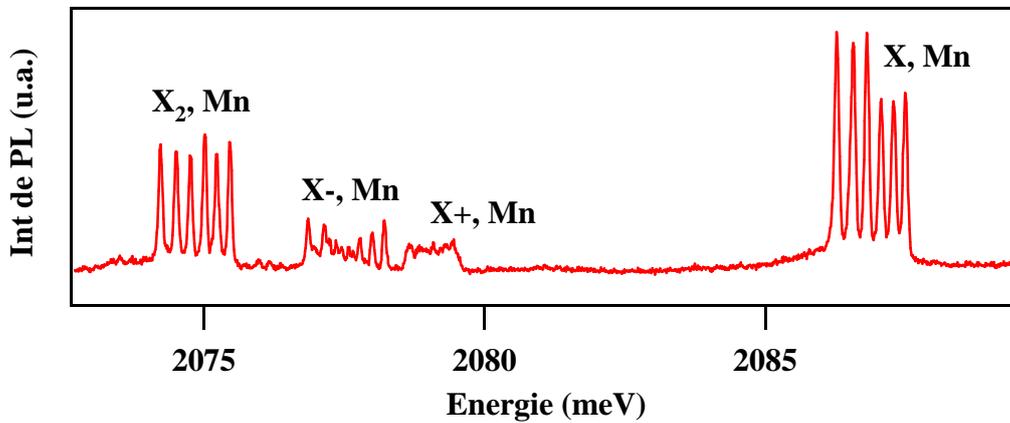


FIG. 3.2 – Spectre d'émission des différents complexes excitoniques d'une boîte quantique contenant un atome de manganèse unique.

Dans ces échantillons certaines boîtes quantiques présentent une structuration particulière de leur spectre d'émission. L'étude des énergies d'émission et notamment des énergies de liaison permet d'identifier l'exciton neutre les excitons chargés X^- et X^+ ainsi que le biexciton. La figure 3.2 montre un exemple de ces spectres d'émission particuliers. On constate en effet que l'exciton et le biexciton se composent de six raies d'émission et non pas deux comme les boîtes quantiques d'échantillons non magnétiques. Les excitons chargés présentent une structure plus complexe encore. Dans le cas présenté en figure 3.2, la structure fine de X^+ n'est pas résolue spectralement. Par contre, la structure fine de X^- semble présenter plus de dix raies d'émission. Intéressons nous en premier lieu au spectre d'émission de l'exciton neutre de ces boîtes quantiques. Nous discuterons des autres complexes excitoniques dans le chapitre suivant.

Pour l'exciton neutre, on observe donc six raies d'émission, c'est à dire autant de raies d'émission qu'un atome de manganèse présente d'états de spin : $S_z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$. Il semble donc que ces spectres soient la signature de boîtes quantiques contenant un atome de manganèse

unique. Nous allons dans ce chapitre justifier cette hypothèse en étudiant quel doit être le spectre d'émission d'une telle boîte quantique. Cependant, les échantillons étudiés révèlent une grande diversité de structures fines d'émission excitonique constituées d'environ six raies. La figure 3.3

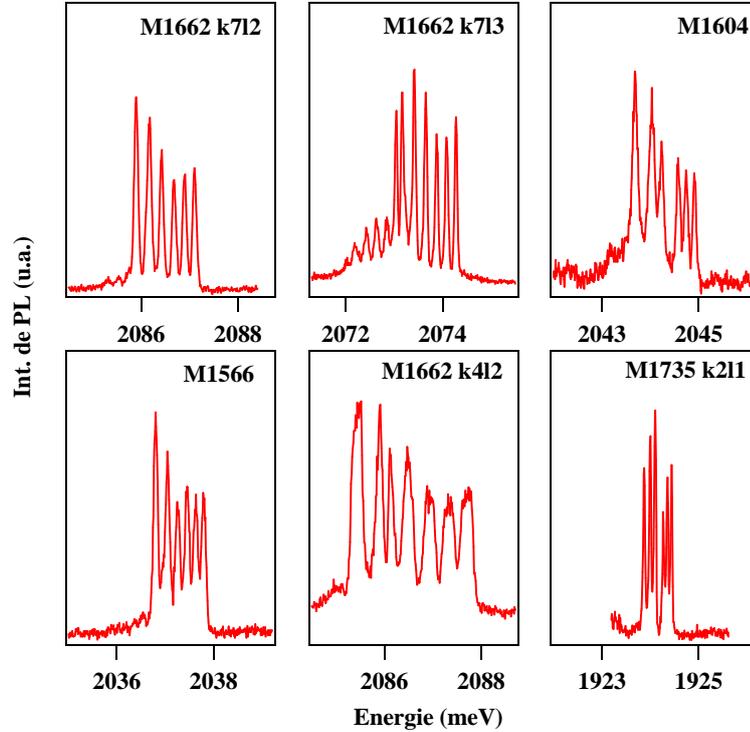


FIG. 3.3 – Spectres d'émission de l'exciton neutre de six boîtes quantiques contenant un atome de manganèse unique. Certaines boîtes quantiques présentent des structures fines excitoniques composées de six raies d'émission (M1662k712, M1566). Certaines présentent au moins 7 raies d'émission (M1662k713, M1662k412). Enfin certaines boîtes quantiques présentent un écart particulièrement irrégulier entre les raies d'émission (M1604, M1735k211).

montrent six exemples d'excitons présentant une telle structure fine. Si les boîtes quantiques M1662k712 et M1566 ne présentent que six raies, les boîtes quantiques M1662k713 et M1662k412 en présentent 7 raies principales et pour la boîte quantique M1662k713 plusieurs raies secondaires à basse énergie. Enfin, si l'écart entre les raies est souvent régulier, ce n'est pas le cas des boîtes quantiques M1604 et M1735k211 qui présentent toutes deux un écart plus important entre la troisième et la quatrième raie d'émission.

Dans ce chapitre nous démontrerons que les boîtes quantiques contenant un atome de manganèse individuel peuvent en première approximation être décrites par un modèle simple de l'interaction exciton-Mn basé sur l'approximation du trou lourd. Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les boîtes quantiques CdTe/ZnTe sont souvent soumises à un mélange de bande non négligeable. Nous décrirons les effets d'un mélange de bande de valence produit par une distribution inhomogène de contraintes. Nous séparerons l'effet de contraintes dans le plan de croissance et celui de contraintes de cisaillement liées à l'axe de croissance ($\epsilon_{zx,zy}$).

3.2 Modèle simple du système exciton-Mn

Nous allons ici développer le modèle de l'interaction exciton-Mn basé sur l'approximation du trou lourd. Celui-ci rend compte des principales caractéristiques d'émission des boîtes quantiques magnétiques, aussi bien en champ nul que sous champ magnétique. Ce modèle permet en outre d'obtenir un premier ordre de grandeur des interactions d'échange entre les porteurs confinés et un atome de manganèse individuel.

3.2.1 Structure fine du système exciton-Mn

Considérons une boîte quantique contenant un atome de manganèse unique ($S = 5/2$). Cette boîte quantique ne présente pas d'anisotropie de forme et n'est pas soumise à une distribution inhomogène de contraintes. Injectons à présent une paire électron-trou dans cette boîte quantique. L'état fondamental d'exciton est contrôlé par l'interaction d'échange électron-trou d'une part, définie au chapitre 2 et l'interaction d'échange sp-d avec l'atome de manganèse d'autre part défini en (1.21) et (1.22). La structure énergétique du système exciton-Mn est donc définie par le hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{X-Mn} = \mathcal{H}_{exc}^{sr, Chen} + \mathcal{H}_{exc}^{lr} + \mathcal{H}_{e-Mn} + \mathcal{H}_{h-Mn} \quad (3.1)$$

On ne considère pas ici les termes non-diagonaux du hamiltonien de Bir-Pikus. On peut donc se restreindre au sous-espace des trous lourds. De plus le hamiltonien d'interaction électron-trou à longue portée est réduit à la contribution δ_0^{lr} qui sépare excitons radiatifs et non radiatifs.

Dans le sous-espace des trous lourds les hamiltoniens d'interaction avec le trou sont diagonaux dans la base σ_z, j_z, S_z . Le seul élément non-diagonal du hamiltonien (3.1) est donc lié aux spin-flips possibles entre l'électron et l'atome de manganèse. Puisque dans cette interaction, le trou est spectateur, le spin-flip électron-Mn couple un état d'exciton radiatif avec un état non radiatif. À l'interaction exciton-Mn près, ces états sont séparés de δ_0 . On peut par ailleurs estimer l'énergie du terme de couplage. Celle-ci est de l'ordre de I_e . On sait que $N_0\alpha = 220\text{meV}$. Pour le paramètre de maille de CdTe ($a_0 = 6.48\text{\AA}$), et en considérant que l'électron a une probabilité de présence constante dans un cylindre de 15 nm de diamètre et 2 nm de hauteur, on trouve : $I_e \sim 40\mu\text{eV}$. Le couplage des états excitoniques par spin-flips e-Mn est donc 20 fois inférieur à l'écart entre ces états. On peut donc le négliger en première approximation ⁵.

À l'ordre zéro, le hamiltonien (3.1) est donc diagonal dans la base des états de spins quantifiés suivant l'axe de croissance. À la structure fine de l'exciton neutre que nous avons décrit au chapitre 2, il est nécessaire d'ajouter l'interaction ferromagnétique entre l'électron et le manganèse, de l'ordre de $40\mu\text{eV}$, et l'interaction antiferromagnétique trou-Mn qui doit être du même ordre de grandeur. Les excitons radiatifs et non-radiatifs se comportent donc comme un champ magnétique orienté suivant l'axe de croissance. Ils lèvent la dégénérescence du spin de manganèse en un sextuplet. Pour l'exciton radiatif, les spins de l'électron et du trou sont anti-parallèles. On a de ce fait un effet cumulatif sur la levée de dégénérescence. Chaque raie est séparée de sa voisine par une énergie de $1/2(I_e - 3I_h)$, la largeur du sextuplet étant donc de $5/2(I_e - 3I_h)$. Au contraire pour l'exciton non-radiatif, les interactions ferromagnétique et anti-ferromagnétique s'opposent. La levée de dégénérescence doit être plus faible. La largeur du sextuplet non-radiatif est $5/2(I_e + 3I_h)$. On constate enfin que le système est invariant par renversement de l'axe de quantification (z). Les états exciton-Mn $|J_z = +1, S_z = -5/2\rangle$ et $|-1, +5/2\rangle$ sont donc dégé-

⁵Lorsque nous analyserons en détail les caractéristiques des spectres d'émission de boîtes quantiques magnétiques, nous verrons que cette approximation se justifie expérimentalement.

nérés, tout comme les états $|-1, +3/2\rangle$ et $|+1, -3/2\rangle$ etc. On peut résumer cette analyse du hamiltonien par le schéma exposé en figure 3.4.

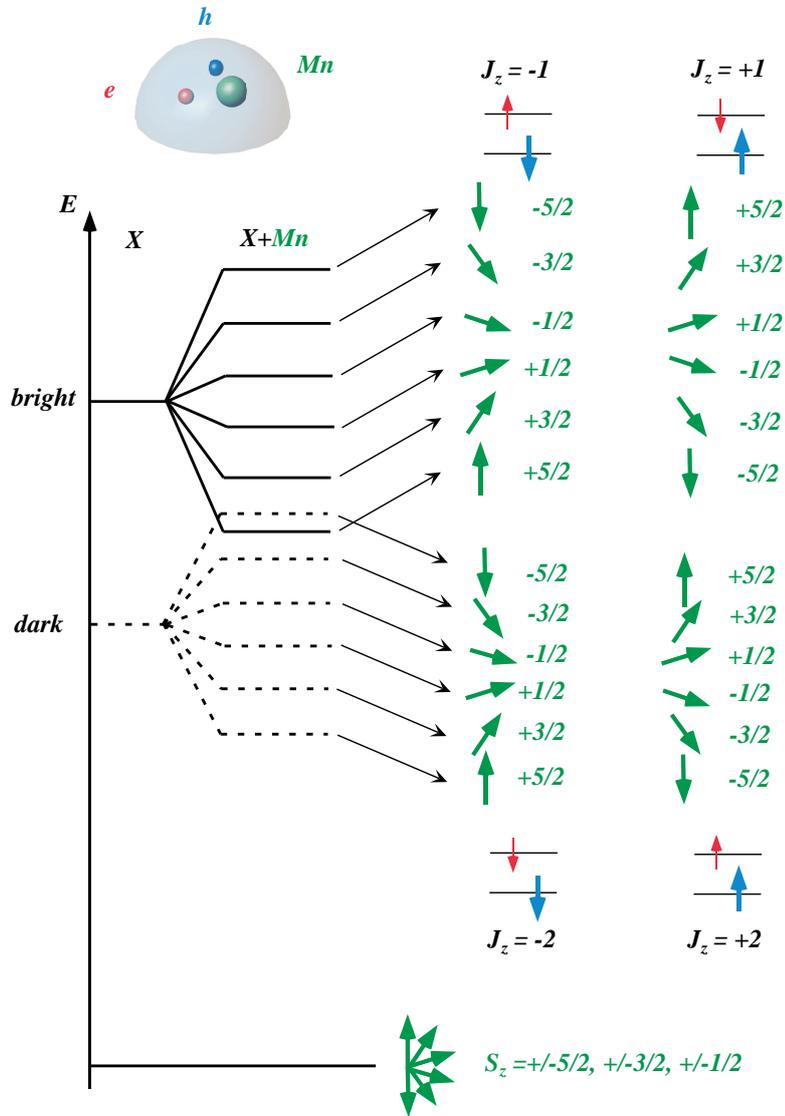


FIG. 3.4 – Schéma du diagramme énergétique du système exciton-Mn. On observe à haute énergie un sextuplet radiatif et à basse énergie un sextuplet non-radiatif. Chaque niveau énergétique est deux fois dégénéré du fait de la symétrie par renversement de l'axe de quantification.

Le diagramme énergétique du système exciton-Mn est donc constitué d'un sextuplet radiatif et d'un sextuplet non radiatif à plus basse énergie pour lesquels chaque niveau est deux fois dégénéré. A l'opposé, l'état fondamental de la boîte est constitué du seul atome de manganèse. Il est donc six fois dégénéré. Lors d'une recombinaison excitonique, le spin de Mn est spectateur et doit donc être conservé. Chaque raie d'émission est la superposition de deux transitions optiques de polarisations circulaires opposées (recombinaison d'un exciton $J_z = \pm 1$). Ceci confirme donc

l'observation de spectres d'émission constitués de six raies non-polarisées tels que les structures de la figure 3.3(a). On constate cependant dans ces spectres que l'intensité des raies décroît avec l'augmentation de l'énergie d'émission. D'après le modèle simple que nous venons d'exposer, il n'existe pas de différence de force d'oscillateur entre les différentes transitions radiatives. Il s'agit donc d'un phénomène de population. Une thermalisation partielle se produit pendant la durée de vie de l'exciton dans la boîte quantique. Cette conclusion est cruciale. Dans une polarisation circulaire donnée, chaque raie d'émission est associée à une seule projection de spin de l'atome de manganèse. Le spectre d'émission d'une boîte quantique magnétique est donc une photographie de l'état statistique du spin de manganèse lorsqu'un exciton $J_z = \pm 1$ se recombine. Cette propriété est valable tant que l'axe de quantification du système reste l'axe de croissance.

Étudions à présent l'effet d'un champ magnétique appliqué suivant l'axe de croissance sur ces spectres d'émission. La figure 3.5 (a) montre l'évolution du spectre d'émission d'une boîte quantique magnétique avec l'application d'un champ magnétique de 0 à 11T. Les spectres à 0T et à 11T dans les polarisations circulaires $\sigma+$ et $\sigma-$ sont présentés à gauche. Avec l'application du champ magnétique, on lève encore la dégénérescence de la structure. Chaque raie d'émission se divise en deux raies polarisées circulairement, l'une partant à basse énergie ($\sigma-$) et l'autre à haute énergie ($\sigma+$). Il s'agit du dédoublement Zeeman des excitons radiatifs $J_z = \pm 1$ avec un facteur g (défini par l'équation (2.13)) $g_{X_b}^z = 0.65$. De manière surprenante, il n'y a à première vue aucune signature du dédoublement Zeeman du spin de l'atome Mn. Une deuxième particularité de cette évolution est la modification de la distribution d'intensité des raies d'émission : L'intensité se concentre sur les raies haute énergie dans la polarisation $\sigma-$ et sur les raies basse énergie dans la polarisation $\sigma+$. A fort champ magnétique la distribution d'intensité est semblable à une distribution exponentielle. Il semble encore une fois que des effets de population soient à l'origine de cette propriété. Enfin, on note également l'apparition de plusieurs anticroisements à différents champs magnétiques. Pour chaque anticroisement, une raie disparaît et une autre apparaît. Il s'agit donc d'anticroisements entre un état radiatif et un état non radiatif. On constate tout d'abord cinq anticroisements semblables autour de 7T dans la polarisation $\sigma-$. Ces anticroisements ont lieu sur les cinq raies haute énergie. Trois autres anticroisements peuvent être observés. Ils se produisent sur la raie $\sigma-$ basse énergie autour de 6T, sur la deuxième raie basse énergie, dans la polarisation $\sigma+$, à 2T et enfin sur la troisième raie basse énergie, dans la polarisation $\sigma+$, à 10T.

Afin de comprendre cette évolution sous champ magnétique, il est nécessaire d'ajouter au hamiltonien (3.1) de l'état excité les hamiltoniens Zeeman de l'électron et du trou de l'équation (2.12) ainsi que celui du manganèse ($g_{Mn} = 2$). L'état fondamental est quant à lui uniquement décrit par le hamiltonien Zeeman du spin de manganèse. L'évolution sous champ magnétique calculée des diagrammes énergétiques des états initiaux et finaux est présentée en figure 3.6.

Ce diagramme montre que l'évolution de la structure de l'état excité est très différente de celle des transitions optiques. A partir des sextuplets radiatif et non-radiatif en champ nul, les états $J_z = +1, +2$ ne cessent de s'écarter avec l'application du champ magnétique alors que les états $J_z = -1, -2$ se croisent tout d'abord puis s'écartent. Cet écart de comportement entre les niveaux d'énergie et les transitions est lié à la conservation du spin du Mn. Prenons tout d'abord le cas des niveaux d'énergie associés aux excitons $J_z = +1, +2$. En champ magnétique nul, nous avons vu qu'ils agissent sur le spin de Mn comme un champ magnétique appliqué selon l'axe de croissance dans le sens des z positifs. Les excitons $J_z = +1, +2$ lèvent donc la dégénérescence du spin de Mn en favorisant l'état $S_z = -5/2$. L'application d'un champ magnétique orienté dans le même sens vient donc renforcer la levée de dégénérescence : les niveaux s'écartent encore. Il

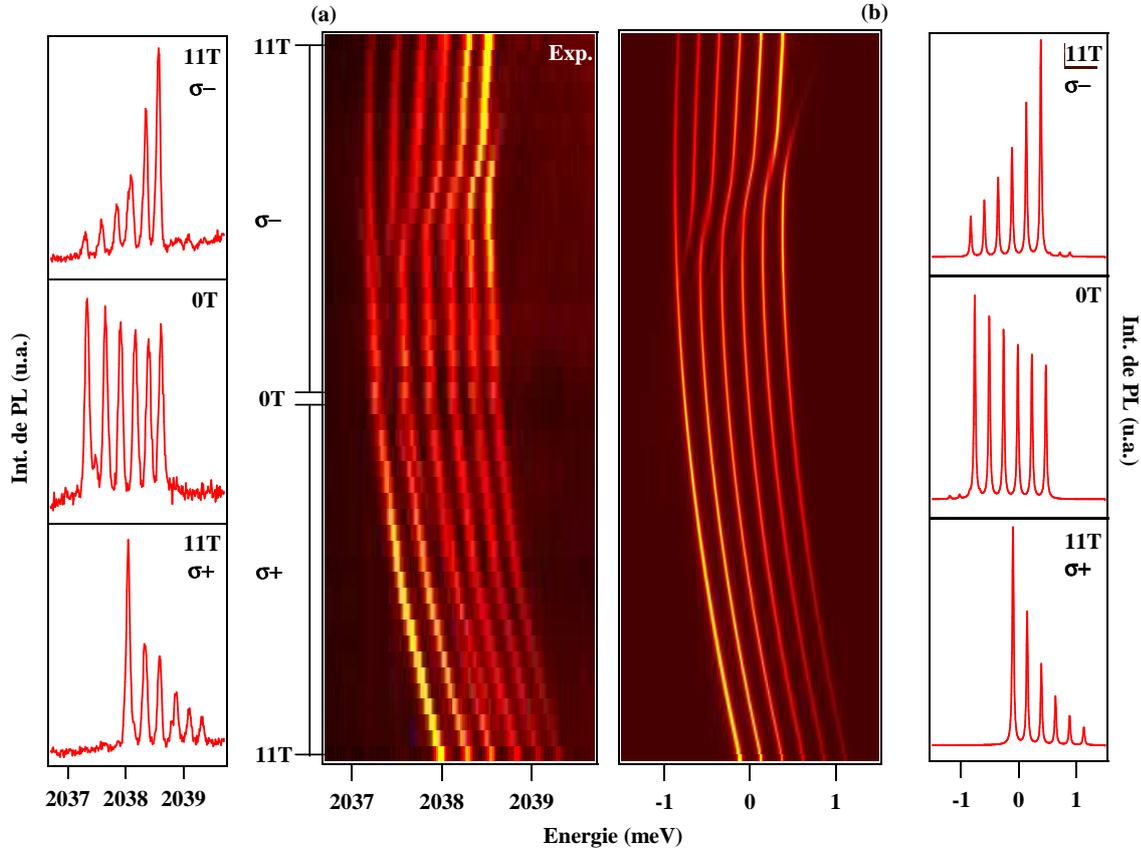


FIG. 3.5 – (a) Evolution sous champ magnétique de la structure fine d'émission de la boîte quantique M1566 pour un champ variant entre 0 et 11T. Pour plus de clarté, l'évolution est résolue en polarisation circulaire. Les spectres d'émission à 0T et à 11T dans les polarisations $\sigma+$ et $\sigma-$ sont présentés à gauche. (b) Calcul de l'évolution sous champ magnétique d'une boîte quantique contenant un atome de manganèse en utilisant le hamiltonien (3.1).

faut ajouter à cette évolution un décalage d'ensemble des six raies associées à l'exciton $J_z = +1$ vers les hautes énergies correspondant au décalage Zeeman de cet exciton ($g_{X_b}^z \mu_B B$). Il en est de même pour les niveaux associés à l'exciton $J_z = +2$ ($2g_{X_d}^z \mu_B B$). Lorsqu'une transition optique se produit depuis l'un des états $J_z = +1$, il est nécessaire de soustraire à l'énergie de l'état excité celle de l'état final. Comme le spin du manganèse est conservé lors de la transition, on soustrait la contribution Zeeman du manganèse. Aussi, chacune des transitions $\sigma+$ présente uniquement un décalage énergétique lié à l'effet Zeeman de l'exciton. Les raies d'émission $\sigma+$ restent donc à distance égale les unes des autres lorsqu'on applique un champ magnétique externe.

En ce qui concerne les niveaux d'énergie associés aux états excitoniques $J_z = -1, -2$, le champ magnétique appliqué est opposé au champ effectif créé par l'exciton sur le spin de Mn. En champ magnétique nul, lorsqu'un exciton $J_z = -1, -2$ est injecté dans la boîte quantique, l'état de spin du Mn $S_z = +5/2$ est stabilisé. L'augmentation du champ magnétique extérieur va donc progressivement annuler la levée de dégénérescence créée par l'exciton puis stabiliser l'état de spin $S_z = -5/2$. La valeur du champ effectif B_{eff} que représente l'exciton pour l'atome de

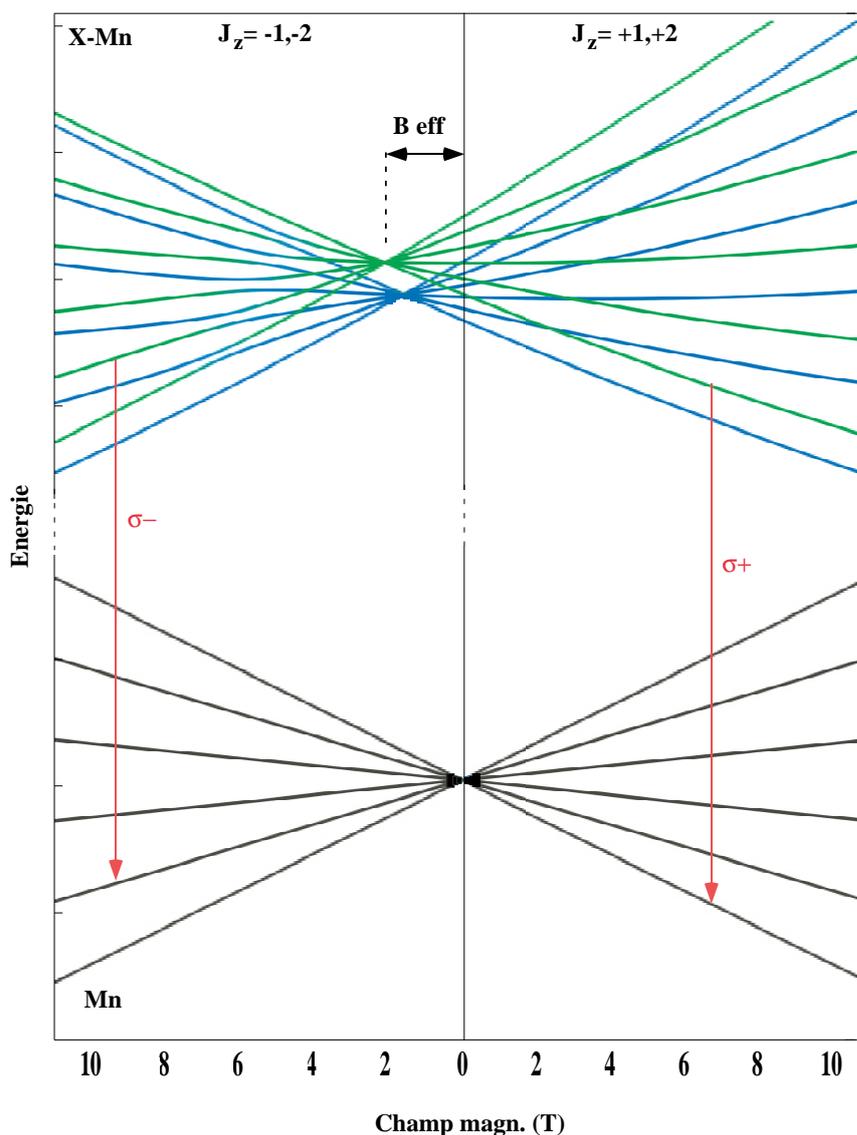


FIG. 3.6 – Diagramme énergétique des états initiaux et finaux du système exciton-Mn sous champ magnétique en configuration Faraday. Les états excitoniques radiatifs sont tracés en vert. Les états non-radiatifs en bleu. Pour plus de clarté les niveaux $J_z = +1, +2$ d'une part et $J_z = -1, -2$ d'autre part sont tracés sur des panneaux séparés. Les niveaux d'énergies du manganèse seul sont rappelés sur les deux panneaux.

manganèse est donné par le point de croisement des niveaux. Il est d'environ 2T pour l'exciton radiatif. On observe là aussi un décalage d'ensemble des niveaux d'énergie lié à l'effet Zeeman sur l'exciton $J_z = -1$ ($-g_{X_b}^z \mu_B B$) et $J_z = -2$ ($-2g_{X_b}^z \mu_B B$). Le calcul de l'énergie de transition pour les états radiatifs fait, là aussi, disparaître la contribution Zeeman du manganèse si bien que les raies d'émission $\sigma-$ témoignent uniquement du décalage Zeeman de l'exciton $J_z = -1$.

La deuxième propriété qui peut être discutée à l'aide de ce modèle est la concentration d'in-

tensité sur certaines raies avec l'application du champ magnétique. Le modèle développé permet en effet d'attribuer à chaque raie d'émission, dans une polarisation circulaire donnée, un état de spin de l'atome de Mn. A fort champ magnétique, le diagramme de la figure 3.6 montre que les états stabilisés énergétiquement sont associés à l'état de spin de Mn $S_z = -5/2$. Les transitions optiques associées à cet état sont la transition $\sigma-$ de haute énergie et la transition $\sigma+$ de basse énergie. Ce sont bien les raies dont l'intensité augmente. On peut donc affirmer qu'il s'agit ici d'un phénomène de thermalisation. L'évolution d'intensité des raies d'émission reflète la polarisation du spin de Mn dans le champ total résultant de la superposition du champ magnétique externe et du champ effectif induit par l'exciton. On peut donc modéliser cette polarisation par une distribution de Boltzmann sur les états du système exciton-Mn à une température T_{eff} qui peut être différente de celle du réseau si la relaxation n'est pas totale. Cette interprétation peut cependant paraître réductrice : en toute rigueur, il serait nécessaire de considérer une polarisation dynamique du spin de Mn dans le champ magnétique extérieur, perturbé dans des intervalles de temps très courts (~ 300 ps), par l'injection d'excitons dans la boîte quantique. Nous étudierons plus en détail ces phénomènes de relaxation dans le chapitre 5.

Enfin, le modèle simple développé ici rend compte de l'apparition d'un certain nombre d'anticroisements. Le diagramme énergétique (Fig.3.6) révèle cinq anticroisements se produisant entre les états $J_z = -1$ et $J_z = -2$. L'étude détaillée du diagramme montre que seuls les états $|J_z = -1, S_z = +5/2\rangle$ et $|J_z = -2, S_z = -5/2\rangle$ ne sont pas concernés. Chaque anticroisement fait intervenir un état $|J_z = -1, S_z\rangle$ avec un état $|J_z = -2, S_z + 1\rangle$. Ces anticroisements témoignent du mélange entre états radiatifs et non radiatifs provoqué par les spin-flips entre l'électron et le manganèse. Leur énergie ne dépend que de I_e et du spin de Mn des niveaux impliqués. De tels anticroisements sont également possibles entre les états $J_z = +1$ et $J_z = +2$. Cependant ces états ne se croisent pas lorsqu'on applique un champ magnétique positif selon l'axe de croissance.

Le calcul des transitions optiques associées à ce modèle du système exciton-Mn est présenté en figure 3.5(b). Ce modèle permet de reproduire les caractéristiques principales de l'évolution sous champ magnétique du spectre de la boîte quantique M1566. On obtient bien avec l'application du champ la séparation des six raies d'émission en douze raies. La levée de dégénérescence provoquée par le champ traduit uniquement l'effet Zeeman de l'exciton. Les cinq anticroisements causés par l'interaction électron-Mn sont eux aussi correctement reproduits et témoignent de la présence d'états non-radiatifs à ces énergies pour un champ magnétique proche de 7T. Enfin, une thermalisation partielle sur les états du système exciton-Mn semble suffisante pour reproduire la concentration d'intensité sur les raies haute énergie $\sigma-$ et basse énergie $\sigma+$. Cependant, la comparaison des données expérimentales avec le calcul nous montre que ce modèle simple n'est pas en mesure d'expliquer les trois anticroisements se produisant sur les raies basse énergie. Mais avant d'ajouter d'autres ingrédients au modèle, voyons comment l'interprétation simple développée jusqu'ici permet d'extraire quelques uns des paramètres caractéristiques des boîtes quantiques magnétiques, en particulier les intégrales d'échange I_e et I_h .

3.2.2 Paramètres de la boîte quantique.

La figure 3.7 montre comment extraire quelques paramètres utilisés dans notre modèle simple. On peut dans un premier temps extraire aux données brutes (Fig.3.7(a)) la contribution du diamagnétisme de l'exciton (Fig.3.7(b)). On peut ensuite extraire le facteur g de l'exciton radiatif à partir de la figure 3.7(c) mais aussi celui de l'exciton non-radiatif par le biais des anticroisements

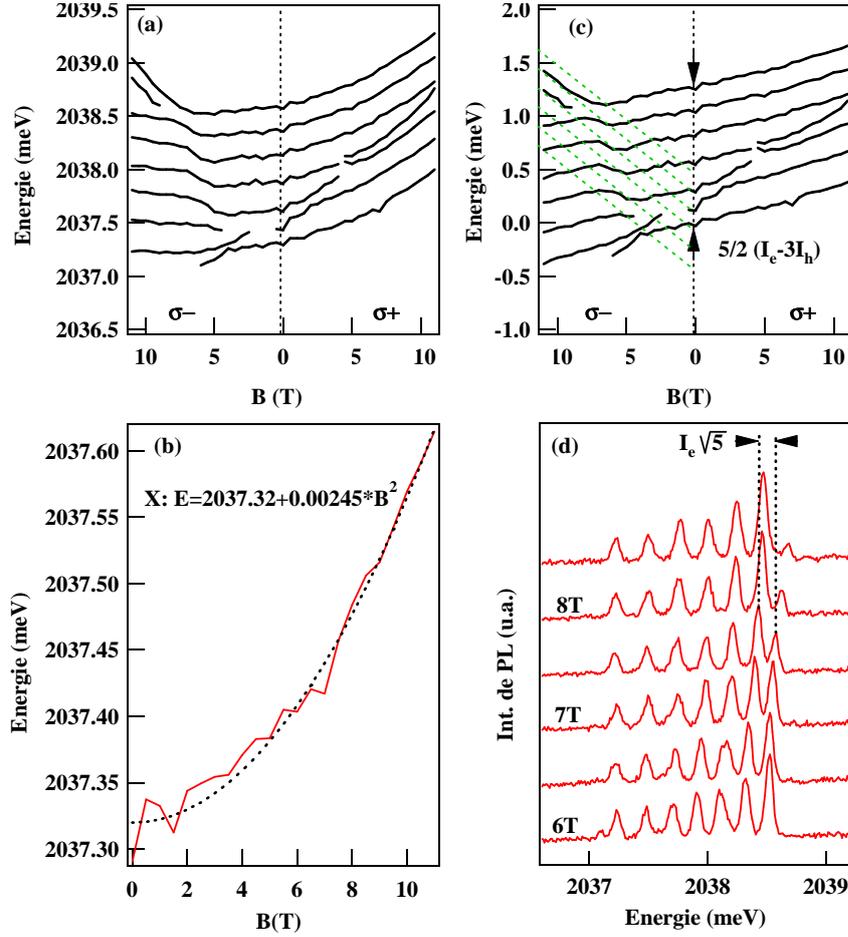


FIG. 3.7 – (a) Position énergétique des raies d’émission liées à la recombinaison de l’exciton neutre de la boîte quantique M1566. (b) Décalage diamagnétique pour cette boîte quantique. (c) Spectre obtenu après soustraction du diamagnétisme. Les pointillés verts représente la position des état non radiatifs $|J_z = -2, S_z\rangle$. Puisqu’ils sont légèrement couplés aux états $|J_z = -1, S_z - 1\rangle$, on considère une recombinaison vers l’état de Mn seul $|S_z - 1\rangle$ pour tracer leur évolution. Ceci explique la pente importante du décalage Zeeman tracé. (d) Spectres d’émission aux champs magnétiques où se produit l’anticroisement de plus haute énergie.

électron-Mn. Nous avons vu au chapitre 2 que les anticroisements sous champ magnétique entre excitons radiatifs et non-radiatifs dans les boîtes non-magnétiques étaient mal identifiés. Il n’était donc pas possible par l’analyse de ces seules données expérimentales d’extraire les facteurs g de l’électron et du trou. Comme les anticroisements sont clairement identifiés dans les boîtes magnétiques, il est possible d’extraire la valeur et le signe du facteur g des excitons non-radiatifs et de ce fait d’en déduire les facteurs g de l’électron et du trou. On trouve pour cette boîte

$$g_e^z = -0.25 \quad \text{et} \quad g_h^z = 0.3 . \quad (3.2)$$

Le diamagnétisme est estimé à $\gamma_z = 2.4 \mu\text{eV}/\text{T}^2$. La séparation excitons radiatifs - non-radiatifs est extraite également par le biais des anticroisements ($\delta_0 = 600 \mu\text{eV}$).

La température effective utilisée dans le modèle $T_{eff} = 35\text{K}$ reproduit qualitativement bien l'évolution d'intensité des raies d'émission.

Intéressons nous à présent aux interactions avec l'atome de Mn. Il est possible d'extraire I_e de l'énergie de l'anticroisement de plus haute énergie qui, d'après le modèle, est égale à $I_e\sqrt{5}$ (Fig.3.7(d)). On calcule ensuite la valeur de I_h à partir de la largeur de la structure fine d'émission en champ nul égale à $5/2(I_e - 3I_h)$. On obtient de cette manière :

$$I_e = 70 \mu\text{eV} \quad \text{et} \quad I_h = -150 \mu\text{eV} . \quad (3.3)$$

Le rapport I_h/I_e est donc égal à -2.1. Si les expressions données en (1.21) (1.22) sont valides, il est nécessaire que la probabilité de présence du trou sur le site de l'atome de Mn soit 1.6 fois supérieure à la probabilité de présence de l'électron.

L'estimation grossière des fonctions enveloppes du trou et de l'électron discutée dans la section 2.3.2 montre que ce rapport de 1.6 ne peut être obtenu que si l'atome de Mn est placé en périphérie de la boîte quantique, l'électron étant beaucoup mieux confiné que le trou. Cependant les valeurs d'intégrales d'échange I_e et I_h sont alors extrêmement faibles en comparaison des valeurs expérimentales.

Un modèle plus complet a été développé par Laurent Maingault afin d'estimer ces intégrales d'échange [61], nous n'en donnerons qu'une introduction dans ce manuscrit. Celui-ci est basé sur le calcul variationnel des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Pour des confinements comparables à ceux que nous avons estimés dans ce manuscrit, il apparaît qu'un calcul au premier ordre est suffisant pour obtenir des fonctions enveloppes stables pour l'électron et le trou. Mais l'atout principal de ce modèle est d'inclure des subtilités dans l'expression des constantes d'échange α et β que nous n'avons pas discutées au chapitre 1. Les formes utilisées en (1.21) (1.22) pour décrire I_e et I_h sont en effet critiquables : les constantes d'échange α et β du matériau volumique sont utilisées tel quel, pondérées par la probabilité de présence de l'électron ou du trou sur le site de l'atome de Mn. En réalité, lorsqu'il y a confinement, les fonctions d'onde des porteurs sont décrites par une sommation sur les \mathbf{k} . Les constantes d'échange du matériau volumique considérées jusqu'alors ne sont valables qu'en $k = 0$. Il est donc nécessaire de considérer la dépendance en \mathbf{k} des intégrales d'échange I_e et I_h . Celle-ci peut avoir deux origines : d'une part, la dépendance directe des constantes d'échange α et β en \mathbf{k} ; d'autre part le mélange des bandes de conduction et de valence à $k \neq 0$.

L'interaction trou-Mn est essentiellement originaire du phénomène d'hybridation entre la bande de valence et l'orbitale d du manganèse. L'interaction purement coulombienne est très faible en comparaison et peut donc être raisonnablement négligée. Or la constante d'interaction d'hybridation présente une double dépendance en \mathbf{k} . La première provient de la variation d'énergie de la bande de valence avec \mathbf{k} . La seconde provient du rôle des fonctions de Bloch dans la forme de l'interaction d'échange entre les électrons p délocalisés du semiconducteur et les électrons d localisés du Mn. Cette contribution peut être estimée en considérant les plus proches voisins et les seconds plus proches voisins de l'atome magnétique [62]. En incluant ces corrections dans un développement limité en \mathbf{k}^2 , l'intégrale d'échange trou-Mn s'écrit :

$$I_h = \frac{\beta}{3} \left| \chi_h(\mathbf{R}) - V \chi_h''(\mathbf{R}) \right|^2 \quad (3.4)$$

avec $V = 4.28 \text{\AA}^2$

où $\chi_h''(\mathbf{R})$ est la dérivée seconde de la fonction enveloppe du trou sur les coordonnées d'espace. On constate d'autre part qu'une seconde correction liée au mélange des bandes de valence et de conduction est négligeable.

En revanche pour l'interaction électron-Mn, l'échange est *a priori* purement coulombien. La correction de l'intégrale d'échange I_e provoquée par la dépendance directe de α en \mathbf{k} est négligeable. C'est donc la correction provoquée par le mélange de bandes à $k \neq 0$ qui prédomine ici [63]. Ce mélange de bande apporte une composante antiferromagnétique à l'échange *sd* qui diminue la valeur de I_e . Celle-ci peut s'exprimer :

$$I_e = \alpha \left| \chi_e(\mathbf{R}) - A\chi_e''(\mathbf{R}) \right|^2 + \beta \left((C - B) \left| \frac{\partial \chi_e}{\partial z}(\mathbf{R}) \right|^2 + C \left| \frac{\partial \chi_e}{\partial \rho}(\mathbf{R}) \right|^2 \right) \quad (3.5)$$

avec

$$A = 10.3\text{\AA}^2 \quad B = 0.78\text{\AA}^2 \quad C = 19.8\text{\AA}^2$$

Une fois obtenues les fonctions enveloppes de l'électron et du trou, il est donc possible d'estimer les intégrales d'échange en tenant compte de l'effet du confinement (dépendance en \mathbf{k}). Si cette correction produit bien une augmentation du rapport I_h/I_e (la modification de I_h est négligeable et I_e diminue de 15%), elle reste insuffisante. Le confinement de l'électron est bien plus important que celui du trou. De ce fait, pour des valeurs de I_h raisonnables, I_h/I_e reste inférieur à 1 (0.6 au centre de la boîte quantique).

Les valeurs mesurées de I_e et I_h restent donc à expliquer. Il est possible que les boîtes quantiques étudiées contiennent du ZnTe dont les constantes d'échanges permettraient encore une légère augmentation du rapport I_h/I_e ($N_0\alpha = 180\text{meV}$ et $N_0\beta = -1050\text{meV}$). De plus, on peut imaginer que dans un alliage CdZnTe, l'électron sera moins bien confiné. Ceci pourrait permettre un meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, nous avons vu que le mélange entre la bande de conduction et la bande de valence avait un effet non-négligeable sur la diminution de I_e . Il serait utile d'étudier l'influence des contraintes sur ce mélange. Celle-ci doit en toute rigueur être non-nulle [64].

3.2.3 L'anisotropie du trou

Ce modèle simple du système exciton-Mn est basé sur l'approximation du trou lourd. Cependant, l'étude des boîtes quantiques non-magnétiques au cours du chapitre 2 nous a montré que les boîtes quantiques CdTe présentent parfois un fort mélange de bande de valence. Il apparaît donc ici indispensable de mesurer l'anisotropie du trou dans les boîtes quantiques magnétiques. Une méthode pour y parvenir est d'étudier l'évolution du spectre d'émission du système exciton-Mn sous champ magnétique transverse.

La comparaison des évolutions sous champ magnétique de la structure fine d'émission d'une boîte quantique magnétique en configuration Voigt et Faraday montre clairement l'anisotropie magnétique du système exciton-Mn (Fig.3.8 (a) et (b)). Le comportement magnéto-optique dans la configuration Faraday peut être correctement décrit par le modèle simple développé précédemment. Il révèle donc un mélange de bande de valence très faible, voire négligeable. L'évolution sous champ magnétique transverse est très différente. Celle-ci est détaillée dans la figure 3.9. Lorsqu'on applique un champ magnétique dans le plan de croissance, chacune des six raies d'émission s'ouvre en un large éventail. Il ne s'agit pas ici d'une séparation en deux raies d'émission comme ce qui se produit en configuration Faraday. En Voigt, l'expérience montre un élargissement important des raies. Il se produit vraisemblablement une levée de dégénérescence que la résolution spectrale du montage ne nous permet pas d'observer. Entre 1 et 3T, plusieurs raies apparaissent,

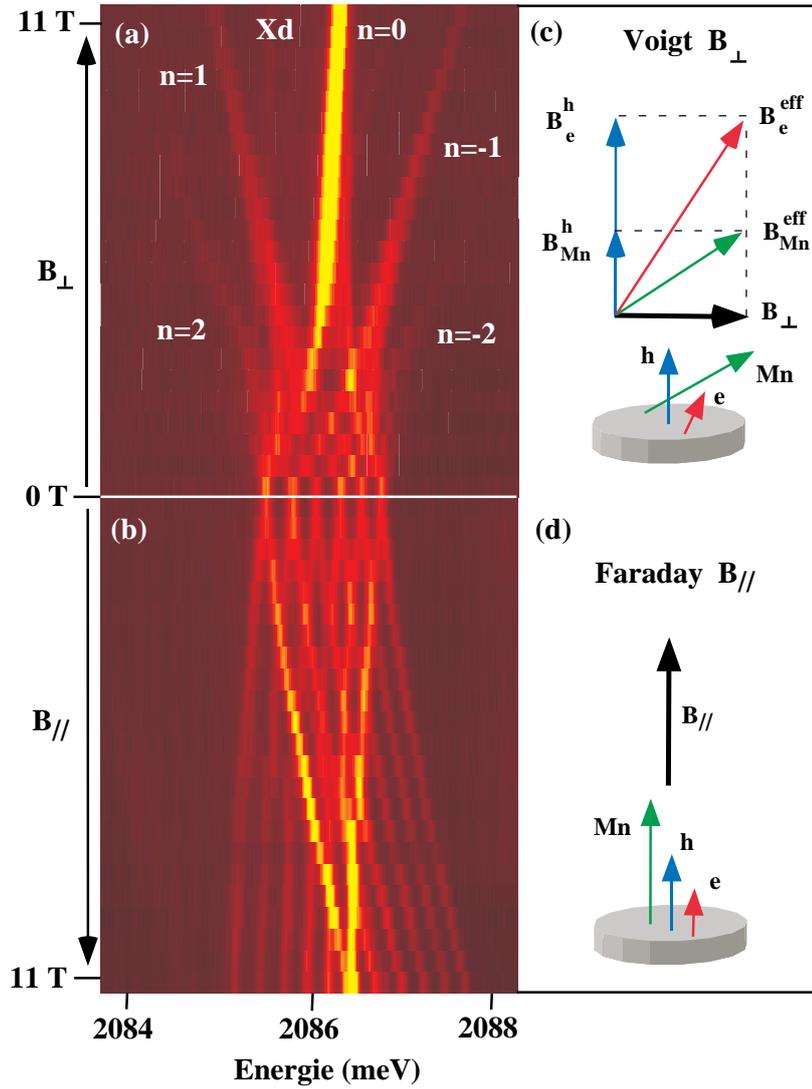


FIG. 3.8 – Evolution sous champ magnétique de la structure fine d'émission de la boîte quantique M1662k712 en configuration Voigt (a) et Faraday (b). Les schémas (c) et (d) présentent les orientations de spins de l'électron, du trou et du Mn dans chaque configuration.

se croisent et se regroupent en différents paquets. On observe cinq groupes de raies, indexés de 2 à -2. Le groupement $n = 0$ prend progressivement toute l'intensité à partir de 5T. Ce sont tout d'abord les groupes de raies périphériques ($n = \pm 2$) qui disparaissent puis le groupes $n = \pm 1$. On n'observe qu'un très léger décalage énergétique pour le groupement $n = 0$. Par contre, les répliques $n = \pm 2, \pm 1$ sont caractérisées par des décalages énergétiques linéaires en champ magnétique. La mesure de la position énergétique des groupes de raies montre que chaque groupe est séparé de ses plus proches voisins par l'énergie caractéristique $g_{Mn}\mu_B B$ avec $g_{Mn} = 2.0$ (Fig. 3.9 insert de gauche). L'effet Zeeman du spin de manganèse est donc à l'origine de ce phénomène.

A fort champ transverse ($B_{\perp} > 8T$), une raie d'émission additionnelle apparaît environ 0.7meV au dessous du groupement central (X_d). Son intensité augmente progressivement avec le

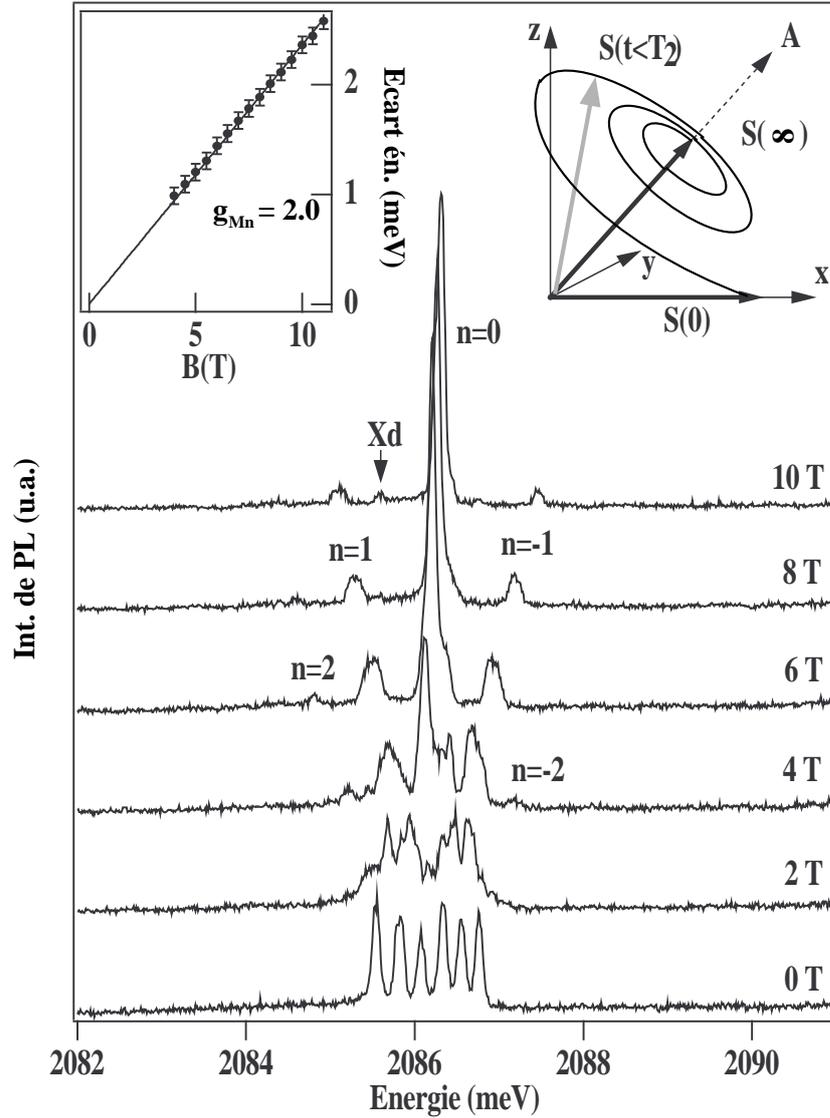


FIG. 3.9 – Spectres d’émission de l’exciton neutre de la boîte quantique M1662k7l2 pour différents champs magnétiques en configuration Voigt. L’insert de gauche présente l’évolution de l’écart énergétique entre les répliques $n = \pm 1$ avec le champ magnétique. Cette évolution peut être modélisée par un écart Zeeman du spin de Mn $g_{Mn}\mu_B\Delta S$ avec $g_{Mn} = 2.0$ et $\Delta S = 2$. L’insert de droite est une illustration du mouvement de précession du spin S du Mn dans le champ magnétique effectif résultant du champ transverse extérieur et du champ d’échange du trou.

champ magnétique. L’écart entre cette raie et le groupement central n’évolue pas significativement avec le champ magnétique.

On constate enfin que la largeur énergétique de chaque groupe de raies diminue progressivement avec l’augmentation du champ magnétique. Cet effet est particulièrement prononcé pour le groupement central.

Ce comportement peut être qualitativement expliqué par un modèle de précession du spin de Mn dans un champ magnétique effectif résultant de la superposition du champ magnétique externe et de champs d'échange produits par les porteurs confinés. Les caractéristiques spécifiques des spectres d'émission de boîtes quantiques magnétiques proviennent principalement de l'anisotropie de spin du trou. Ceci justifie l'approximation du trou lourd pour l'étude de la plupart des boîtes quantiques magnétiques. Nous verrons cependant que les mesures magnéto-optiques en configuration Voigt révèlent les limites de cette approximation pour certaines boîtes quantiques. Nous prendrons en exemple les boîtes M1662 k713 et M1604 (Fig.3.3).

Considérons donc le cas d'un système exciton-Mn constitué d'un trou lourd pur. Par commodité, réécrivons les interactions d'échange sous forme de champ magnétiques d'échange :

$$\mathcal{H}_{e-Mn} = g_e \mu_B \mathbf{B}_{exc,e}^{Mn} \boldsymbol{\sigma} = g_{Mn} \mu_B \mathbf{B}_{exc,Mn}^e \mathbf{S} \quad (3.6)$$

$$\mathcal{H}_{h-Mn} = g_h \mu_B \mathbf{B}_{exc,h}^{Mn} \mathbf{j} = g_{Mn} \mu_B \mathbf{B}_{exc,Mn}^h \mathbf{S} \quad (3.7)$$

$$\mathcal{H}_{e-h} = g_e \mu_B \mathbf{B}_{exc,e}^h \boldsymbol{\sigma} = g_h \mu_B \mathbf{B}_{exc,h}^e \mathbf{j} \quad (3.8)$$

où $B_{exc,i}^j = (I_{i-j} \mathbf{s}_j) / (g_i \mu_B)$ est le champ d'échange créé par le spin j sur le spin i . Dans cette notation condensée, I_{i-j} est l'intégrale d'échange entre les spins i et j et le spin \mathbf{s}_j peut être $\boldsymbol{\sigma}$, \mathbf{j} ou \mathbf{S} . Considérons à présent les spins de l'électron, du trou et du Mn dans des hamiltoniens séparés (mais reliés implicitement) :

$$\mathcal{H}_e = g_e \mu_B \mathbf{B}_{eff,e} \boldsymbol{\sigma} \quad \text{avec} \quad \mathbf{B}_{eff,e} = \mathbf{B}_{ext} + \mathbf{B}_{exc,e}^h + \mathbf{B}_{exc,e}^{Mn} \quad (3.9)$$

$$\mathcal{H}_h = g_h \mu_B \mathbf{B}_{eff,h} \mathbf{j} \quad \text{avec} \quad \mathbf{B}_{eff,h} = \mathbf{B}_{ext} + \mathbf{B}_{exc,h}^e + \mathbf{B}_{exc,h}^{Mn} \quad (3.10)$$

$$\mathcal{H}_{Mn} = g_{Mn} \mu_B \mathbf{B}_{eff,Mn} \mathbf{S} \quad \text{avec} \quad \mathbf{B}_{eff,Mn} = \mathbf{B}_{ext} + \mathbf{B}_{exc,Mn}^e + \mathbf{B}_{exc,Mn}^h \quad (3.11)$$

Puisque nous nous sommes placés dans l'approximation du trou lourd, le champ effectif que subit le spin du trou ne peut pas changer son orientation. Laissons donc de côté le hamiltonien (3.10). Les valeurs typiques des champs d'échange dans les boîtes quantiques magnétiques sont, pour l'électron : $B_{exc,e}^{Mn} = 3\text{T}$ et $B_{exc,e}^h = 11\text{T}$ et pour le manganèse : $B_{exc,Mn}^e = 0.3\text{T}$ et $B_{exc,Mn}^h = 1.8\text{T}$. On négligera donc l'interaction électron-Mn devant les autres interactions d'échange. On peut donc simplifier l'écriture des champs effectifs vus par l'électron et le Mn et utiliser les définitions données par le schéma de la figure 3.8(c). Le trou lourd, dont le spin est bloqué suivant l'axe de croissance agit sur l'électron et le Mn comme un champ magnétique orienté suivant cet axe. Ce champ vient s'ajouter au champ magnétique transverse appliqué. On doit donc assister à la rotation progressive des spins de l'électron et du Mn autour de l'axe y lorsqu'on applique un champ magnétique suivant x .

L'orientation du spin de Mn dans le champ effectif produit par le champ magnétique extérieur et le trou est le point clé du comportement magnéto-optique de l'exciton-Mn en champ transverse. Considérons la boîte quantique vide. Pour un champ (\mathbf{B}_{ext} parallèle à \mathbf{x} , le spin de Mn est lui aussi aligné suivant cette direction. On le décrit avec un état de spin $S_x(0)$. Lorsqu'un exciton est injecté dans la boîte, le champ d'échange produit par le trou écarte le spin de Mn de l'axe \mathbf{x} . Le spin de Mn se met alors à précesser à la fréquence de Larmor autour du champ effectif $\mathbf{B}_{eff,Mn}$ (Fig.3.9, insert de droite)[65]. La composante de $\mathbf{S}(t)$ perpendiculaire au champ effectif $\mathbf{B}_{eff,Mn}$ relaxe avec le temps caractéristique T_2 correspondant au temps de déphasage de la précession cohérente du spin de l'atome magnétique. Le système exciton-Mn relaxe ensuite son énergie avec le temps T_1 . Les effets de population observés sur l'intensité des raies dans la section précédente montrent que T_1 est inférieur au temps de vie radiatif τ de l'exciton sous excitation

non-résonante. Après T_1 , le système exciton-Mn a donc atteint son état stationnaire dans lequel le spin de Mn est orienté suivant $\mathbf{B}_{eff,Mn}$. On peut donc définir un axe de quantification effectif \mathbf{A} pour le spin de Mn avant recombinaison excitonique. Lorsque l'exciton se recombine après le délai τ , l'état de spin du Mn est projeté suivant \mathbf{x} . $S_x(\tau)$ diffère de la valeur de S à $t=0$ $S_x(0)$ [65]. L'énergie de la lumière émise lors de la recombinaison est modifiée par l'énergie gagnée ou perdue lors du changement d'état de spin du Mn. Cette énergie dépend du champ magnétique extérieur :

$$\Delta E = g_{Mn}\mu_B B_{ext}\Delta S \quad (3.12)$$

où ΔS est la différence de projection du spin du manganèse entre l'état final (quantifié suivant \mathbf{x}) et l'état initial (quantifié suivant \mathbf{A}). Il s'agit donc d'un entier, positif ou négatif. Ces changements d'état du spin de Mn expliquent donc les répliques observées dans les spectres d'émission en configuration Voigt.

La probabilité de la recombinaison associée à un changement d'état de spin de l'atome de Mn dépend du changement d'axe de quantification du spin de Mn lors du processus. Le spin de Mn doit alors passer d'un état propre S_A vers un état propre S_x . Les projections des états propres S_A suivant \mathbf{x} sont donnés par les matrices de rotations pour un spin 5/2 (voir annexe A). Un état excitonique associé avec un état de spin de Mn S_A donné peut se recombinaison sur n'importe quel état de spin du Mn seul S_x , excepté lorsque l'axe \mathbf{A} est superposé à \mathbf{x} . Chaque état excitonique peut donc être à l'origine de six transitions optiques comme le montre le schéma Fig.3.10(b). Parmi toutes les transitions possibles, six se produisent sans changement de l'état de spin de Mn entre l'état initial et l'état final. Elles forment le groupe $n = 0$. Cinq se produisent avec un changement d'état de spin $\Delta S = +1$. Elles présentent donc un décalage énergétique $g_{Mn}\mu_B B_{ext}$ par rapport au groupe $n = 0$. Quatre transitions se produisent avec un changement d'état de spin $\Delta S = +2$ et forment le groupe $n = 2$; trois pour $\Delta S = +3$ et ainsi de suite... On peut définir par symétrie les groupes d'indice négatif. A fort champ magnétique transverse, les axes de quantification initiaux et finaux se confondent. Le blocage de spin est alors restauré et seules les transitions du groupe $n = 0$ restent possibles. Ceci explique la disparition progressive des répliques $n = \pm 1, \pm 2...$

Avec l'augmentation du champ magnétique transverse, lorsque la boîte contient un exciton, le spin de Mn s'écarte donc de l'axe \mathbf{z} pour s'orienter petit à petit le long de \mathbf{x} . Puisque le spin du trou est, lui, fixé suivant l'axe de croissance, l'interaction d'échange trou-Mn doit s'éteindre progressivement. A très fort champ magnétique ($B_{ext} \gg B_{eff,Mn}^h$ et $B_{ext} \gg B_{eff,e}^h$), les spins de l'électron et du Mn sont alignés suivant l'axe \mathbf{x} et donc perpendiculaires à celui du trou. Seule l'interaction d'échange électron-Mn est conservée. L'orientation du spin de Mn dans le champ d'échange fixe du trou explique donc la diminution de la largeur énergétique de la structure fine d'émission. On constate sans difficulté cette caractéristique sur le groupement central. De plus, comme le spin de l'électron s'oriente lui aussi pour s'aligner suivant \mathbf{x} , les définitions d'excitons radiatif et non radiatif ne sont plus valables. Comme pour les boîtes non-magnétiques, les états non-radiatifs apparaissent peu à peu sous champ magnétique transverse (raie X_d en Fig.3.8 et 3.9). Cependant, ceux-ci restent de faible intensité dans nos expériences car la champ extérieur est toujours comparable au champ d'échange du trou sur l'électron ($B_{exc,e}^h = 11\text{T}$). L'approximation du trou lourd semble donc justifiée pour expliquer le comportement de la boîte quantique M1662 k7l2.

Afin de corroborer cette conclusion, nous avons modélisé l'évolution du spectre d'émission d'une boîte quantique sous champ transverse, dans l'approximation du trou lourd. Nous avons considéré dans la description précédente que les recombinaisons excitoniques se produisent après

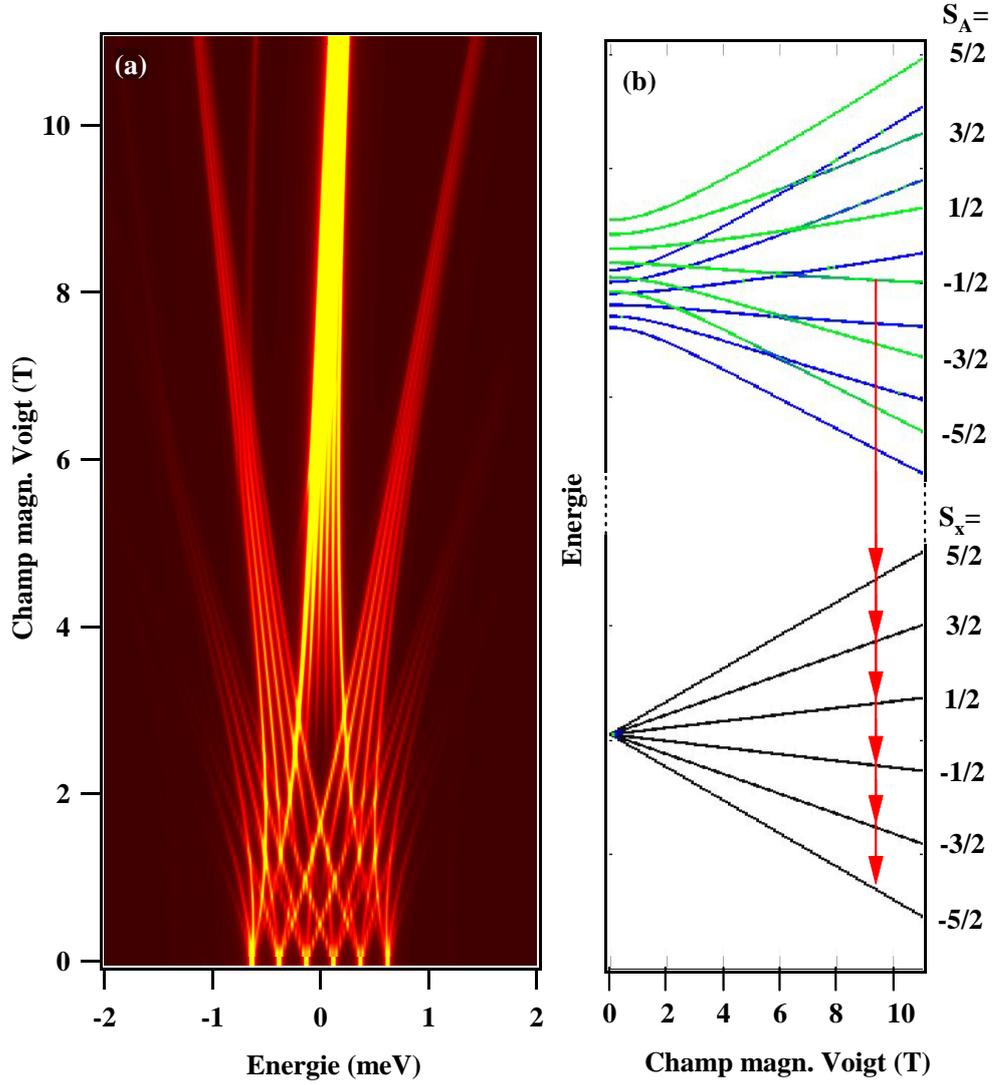


FIG. 3.10 – (a) Calcul de l'évolution des transitions optiques d'une boîte quantique en champ magnétique transverse, dans l'approximation du trou lourd. Le jeu de paramètre utilisé est donné en (3.13). (b) Diagramme énergétique des niveaux initiaux et finaux d'une boîte quantique magnétique sous champ magnétique transverse.

que le système ait atteint un état stationnaire. On peut donc modéliser le système exciton-Mn en champ transverse par diagonalisation du hamiltonien (3.1) additionné des hamiltoniens d'interaction de l'électron, du trou et du Mn avec le champ magnétique. La seule différence avec la modélisation en configuration Faraday est la direction du champ magnétique. Celui-ci est à présent dirigé suivant \mathbf{x} . Les transitions optiques ainsi calculées sont présentées en figure 3.10(a). Les paramètres utilisés pour cette simulation sont les suivants :

$$\begin{aligned} I_e &= 40\mu eV \\ I_h &= -140\mu eV \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned}
 \delta_0^{sr,lr} &= 350\mu\text{eV} \\
 g_e &= -0.25 \\
 \kappa &= 0.15 \\
 \gamma_{\perp} &= 1.45\mu\text{eV}/T^2
 \end{aligned}$$

Ces paramètres sont extraits des spectres d'émission de la boîte quantique M1662 k712 en champ nul et sous champ magnétique suivant l'axe de croissance. g_e est considéré isotrope ce qui est en concordance avec les mesure effectuées sur les boîtes non-magnétiques. On considère également pour le trou κ indépendant de la direction d'application du champ ⁶. Cependant, dans l'approximation du trou lourd, sa valeur n'a aucune importance puisque les trous légers sont rejetés à l'infini. Pour prendre en compte la relaxation partielle du système exciton-Mn, nous considérons encore une fois que le système a atteint un équilibre thermodynamique à la température effective $T_{eff} = 30\text{K}$. On constate que le calcul est en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Les principales caractéristiques de l'évolution sont correctement reproduites. Mais concentrons nous sur deux points : Tout d'abord nous allons voir qu'une expérience de magnéto-optique en champ transverse sur une boîte magnétique avec une très grande résolution spectrale ($< 10\mu\text{eV}$) pourrait permettre de visualiser avec une grande précision la rotation d'un spin, objet quantique, dans l'espace. Enfin et surtout, nous discuterons du rétrécissement de la structure fine d'émission sous champ magnétique transverse sur plusieurs exemples. Cette caractéristique apparaît véritablement comme une preuve de l'anisotropie (ou non-anisotropie) du trou.

Les figures 3.11 (a) (b) et (c) présentent les probabilités de projections sur l'axe \mathbf{x} de spins $S_A = 5/2, 3/2$ et $1/2$ orientés suivant un axe \mathbf{A} faisant un angle θ avec \mathbf{x} . Un schéma explicatif est donné en Fig.3.11(e). Par exemple on constate qu'un spin $S_z = 5/2$ ($\theta = 90^\circ$) a une probabilité maximale d'être $\pm 1/2$ s'il est projeté suivant \mathbf{x} et une probabilité minimale d'être $\pm 5/2$ suivant cet axe. C'est le contraire pour un spin $S_z = 1/2$ qui a une probabilité maximale d'être $\pm 5/2$ suivant \mathbf{x} . Ces graphiques montrent en outre que l'évolution de ces probabilités de projection avec θ est complexe. On constate par exemple que la probabilité pour un spin $S_A = 3/2$ d'être projeté dans l'état $S_x = 3/2$ décroît, s'annule puis augmente pour atteindre 1 lorsque θ diminue de 90 à 0° . Nous n'avons représenté ici que les graphiques pour des spins $S_A =$ positifs car les probabilités sont les mêmes pour les spins S_A négatifs, la différence se portant juste sur les amplitudes de probabilités.

L'analyse détaillée de l'évolution calculée des transitions optiques sous champ magnétique transverse (Fig.3.11(d)) montre que les informations données par les matrices de rotations et présentées en Fig.3.11(a) (b) et (c) peuvent être lues directement à travers les spectres d'émission. Le calcul montre que l'élargissement des six raies d'émission à faible champ sur les spectres expérimentaux résulte d'un dédoublement de chacune des raies en six nouvelles raies d'intensités différentes, évoluant avec la valeur du champ magnétique. Considérons par exemple le groupe de six raies partant de la raie basse énergie en champ nul. Cette raie est notamment associée au spin de Mn $S_z = 5/2$ (la démonstration qui suit est équivalente pour le spin $S_z = -5/2$). Puisque l'inclinaison du spin dans le plan zx est une transformation continue, chacune des six raies provenant de cette première peut être associée à un spin de Mn $S_A = 5/2$ dès lors qu'on applique un champ magnétique transverse. La recombinaison excitonique agit sur le Mn comme une projection suivant l'axe \mathbf{x} . Ces six transitions reflètent donc les six projections possibles du spin $S_A = 5/2$ sur les six états de spin du Mn suivant \mathbf{x} . Pour $S_A = 5/2$, dans l'ordre des

⁶Rappelons que l'anisotropie de spin du trou vient principalement de la séparation énergétique lourd-léger et pas de l'anisotropie du paramètre κ .

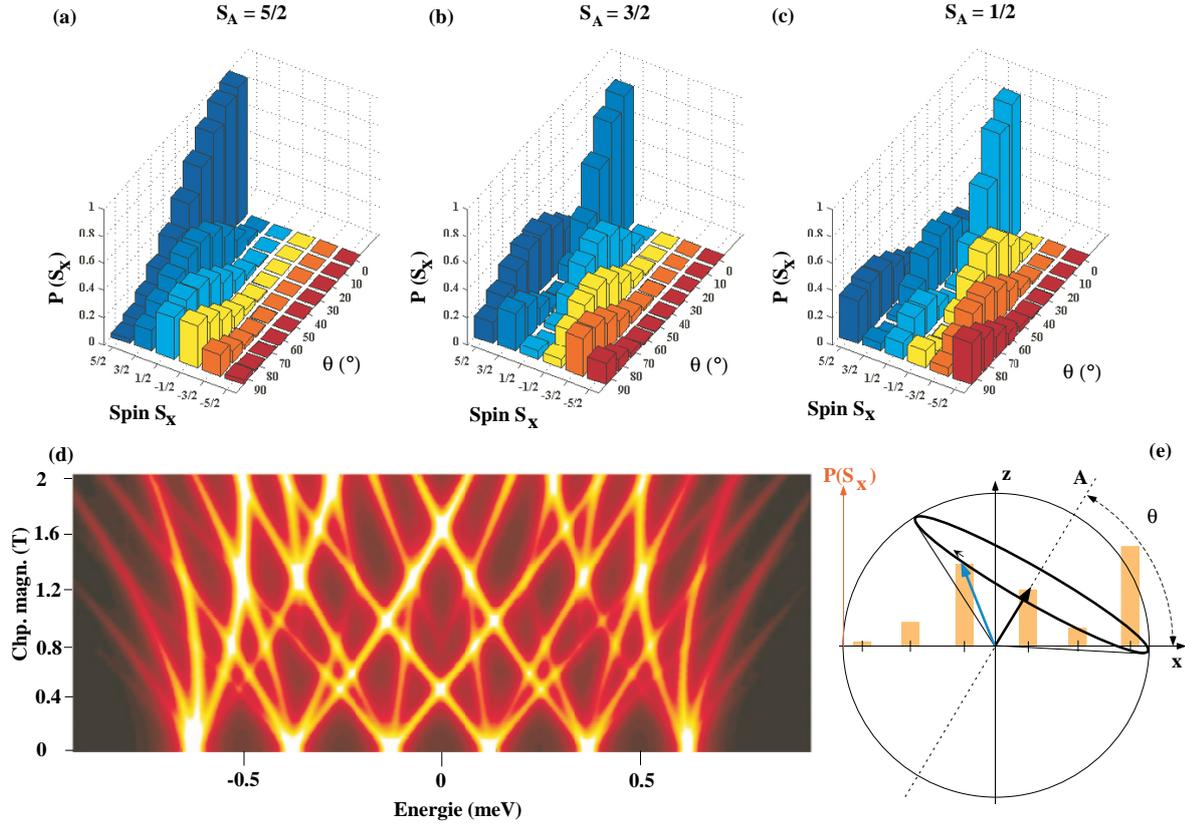


FIG. 3.11 – (a), (b) et (c) sont les probabilités de projections de spins $S_A = 5/2$, $3/2$ et $1/2$ orientés suivant un axe A faisant un angle θ avec x . Ces probabilités sont données par les matrices rotation pour un spin $5/2$. Un schéma explicatif est donné en (e). (d) représente un détail de l'évolution sous champ magnétique transverse calculée des transitions optiques d'une boîte quantique magnétique.

énergies croissantes, la première raie d'intensité très faible rejoint le groupe $n = -5$, la deuxième le groupe $n = -4$ etc. jusqu'à la sixième raie qui apparaît vers $0.4T$ et qui rejoint le groupement central $n = 0$. L'intensité de ces transitions représente donc la probabilité de projection du spin $S_A = 5/2$ sur les états $S_x = -5/2$, $S_x = -3/2$, $S_x = -1/2$, $S_x = 1/2$, $S_x = 3/2$ et $S_x = 5/2$. On constate que l'intensité se porte bien des deux raies centrales vers la raie haute énergie avec l'application du champ magnétique tout comme la probabilité maximale se porte des états $S_x = \pm 1/2$ vers l'état $S_x = 5/2$ avec la diminution de θ dans la figure 3.11(a). On peut faire la même observation pour chacun des états de spin S_A . L'évolution du spectre d'émission d'une boîte quantique magnétique sous champ magnétique transverse permet donc d'observer directement l'inclinaison progressive d'un spin $5/2$ dans un plan.

Enfin, la caractéristique principale des expériences de magnéto-optique est le rétrécissement de la structure fine d'émission avec l'application du champ transverse. Il s'agit d'un indice fort sur la nature des trous dans une boîte quantique donnée. La figure 3.12(a) montre l'évolution de

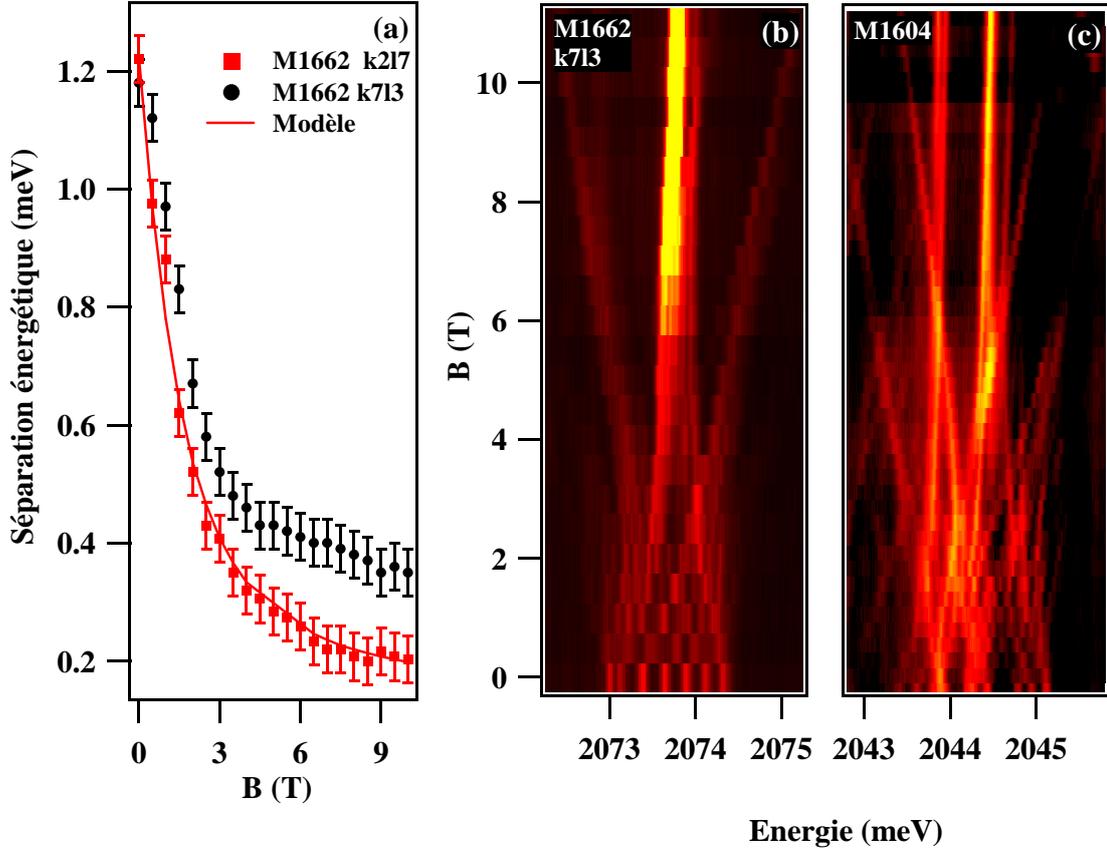


FIG. 3.12 – (a) Evolution de la largeur énergétique du groupement de raies central pour les boîtes quantiques M1662 k7l2 et M1662 k7l3. Le calcul de cette évolution dans l’approximation du trou lourd, applicable aux deux boîtes quantiques est également tracé. (b) et (c) présentent les spectres d’émission sous champ magnétique transverse des boîtes quantiques M1662 k7l3 et M1604.

la largeur énergétique du groupement central $n = 0$ de la boîte quantique précédemment étudiée avec le champ magnétique transverse ainsi que l’évolution calculée à l’aide du modèle. On constate un très bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux pour cette boîte quantique. Ceci justifie quantitativement que l’approximation du trou lourd est tout à fait justifiée pour cette boîte quantique.

Cependant, la mesure de largeur du groupement central est délicate. Elle dépend en effet de l’intensité d’émission des différentes raies du groupement et donc notamment de la thermalisation partielle du système exciton-Mn. Les spectres d’émission sous champ magnétique transverse de deux autres boîtes quantiques (M1662 k7l3 et M1604) sont présentées en Fig.3.12(b) et (c) et sont à comparer à ceux de la boîtes quantique M1662 k7l2 étudiée précédemment (Fig.3.8 et Fig.3.9). La forme générale de l’évolution présentée Fig.3.12(b) semble comparable à celle de la figure 3.8. Par contre, l’évolution présentée Fig.3.12(c) se révèle très différente : si pour les deux premiers cas, l’intensité des raies semblent être suffisante sur toute la gamme de champ pour

relever la largeur énergétique du groupement, la figure 3.12(c) montre que les deux raies haute énergie du groupement $n = 0$ perdent toute leur intensité à 5T environ dans le troisième cas.

Dans la figure 3.12(a) on peut comparer les largeurs de structures fines des boîtes M1662 k712 et M1662 k713 dont l'évolution semble similaire. Elles présentent des intégrales d'échanges de valeurs comparables. De ce fait, la différence de comportement ne peut être attribuée qu'à une différence de l'anisotropie du trou. La largeur importante du groupement de raies $n = 0$ pour la boîte quantique M1662 k713 à fort champ magnétique montre que l'interaction trou-Mn est en partie conservée : L'anisotropie du trou n'est pas totale; cette boîte quantique est vraisemblablement soumise à un mélange de bande de valence non négligeable. En ce qui concerne la boîte quantique M1604, nous ne pouvons discuter que la largeur du groupement central à 5T. Il est de $490\mu\text{eV}$ pour la boîte quantique M1604 contre $430\mu\text{eV}$ pour M1662 k713 et $280\mu\text{eV}$ pour M1662 k712 alors que les structures fines de ces trois boîtes sont comparables en champ nul. La boîte quantique M1604 semble donc elle également présenter un mélange de bande de valence important.

Il apparaît donc essentiel de considérer l'impact du mélange de bande de valence sur le système exciton-Mn. Nous verrons dans les sections suivantes que le mélange de bande de valence est à l'origine de propriétés d'émission spécifiques des boîtes quantiques magnétiques. Différentes distributions de contraintes seront envisagées pour expliquer les phénomènes observés.

3.3 Contraintes dans le plan de croissance

L'étude des boîtes quantiques CdTe/ZnTe non-magnétiques au chapitre 2 a montré que la principale cause de mélange de bande de valence dans ces systèmes pouvait être attribuée à une relaxation inhomogène des contraintes dans le plan de croissance. Une boîte donnée peut ainsi être caractérisée par des valeurs moyennes non-nulles de $\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ ou ε_{xy} . Le mélange de bande de valence qui en résulte couple les trous lourds $j_z = \pm 3/2$ au trou légers $j_z = \mp 1/2$. Les nouveaux états propres qui résultent de ce couplage sont donnés en 2.5. Voyons l'effet de ce couplage sur l'opérateur moment cinétique \mathbf{j} . Pour un mélange de bande de valence faible, on peut réaliser un développement limité des matrices j_i en ρ/Δ_{lh} dans le sous-espace des trous Φ_h^\pm (on néglige ici la contribution du terme de normalisation dont les termes les plus bas sont d'ordre 2).

$$j_+ = \frac{\rho}{\Delta_{lh}} \begin{pmatrix} 0 & -2\sqrt{3}e^{-2i\theta'_s} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \left(\frac{\rho}{\Delta_{lh}}\right)^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2e^{4i\theta'_s} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

$$j_- = \frac{\rho}{\Delta_{lh}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -2\sqrt{3}e^{2i\theta'_s} & 0 \end{pmatrix} + \left(\frac{\rho}{\Delta_{lh}}\right)^2 \begin{pmatrix} 0 & 2e^{-4i\theta'_s} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

$$j_z = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 \\ 0 & -3/2 \end{pmatrix} + \left(\frac{\rho}{\Delta_{lh}}\right)^2 \begin{pmatrix} -1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

où les notations du chapitre 1 sont utilisées. Si l'on se limite au premier ordre en ρ/Δ_{lh} , j_+ renverse le spin du trou de Φ^- à Φ^+ et j_- de Φ^+ à Φ^- tandis que la mesure de la projection de spin suivant \mathbf{z} confirme que les trous sont majoritairement $\pm 3/2$.

On constate donc que ce type de mélange de bande débloquent les spin-flips entre le trou et son environnement. L'interaction d'échange électron-trou à courte portée couple de ce fait les excitons radiatifs $|-\tilde{1}\rangle = |\uparrow_e \Phi_h^-\rangle$ et $|+\tilde{1}\rangle = |\downarrow_e \Phi_h^+\rangle$. Nous avons vu au chapitre 2 que ce

couplage produit les même effets que l'interaction électron-trou anisotrope à longue portée et que ces deux phénomènes peuvent parfois entrer en compétition.

Dans le cas des boîtes quantiques magnétiques, le trou peut également interagir avec le spin de l'atome de Mn. Dans ce cas les spin-flips trou-Mn vont coupler les états $|+\tilde{1} S_z\rangle$ et $|-\tilde{2} S_z+1\rangle$ ainsi que les états $|-\tilde{1} S_z\rangle$ et $|+\tilde{2} S_z-1\rangle$. Des anticroisements additionnels peuvent donc se produire dans les spectres d'émission sous champ magnétique lorsque la boîte est soumise à une distribution inhomogène de contraintes. Il est donc nécessaire de prendre en compte le hamiltonien de Bir-Pikus dans la modélisation du système exciton-Mn. La figure 3.13(a) montre un

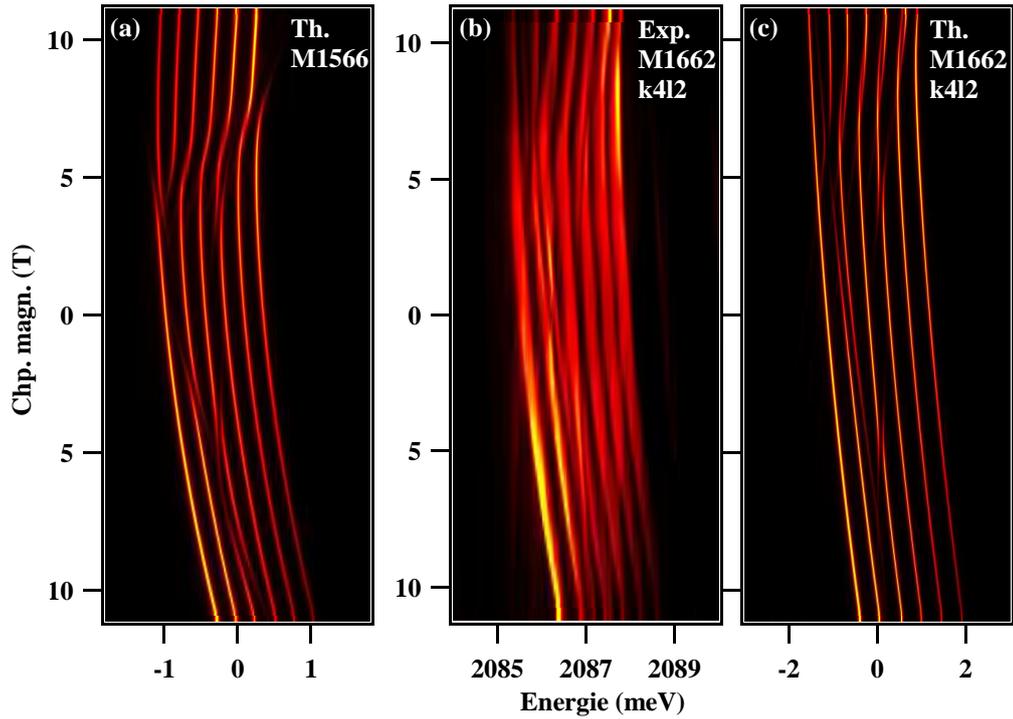


FIG. 3.13 – (a) Calcul de l'évolution de M1566 sous champ magnétique longitudinal incluant du mélange de bande de valence. (b) et (c) sont les spectres expérimentaux et calculés de l'évolution sous champ magnétique longitudinal de M1662 k4l2

calcul de l'évolution sous champ magnétique longitudinal de l'émission excitonique d'une boîte quantique présentant les caractéristiques de la boîte étudiée en figure 3.5. Dans ce calcul, un mélange de bande de valence faible ($\rho/\Delta_{lh} = 0.07$) a été ajouté aux ingrédients du modèle de la section précédente. On constate que les trois anticroisements non expliqués dans l'approximation du trou lourd sont fidèlement reproduits. Cependant la valeur de mélange de bande de valence à prendre en compte est particulièrement faible. Ceci indique que la boîte quantique considérée contient des trous lourds quasiment purs (0.5% de trous légers dans l'état fondamental de trou). Le calcul réalisé en Fig.3.13(a) nous permet également de relever deux anticroisements difficilement observables expérimentalement (voir Fig.3.5(a)). Ces anticroisements se produisent sur les raies associées aux états $|\pm\tilde{1}, -1/2\rangle$ à 4.5 T environ. Ils peuvent être aisément identifiés par le calcul. Ils sont originaires de l'interaction électron-trou à courte portée qui les couple.

On retrouve un comportement magnéto-optique similaire pour de nombreuses boîtes quantiques. C'est le cas par exemple de la boîte quantique M1662 k4l2. Son évolution magnéto-optique expérimentale est présentée en figure 3.13(b) et le calcul en figure 3.13(c). Ici le jeu de paramètres à considérer est très différent de celui de la boîte quantique M1566 précédemment étudiée. La boîte M1662 k4l2 présente notamment une structure fine beaucoup plus large. Les intégrales d'échange entre les porteurs confinés et le Mn sont supérieures d'un facteur deux à ceux de la boîte quantique M1566. L'ensemble des paramètres considérés pour le calcul sont présentés ci dessous :

$$\begin{aligned}
 I_e &= 117\mu eV & (3.17) \\
 I_h &= -267\mu eV \\
 \delta_0^{sr,lr} &= 410\mu eV \\
 g_e &= -0.35 \\
 \kappa &= 0.25 \\
 \gamma_z &= 2.4\mu eV/T^2 \\
 \rho/\Delta_{lh} &= 0.07 \\
 T_{eff} &= 50K
 \end{aligned}$$

Les intégrales de recouvrement des fonctions d'onde pour l'interaction d'échange électron-trou et le calcul des forces d'oscillateur sont les valeurs estimées précédemment (eq.(2.10)). On considère toujours une séparation lourd-léger $\Delta_{lh} = 30\text{meV}$.

Les états non-radiatifs sont en proportion plus proches des états radiatifs que dans le cas de la boîte quantique M1566. Pour cette raison, les anticroisements liés à un couplage entre états radiatifs et non-radiatifs sont décalés à plus fort champ dans la polarisation σ^- (et donc à plus faible champ dans la polarisation σ^+). Ceci résulte des décalages Zeeman différents des états d'excitons radiatifs et non-radiatifs. De ce fait, l'anticroisement présent sur la première raie basse énergie se produit à un champ magnétique supérieur à 11T. Par contre l'anticroisement présent à 2.5T dans la polarisation σ^+ pour la boîte M1566 se produit à 0.5T dans la polarisation σ^- pour la boîte quantique M1662 k4l2. Les décalages Zeeman des niveaux à l'origine de cet anticroisement sont tels que ce dernier s'étend de 5T dans la polarisation σ^+ à 5.5T dans la polarisation σ^- . Il implique donc tour à tour les états $|+\bar{1}, -3/2\rangle$ et $|-\bar{2}, -1/2\rangle$ et les états $|-\bar{1}, +3/2\rangle$ et $|+\bar{2}, +1/2\rangle$. Par contre la position des anticroisements liés à l'échange électron-trou à courte portée est indépendante de la position des excitons non-radiatifs. Elle n'est donc que très légèrement modifiée à cause de la différence de facteur g de l'exciton entre les deux boîtes quantiques et se situe pour M1662 k4l2 autour de 5T. On notera enfin que les raies d'émission de la boîte quantique M1662 k4l2 sont élargies (200 μeV à mi hauteur). Ces raies ont la particularité de s'affiner sous champ magnétique. Il apparaît clairement que l'intensité se concentre sur la partie haute énergie pour les raies σ^- et sur la partie basse énergie pour les raies σ^+ . A l'échelle d'une raie, il se produit donc la même évolution d'intensité que sur l'ensemble du spectre. On peut raisonnablement penser que c'est la signature d'un couplage faible à un second atome de Mn.

Au chapitre 2, nous avons vu qu'une distribution inhomogène de contraintes dans le plan de croissance, du fait de ses répercussions sur l'interaction d'échange électron-trou, était à l'origine de propriétés de polarisation de l'émission caractéristiques. Malgré la levée de dégénérescence des états d'excitons liée à la présence d'un atome de Mn, l'effet de ce type de contraintes peut être également observé dans les boîtes quantiques magnétiques. L'effet est généralement faible.

Cependant, certaines boîtes quantiques présentent toutes les caractéristiques de boîtes quantiques soumises à une forte anisotropie dans le plan de croissance. Comme pour les boîtes quantiques non-magnétiques, il est difficile cependant d'identifier l'origine de l'anisotropie : celle-ci peut provenir de la forme de la boîte quantique elle-même ou de la distribution de contraintes. Nous étudierons donc deux exemples caractéristiques de ce type de boîtes quantiques : les boîtes M1604 et M1735 k211 (voir Fig. 3.3). Les spectres d'émission excitonique résolus en polarisation de ces deux boîtes sont présentés en figure 3.14 et 3.15. Dans ces spectres, les raies d'émission

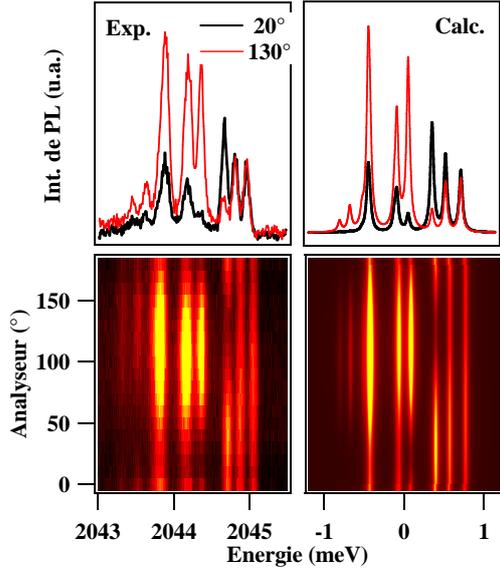


FIG. 3.14 – Spectres d'émission de M1604 expérimentaux et calculés, résolus en polarisation linéaire.

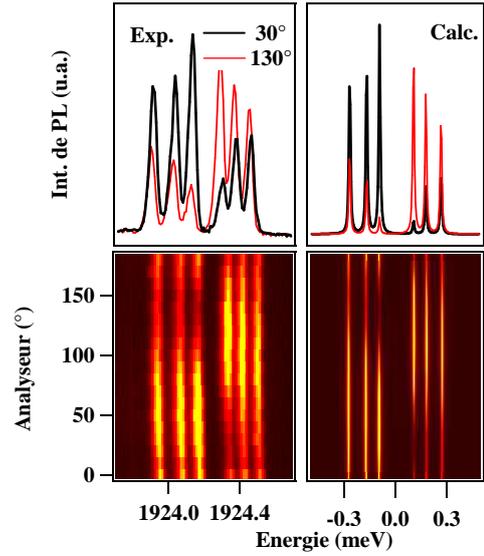


FIG. 3.15 – Spectres d'émission de M1735 k211 expérimentaux et calculés, résolus en polarisation linéaire.

du système exciton-Mn sont regroupées en deux jeux de trois raies séparés d'une énergie de $340 \mu\text{eV}$ pour M1604 et $170 \mu\text{eV}$ pour M1735 k211. Dans chaque jeu, les raies présentent un taux de polarisation linéaire. La direction de polarisation est grossièrement la même au sein d'un même jeu et perpendiculaire à celle du deuxième jeu. Ce comportement est donc tout à fait comparable au dédoublement des états radiatifs observé dans l'émission excitonique des boîtes quantiques non-magnétiques.

Analysons ce problème de manière générale. Soit un phénomène couplant les états excitoniques $|\pm 1\rangle$ entre eux avec une énergie caractéristique ζ dans une boîte quantique où réside un atome de manganèse. Ce couplage n'affecte pas l'état de spin du Mn. Dans la base complète du système, il couple donc les états $|\pm 1, S_z\rangle$. Dans le cas des boîtes quantiques magnétiques, ces états ne sont pas dégénérés. Ils forment respectivement les configurations parallèle et anti-parallèle entre l'exciton et le spin de Mn. L'interaction exciton-Mn tend à les séparer d'une énergie $|S_z|(I_e - 3I_h)$. Lorsqu'on ajoute l'effet du couplage des états radiatifs, les états $|\pm 1, S_z\rangle$ sont finalement séparés de l'énergie :

$$\Delta E = \sqrt{\zeta^2 + (|S_z|(I_e - 3I_h))^2} \quad (3.18)$$

Comme le montre le schéma présenté en figure 3.16, les états les plus affectés en champ magné-

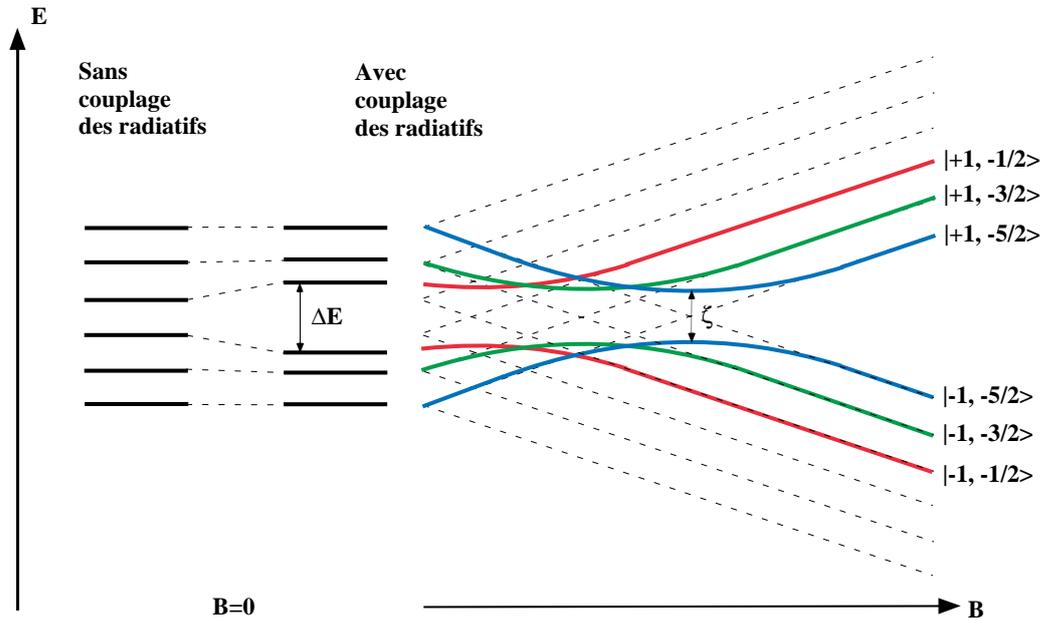


FIG. 3.16 – Diagramme énergétique des transitions optiques du système exciton-Mn sans et avec couplage des excitons radiatifs. La partie droite montre l'évolution de la structure fine sous champ magnétique longitudinal. Le diamagnétisme n'est volontairement pas inclus.

tique nul sont les états associés au spin de Mn $S_z = \pm 1/2$. Par contre, lorsqu'on applique un champ magnétique suivant l'axe de croissance, le décalage Zeeman des excitons doit provoquer le croisement des états associés aux spins de Mn $S_z = -1/2, -3/2$ et enfin $-5/2$. On observe alors des anticroisements d'énergie caractéristique ζ dans les spectres de photoluminescence excitoniques sous champ magnétique longitudinal. Il apparaît donc une séparation énergétique en centre de structure sur l'ensemble de l'évolution sous champ.

Les figures 3.17 et 3.18, présentant l'évolution sous champ magnétique de l'émission des boîtes quantiques M1604 et M1735 k2l1, montrent que cette séparation n'est pas affectée par l'effet Zeeman. Sa position est uniquement modifiée par la légère composante diamagnétique. Le comportement magnéto-optique de M1604 semble à première vue plus complexe que celui de M1735 k2l1. On constate en effet une séparation très inégale des raies pour M1604 avec un écart important entre la première et la deuxième raie basse énergie en plus de la séparation en milieu de structure. On observe en outre un anticroisement spécifique sur la raie basse énergie σ^+ à 5.5 T. En comparaison le comportement de la boîte quantique M1735 k2l1 semble assez "exemplaire". Il fait clairement apparaître la séparation énergétique en centre de structure. Aucune autre trace de mélange de bande de valence ne peut être observée. Seuls les anticroisements liés à l'interaction électron-Mn apparaissent à 6T environ dans la polarisation σ^- . On peut donc se demander si la boîte quantique M1735 k2l1 n'est pas uniquement soumise à une asymétrie du potentiel de confinement, sans mélange de bande de valence.

Il est délicat de séparer dans ces propriétés les contributions des contraintes et de l'anisotropie

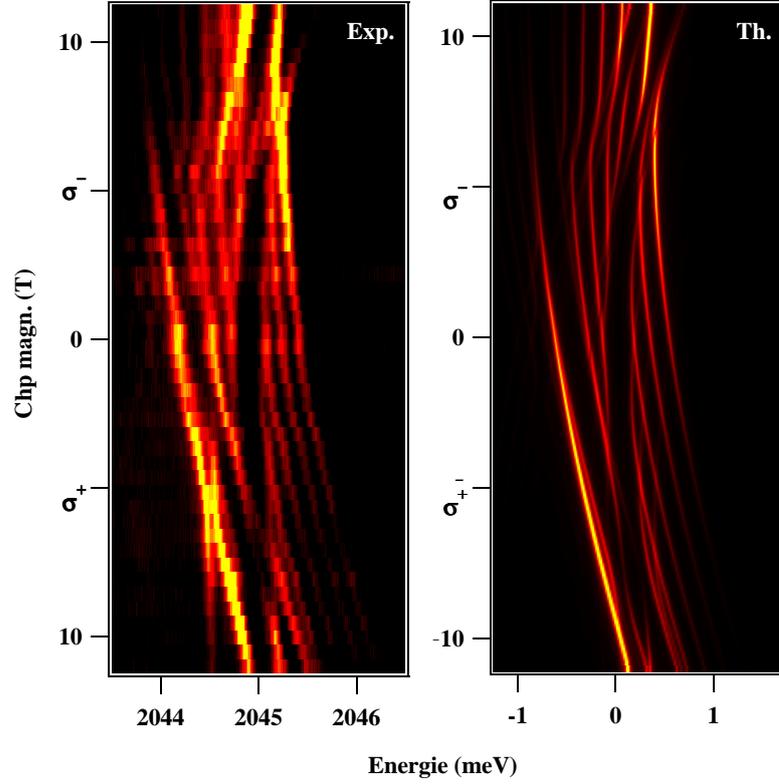


FIG. 3.17 – Evolution de la structure fine excitonique de M1604 sous champ magnétique longitudinal, expérimentale et calculée.

de forme de la boîte quantique. Comme pour les boîtes quantiques non-magnétiques, la méthode la mieux adaptée est de mesurer en premier lieu le taux de polarisation global de l'émission excitonique. Celui-ci nous donne directement l'importance du mélange de bande de valence induit par les contraintes et leur direction. L'analyse des spectres résolus en polarisation (Fig.3.14 et Fig.3.15) nous indique un taux de polarisation linéaire de 25 % faisant un angle $\theta_s = 110^\circ$ avec (110) pour la boîte quantique M1604. La boîte quantique M1735 k2l1 est quant à elle caractérisée par un taux de polarisation linéaire de 20% avec un direction $\theta_s = 70^\circ$. Dans le modèle développé, ces taux de polarisation sont obtenus pour des mélanges de bande de valence de l'ordre de $\rho/\Delta_{lh} = 0.25$ pour M1604 et $\rho/\Delta_{lh} = 0.3$ pour M1735 k2l1 ⁷.

Dans un second temps la mesure de l'écart énergétique central et l'analyse des directions de polarisation de chacune des raies d'émission nous permet d'extraire une amplitude et une phase pour le terme d'interaction d'échange longue portée. Pour les deux boîtes étudiées, les graphiques d'émission des six raies excitoniques en coordonnées polaires sont tracés en figure 3.19 et 3.20. Chacun des graphiques de ces deux figures montre l'intensité d'émission résolue en angle pour deux raies excitoniques couplées entre elles. Les raies sont indexées par énergie croissante. Atta-

⁷Dans le cas des boîtes quantiques magnétiques, il est indispensable de prendre en compte la thermalisation partielle sur l'état excitonique qui peut affecter fortement le tau de polarisation. Les spectres de M1604 (Fig.3.14) montre une thermalisation à plus basse température que pour la boîte quantique M1735 k2l1 (Fig.3.15). Des températures effectives de 10 et 30 K respectivement ont été utilisées pour le calcul du taux de polarisation

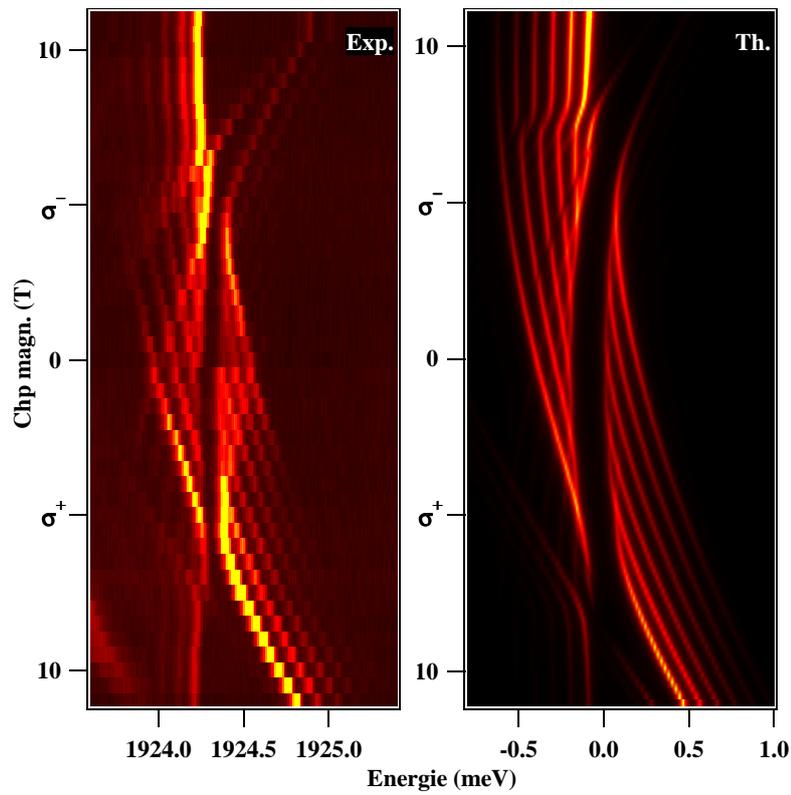


FIG. 3.18 – Evolution de la structure fine excitonique de M1735 k2l1 sous champ magnétique longitudinal, expérimentale et calculée.

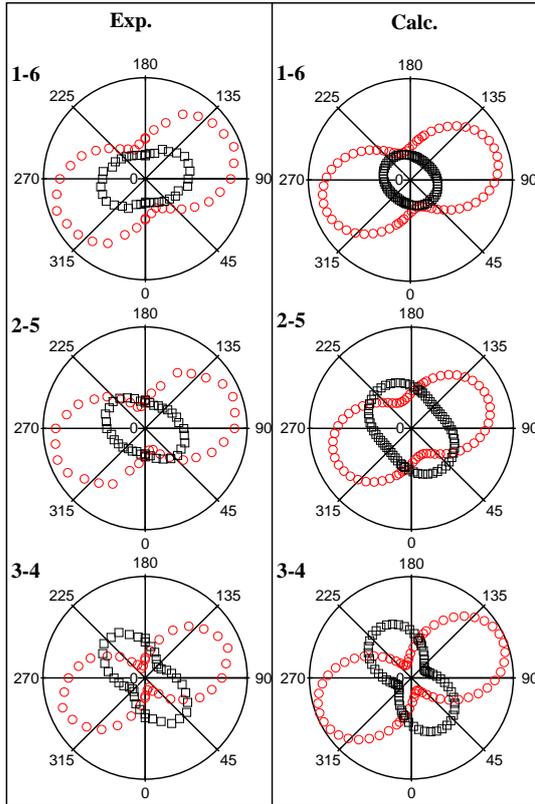


FIG. 3.19 – Graphiques d’émission en coordonnées polaires des raies excitoniques de la boîte quantique M1604, expérimentaux et calculés. Les raies sont indexées de 1 à 6 par énergie croissante. Sur chaque graphique, la raie basse énergie apparaît en ronds rouges et la raie haute énergie en carrés noirs.

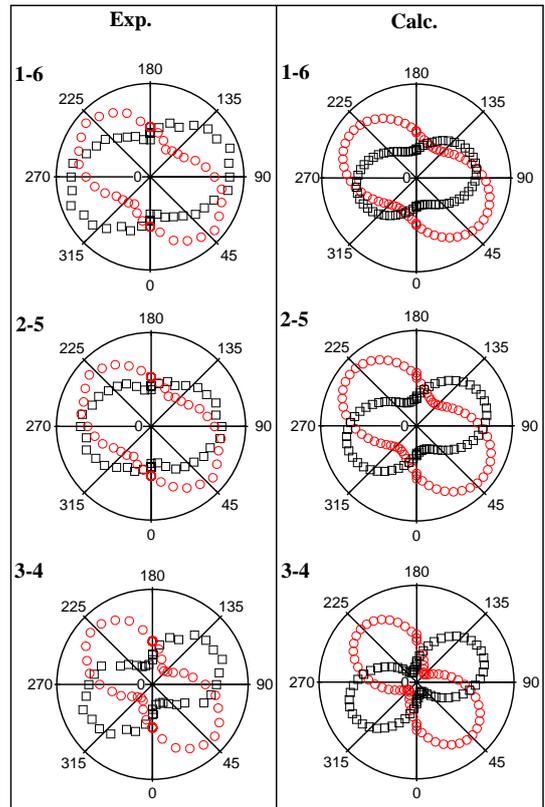


FIG. 3.20 – Graphiques d’émission en coordonnées polaires des raies excitoniques de la boîte quantique M1735 k2l1, expérimentaux et calculés. Les raies sont indexées de 1 à 6 par énergie croissante. Sur chaque graphique, la raie basse énergie apparaît en ronds rouges et la raie haute énergie en carrés noirs.

chons nous dans un premier temps à la partie expérimentale de ces figures (panneaux gauches). On observe tout d’abord que le taux de polarisation linéaire augmente lorsque l’espacement énergétique entre les raies couplées diminue. En particulier, les raies 3 et 4 en bordure du gap sont presque totalement polarisées linéairement. Ceci montre les effets contraires de l’interaction avec l’atome magnétique qui tend à séparer les états d’excitons radiatifs et de l’interaction d’échange électron-trou qui, du fait du mélange de bande de valence ou via le terme longue portée, tend à les mélanger. On observe également pour chacune des boîtes quantiques que les directions de polarisation entre les états couplés ne sont pas orthogonales. On peut mesurer un angle de 80° entre les directions de polarisation des raies 3 et 4 de la boîte quantique M1604 et un angle de 75° pour la boîte quantique M1735 k2l1. Ces non-orthogonalités sont la signature d’une compétition entre l’anisotropie induite par les contraintes et l’anisotropie liée à la symétrie du potentiel de confinement. Pour les deux boîtes quantiques, plus l’écart énergétique augmente entre les raies couplées, plus l’angle entre leurs directions de polarisation diminue. Les raies les plus proches ont des directions de polarisation grossièrement orthogonales tandis que les raies les plus éloignées

ont des directions de polarisations à peu près confondues avec la direction des contraintes.

Après extraction de tous les paramètres possibles (intégrales d'échanges, facteurs g , intensité et direction du mélange de bande de valence...), on ajuste donc l'intensité et la direction de l'interaction d'échange à longue portée pour reproduire à la fois l'écart énergétique central et les propriétés de polarisation. Un seul couple de valeurs convient. Les spectres d'émission calculés, en champ magnétique nul et sous champ magnétique longitudinal, ainsi que le détail des directions d'émission sont tracés pour les deux boîtes quantiques en parallèle des résultats expérimentaux (Fig.3.14, 3.15, 3.17, 3.18, 3.19 et 3.20). Les jeux de paramètres donnés dans le tableau 3.1 ont été utilisés :

	M1604	M1735 k211
I_e	60 μeV	20 μeV
I_h	-135 μeV	-75 μeV
$\delta_0^{sr,lr}$	300 μeV	500 μeV
g_e	0.1	-0.2
κ	0.3	0.25
γ_z	2.4 $\mu\text{eV}/\text{T}^2$	2.4 $\mu\text{eV}/\text{T}^2$
ρ/Δ_{lh}	0.25	0.3
θ_s	110°	80°
δ_2	450 μeV	400 μeV
$\theta_b - \theta_s$	80°	75°
T_{eff}	10 K	30 K

TAB. 3.1 – Jeux de paramètres pour la modélisation de l'émission excitonique des boîtes quantiques M1604 et M1735 k211.

On obtient un accord quasiment quantitatif entre expériences et modélisations. Ceci confirme bien la validité du modèle. Il faut cependant rester prudent sur les paramètres pris en compte pour le mélange de bande de valence et l'interaction d'échange électron-trou. N'oublions pas que ceux-ci reposent sur une estimation grossière des recouvrements des fonctions enveloppes des porteurs confinés. On peut supposer cependant qu'ils sont assez proches des grandeurs réelles.

Les calculs réalisés pour ces deux boîtes montrent que les boîtes quantiques M1604 et M1735 sont soumises à un mélange de bande de valence comparable. Pourtant, elle présentent des comportements magnéto-optiques différents (voir Fig.3.17 et 3.18). Ceci s'explique par la forte différence de l'écart entre excitons radiatifs et excitons non-radiatifs pour ces deux boîtes. Pour la boîte quantique M1735 k211, du fait de son couplage faible avec l'atome de Mn et de la valeur importante de δ_0 , les états radiatifs et non radiatifs couplés par l'échange trou-Mn ne se croisent pas entre 0 et 11T. La structure fine d'émission n'est donc pas affectées par ce type de couplage et paraît assez simple. Au contraire, pour la boîte quantique M1604 la levée de dégénérescence causée par la présence de l'atome de Mn permet aux états radiatifs et non-radiatifs de se recouvrir. Du fait de l'importance du mélange de bande de valence pour cette boîte, les anticroisements liés à l'interaction trou-Mn forment une séparation énergétique supplémentaire entre les deux

premières raies d'émission. Par contre, l'anticroisement observé expérimentalement sur la raie basse énergie σ^+ ne peut pas être reproduit avec le modèle développé, même avec d'autres valeurs des facteurs g et de δ_0 . Il semble y avoir pour cette boîte quantique un phénomène que nous ne prenons pas (ou mal) en compte. De plus on notera que pour cette boîte quantique le facteur g de l'électron extrait expérimentalement est étrangement très proche de g_e dans ZnTe (0.4) et très éloigné de la valeur de CdTe (-1.6).

Le modèle développé ici donne cependant de très bons résultats, y compris pour le comportement magnéto-optique de M1604 en champ magnétique transverse. La figure 3.21 montre l'évolution calculée de transitions optiques excitoniques avec le jeu de paramètres donné dans le tableau 3.1. Nous avons vu précédemment que les phénomènes de thermalisation pouvaient fortement influencer les spectres d'émission sous champ transverse et en perturber l'analyse. De ce fait, nous avons représenté sur la figure 3.21, l'évolution des forces d'oscillateur et celle des intensités d'émission pour une température effective du système exciton-Mn de 15 K. On a en

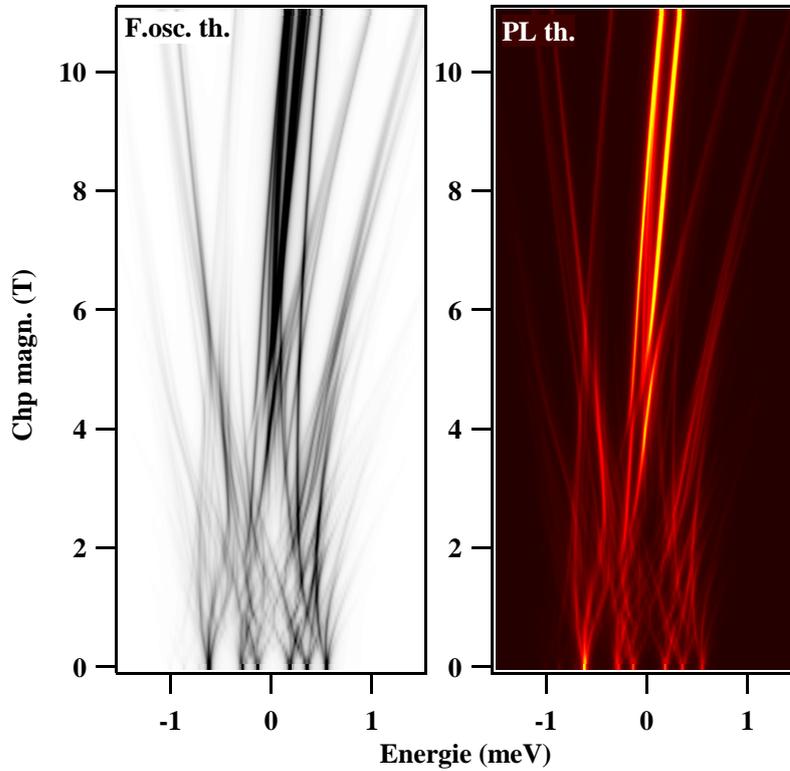


FIG. 3.21 – Force d'oscillateur et Photoluminescence calculées des recombinaisons excitoniques pour un jeu de paramètres reproduisant les caractéristiques de M1604.

effet un comportement très proche entre les évolutions expérimentales (Fig.3.12) et théoriques. Le graphique des forces d'oscillateur calculées montre que cette boîte quantique est bien caractérisée par un élargissement du groupement central $n = 0$. A 5 T, le calcul donne une largeur du groupement central de $400 \mu\text{eV}$ qui peut toujours être mesurée malgré les effets de thermalisation. Ceci confirme encore une fois que le mélange de bande de valence rend le trou moins

anisotrope. La valeur calculée de la largeur reste cependant inférieure à sa valeur expérimentale (490 μeV). Ceci pourrait confirmer qu'il manque des ingrédients à notre modèle pour la modélisation de cette boîte quantique. Enfin, on notera une différence entre les spectres expérimentaux et calculés : le calcul montre qu'on peut distinguer trois raies dans le groupement central à fort champ magnétique. Si expérimentalement, la raie haute énergie n'est pas visible du fait des phénomènes de thermalisation, le calcul prédit une intensité comparable des deux autres raies. Ce n'est pas ce qu'on peut observer expérimentalement. Une analyse détaillée du modèle montre que ces deux raies sont polarisées linéairement dans des directions (à peu près) perpendiculaires. Nous ne nous sommes malheureusement pas assurés de la polarisation de détection lors de cette expérience. Les spectres expérimentaux sont donc vraisemblablement perturbés par une réponse en polarisation du montage.

Il ressort donc de cette étude qu'une distribution inhomogène de contraintes dans la plan de croissance peut donc être à l'origine de profondes modifications des spectres d'émission de boîtes quantiques magnétiques. Les effets principaux observés sont l'apparition d'anticroisements liés aux spin-flips trou-Mn et la séparation de la structure de six raies en deux groupes de raies partiellement polarisées. Des variations dans les directions de polarisation peuvent aussi apparaître lorsqu'aux contraintes s'ajoute une anisotropie du potentiel de confinement. Cependant, il existe d'autres distributions de contraintes envisageables. Nous allons en étudier les effets sur les boîtes quantiques magnétiques dans la section suivante.

3.4 Cisaillement lié à l'axe de croissance

L'utilisation de hamiltoniens de spin dans la modélisation des boîtes quantiques permet d'étudier un second type de mélange de bande de valence autorisé par la symétrie. Ce type de mélange de bande de valence peut trouver son origine dans des contraintes de cisaillement impliquant l'axe de croissance et un axe du plan de croissance ($\varepsilon_{zx,zy}$). Nous en avons déjà parlé au chapitre 2 comme cause possible d'anticroisements entre excitons radiatifs et non-radiatifs dans les boîtes quantiques non-magnétiques. Voyons plus en détail l'impact de telles contraintes sur la bande de valence et leur influence sur le système exciton-Mn.

Considérons que le mélange de bande de valence vienne uniquement de contraintes de cisaillement (moyennées sur le volume de la boîte quantique) non-nulles entre l'axe de croissance et un axe du plan. De fait, le hamiltonien de Bir-Pikus s'écrit dans la base $(+3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ — attention l'ordre dans la base a été modifié par rapport au chapitre 1) :

$$\mathcal{H}_{BP} = \begin{pmatrix} P+Q & -S & 0 & 0 \\ -S^\dagger & P-Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P-Q & S \\ 0 & 0 & S^\dagger & P+Q \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

où, P et Q répondent aux mêmes définitions qu'au premier chapitre et

$$S = -\frac{d}{\sqrt{2}}(\varepsilon_{zx} - i\varepsilon_{yz}) \quad (3.20)$$

On peut résoudre ce hamiltonien de la même manière que nous l'avons fait pour des contraintes dans le plan de croissance. On trouve ici que les deux nouveaux états fondamentaux de trous sont :

$$\begin{aligned} |\Xi_h^+\rangle &\propto \chi_{hh}(\mathbf{r}) | +3/2\rangle + \xi \chi_{lh}(\mathbf{r}) | +1/2\rangle \\ |\Xi_h^-\rangle &\propto \chi_{hh}(\mathbf{r}) | -3/2\rangle - \xi^\dagger \chi_{lh}(\mathbf{r}) | -1/2\rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

où ξ est un complexe et $\chi_{lh(hh)}(\mathbf{r})$ la fonction enveloppe du trou léger (lourd).

Comme nous l'avons fait dans la section précédente nous pouvons faire un développement limité de l'opérateur moment cinétique \mathbf{j} en ξ dans le sous-espace des trous Ξ_h^\pm .

$$j_+ = \xi \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} \end{pmatrix} + \xi^{\dagger 2} \begin{pmatrix} 0 & -2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

$$j_- = \xi^\dagger \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} \end{pmatrix} + \xi^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

$$j_z = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 \\ 0 & -3/2 \end{pmatrix} + \xi \xi^\dagger \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Au premier ordre en ξ , le comportement du spin du trou soumis à ce type de contraintes est très surprenant. Les opérateurs j_+ , j_- et j_z sont diagonaux et leur application n'affecte pas l'état du trou. L'anisotropie du trou le long de l'axe de croissance est donc brisée. Le spin du trou a une composante dans le plan proportionnelle à ξ . On notera que j_x est proportionnel à $\Re \xi$ et j_y à $\Im \xi$ ce qui témoigne d'une anisotropie de spin dans le plan de croissance.

Ce mélange de bande de valence produit des couplages caractéristiques entre les porteurs confinés et l'atome magnétique par le biais des interactions d'échange. Appelons, $|\pm \hat{1}\rangle$ et $|\pm \hat{2}\rangle$ les états excitoniques pour lesquels le trou est décrit par l'équation 3.21. Du fait du mélange de bande de valence, l'interaction d'échange électron-trou couple les états $|+\hat{1}\rangle$ et $|+\hat{2}\rangle$ ainsi que les états $|-\hat{1}\rangle$ et $|-\hat{2}\rangle$ (sans modification, s'il y a lieu, du spin de Mn). Nous avons déjà discuté de ce couplage au chapitre 2 pour les boîtes quantiques non-magnétiques. Dans le cas des boîtes quantiques contenant un atome de Mn, des anticroisements peuvent se produire si les facteurs g des excitons radiatifs et non-radiatifs le permettent, par exemple si g_{X_b} et g_{X_d} ont même signe et que $|g_{X_b}| > 2|g_{X_d}|$. Ceci semble être le cas pour la plupart des boîtes quantiques étudiées. On doit alors obtenir une série d'anticroisements dans la polarisations σ^- semblables aux anticroisements de l'interaction électron-Mn mais impliquant les six raies σ^- . Cependant, ces anticroisements doivent se produire à plus fort champ magnétique que les anticroisements électron-Mn. Ils peuvent donc ne pas être observés dans nos expériences limitées à 11T.

Du fait du mélange de bande de valence, l'interaction d'échange trou-Mn couple également les états $|\pm \hat{1}, S_z\rangle$ aux états $|\pm \hat{1}, S_z+1\rangle$ et $|\pm \hat{1}, S_z-1\rangle$ (de même pour les excitons non-radiatifs). Ce couplage a d'importantes répercussions lorsqu'on applique un champ magnétique positif suivant z puisque les états $|-\hat{1}\rangle$ d'une part et $|-\hat{2}\rangle$ d'autre part sont censés se croiser autour de 2T. Au point de croisement des excitons radiatifs, tous les états doivent être mélangés et on doit observer un brouillage du spectre d'émission. C'est ce que montre la figure 3.22 présentant l'évolution sous champ magnétique en configuration Faraday de l'émission excitonique de la boîte quantique M1662 k7l3. Un brouillage peut en effet être observé à 2T. Il s'agit pour les boîtes quantiques magnétiques d'un signe distinctif de ce type de mélange de bande de valence. La boîte quantique M1662 k7l3 est à l'heure actuelle la seule boîte quantique présentant cette caractéristique.

On peut tenter de modéliser les propriétés d'émission de la boîte quantique M1662 k7l3 en intégrant le mélange de bande de valence induit par des contraintes de cisaillement $\varepsilon_{zx,yz}$. On utilise la méthode précédemment employée pour extraire tous les paramètres possibles. Il est cependant difficile de donner une valeur précise des contraintes moyennes $\varepsilon_{zx,yz}$ car le phénomène de brouillage est l'unique signature de ces paramètres. Une simulation approchante est obtenue

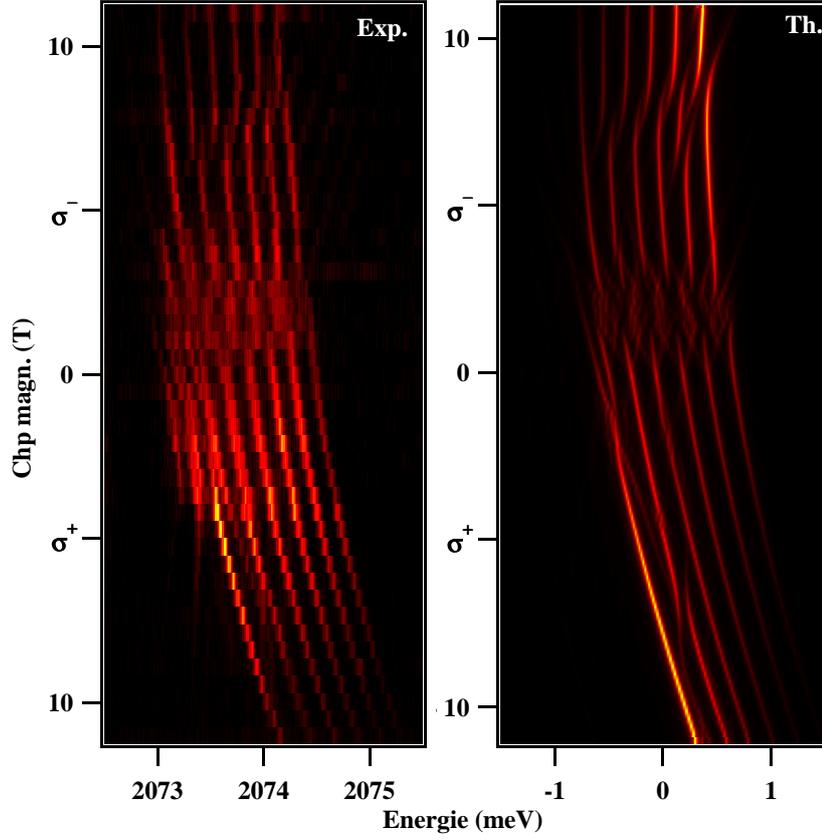


FIG. 3.22 – Photoluminescences expérimentale et calculée des recombinaisons excitoniques sous champ magnétique longitudinal pour la boîte quantique M1662 k713.

avec le jeu de paramètres suivant :

$$\begin{aligned}
 I_e &= 50\mu eV & (3.25) \\
 I_h &= -140\mu eV \\
 \delta_0^{sr,lr} &= 460\mu eV \\
 g_e &= -0.3 \\
 \kappa &= 0.25 \\
 \gamma_z &= 2.45\mu eV/T^2 \\
 \Delta_{lh} &= 30meV \\
 \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} &= 0.245\% \\
 \varepsilon_{xy} &= 0.\% \\
 \varepsilon_{zx} &= 0.3\% \\
 \varepsilon_{yz} &= 0.\% \\
 T_{eff} &= 30K
 \end{aligned}$$

L'évolution calculée de la luminescence en configuration Faraday est présentée en figure 3.22.

On notera que la plupart des caractéristiques sont bien reproduites, notamment le brouillage dans la polarisation σ^- . Cependant, cette boîte quantique montre le même anticroisement que la boîte M1604 sur la raie σ^+ basse énergie. Il sera donc nécessaire d'aller plus avant dans la compréhension des interactions entre les porteurs confinés et le spin localisé de l'atome magnétique dans ces systèmes.

Enfin, nous avons comparé, dans la section 3.2, les évolutions de photoluminescence sous champ magnétique transverse de différentes boîtes quantiques. Nous en avons notamment conclu que le modèle simple réalisé dans l'approximation du trou lourd est parfois insuffisant pour décrire le comportement magnéto-optique de certaines boîtes, parmi lesquelles la boîte quantique M1662 k7l3. Un calcul réalisé avec le jeu de paramètres 3.25 est présenté en figure 3.23(a). On constate

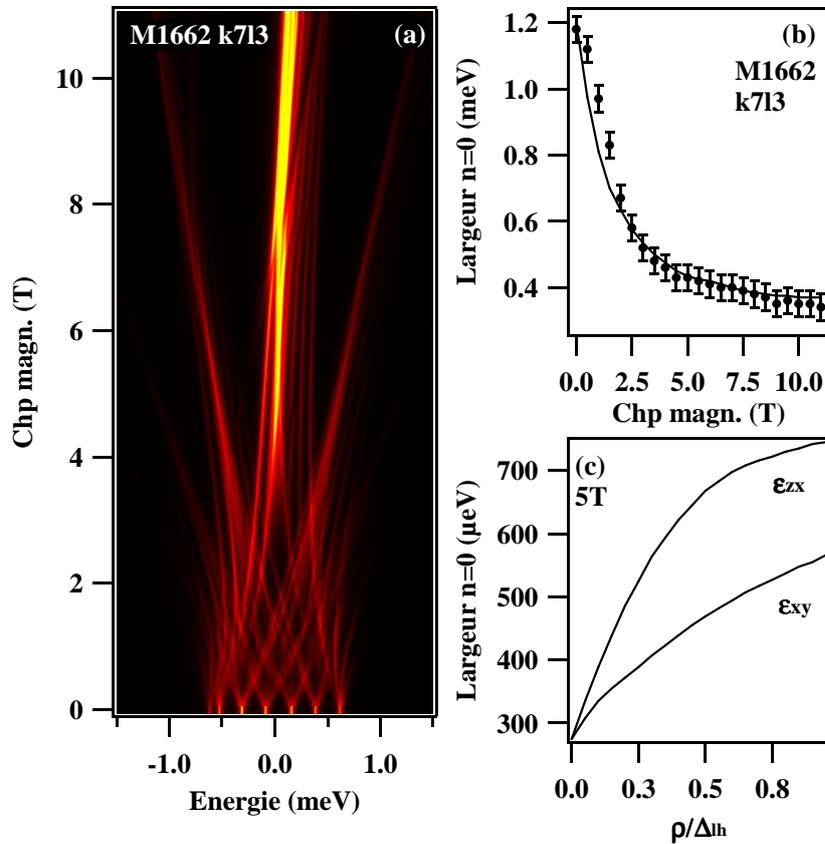


FIG. 3.23 – (a) Photoluminescence calculée des recombinaisons excitoniques sous champ magnétique transverse pour un jeu de paramètres reproduisant les caractéristiques de M1662 k7l3. (b) Largeurs énergétiques expérimentale (rond) et calculée (trait continu) du groupement central $n = 0$ pour M1662 k7l3. (c) Largeur énergétique du groupement $n = 0$ à 5 T en fonction de l'importance du mélange de bande de valence pour deux types de contraintes possibles. Ici, $\rho = d\epsilon_{xy}$ ou $d\epsilon_{zx}/\sqrt{2}$.

qu'il reproduit très bien l'évolution expérimentale. En particulier, le groupement central $n = 0$ conserve sous champ magnétique une levée de dégénérescence significative. D'après le modèle

développé les états de trous ne sont pas modifiés mais leur composante dans le plan permet une conservation de l'interaction avec le spin de Mn même si celui-ci est dans le plan. La figure 3.23(b) montre que l'évolution de la largeur du groupement central est alors bien reproduite par le modèle.

Enfin, il est intéressant de comparer les effets des deux types de contraintes possibles sur l'anisotropie du trou. Ceci peut être effectué en comparant la largeur du groupement central sous un champ magnétique transverse de 5T suivant \mathbf{x} en fonction de l'importance du mélange de bande de valence pour les deux origines de mélange. C'est ce que montre la figure 3.23(c). On constate que l'augmentation de la largeur est beaucoup plus importante lorsque le mélange de bande de valence est produit par les contraintes de cisaillement $\varepsilon_{zx,zy}$. Ceci vient du fait que dans ce dernier cas, il n'est pas nécessaire que le champ magnétique oriente le spin du trou suivant \mathbf{x} pour conserver l'interaction entre le trou et le Mn. Au contraire, lorsque le mélange de bande provient de contraintes dans le plan de croissance, l'opérateur j_x est contre-diagonal dans la base \mathbf{z} . Le champ magnétique doit donc en premier lieu faire tourner le spin du trou pour l'orienter suivant \mathbf{x} . Si l'orientation est totale, ceci revient à diagonaliser l'opérateur j_x . Dans la base \mathbf{x} , on notera que j_x est toujours proportionnel à ρ/Δ_{lh} . Cependant cette orientation est difficile car elle est fonction de ρ/Δ_{lh} . On a donc un effet au second ordre en ρ/Δ_{lh} .

Les expériences réalisées en champ magnétique transverse pourraient également permettre de sonder l'anisotropie dans le plan du trou. En effet, l'évolution de la largeur énergétique du groupement central $n = 0$ en fonction de l'orientation du champ magnétique dans le plan (donc de celle du spin de Mn) est une signature directe de l'anisotropie du trou. Cependant, il n'est pas difficile d'imaginer les difficultés de mise en oeuvre de ce type d'expériences.

Conclusion

Le chapitre 3 nous a donc permis de comprendre les propriétés d'émission du système exciton-Mn dans une boîte quantique magnétique. Celles-ci sont bien entendu régies par les interactions entre les porteurs confinés et l'atome de Mn unique. L'une des propriétés essentielles des boîtes quantiques magnétiques est la correspondance entre chacune des six raies d'émission, dans une polarisation circulaire donnée, et les six états de spins de l'atome de Mn. On peut alors sonder l'état de spin de l'atome de Mn par la luminescence de la boîte quantique. Cette correspondance reste valable lorsqu'un champ magnétique est appliqué suivant l'axe de croissance. On observe alors la polarisation progressive du spin de l'atome magnétique. Au contraire, lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans le plan de croissance, il n'existe plus de correspondance directe; on observe alors la rotation du spin de Mn de l'axe de croissance vers le plan.

Cependant, ces propriétés sont fortement modifiées par la symétrie de la bande de valence et la forme du potentiel de confinement et il peut devenir délicat de sonder l'état de spin de l'atome de Mn par le biais de la luminescence de la boîte quantique. Une distribution inhomogène de contraintes dans le plan de croissance ou des contraintes de cisaillement hors du plan de croissance peuvent particulièrement perturber le système exciton-Mn en couplant les différents états. Ceci explique la présence de nombreux anticroisements venant brouiller les spectres d'émission.

Dans le chapitre suivant, nous allons discuter l'influence du nombre de porteurs confinés sur le spin de l'atome magnétique isolé. Nous réutiliserons alors ce que le système exciton-Mn nous a appris sur l'interaction entre un électron ou un trou et le spin d'un atome magnétique.

Chapitre 4

Influence du nombre de porteurs injectés sur l'état de spin de l'atome de manganèse

Sommaire

4.1	Boîte magnétique chargée	93
4.1.1	Boîtes quantiques magnétiques à charge variable	94
4.1.2	Le système électron-Mn	96
4.1.3	Le système trou-Mn	99
4.1.4	Recombinaisons optiques	101
4.2	Le biexciton	107
4.2.1	Identification du complexe X_2 -Mn.	107
4.2.2	Biexciton et symétrie miroir	108
4.2.3	La dégénérescence du système X_2 -Mn	112

Dans ce chapitre, nous montrons que l'anisotropie magnétique d'une boîte quantique contenant un atome magnétique individuel est fortement dépendante de la nature et du nombre de porteurs injectés dans la boîte. Dans une première section, nous étudions les propriétés magnéto-optiques des excitons chargés d'une boîte quantique magnétique. Elles révèlent la différence radicale entre les interactions d'échange électron-Mn et trou-Mn. Dans une seconde section, nous étudions l'émission biexcitonique des boîtes quantiques magnétiques. Une structure fine surprenante du système biexciton-Mn est observée. Une composante de l'interaction trou-Mn semble subsister malgré l'appariement des porteurs dans l'état biexcitonique.

4.1 Boîte magnétique chargée

Nous avons vu au chapitre 3 que les symétries des interactions entre un électron et un atome de Mn d'une part, et le trou et un atome de Mn d'autre part, sont très différentes. Dans la plupart des cas, l'anisotropie du spin du trou réduit en effet l'interaction trou-Mn à une interaction d'Ising à l'origine de la structuration de l'émission du système X-Mn en six raies. Cependant, cette anisotropie est fortement dépendante de la présence de contraintes au sein de l'échantillon. Il apparaît donc possible de contrôler l'anisotropie magnétique d'une boîte quantique contenant un atome de manganèse en contrôlant le nombre et la nature des porteurs confinés dans la boîte.

Lors du chapitre 2, nous avons démontré la possibilité de contrôler l'état de charge de boîtes quantiques CdTe/ZnTe. Ce contrôle peut être électrique comme optique. Dans cette section, nous allons montrer qu'il en est de même pour les boîtes quantiques magnétiques. L'étude de la photoluminescence des excitons chargés dans ces boîtes montrera la possibilité de forcer ces systèmes à un comportement magnétique isotrope ou fortement anisotrope.

4.1.1 Boîtes quantiques magnétiques à charge variable

La prise de contacts électriques au niveau du masque d'aluminium recouvrant un échantillon de boîtes quantiques CdTe/ZnTe et au niveau de son substrat revient à insérer le plan de boîtes quantiques au sein d'une diode Schottky (voir chapitre 2). La courbure de bande provoquée par l'application d'une tension sur la structure provoque le déplacement du niveau de Fermi du semiconducteur, fixé aux états de surface de ZnTe. Il est ainsi possible de modifier la probabilité d'injecter des trous excédentaires au sein des boîtes quantiques.

La figure 4.1 montre l'évolution de la photoluminescence d'une boîte quantique magnétique en fonction de la différence de potentiel appliquée entre le masque d'Al et le substrat. Comme

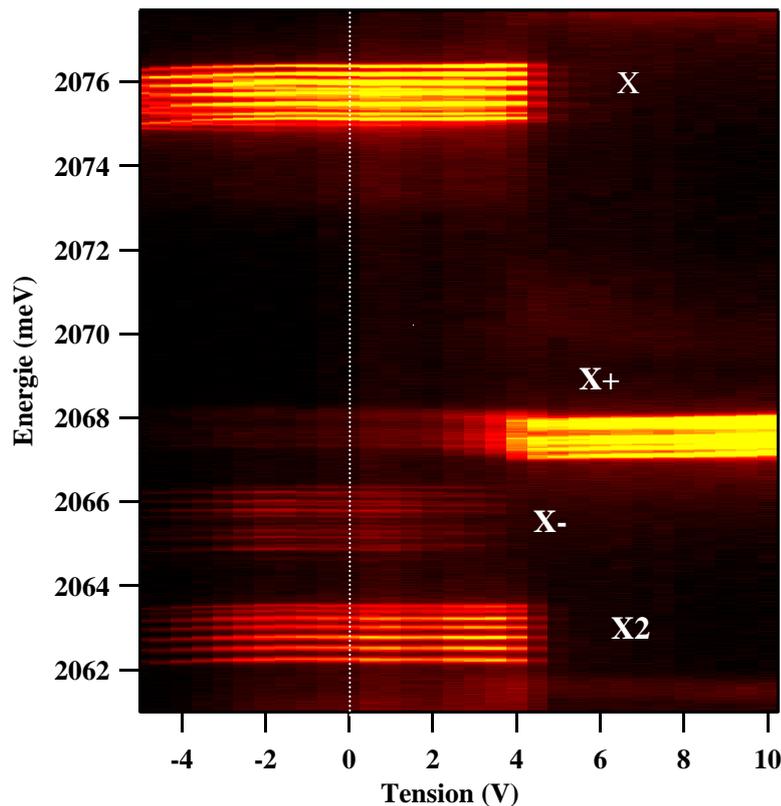


FIG. 4.1 – Spectres de photoluminescence d'une boîte quantique magnétique (M1662 k713) insérée dans une structure Schottky en fonction de la tension appliquée sur la diode, obtenus sous excitation non-résonante (2412 meV).

dans le cas de boîtes quantiques non-magnétiques, l'application d'une tension positive favorise l'apparition de l'exciton chargé se situant le plus près de l'exciton neutre. Cet état de charge peut être raisonnablement attribué à X^+ . Nous verrons plus loin dans ce chapitre que la présence d'un atome magnétique dans la boîte quantique donne une signature spectrale de la nature de la charge excédentaire dans la boîte quantique. A tension nulle, on constate une présence très faible des excitons chargés positivement et négativement. Ceci montre que dans ces conditions d'excitation (non-résonante), la contribution du dopage p des boîtes par les états de surface est très faible. Il est nécessaire de considérer l'injection séparée de porteurs pour expliquer la présence simultanée des structures neutres et chargées. L'application d'une tension négative peut très légèrement favoriser l'apparition de X^- . La luminescence disparaît pour des tensions négatives inférieures à -5V.

Il est également possible de contrôler optiquement l'état de charge d'une boîte quantique magnétique. Les expériences de PLE sur ces systèmes révèlent une forte structuration des états excités (Figure 4.2 (a)). Cependant, celle-ci reste comparable au cas de boîtes quantiques CdTe/ZnTe non-magnétiques. Nous étudierons plus en détail la structure des états excités du système exciton-Mn dans le chapitre 5. Comme nous l'avons vu précédemment, l'excitation d'une boîte quantique à une longueur d'onde spécifique peut favoriser l'apparition d'un état de charge donné. C'est la conséquence de transitions optiques indirectes (entre la boîte quantique et la couche de mouillage ou entre la couche de mouillage et les barrières) et de la modification de l'environnement électrique local. Quand l'énergie d'excitation dépasse de quelques dizaines de meV l'énergie d'émission excitonique de la boîte quantique, l'exciton chargé négativement est généralement favorisé. C'est le cas ici à partir de 2117 meV (30 meV au dessus du fondamental). Lorsque la boîte quantique est excitée à 2147 meV (Fig. 4.2(b)), l'exciton chargé négativement est fortement favorisé. L'injection supplémentaire de quelques paires électron-trou au voisinage de la boîte rétablit l'équilibre électrique de la boîte quantique. Il est donc possible de contrôler la probabilité que la boîte contienne un trou ou un électron excédentaire.

Les structures fines d'émission des systèmes X^+ -Mn et X^- -Mn sont différentes. Celle de X^+ -Mn est caractérisée par une largeur énergétique très inférieure à celle de l'exciton chargé négativement ou même à celle de l'exciton neutre. Notre résolution spectrale ne permet généralement pas de résoudre cette structure fine. Au contraire, pour l'exciton chargé négativement les expériences font apparaître une dizaine de raies d'émission. La distribution d'intensité de celles-ci est spécifique : les raies situées sur les bords de la structure sont plus intenses que les raies du centre. On peut de plus observer une polarisation linéaire des raies en centre de structure. Nous y reviendrons en détail par la suite. La figure 4.3 montre deux autres exemples des structures fines d'excitons chargés dans des boîtes quantiques magnétiques. Les évolutions de leurs structures fines d'émission sous champ magnétique longitudinal sont présentées en figure 4.3(c) et (d). On constate que ces évolutions sont proches de celle de l'exciton neutre. En particulier si les spectres d'émission en champ nul sont très différents, l'application d'un fort champ magnétique supérieur à 2T rétablit pour les excitons chargés une structuration en six raies d'émission dans chacune des polarisations circulaires de la lumière. La structure spécifique des excitons chargés en champ nul apparaît donc comme une série d'anticroisements à très faible champ magnétique. Pour X^+ , la raie basse énergie ne semble pas présenter d'anticroisement. La situation est inversée pour X^- .

Pour expliquer la structure fine d'émission de l'exciton chargé en présence d'un atome magnétique, il est nécessaire d'utiliser "l'approche du porteur isolé". En effet, dans l'état fondamental de l'exciton chargé, un porteur unique (électron ou trou) interagit avec l'atome de Mn. Par contre lorsqu'un exciton est injecté, c'est un système constitué de l'atome de Mn et du porteur

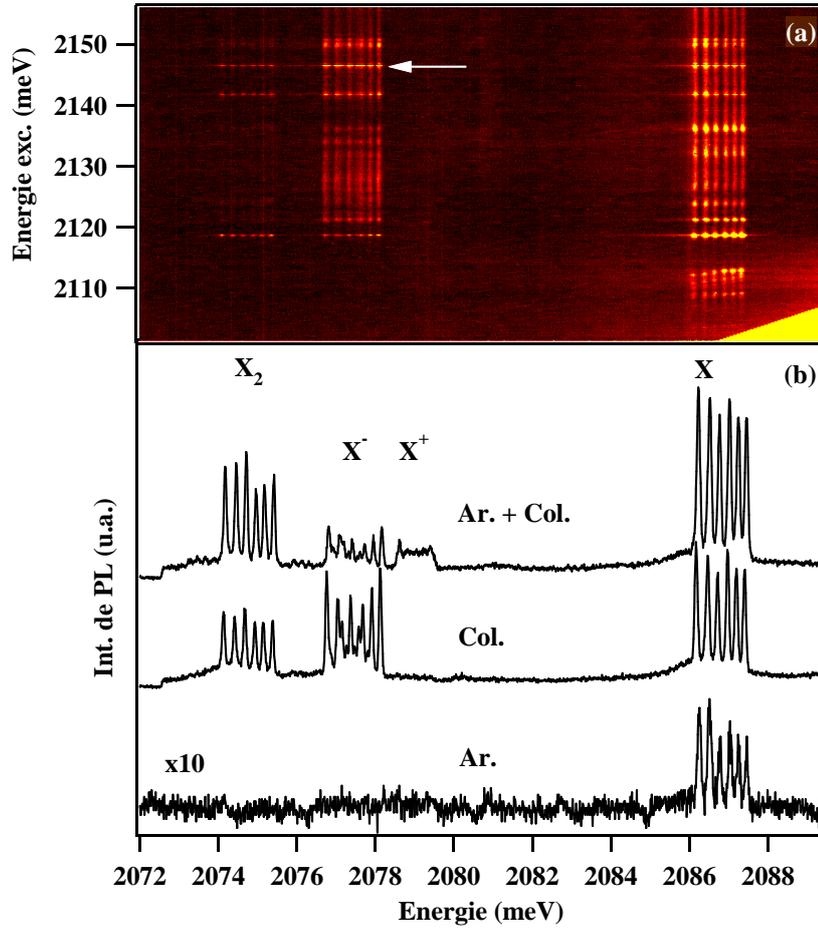


FIG. 4.2 – (a) Spectres de PLE de la boîte quantique M1662 k712. (b) Spectres de luminescence sous trois conditions d'excitations : très faible excitation non-résonante ; excitation quasi-résonante (2147 meV) ; excitation couplée.

opposé que l'on doit considérer (trou ou électron). Ici "l'approche du porteur spectateur" est difficilement utilisable ⁸.

4.1.2 Le système électron-Mn

Le système électron-Mn est contrôlé par une interaction ferromagnétique de type Heisenberg entre les deux spins (éq. 1.21). Il s'agit donc d'un système isotrope. Puisque le spin de l'électron est un spin 1/2, il n'existe donc que deux niveaux d'énergie : un pour la configuration de spin parallèle entre l'électron et le Mn et un deuxième pour la configuration anti-parallèle. Dans le modèle vectoriel du moment cinétique, les spins de l'électron σ et du Mn S précessent en phase autour de l'axe défini par leur résultante. Si la résultante J de ces deux spins a une norme

⁸Il serait nécessaire dans "l'approche du porteur spectateur" de considérer les recombinaisons entre un électron couplé à un atome de Mn et un trou couplé à un second atome de Mn sans qu'il y ait interaction entre ces deux sous-systèmes.

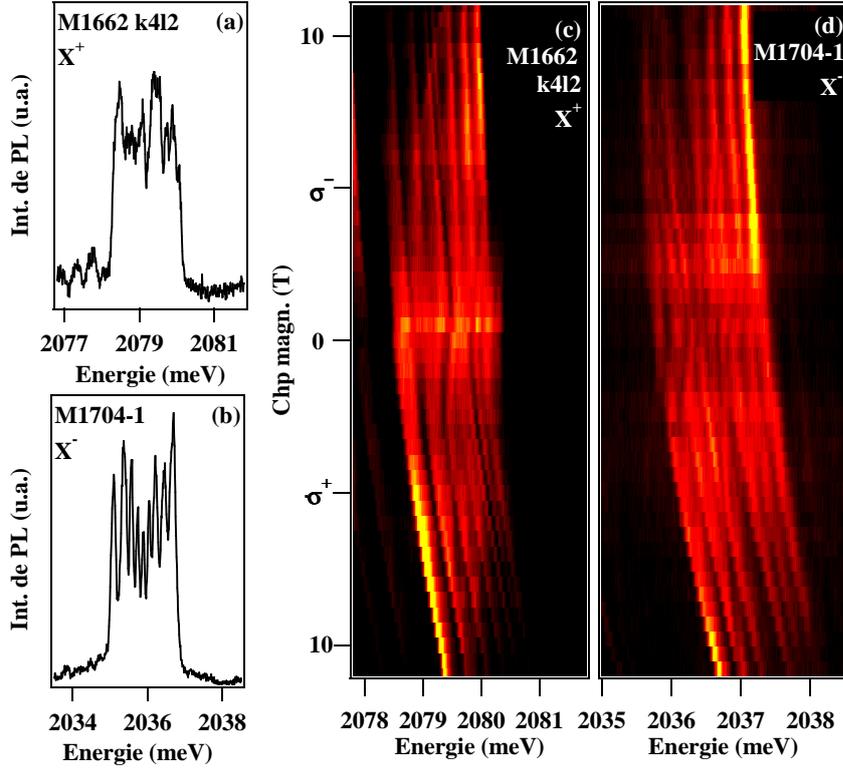


FIG. 4.3 – Spectres de luminescence des systèmes X^+ -Mn pour la boîte quantique M1662 k4l2 (a) et X^- -Mn pour la boîte M1704-1 (b). Leurs évolutions respectives sous champ magnétique en configuration Faraday sont présentées en (c) et (d).

$\sqrt{J(J+1)}$ avec $J = 2$, la configuration est appelée anti-parallèle car la résultante est plus petite que le spin \mathbf{S} . Au contraire, si la norme de la résultante vaut $\sqrt{J(J+1)}$ avec $J = 3$, le vecteur \mathbf{J} est plus grand que \mathbf{S} et la configuration est appelée parallèle. La résultante des deux spins est libre en l'absence de champ magnétique extérieur. Puisque l'interaction est ferromagnétique, c'est la configuration parallèle qui est stabilisée énergétiquement. Les états propres de ce système de deux spins sont donnés par les règles du couplage de moments cinétique. Ils peuvent être décrits par le moment cinétique total du système J . La configuration parallèle présente un spin total $J = 3$. C'est un niveau sept fois dégénéré. La configuration anti-parallèle présente un spin total $J = 2$, cinq fois dégénéré. La séparation énergétique entre ces deux niveaux est égale à $3 I_e$. Ces considérations sont résumées sur le schéma de la figure 4.4. Pour comprendre l'évolution du système sous champ magnétique, il est nécessaire de développer les douze états du système électron-Mn dans la base des spins découplés, quantifiés suivant z . La décomposition des états $J = 3$ donne :

$$\begin{aligned}
 |J = 3, J_z = 3\rangle &= |\uparrow_e, 5/2\rangle \\
 |J = 3, J_z = 2\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}} |\uparrow_e, 3/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} |\downarrow_e, 5/2\rangle
 \end{aligned}$$

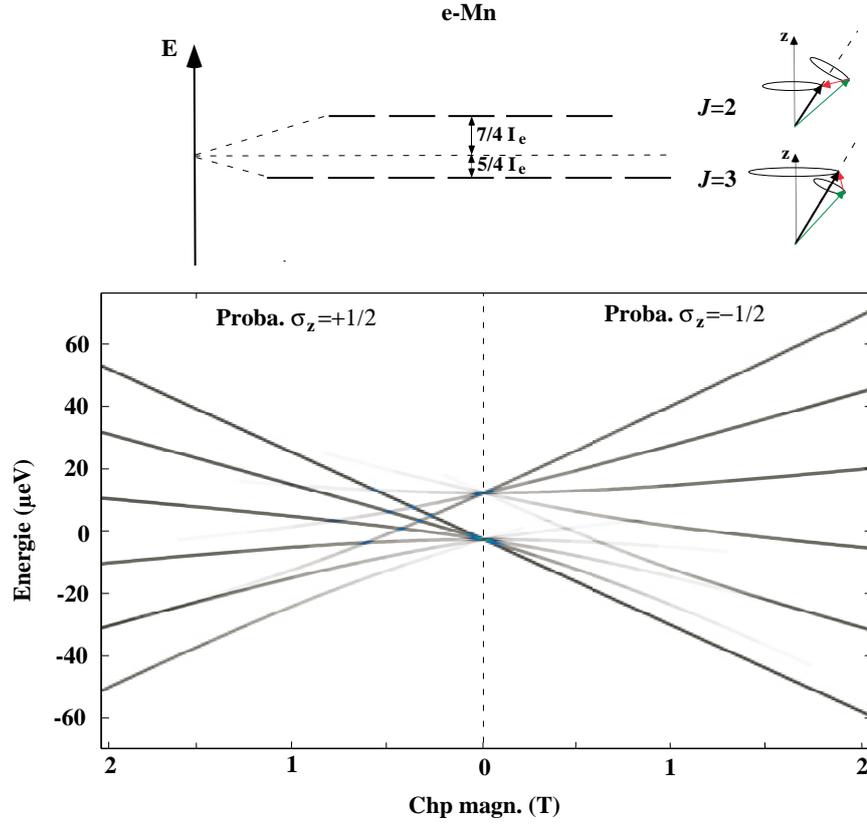


FIG. 4.4 – Description du système électron-Mn. Un schéma des états propres du système en champ nul est présenté dans la partie supérieure. La partie inférieure montre l'évolution des états d'énergie du système sous champ magnétique longitudinal. Le niveau de gris représente la probabilité que l'électron soit dans l'état $\sigma_z = \pm 1/2$.

$$\begin{aligned}
 |J = 3, J_z = 1\rangle &= \sqrt{\frac{4}{6}} |\uparrow_e, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{6}} |\downarrow_e, 3/2\rangle \\
 |J = 3, J_z = 0\rangle &= \sqrt{\frac{3}{6}} |\uparrow_e, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{3}{6}} |\downarrow_e, 1/2\rangle \\
 |J = 3, J_z = -1\rangle &= \sqrt{\frac{2}{6}} |\uparrow_e, -3/2\rangle + \sqrt{\frac{4}{6}} |\downarrow_e, -1/2\rangle \\
 |J = 3, J_z = -2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{6}} |\uparrow_e, -5/2\rangle + \sqrt{\frac{5}{6}} |\downarrow_e, -3/2\rangle \\
 |J = 3, J_z = -3\rangle &= |\downarrow_e, -5/2\rangle
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Les états $J = 2$ décomposés dans la base $|S_z, j_z\rangle$ s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 |J = 2, J_z = 2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{6}} |\uparrow_e, 3/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |\downarrow_e, 5/2\rangle \\
 |J = 2, J_z = 1\rangle &= \sqrt{\frac{2}{6}} |\uparrow_e, 1/2\rangle - \sqrt{\frac{4}{6}} |\downarrow_e, 3/2\rangle \\
 |J = 2, J_z = 0\rangle &= \sqrt{\frac{3}{6}} |\uparrow_e, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{3}{6}} |\downarrow_e, 1/2\rangle
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

$$\begin{aligned}
 |J = 2, J_z = -1\rangle &= \sqrt{\frac{4}{6}} |\uparrow_e, -3/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{6}} |\downarrow_e, -1/2\rangle \\
 |J = 2, J_z = -2\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}} |\uparrow_e, -5/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} |\downarrow_e, -3/2\rangle
 \end{aligned}$$

Lorsqu'on applique un champ magnétique, l'état $J = 3$ se sépare en sept niveaux et l'état $J = 2$ en cinq. Il est facile de montrer que le facteur g de l'état $J = 2$ est supérieur à celui de l'état $J = 3$. En utilisant la définition $E_J = g_J \mu_B B_z J_z$, on obtient

$$g_3 = \frac{5}{6} g_{Mn} + \frac{1}{6} g_e \quad (4.3)$$

et

$$g_2 = \frac{7}{6} g_{Mn} - \frac{1}{6} g_e, \quad (4.4)$$

où g_e est négatif et g_{Mn} positif ($|g_e| < |g_{Mn}|$). Puisque l'état $J = 2$ est à haute énergie en champ nul, les états $J = 3$ et $J = 2$ présentant un même J_z négatif doivent donc se croiser lorsqu'on applique un champ magnétique positif suivant z . Le champ magnétique caractéristique pour les croisements des états $J_z = -2$ et $J_z = -1$ doit être identique.

Cependant cette levée de dégénérescence n'est valable que lorsque l'énergie Zeeman du système est très inférieure à l'énergie de couplage électron-Mn. Passé cette limite, les états $|J, J_z\rangle$ ne sont plus états propres du système. En particulier, les états de même J_z ne vont pas se croiser mais s'anticroiser. C'est là une autre signature du couplage lié à l'interaction électron-Mn. Pour les états $|J = 3, J_z = -2\rangle$ et $|J = 2, J_z = -2\rangle$, le couplage se produit entre les états électron-Mn $|\downarrow_e, -3/2\rangle$ et $|\uparrow_e, -5/2\rangle$. L'énergie de couplage entre ces états vaut $I_e \sqrt{5} \simeq 2.24 I_e$. Par contre, pour les états $|J = 3, J_z = -1\rangle$ et $|J = 2, J_z = -1\rangle$, le couplage se produit entre les états électron-Mn $|\downarrow_e, -1/2\rangle$ et $|\uparrow_e, -3/2\rangle$. L'énergie de couplage entre ces états vaut alors $2I_e \sqrt{2} \simeq 2.82 I_e$. Puisque l'énergie de couplage des états $J_z = -1$ est supérieure à celle des états $J_z = -2$, l'anticroisement se produit tout d'abord pour les états $J_z = -1$ puis pour les états $J_z = -2$. Comme ces états impliquent à la fois les spins électroniques \uparrow_e et \downarrow_e , on doit observer ces anticroisements dans les deux polarisations de la lumière. On constate également que les états couplés $J_z = 0$ se décomposent suivant les états électron-Mn $|\downarrow_e, 1/2\rangle$ et $|\uparrow_e, -1/2\rangle$. L'énergie de couplage entre ces états vaut $3I_e$. C'est exactement l'énergie séparant les états $J = 3$ et $J = 2$ en champ nul. Pour ces états l'anticroisement se situe donc en champ nul.

La figure 4.4 présente l'évolution du système électron-Mn sous champ magnétique longitudinal. On observe en effet la levée de dégénérescence des états $J = 3$ et $J = 2$ en sept et cinq niveaux respectivement lorsqu'on applique un faible champ magnétique. Sur le diagramme, les anticroisements peuvent être observés à 0.9T pour les états $J_z = -2$, à 0.5T pour les états $J_z = -1$ et en champ nul pour les états $J_z = 0$. Au delà de 1T, le couplage des spins du Mn et de l'électron est rompu par le champ magnétique. Les états propres du système évoluent rapidement vers les états de spins non-couplés $|S_z, \sigma_z\rangle$.

4.1.3 Le système trou-Mn

Du fait de l'anisotropie du trou suivant l'axe de croissance, le système trou-Mn est plus simple à étudier. Dans l'approximation du trou lourd l'interaction d'échange trou-Mn est de type Ising (éq. 1.23). Le trou $j_z = \pm 3/2$ agit donc sur l'atome de Mn comme un champ magnétique positif ou négatif aligné suivant l'axe de croissance. En champ nul, il existe donc six niveaux d'énergie correspondant aux six états de spin du Mn (voir figure 4.5) pour chacun des états de spin

du trou. On obtient donc six niveaux deux fois dégénérés. L'interaction d'échange étant anti-ferromagnétique, la configuration de spins anti-parallèles est stabilisée.

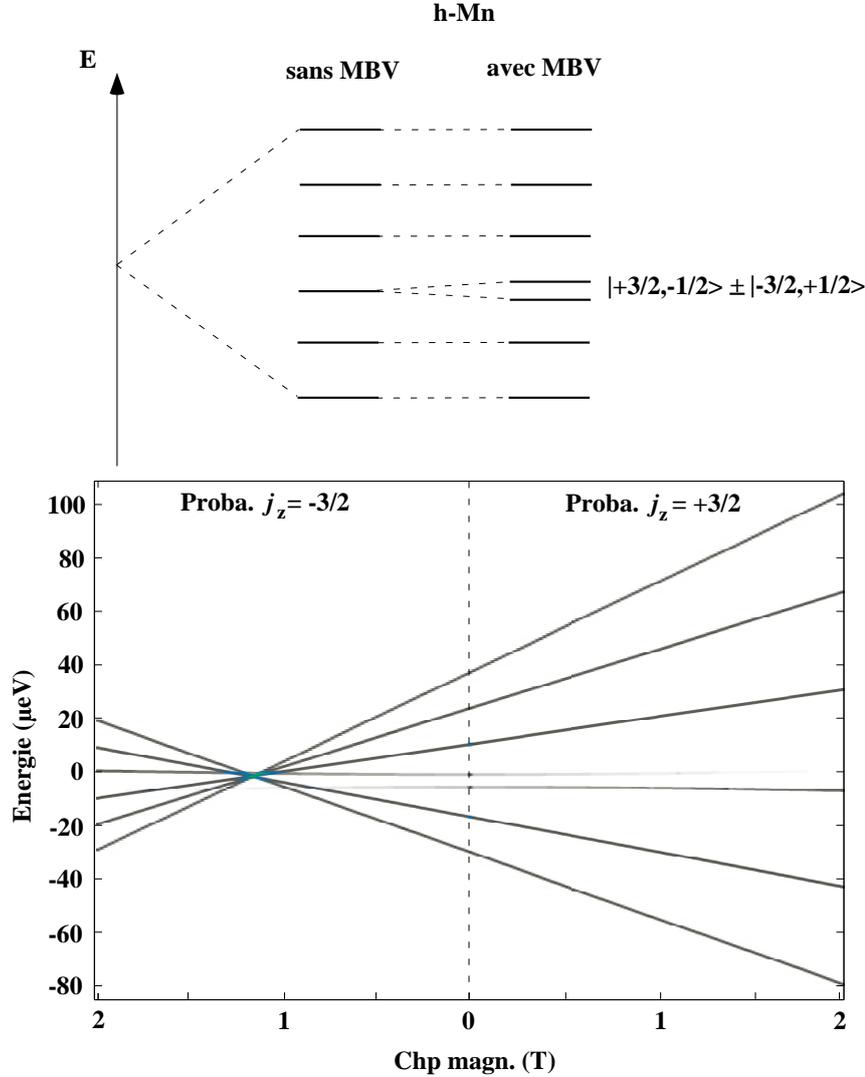


FIG. 4.5 – Description du système trou-Mn. Un schéma des états propres du système en champ nul est présenté dans la partie supérieure. L'effet d'un mélange de bande de valence produit par une distribution inhomogène de contraintes dans le plan de croissance est envisagé. La partie inférieure montre l'évolution des états d'énergie du système sous champ magnétique longitudinal en présence de mélange de bande. Le niveau de gris représente la probabilité que le trou soit dans l'état $j_z = \pm 3/2$.

Cependant, la présence d'une distribution inhomogène de contraintes dans l'environnement de la boîte quantique peut modifier la symétrie de la bande de valence et donc la symétrie de l'interaction trou-Mn. Au chapitre 3, nous avons étudié l'effet des contraintes de type ε_{xy} et ε_{zx} sur cette interaction (section 3.3 et 3.4). Pour le système trou-Mn, du fait de la structuration énergétique, les contraintes dans le plan de croissance ont une influence forte sur le spectre

énergétique. Le troisième niveau basse énergie du système trou-Mn est constitué des états $|j_z = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ et $|j_z = -3/2, S_z = +1/2\rangle$. S'il existe un mélange de bande non-nul provoqué par des contraintes inhomogènes dans le plan de croissance, ces états sont couplés par l'interaction d'échange trou-Mn⁹. On assiste de ce fait à une levée de dégénérescence en deux états :

$$\Lambda^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\Phi_h^-, +1/2\rangle \pm e^{-2i\theta_s} |\Phi_h^+, -1/2\rangle \right) \quad (4.5)$$

séparés de l'énergie

$$\Delta E = 3\sqrt{3}I_h \frac{\rho}{\Delta_{lh}}. \quad (4.6)$$

L'effet est particulièrement important car le mélange est total entre les deux états $|\Phi_h^\pm, \mp 1/2\rangle$ quelque soit l'importance de mélange de bande de valence. On notera aussi que les autres états se couplent également légèrement mais cet effet est généralement négligeable. Cette levée de dégénérescence peut également être envisagée comme le passage d'un système anti-ferromagnétique constitué d'un spin 5/2 et d'un pseudo spin 1/2 anisotrope vers un système où le pseudo spin est isotrope. On voit en effet se former deux groupes de niveaux : sept niveaux à haute énergie ; cinq niveaux à basse énergie (voir Fig.4.5). Pour des mélanges de bande de valence d'amplitude raisonnable, le système reste cependant fortement anisotrope.

La partie inférieure de la figure 4.5 montre l'évolution des niveaux d'énergie du système trou-Mn lors de l'application d'un champ magnétique longitudinal. Cette évolution est très proche de celle de l'exciton neutre. Ceci montre que c'est vraiment la symétrie du trou qui contrôle le système exciton-Mn. Si le champ magnétique extérieur s'ajoute au champ d'échange créé par le trou sur le Mn ($j_z = +3/2$ et $B_z > 0$), l'écart énergétique s'accroît entre les niveaux d'énergie (panneau droit). Par contre, si le champ extérieur est opposé au champ d'échange trou-Mn, les niveaux se croisent avant de s'écarter. En présence d'un mélange de bande de valence produit par des contraintes de cisaillement ε_{zx} , ces niveaux s'anticroiseraient comme dans le cas de l'exciton neutre. On constate enfin que les états Λ^\pm se découplent progressivement sous l'effet du champ magnétique.

4.1.4 Recombinaisons optiques

Étudions à présent les transitions optiques possibles entre le système électron-Mn, isotrope, et le système trou-Mn, anisotrope. Prenons le cas de X⁻-Mn puisque nous pouvons résoudre expérimentalement la structure fine d'émission de ce complexe. Nous nous placerons tout d'abord dans l'approximation du trou lourd pour plus de simplicité.

La figure 4.6 montre les points clés des transitions optiques dans une boîte quantique magnétique chargée négativement. Prenons pour état initial l'état excité d'une boîte quantique magnétique chargée négativement, composé de deux électrons, un trou et l'atome de Mn. Il peut être correctement décrit en terme de système trou-Mn $|j_z, S_z\rangle$. Lorsque la paire électron-trou se recombine, la polarisation du photon émis dépend du spin j_z du trou dans l'état initial. L'électron excédentaire se trouve brusquement couplé au spin de Mn (Fig.4.6(a)). Or le système électron-Mn est laissé dans l'état $|\sigma_z, S_z\rangle$ où σ_z dépend du spin du trou avant recombinaison. Cet état n'est généralement pas un état propre du système couplé électron-Mn. Il va donc évoluer vers l'un ou l'autre des états propres du système avec le temps de cohérence T_2 . La probabilité que le système soit projeté sur l'état de spins parallèles $J = 3$ est donnée par le carré du coefficient

⁹Rappelons que les contraintes de type ε_{xy} forment des états de trous Φ_h^\pm pour lesquels $\langle \Phi_h^+ | j^+ | \Phi_h^- \rangle = -2\sqrt{3} \frac{\rho}{\Delta_{lh}} e^{-2i\theta_s}$.

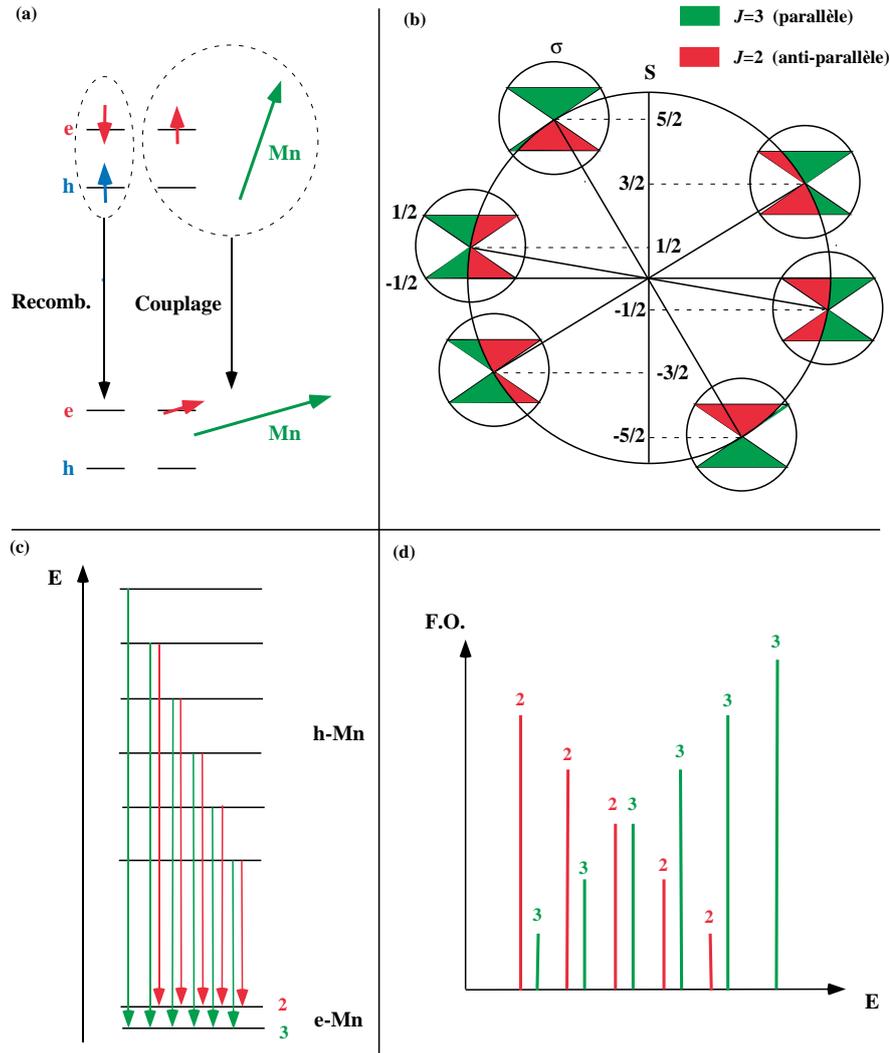


FIG. 4.6 – (a) Schéma des processus lors de la recombinaison radiative d'un exciton dans une boîte quantique magnétique chargée négativement. (b) Représentation vectorielle des spins du manganèse et de l'électron excédentaire au moment du couplage. Les zones vertes et rouges représentent la probabilité que les deux spins évoluent vers un état de spins parallèles ou anti-parallèles. (c) Transitions optiques possibles entre le système initial, trou-Mn et le système final, électron-Mn. (d) Schéma du spectre d'émission de X^- -Mn. L'énergie des transitions est obtenue par le schéma (c) et leur probabilité par le schéma (b). Le code couleur vert/rouge est cohérent entre (b), (c) et (d).

de Clebsch Gordan $\langle J = 3, J_z = \sigma_z + S_z | \sigma_z, S_z \rangle$ (voir équations (4.1) et (4.2)), de même pour $J = 2$.

Revenons au modèle vectoriel du moment cinétique. Avant recombinaison excitonique, les spins de l'électron et du Mn tournent autour de l'axe z sans relation de phase; ils sont découplés. Lorsque le couplage s'installe, une relation de phase est créée entre les rotations des deux spins.

Ils se mettent progressivement à tourner autour de leur résultante \mathbf{J} , celle-ci tournant autour de \mathbf{z} . Si, lors du couplage, les spins de l'électron et du Mn sont dans une configuration où leur résultante \mathbf{J} à une norme supérieure à celle de \mathbf{S} ($\sqrt{\frac{5}{2}(\frac{5}{2} + 1)}$), le système évolue vers l'état stable $J = 3$. Ces configurations sont schématisées par les zones vertes dans la figure 4.6(b). Au contraire, si la norme de leur résultante est inférieure à celle de \mathbf{S} (zones rouges), le système évolue vers la configuration $J = 2$. Cette image donne une interprétation qualitative des probabilités de projection sur les états $J = 3$ et $J = 2$.

L'énergie du photon émis lors de la recombinaison dépend de l'énergie de l'état initial et de celle de l'état final. Elle est donc liée à l'évolution du système électron-Mn lors de la recombinaison. On a un état intriqué photon-(électron-Mn). En d'autres termes, l'énergie du photon n'est clairement définie que lors de sa mesure ou lorsque le système-électron-Mn a perdu sa cohérence et relaxé vers l'un des états propres du système électron-Mn.

La probabilité de transition optique depuis l'un des états initiaux possibles ($|j_z, S_z\rangle$) vers l'un des états finaux possibles ($J = 3$ ou $J = 2$) est donc déterminée par l'état du système électron-Mn au moment de la recombinaison. On constate que :

- pour un niveau d'énergie initial du système trou-Mn, il y a quatre transitions optiques possibles :
 - ◊ deux transitions σ^+ et σ^- vers le niveau $J = 3$;
 - ◊ deux transitions σ^+ et σ^- vers le niveau $J = 2$;
- le niveau initial de plus haute énergie est un cas particulier : seules les transitions σ^+ et σ^- vers le niveau $J = 3$ sont possibles.

L'existence de transitions optiques σ^+ et σ^- de même énergie est due à la double dégénérescence des niveaux trou-Mn et à la symétrie des états finaux. Elle implique que le spectre d'émission de l'exciton chargé doit être non-polarisé. Généralement, pour un état transitoire du système électron-Mn $|j_z, S_z\rangle$, il y a une probabilité non-nulle pour que le système évolue dans l'un ou l'autre des deux états propres $J = 3$ et $J = 2$. Seuls les états $|\uparrow_e, 5/2\rangle$ et $|\downarrow_e, -5/2\rangle$ liés à la recombinaison de l'exciton chargé de plus haute énergie ont une probabilité nulle d'évoluer vers l'état $J = 2$ car la projection de leur résultante vaut $J_z = \pm 3$. Le diagramme énergétique des transitions optiques possibles pour le système X^- -Mn est donné en figure 4.6(c)).

Le spectre d'émission du système est obtenu en ajoutant les informations sur l'énergie des transitions donnée par la figure 4.6(c) aux informations sur les probabilités de transitions données par la figure 4.6(b) (ou par les équations (4.1) et (4.2)). Le résultat est présenté en figure 4.6(d). Il s'agit d'un spectre constitué de onze raies d'émission dont la distribution d'intensité est en forme de "V". Ces caractéristiques sont très proches des résultats expérimentaux.

Pour le système X^+ -Mn, on peut procéder de la même façon. Les états initiaux et finaux sont inversés de sorte que l'on observe une symétrie miroir entre les transitions optiques de X^+ -Mn et X^- -Mn.

Cependant, les figures 4.7(b) et (c) montrent que les raies d'émission au centre des structures fines des excitons chargés sont parfois linéairement polarisées. Cette propriété peut uniquement être expliquée par l'introduction de mélange de bande de valence. Deux états du système trou-Mn sont alors profondément modifiés : les états $|j_z = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ et $|j_z = -3/2, S_z = +1/2\rangle$ se couplent pour donner les états Λ^\pm (voir éq.(4.5)). On peut montrer aisément que les transitions optiques entre ces états et les états $|J = 3, J_z = 0\rangle$ et $|J = 2, J_z = 0\rangle$ sont polarisées linéairement (à 100 %). Les transitions optiques $\Lambda^+ \rightarrow |J = 3, J_z = 0\rangle$ et $\Lambda^- \rightarrow |J = 2, J_z = 0\rangle$ sont polarisées parallèlement à la direction moyennes des contraintes θ_s . Les transitions $\Lambda^+ \rightarrow$

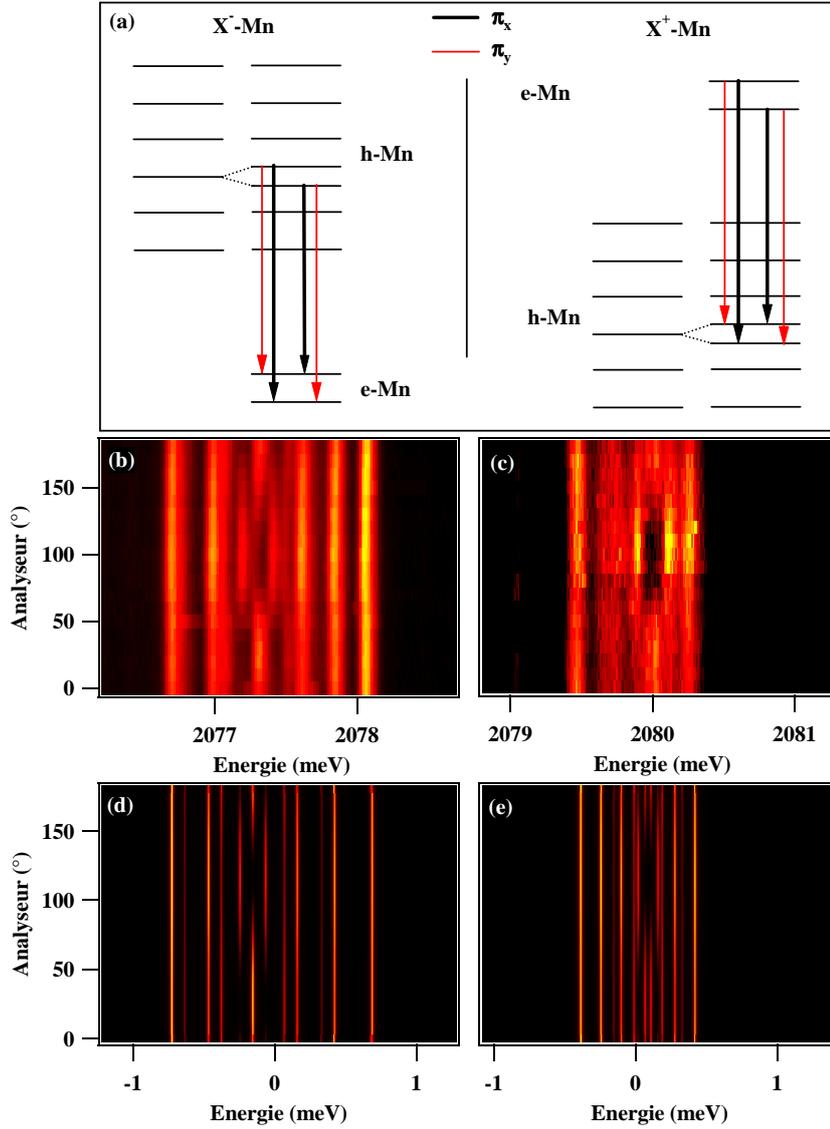


FIG. 4.7 – (a) Schéma des transitions optiques linéairement polarisées dans les boîtes quantiques magnétiques chargées. Les polarisations π_x et π_y sont ici parallèle et perpendiculaire à la direction moyenne des contraintes. (b) et (c) sont les spectres d'émission résolus en polarisation des excitons chargés négativement et positivement de la boîte quantique M1662 k7l2. Les spectres d'émission calculés pour ces deux excitons chargés sont présentés en (d) et (e).

$|J = 2, J_z = 0\rangle$ et $\Lambda^- \rightarrow |J = 3, J_z = 0\rangle$ sont polarisées perpendiculairement à cette direction.

L'analyse détaillée des figures 4.7(b) et (c) montre en outre que les raies polarisées linéairement sont légèrement décalées vers les basses énergies pour X^- et vers les hautes énergies pour X^+ . Ceci provient de la symétrie miroir entre les états initiaux et finaux pour ses deux états de charge et de la position énergétique des états Λ^\pm dans le système trou-Mn (voir figure 4.7(a)). On voit donc ici une signature spectrale de l'état de charge de la boîte quantique. Cette propriété est

spécifique aux boîtes quantiques magnétiques et permet une détermination certaine de la nature de la charge excédentaire.

Les spectres d'émission des excitons chargés dans les boîtes quantiques magnétiques peuvent être calculés en diagonalisant d'une part le hamiltonien électron-Mn et d'autre part le hamiltonien trou-Mn (incluant le hamiltonien de Bir-Pikus). Les transitions optiques sont calculées par le biais de l'expression (1.19). Les spectres d'émission calculés, résolus en polarisation sont présentés en figure 4.7(d) et (e). Ils reproduisent correctement les structures fines d'émission des deux excitons chargés, notamment les propriétés de polarisation. Les paramètres utilisés pour ces calculs sont donnés dans le tableau 4.1.

	X ⁺ -Mn	X ⁻ -Mn	X-Mn
I_e	40 μeV	40 μeV	40 μeV
I_h	-100 μeV	-175 μeV	-140 μeV
ρ/Δ_{lh}	0.05	0.05	0.05
θ_s	-20°	-20°	-20°
T_{eff}	50 K	50 K	30 K

TAB. 4.1 – Jeux de paramètres pour la modélisation de l'émission des excitons chargés X⁺-Mn et X⁻-Mn correspondant à la boîte quantique M1662 k712.

Pour reproduire correctement les propriétés d'émission des deux excitons chargés, on constate qu'il est nécessaire d'introduire dans les simulations des valeurs d'intégrale d'échange trou-Mn différentes de celle utilisée pour la modélisation de l'exciton neutre dans cette boîte (-140 meV, voir éq. (3.13)). Dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe, le confinement du trou est fortement influencé par l'attraction coulombienne avec les électrons confinés. Dans l'état final de X⁺, il n'y a pas d'électron pour augmenter le confinement du trou. Celui-ci est faiblement confiné et son recouvrement avec l'atome de Mn est faible. Par contre dans le cas de l'exciton neutre la présence d'un électron assure un meilleur confinement du trou et donc un meilleur recouvrement avec le Mn. L'intégrale d'échange trou-Mn est maximale dans l'état excité de X⁻ : il y a alors deux électrons confinés permettant un fort confinement du trou.

Enfin, on peut comparer l'évolution expérimentale du spectre d'émission de X⁻-Mn sous champ magnétique longitudinal à l'évolution calculée. La figure 4.8 montre un détail de ces évolutions entre 0 et 2 T. Il existe un très bon accord entre le calcul et les résultats expérimentaux. A partir de 2 T, la structuration énergétique en six raies σ^- et six raies σ^+ est quasiment restaurée. C'est la signature de la quantification progressive du système électron-Mn le long de z dans l'état final. On observe cependant que la troisième raie basse énergie reste divisée en deux raies d'intensité moindre dans les deux polarisations circulaires. Il s'agit ici des raies linéairement polarisées résultant de la levée de dégénérescence liée au mélange de bande de valence dans l'état excité de la boîte quantique (système trou-Mn). Mis à part ce dédoublement, on peut observer cinq anticroisements caractéristiques de l'interaction d'échange électron-Mn. Comme nous l'avons vu dans la section 4.1.2, deux anticroisements se produisent dans les polarisations σ^+ et σ^- aux alentours de 0.9T. Ce sont les anticroisements impliquant les états électron-Mn $J_z = -2$. La position énergétique de ces anticroisements dans le spectre d'émission dépend de l'état trou-Mn

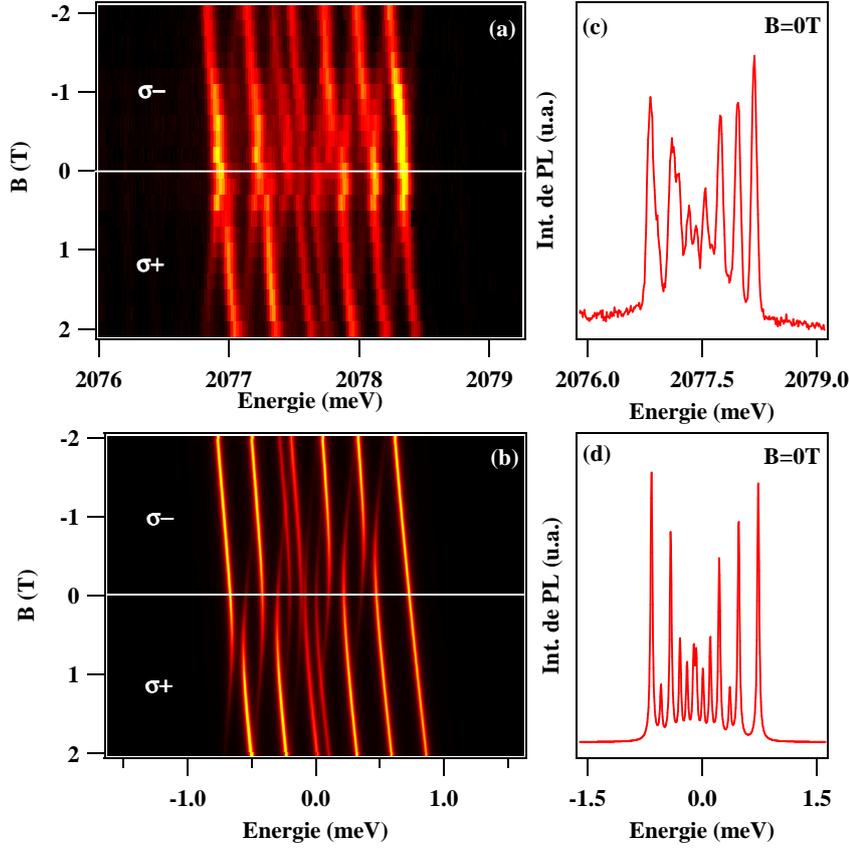


FIG. 4.8 – Evolution expérimentale (a) et calculée (b) de l'émission de X⁻-Mn sous champ magnétique longitudinal dans le boîte quantique M1662 k7l2. Les spectres expérimentaux et théoriques en champ nul sont tracés en (c) et (d).

avant recombinaison. Les transitions optiques vers les états $J_z = -2$ font intervenir les états $|j_z = -3/2, S_z = -3/2\rangle$ et $|j_z = +3/2, S_z = -5/2\rangle$. C'est pourquoi l'anticroisement a lieu sur la raie basse énergie dans la polarisation σ^+ et sur la deuxième raie haute énergie dans la polarisation σ^- . On observe de même deux anticroisements se produisant à environ 0.5 T : l'un sur la deuxième raie basse énergie dans la polarisation σ^- et sur la troisième raie haute énergie dans la polarisation σ^+ . Ils résultent du couplage des états électron-Mn $J_z = -1$. Enfin, un anticroisement se produit en champ nul sur la troisième raie basse énergie et vient s'ajouter au dédoublement produit par le mélange de bande de valence. Il s'agit de la signature du couplage des états électron-Mn avec $J_z = 0$. Pour X⁻-Mn, seule les raies haute énergie dans les deux polarisations circulaires ne subissent pas d'anticroisement car elles impliquent les états propres du système électron-Mn $|\uparrow_e, 5/2\rangle$ et $|\downarrow_e, -5/2\rangle$.

L'analyse de la luminescence des excitons chargés dans les boîtes quantiques magnétiques révèle donc que l'état de charge de la boîte modifie profondément la symétrie de ses propriétés magnétiques. Si la boîte quantique est vide, son comportement magnétique est simplement décrit

On considère généralement que l'existence simultanée de deux excitons dans l'état de biexciton n'influe pas sur ces temps de vie. Le paramètre τ_{sf} est le temps caractéristique que met le système à passer de l'état d'exciton radiatif à l'état d'exciton non-radiatif ou réciproquement. Ce phénomène peut être causé par des spin-flips entre porteurs confinés ou avec l'environnement de la boîte quantique. En première approximation, on peut considérer que le temps de transformation est identique dans les deux sens.

Nous ne résoudrons pas ici ce système d'équations d'évolution. Il sera étudié plus en détail au chapitre 5. Cependant son introduction permet de comprendre les phénomènes observés lors de l'étude de la photoluminescence d'une boîte quantique magnétique en fonction de l'intensité d'excitation. La figure 4.9 montre les spectres d'émission de la boîte quantique M1566-1 pour trois puissances d'excitation. A très faible puissance, on observe uniquement la luminescence de l'exciton neutre constituée de six raies principales d'émission. La présence des excitons non-radiatifs est révélée par l'existence de trois raies supplémentaires sur le flanc basse énergie de la structure (voir l'insert de gauche de la figure 4.9). La force d'oscillateur des états non-radiatifs, causée par des couplages tels que les interactions électron-Mn ou trou-Mn (en présence de mélange de bande de valence), est généralement très faible ($\tau_{xd} \gg \tau_{xb}$ avec $\tau_{xb} \sim 300\text{ps}$). Cependant, les processus de recombinaison non-radiative de l'exciton sont considérés très lents en comparaison. De fait, si la relaxation est bloquée entre excitons radiatif et non-radiatif (τ_{sf} grand), à faible puissance d'excitation, on assiste à une accumulation de population dans l'état d'exciton non-radiatif ($f_{xd} > f_{xb}$) et les états non-radiatifs apparaissent dans les spectres d'émission malgré leur faible force d'oscillateur.

L'augmentation de la puissance d'excitation a deux conséquences. Tout d'abord les états non-radiatifs disparaissent progressivement du spectre d'émission. Mais surtout, une structure composée également de six raies d'émission apparaît environ 11 meV au dessous de l'exciton. Son intensité augmente de manière quadratique à faible excitation comme le montre l'insert de droite de la figure 4.9. Cette dépendance d'intensité comme la différence d'énergie d'émission sont caractéristiques de l'émission du biexciton dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe. La disparition progressive des états non-radiatifs montre qu'ils se comportent comme un réservoir pour le biexciton. Lorsque la puissance d'excitation est grande, la probabilité de créer un biexciton à partir d'un état noir devient supérieure à la probabilité de recombinaison de l'exciton noir et à la probabilité de relaxation vers l'état d'exciton radiatif.

4.2.2 Biexciton et symétrie miroir

Dans les boîtes quantiques non-magnétiques, la symétrie miroir en énergie entre l'état de boîte vide et l'état de biexciton par rapport à l'état excitonique se répercute sur la symétrie des transitions optiques ; nous l'avons vu au chapitre 2. L'observation d'une symétrie miroir dans les transitions optiques de l'exciton et du biexciton dans les boîtes quantiques contenant un atome de Mn, permettrait donc de vérifier que le système $X_2\text{-Mn}$ laisse le spin du Mn libre et qu'il est donc correctement décrit par un niveau d'énergie six fois dégénéré en champ nul. En d'autres termes, la présence de deux électrons ou deux trous appariés ne doit pas avoir de répercussion sur l'état de spin de l'atome de Mn.

En champ nul le spectre d'émission du biexciton reproduit les six raies d'émission principales de l'exciton ce qui semble confirmer la symétrie miroir attendue. L'observation des états non-radiatifs pour l'exciton ainsi que la distribution d'intensité favorisant la raie basse énergie résultent de phénomènes de population. Ils sont donc absents du spectre d'émission biexcitonique. Les mesures magnéto-optiques viennent encore appuyer l'hypothèse de la symétrie miroir.

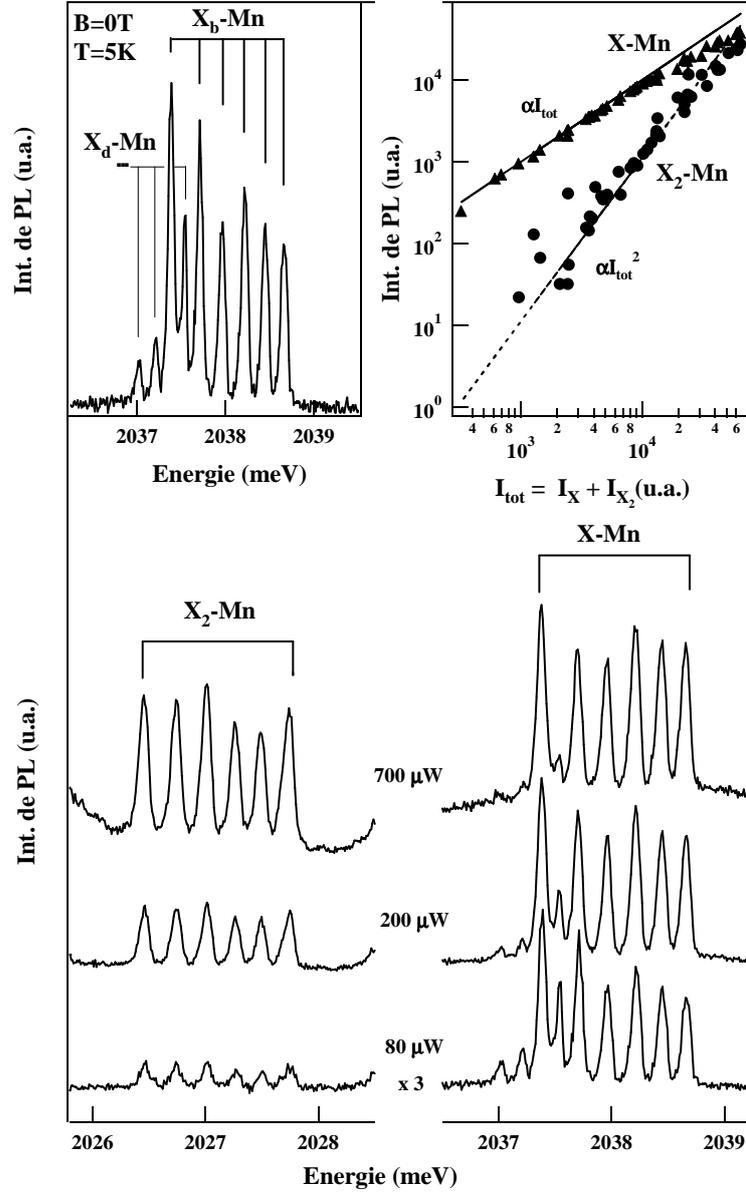


FIG. 4.9 – Spectres de photoluminescence de l'exciton et du biexciton de la boîte quantique M1566-1 pour différentes intensités d'excitation. L'insert de gauche montre un détail de la structure fine d'émission du système X-Mn à faible intensité d'excitation. Les états "non-radiatifs" peuvent être observés à basse énergie. L'insert de droite montre l'évolution des intensités intégrées de l'exciton et du biexciton en fonction de l'intensité d'émission totale.

La figure 4.10 présente les spectres d'émission du biexciton et de l'exciton de la même boîte quantique en fonction du champ magnétique appliqué en configuration Faraday. Ces spectres sont résolus en polarisation circulaire. La double symétrie miroir en énergie et en polarisation apparaît ici comme une symétrie par inversion dans le plan énergie-polarisation. L'analyse des an-

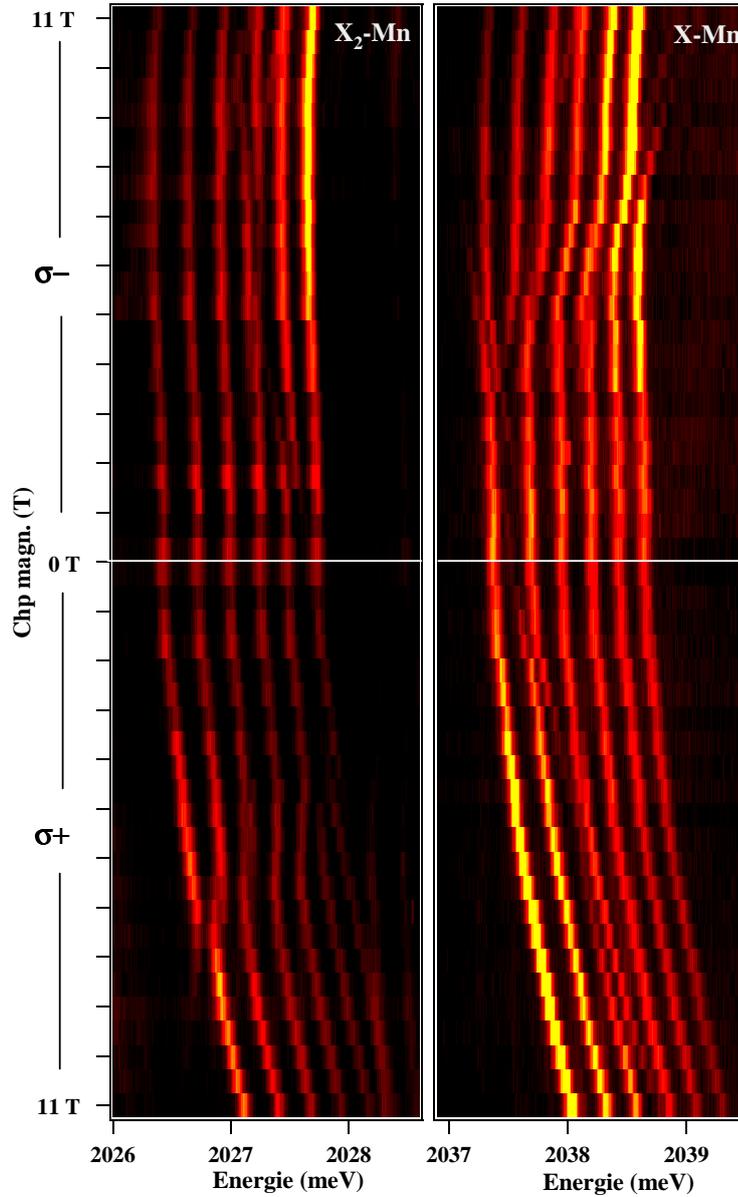


FIG. 4.10 – Spectres de photoluminescence sous champ magnétique longitudinal de l'exciton et du biexciton de la boîte quantique M1566-1.

ticroisements confirme bien la symétrie miroir. Les anticroisements liés à l'interaction d'échange électron-Mn apparaissent sur les raies haute énergie dans la polarisation σ^- autour de 8T pour l'exciton. Pour le biexciton, ils se produisent dans la polarisation σ^+ sur les raies basse énergie. Il en va de même pour les autres anticroisements (voir figure 4.11(a)).

L'évolution de la distribution d'intensité des raies avec le champ magnétique est similaire pour l'exciton et le biexciton et ne semble pas perturber la symétrie miroir. Cependant nous avons vu qu'il s'agissait ici d'un phénomène de polarisation du spin de Mn sous l'effet du champ

effectif total, somme du champ magnétique extérieur et du champ d'échange créé par l'exciton. Il s'agit donc d'un phénomène de population ; ce n'est pas un argument pour ou contre la brisure de symétrie miroir. Par contre ce phénomène révèle une propriété spécifique du système X_2 -Mn. Ce n'est pas un singulet comme dans le cas des boîtes quantiques non-magnétiques mais un multiplet de spin $S = 5/2$, six fois dégénéré en champ nul. L'application d'un champ magnétique lève cette dégénérescence et on assiste à la polarisation du Mn dans le champ magnétique extérieur. A fort champ magnétique, le spin du Mn est majoritairement dans l'état $-5/2$ et de ce fait, les transitions biexcitoniques σ^+ de basse énergie et σ^- de haute énergie sont favorisées. (voir le schéma en symétrie cubique de la figure 4.12). On doit observer un décalage de polarisation du spin de Mn entre l'exciton et le biexciton car dans le cas du biexciton, le champ d'échange disparaît. Nous étudierons ces phénomènes de thermalisation plus en détail au chapitre 5.

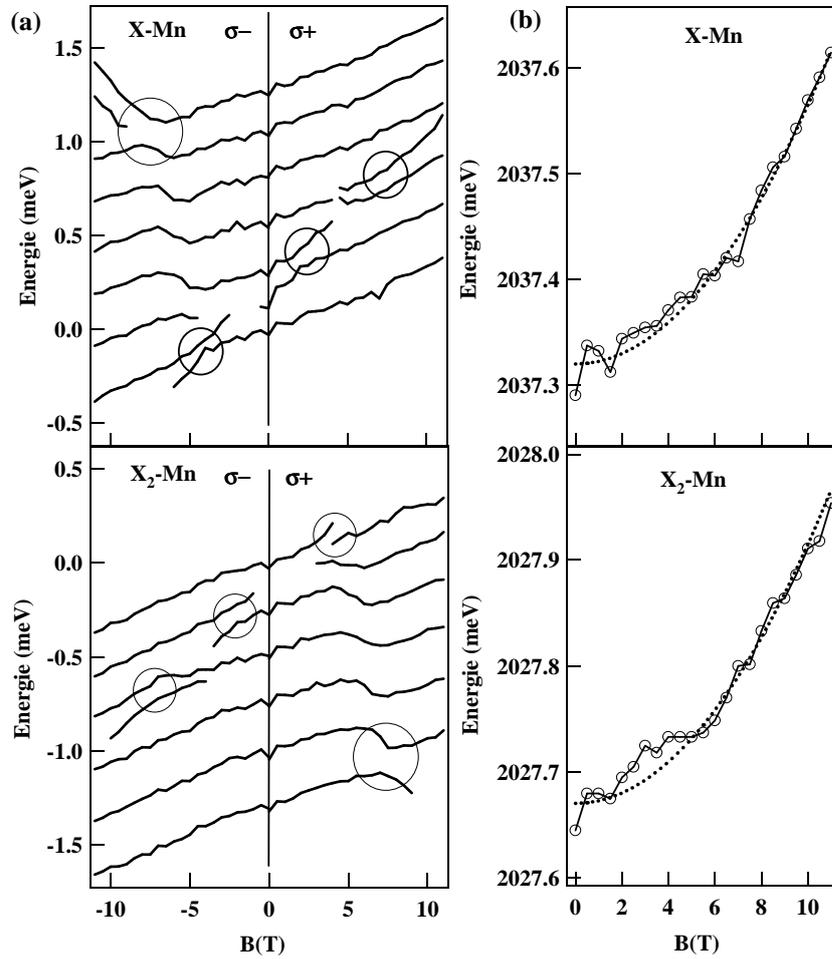


FIG. 4.11 – (a) Relevés des énergies des raies d'émission de l'exciton et du biexciton sous champ magnétique longitudinal. la composante diamagnétique a été soustraite. (b) Décalage diamagnétique de l'exciton et du biexciton.

On constate également que le décalage diamagnétique est le même pour l'exciton que pour le biexciton comme le montre la figure 4.11(b). Ce phénomène semble briser la symétrie miroir

entre l'état de boîte vide et le biexciton. Le décalage observé pour les transitions biexcitoniques est donné par la différence entre le décalage diamagnétique des états de biexciton et celui des états excitoniques[66]. Un décalage identique dans les transitions montre que le diamagnétisme agissant sur l'état de biexciton est le double de celui de l'exciton. Ce résultat confirme les observations effectuées dans les boîtes quantiques non-magnétiques et prouve que les fonctions d'onde excitoniques ne sont pas affectée par l'interaction exciton-exciton de manière significative [66, 67]. Cependant puisque le diamagnétisme affecte l'ensemble de la structure, il ne peut être retenu comme un argument montrant la brisure de symétrie miroir entre le biexciton et l'état fondamental de la boîte quantique.

4.2.3 La dégénérescence du système X_2 -Mn

A priori l'état de biexciton dans une boîte quantique magnétique devrait se comporter exactement comme l'état de boîte vide où le spin de l'atome magnétique est libre. Une analyse détaillée des spectres d'émission nous montre que cette affirmation est erronée. Revenons aux spectres d'émission en champ nul. La figure 4.13(a) montre clairement un écart irrégulier entre les raies d'émission pour l'exciton : l'écart entre les raies diminue du flan basse énergie vers le flan haute énergie. Nous n'avons pas discuté cette caractéristique spectrale jusqu'alors. Elle ne peut pas être expliquée par les modèles les plus aboutis développés au chapitre 3. Son origine ne se trouve donc pas dans le mélange de bande de valence ou dans les formes utilisées pour traiter les interactions d'échange entre porteurs ou avec l'atome magnétique.

Cet écart irrégulier n'est pas reproduit de manière symétrique pour le biexciton ; il est identique. Cette caractéristique révèle une perturbation des niveaux d'énergie du système. Comme dans le cas du diamagnétisme, la modification des énergies des niveaux biexcitoniques doit être deux fois plus grande que la perturbation des niveaux excitoniques (partie droite de la figure 4.12). Il s'agit donc d'une preuve directe de l'existence d'une structure fine pour l'état biexcitonique.

Pour une projection S_z donnée du spin de Mn, l'énergie totale du biexciton $E_{X_2}(S_z)$ ainsi que son énergie de liaison $\delta E_{X_2}^{bind}(S_z)$ peuvent être extraites des transitions optiques excitoniques et biexcitoniques. Comme illustré en figure 4.12 dans le cas du spin $+5/2$, $E_{X_2}(S_z) = E_{X_2}^{\sigma^-}(S_z) + E_X^{\sigma^+}(S_z)$ et $\delta E_{X_2}^{bind}(S_z) = E_{X_2}^{\sigma^-}(S_z) - E_X^{\sigma^-}(S_z)$; ces résultats expérimentaux sont tracés en figure 4.13(b). Si l'énergie de liaison du biexciton semble grossièrement constante pour chacune des composantes de spin de l'atome de Mn, la structure fine de l'état de biexciton semble constituée de 3 niveaux d'énergie. Cette structuration énergétique peut être correctement décrite par une dépendance quadratique en fonction de S_z :

$$E_{X_2}(S_z) = aS_z^2 \quad (4.8)$$

avec

$$a = -18\mu\text{eV}.$$

Une perturbation deux fois moins importante est observée sur l'exciton et, de toute évidence, la perturbation est nulle sur l'état fondamental de la boîte quantique. La structuration énergétique est donc conditionnée par la présence d'excitons dans la boîte et cumulative.

Cette structuration énergétique provient vraisemblablement de la symétrie de l'interaction entre l'atome magnétique et les porteurs confinés. En effet, nous avons toujours considéré que l'interaction entre un électron ou un trou et le spin de Mn pouvait s'écrire comme le produit scalaire simple des opérateurs de spin $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$. Cette affirmation n'est exacte que dans le cas particulier de deux spins $1/2$ en interaction. Pour un ensemble de n particules de même spin $S > 1/2$,

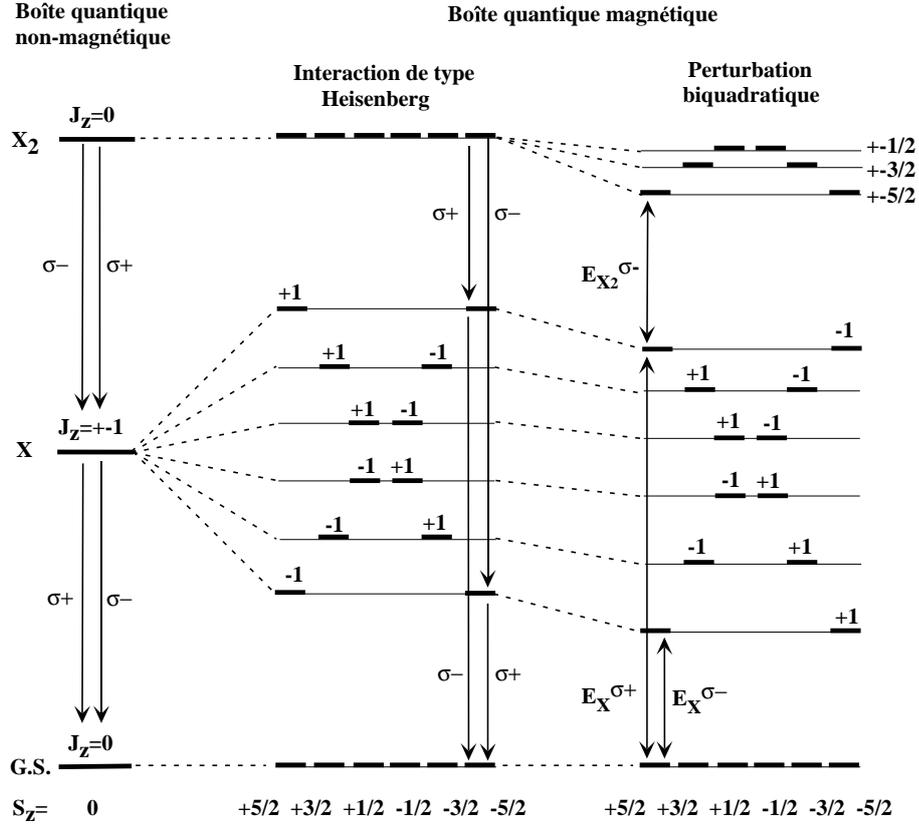


FIG. 4.12 – Schéma des transitions optiques excitoniques et biexcitoniques dans une boîte quantique magnétique en champ nul. L'effet d'une perturbation biquadratique dans l'interaction trou-Mn est considérée (schéma de droite).

l'interaction d'échange spin-spin doit être décomposée selon un polynôme en $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ [68, 69]. Cette propriété provient de l'invariance du système par permutation des particules. Il apparaît alors que l'interaction d'échange, qui n'implique que deux particules simultanément, ne peut s'exprimer que comme une combinaison linéaire de l'identité et de la permutation P_{ij} (n'impliquant que les particules i et j). On montre ensuite que l'opérateur permutation P_{ij} s'écrit comme un polynôme en $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ d'ordre $2S$. Un terme biquadratique a déjà été observé dans l'interaction d'échange de paires Mn^{2+} dans MgO [70]. Ce terme ne représente cependant que quelques pourcents du terme bilinéaire.

Dans notre cas, la forme de l'interaction d'échange entre le spin de Mn ($S = 5/2$), l'électron ($\sigma = 1/2$), ou le trou ($j = 3/2$), peut difficilement être obtenue sur de telles considérations de symétrie. La notion de permutation entre deux spins différents n'a pas de sens. Et même si l'on considère le système constitué des cinq électrons d du Mn et d'un électron de conduction ou de valence, la règle de Hund pour les électrons du Mn et l'interaction spin-orbite pour l'électron de valence perturbent profondément le couplage isotrope des spins électroniques. On ne peut alors plus considéré le système comme un ensemble de six électrons équivalents.

Nous nous contenterons donc de donner les conclusions suivantes :

- le lien entre la présence d'un certain nombre d'excitons dans la boîte et la perturbation

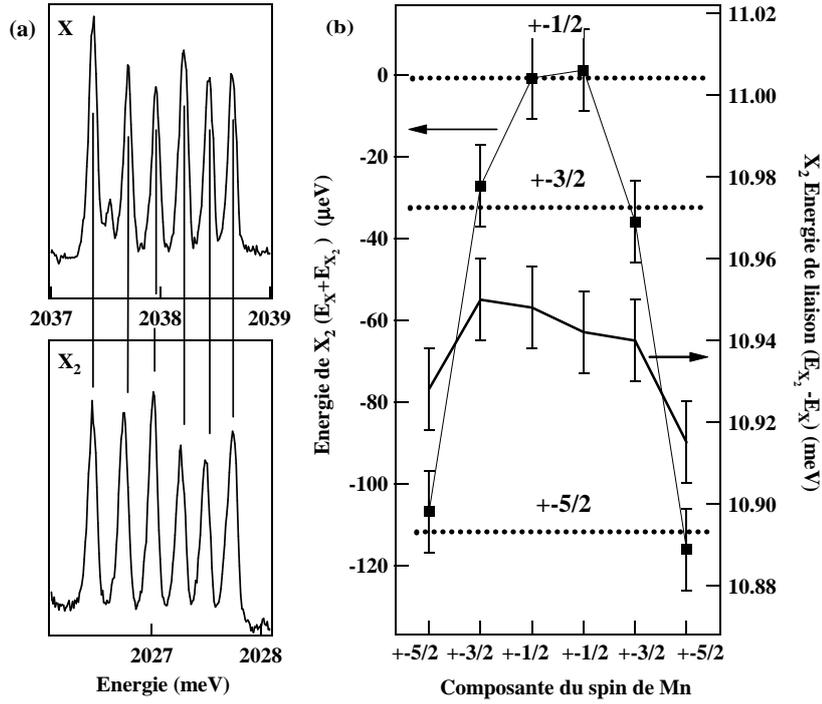


FIG. 4.13 – (a) Spectres d'émission en champ nul de l'exciton et du biexciton. Les deux structures présentent la même irrégularité dans les écarts énergétiques entre raies. (b) Energies des niveaux du biexciton ($E_X + E_{X_2}$) et énergie de liaison du biexciton ($E_{X_2} - E_X$) déduites des transitions optiques présentées en (a). L'échelle de l'énergie du biexciton est translatée de 2046.225 meV

observée montre que la perturbation observée provient vraisemblablement de l'échange entre les porteurs confinés et le spin de l'atome de Mn ;

- la dépendance en S_z montre que cette interaction est sujette à une anisotropie ; celle-ci provient vraisemblablement du spin du trou ; c'est donc l'interaction trou-Mn qui doit être considérée ;
- Cette perturbation peut, de fait, être modélisée en ajoutant un terme biquadratique à l'interaction trou-Mn ; on a ainsi :

$$H_{h-Mn} = -I_h (\mathbf{S} \cdot \mathbf{j} - \epsilon (\mathbf{S} \cdot \mathbf{j})^2) \quad (4.9)$$

où

$$\epsilon = 2.5\%.$$

Conclusion

À travers l'étude des structures fines d'émission des excitons chargés et du biexciton, nous avons démontré que la structuration énergétique des états de spin de l'atome de Mn est fortement dépendante du nombre et de la nature des porteurs injectés dans la boîte quantique. On peut donc considérer la boîte quantique comme un système magnétique dont on peut contrôler, optiquement ou électriquement les propriétés. Si l'état de boîte vide et l'état à un électron excédentaire sont

tous deux des systèmes magnétiques isotropes, ce n'est pas le cas de l'état à un trou excédentaire. En effet, la présence du trou a pour effet de fixer le spin du Mn suivant l'axe de croissance. La boîte quantique se comporte comme un nano-aimant. Cette anisotropie magnétique existe également dans le cas de l'exciton neutre (comprenant également un trou) et devrait disparaître dans la cas du biexciton où les deux trous sont appariés. Il n'en est rien ; on observe en effet une levée de dégénérescence des états de biexciton vraisemblablement originaire d'un terme biquadratique dans l'interaction d'échange trou-Mn. Une anisotropie magnétique en S_z^2 est ainsi conservée.

Cependant, le fait de pouvoir placer une boîte quantique magnétique dans un état donné n'est qu'un prérequis à la manipulation du spin de l'atome de Mn dans ces systèmes. Nous allons voir dans le chapitre 5 les premiers résultats obtenus sur l'étude de la dynamique des boîtes quantiques magnétiques.

Chapitre 5

Dynamique d'un spin unique

Sommaire

5.1	Thermalisation d'un atome de manganèse dans une boîte quantique	117
5.1.1	Température de spin de l'atome de manganèse	118
5.1.2	Facteurs influençant la température de spin	119
5.1.3	Un processus de thermalisation dominant ?	124
5.2	Temps de déclin de photoluminescence	131
5.2.1	Mesure de la dynamique de relaxation de spin	131
5.2.2	Modèle qualitatif	132
5.2.3	Extraction d'informations quantitatives	137
5.2.4	Dynamique interne du système exciton-Mn	139
5.3	Autocorrélations et corrélations croisées	144
5.3.1	Groupons et dégroupions les photons "avec les mains"	144
5.3.2	Détails expérimentaux	146
5.3.3	Corrélation et dynamique des boîtes quantiques magnétiques.	148

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude de la dynamique des boîtes quantiques magnétiques. Dans la première section, nous analysons les phénomènes de thermalisation caractéristiques du système exciton-Mn. Ceux-ci suggèrent que la dynamique du système est particulièrement complexe. Dans la deuxième section, nous discutons les informations fournies par des mesures de photoluminescence résolue en temps de boîtes quantiques CdTe individuelles, magnétiques ou non. La dernière section de ce chapitre porte sur les mesures de corrélations de photons réalisées sur les boîtes quantiques magnétiques. Ces mesures de dynamique nous permettent d'obtenir une première estimation des temps de relaxation de spin dans les boîtes quantiques contenant un atome magnétique unique.

5.1 Thermalisation d'un atome de manganèse dans une boîte quantique

L'étude des systèmes de spins dans les semiconducteurs magnétiques dilués a déjà fait l'objet de nombreuses publications. Les travaux de Yakovlev ont notamment amplement contribué à la compréhension des systèmes de spin dans les puits quantiques II-VI [71, 72, 73]. La dynamique de relaxation d'un système de spins localisés (atomes magnétiques) peut être décrite par la prise en compte de trois réservoirs d'énergie : la population d'atomes magnétiques, le bain de porteurs

photo-injectés et le réseau (phonons). Les temps caractéristiques d'interaction entre ces réservoirs dépendent de nombreux facteurs tel que le taux de génération de porteurs, la concentration du dopage magnétique ou encore le champ magnétique. Cependant très peu de résultats ont été publiés sur des semiconducteurs magnétiques très dilués [74] ou sur la relaxation de spin dans les boîtes quantiques magnétiques [75].

Dans cette section nous discuterons des processus à l'origine de l'apparente thermalisation du système exciton-Mn dans les boîtes quantiques magnétiques.

5.1.1 Température de spin de l'atome de manganèse

Au chapitres 3 et 4, pour reproduire les propriétés d'émission des boîtes quantiques magnétiques, nous avons considéré que le système X-Mn se thermalise à une température T_{eff} pouvant être différente de la température du réseau. Ces considérations de thermalisation permettent notamment de reproduire de manière fidèle l'évolution de l'intensité des raies d'émission lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué sur l'échantillon. Penchons nous plus en détail sur ces propriétés.

L'intensité relative (ou taux d'émission) des raies des structures fines des systèmes X-Mn et X_2 -Mn en fonction du champ magnétique appliqué en configuration Faraday est tracée en figure 5.1.

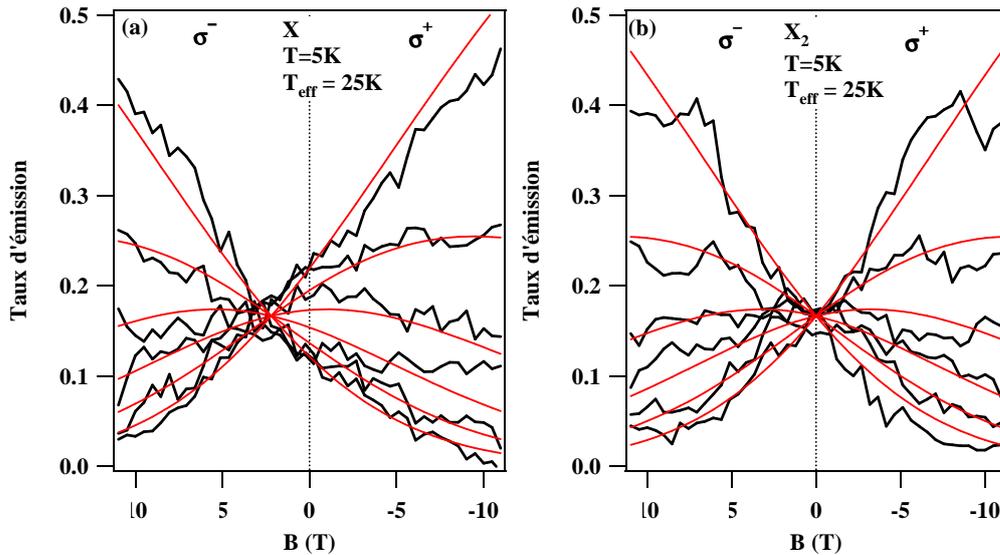


FIG. 5.1 – Evolution de l'intensité relative des raies d'émission des complexes X-Mn (a) et X_2 -Mn (b) sous champ magnétique. Les courbes en trait fin rouge correspondent à l'évolution des probabilités pour le Mn d'être dans chacun des états S_z en fonction du champ magnétique extérieur. Étude réalisée sur la boîte quantique M1566-1.

Pour l'exciton comme pour le biexciton on constate que l'application d'un champ magnétique concentre l'intensité sur une raie d'émission dans chacune des polarisations circulaires. Cependant on observe un décalage en champ magnétique entre les évolutions d'intensité de l'exciton et du biexciton. Ce décalage est la signature du champ d'échange créé par l'exciton sur l'atome de

Mn. Celui-ci, d'une valeur de 1 à 3 T, vient s'ajouter ou se retrancher au champ magnétique extérieur selon l'état de spin de l'exciton. On assiste alors à la polarisation du spin de Mn dans le champ total résultant de la superposition du champ magnétique extérieur et du champ d'échange excitonique. Pour le biexciton, le champ d'échange disparaît et une intensité égale de toutes les raies d'émission est observée en champ nul.

Cette polarisation du spin de Mn dans le champ total peut être reproduite par une distribution de Boltzmann sur les états de spin du Mn à une température T_{eff} dans le champ magnétique total (courbes rouges en Fig.5.1). Les distributions d'intensité pour l'exciton et le biexciton ayant été obtenues au cours d'une même expérience, les températures T_{eff} du spin de Mn permettant de reproduire les données expérimentales sont identiques pour (a) et (b) ($T_{eff} = 25$ K). Seul l'existence du champ d'échange diffère entre les évolutions d'intensité excitonique et biexcitonique.

Une température de spin T_{eff} peut donc être utilisée pour caractériser l'état statistique du spin de Mn dans une boîte quantique au moment de la recombinaison excitonique. Mais cette affirmation est à prendre avec précaution. La notion de température de spin n'est en réalité strictement rigoureuse que pour un système de spins 1/2. Pour la définir, il est nécessaire que les deux états de spins soient séparés énergétiquement. La température de spin T_s est alors dépendante du rapport des populations des deux niveaux de spins : [76]

$$\frac{N^\downarrow}{N^\uparrow} = e^{-\frac{E^\uparrow - E^\downarrow}{kT_s}} \quad (5.1)$$

Pour des spins $S > 1/2$, la définition de la température de spin repose sur la condition suivante : le rapport de populations entre deux niveaux de spins consécutifs doit être constant pour l'ensemble des niveaux. Dans le cas d'un atome de Mn au sein d'une boîte quantique, la dégénérescence du spin de Mn est levée dès lors qu'un exciton est injecté dans la boîte. On peut alors définir une température de spin du Mn mais uniquement si le système est couplé à un réservoir unique. Si deux réservoirs interviennent dans la thermalisation du spin de Mn, son état statistique ne suit plus une loi de Boltzmann et on ne peut plus définir rigoureusement une température de spin. Cependant l'écart à la distribution de Boltzmann reste très faible même pour deux réservoirs présentant des températures très différentes. Malheureusement, les incertitudes expérimentales ne nous permettent pas de rendre compte d'un tel écart, s'il existe. Dans la section 5.1.3, nous verrons qu'il est réellement inadapté de définir une température de spin du Mn sous excitation résonante. Malgré tout, nous en garderons l'usage dans tout le chapitre 5 par commodité.

5.1.2 Facteurs influençant la température de spin

La température de spin du manganèse est généralement différente de celle du réseau. T_{eff} dépend notamment de l'intensité de l'excitation non-résonante (donc du gaz de photo-porteurs). La figure 5.2 montre l'évolution des intensités relatives des raies du système X-Mn sous champ magnétique pour deux intensités d'excitation, $10 P_0$ et P_0 . Dans le cas (a), les intensités relatives restent plus homogènes, même sous fort champ magnétique. Ceci révèle une température de spin du Mn importante. Dans le cas (b) la distribution d'intensité est plus piquée; T_{eff} doit être plus faible. Pour ces deux nouveaux exemples une modélisation de l'état de spin du Mn par une loi de Boltzmann à 30 K pour $10 P_0$ et 12 K pour P_0 reproduit assez fidèlement les données expérimentales.

En pratique l'état de spin du Mn s'approche toujours d'une loi de Boltzmann à une température T_{eff} quelque soit le champ magnétique et l'intensité d'excitation. On peut s'interroger sur l'évolution de cette température en fonction des conditions expérimentales.

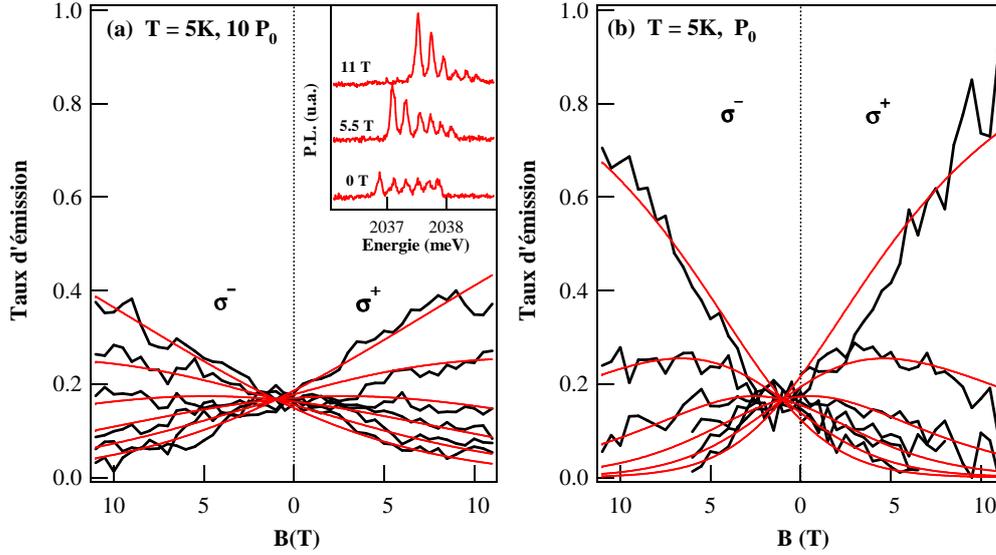


FIG. 5.2 – Evolution de l'intensité relative des raies d'émission du complexe X-Mn sous champ magnétique pour deux intensités d'excitation : (a) $10P_0$, (b) P_0 . Les courbes en trait fin rouge correspondent à l'évolution des probabilités pour le Mn d'être dans chacun des états S_z en fonction du champ magnétique extérieur. Le décalage en champ nul provient du champ d'échange créé par l'exciton. Étude réalisée sur la boîte quantique M1566-1.

La figure 5.3 montre l'évolution de T_{eff} en fonction de l'intensité d'excitation en l'absence de champ magnétique extérieur. Le champ d'échange créé par l'exciton suffit à lever la dégénérescence de l'atome de Mn et une température de spin peut être définie. On constate que T_{eff} est très proche de la température du réseau pour les très basses intensités d'excitation ($T_{eff} \simeq 12K$ pour $T_L = 7K$). Par contre, lorsque l'intensité d'excitation augmente la température de spin du Mn s'écarte de manière importante de celle du réseau. Elle peut atteindre 60K, soit dix fois la température T_L du réseau. Ces mesures montrent en outre que la thermalisation du Mn à la température T_{eff} n'est pas un phénomène cumulatif entre plusieurs injections d'excitons. Les porteurs sont injectés dans la boîte quantique avec un spin aléatoire. Le champ d'échange s'appliquant sur le spin de Mn est donc tantôt positif tantôt négatif ce qui doit annuler tout phénomène cumulatif. La thermalisation du spin de Mn depuis une distribution équiprobable des six états de spins (lorsque le Mn est seul dans la boîte quantique) jusqu'à une distribution proche d'une loi de Boltzmann à une température T_{eff} se produit donc pendant la durée de vie de l'exciton. Celle-ci peut tout de même atteindre une dizaine de ns pour les excitons non-radiatifs. Il n'est donc pas nécessaire de considérer l'état statistique du spin de Mn lorsque la boîte est vide pour modéliser l'intensité d'émission des raies de la structure fine X-Mn.

Comparons à présent les évolutions de T_{eff} en fonction de l'intensité d'excitation et en fonction de l'augmentation de la température du réseau T_L (figures 5.4 et 5.5). Ces mesures sont réalisées sous un champ magnétique de 7T dans la polarisation σ^+ . L'écart énergétique entre les niveaux d'énergie est élevé dans ces conditions et on obtient ainsi un meilleur "contraste" des intensités de raies pour la mesure de T_{eff} . L'augmentation de l'intensité d'excitation et l'augmentation de la température ont qualitativement les mêmes répercussions sur la température

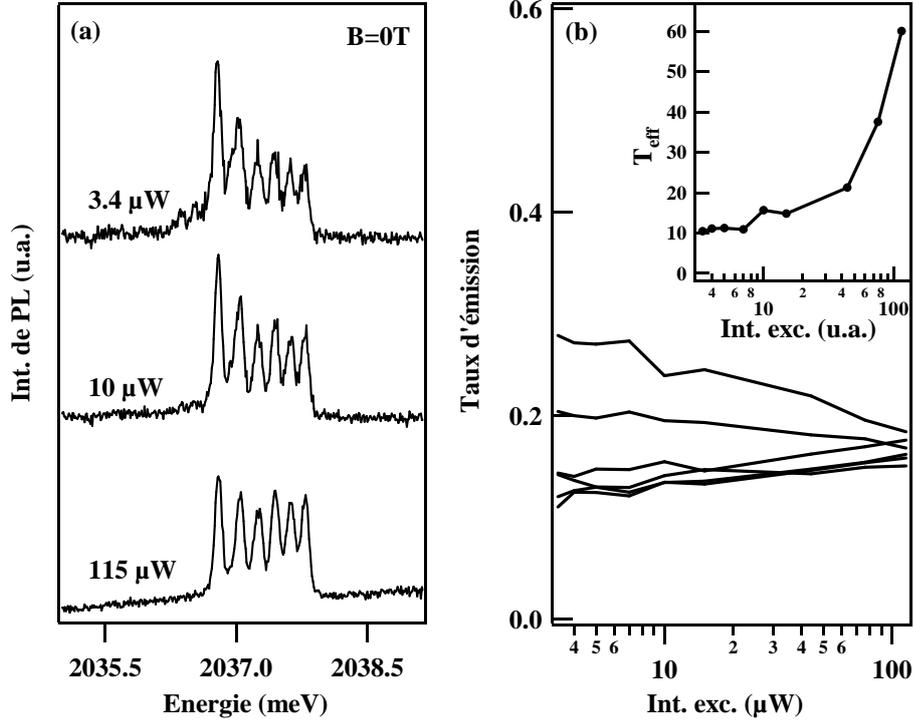


FIG. 5.3 – Influence de l'intensité d'excitation sur l'émission du système X-Mn en champ nul. La température de l'échantillon est 7K. (a) Spectres d'émission pour trois intensités d'excitation. (b) Taux d'émission des raies en fonction de l'intensité d'excitation. L'insert montre l'évolution de la température effective du spin de Mn. Étude réalisée sur la boîte quantique M1566-1.

de spin du Mn : le taux d'émission des raies tend à s'uniformiser, révélant une augmentation de T_{eff} . La figure 5.5(a) montre en outre les autres caractéristiques spectrales d'une augmentation de la température du réseau : le décalage énergétique vers le rouge lié à la diminution du gap et l'élargissement des raies d'émission lié au couplage de l'exciton aux phonons acoustiques. Ce dernier phénomène rend particulièrement délicat la mesure de température de spin.

Lorsque l'intensité d'excitation tend vers zéro (Fig.5.4) on constate que T_{eff} tend vers la température du réseau T_L . Ceci corrobore les résultats en champ magnétique nul. Au contraire, à intensité d'excitation constante (Fig.5.5), on constate que T_{eff} est supérieur de dix degrés environ à T_L quelque soit la température du réseau. Ce décalage de température provient de toute évidence de l'influence de l'intensité d'excitation.

Une dernière mesure peut être effectuée dans le but de comprendre les effets d'une augmentation d'intensité d'excitation et ceux d'une augmentation de la température du réseau. L'évolution de T_{eff} en fonction de l'intensité d'excitation a été réalisée pour trois températures du réseau (figure 5.6). Il n'est pas possible de comparer directement ces relevés car le couplage de l'ouverture du masque au faisceau d'excitation peut varier d'une expérience à l'autre. L'intensité d'excitation mesurée diffère dans ce cas de l'intensité d'excitation réelle. On utilise alors le rapport de l'intensité du biexciton sur l'intensité de l'exciton, grandeur accessible expérimentalement, pour obtenir le taux de génération dans la boîte quantique. Le modèle présenté en équation (4.7) avec

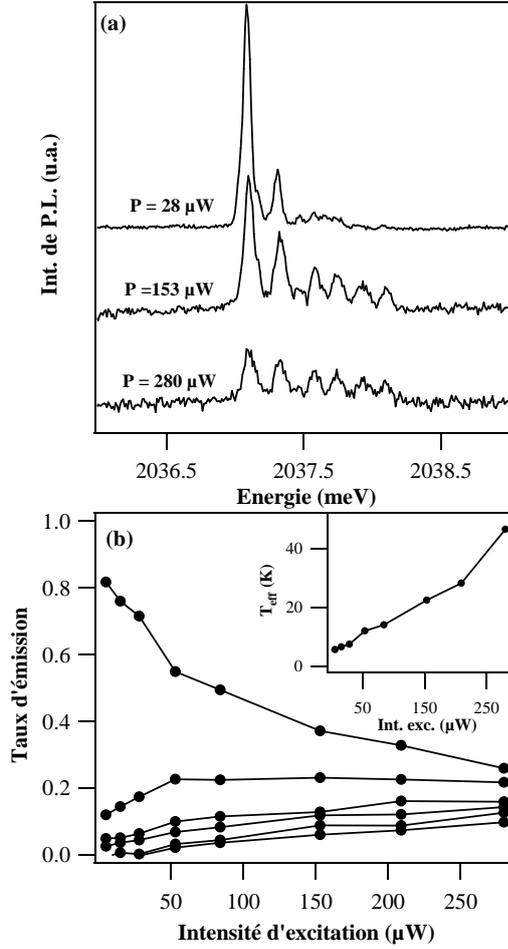


FIG. 5.4 – Influence de l'intensité d'excitation sur l'émission du système X-Mn sous champ magnétique ($B = 7\text{T}$, $T_L = 5\text{K}$). (a) Spectres d'émission pour trois intensités d'excitation. (b) Taux d'émission des raies en fonction de l'intensité d'excitation. L'insert montre l'évolution de la température effective du spin de Mn. Étude réalisée sur la boîte quantique M1566-1.

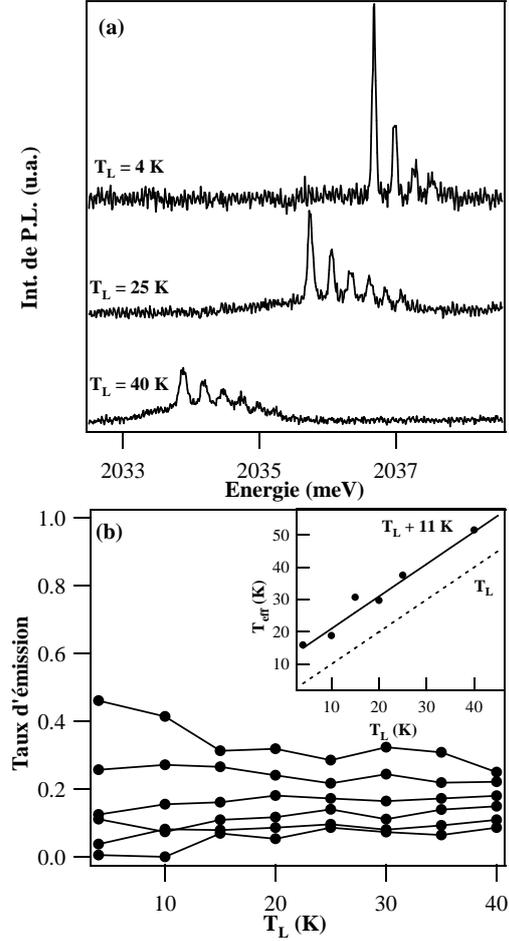


FIG. 5.5 – Influence de la température de l'échantillon sur l'émission du système X-Mn sous champ magnétique (7T). (a) Spectres d'émission pour trois températures. (b) Taux d'émission des raies en fonction de la température de l'échantillon. L'insert montre l'évolution de la température effective du spin de Mn. Étude réalisée sur la boîte quantique M1566-1.

les paramètres $\tau_{xb} = 300\text{ps}$ et $\tau_{xd} = \tau_{sf} = 10\text{ns}$ donne une correspondance directe entre un taux de génération normalisé et le rapport d'intensité X_2/X (Fig.5.6(a)). Les températures de spin du Mn sont ensuite tracées en fonction de ce taux de génération (Fig.5.6(b)).

La figure 5.6(b) confirme que la température de spin du Mn tend toujours vers la température du réseau à très faible intensité d'excitation. Par contre pour de fortes intensités d'excitations, la température de spin du Mn est fortement supérieure à celle du réseau. La dispersion des mesures ne permet pas de déterminer s'il existe une différence de comportement entre les mesures réalisées à $T_L = 5, 15$ ou 20K .

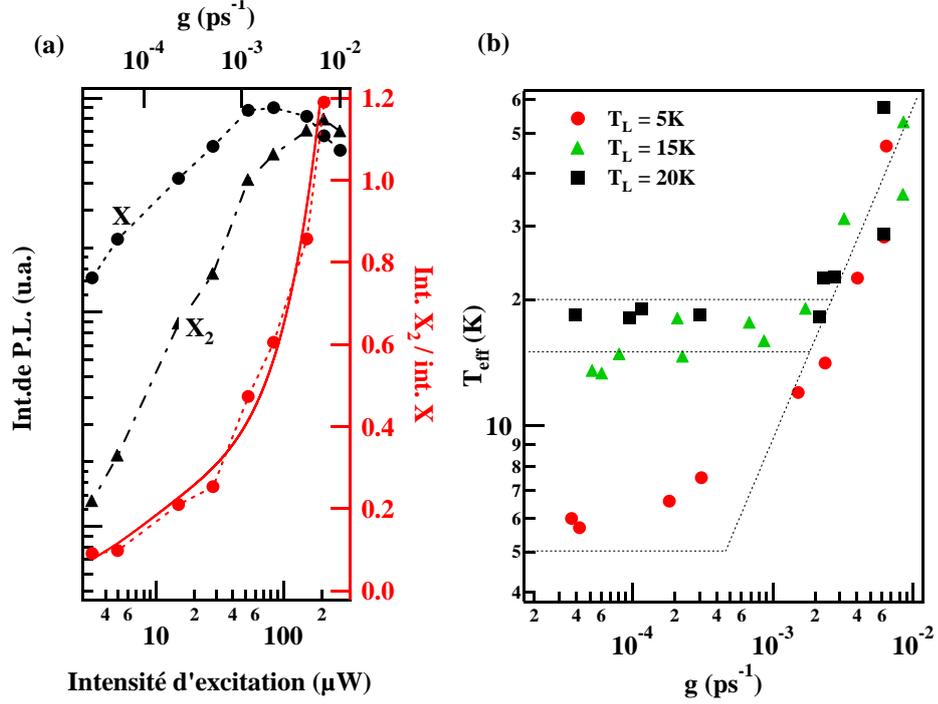


FIG. 5.6 – (a) courbe d'évolution de l'intensité du biexciton et de l'exciton ainsi que le rapport $\text{int. } X_2 / \text{int. } X$ en fonction de l'intensité d'excitation mesurée. La courbe en trait plein est la modélisation de ce rapport en fonction du tau de génération g . Elle permet d'obtenir le tau de génération en fonction de données spectrales et permet donc de comparer différentes expériences en fonction d'un tau de génération normalisé. (b) Influence du tau de génération sur l'intensité d'émission des raies du système X-Mn sous champ magnétique ($B=7\text{T}$) pour trois températures du réseau : 5K, 15K et 20K. Étude réalisée sur la boîte quantique M1566-1.

Ces facteurs influençant la température de spin du Mn font intervenir deux des réservoirs d'énergie invoqués par Yakovlev *et al.* pour l'étude des puits quantiques à base de semiconducteurs magnétiques dilués : Le réseau d'une part et les photo-porteurs d'autre part. Dans notre cas, étant donné le très faible dopage magnétique de nos échantillons, nous considérerons négligeables les phénomènes liés à une population d'atome de Mn (interactions entre Mn via les porteurs, effet Zeeman géant...). Il s'agit donc de comprendre comment le réseau et les photo-porteurs agissent sur le système localisé X-Mn pour conférer à l'atome de Mn une température de spin T_{eff} .

Commençons par l'interaction du système X-Mn avec le réseau. Dans le cas de semiconducteurs magnétiques très dilués, des temps de relaxation spin-réseau τ_{SLR} considérablement longs ont été mesurés sous champ magnétique de 4T (de la μs à la ms). [74] Ces temps peuvent être plus courts en champ nul mais dans le cas d'un atome de Mn isolé, τ_{SLR} doit rester bien supérieur à la durée de vie d'un exciton dans une boîte quantique. Il ne peut donc pas être à l'origine de la relaxation du Mn observée expérimentalement. Cependant, le couplage du système X-Mn au réseau peut se faire via l'exciton et notamment le trou. Les études menées sur la relaxation excitonique dans les boîtes quantiques montrent que le temps caractéristique de relaxation est de l'ordre de la dizaine de ns [77, 78, 28]. On imagine alors difficilement que l'interaction

exciton-réseau puisse être à l'origine de la thermalisation observée.

Considérons à présent l'interaction du système X-Mn avec les photo-porteurs. Il est difficile de caractériser précisément ce réservoir. Ces propriétés dépendent en effet énormément du système dans lequel sont injectés les porteurs (couche de mouillage 2D ou barrières 3D). On considère usuellement que le temps caractéristique d'interaction porteur-porteur est plus court que le temps d'interaction phonon-porteur de telle sorte que les photo-porteurs forment un système thermalisé à sa propre température T_c , décrit par une distribution de Boltzmann [79, 80]. Ce système est en interaction avec le réseau. Les phénomènes sous-jacents de cette interaction sont complexes : pour des températures $T_c > 25\text{K}$, le couplage aux phonons-LO et le couplage phonon-plasmon dominant les processus d'interaction ; par contre au dessous de 25K, il est nécessaire de considérer l'interaction avec les phonons acoustiques [80]. La température des photo-porteurs dépend énormément du taux de génération car celui-ci définit d'une certaine manière l'énergie apportée au système. Lorsque l'intensité d'excitation diminue, la température des photo-porteurs tend vers la température du réseau T_L [80, 81].

Dans les puits magnétiques, les processus de thermalisation entre un gaz de photo-porteurs et une population d'atome de Mn reste un phénomène assez lent (de l'ordre de la μs) [73]. Il semble donc encore une fois que ce ne soit pas les spin-flips entre l'atome de Mn et les photo-porteurs qui soit à l'origine des phénomènes de relaxation observés mais l'interaction entre porteurs confinés et photo-porteurs. D'après nos premières observations, le temps caractéristique de cette interaction devrait être inférieur à la durée de vie excitonique pour assurer la thermalisation du système X-Mn.

Nous allons à présent tenter de déterminer si l'une de ces interactions contrôle la thermalisation du système X-Mn.

5.1.3 Un processus de thermalisation dominant ?

Par le biais de l'excitation résonante, il est possible de s'affranchir de l'un des réservoirs en interaction avec le système X-Mn. En effet, si l'on excite la boîte quantique sur un état excité discret, dans une zone énergétique où il ne se produit pas de transitions indirectes, on ne forme plus (ou presque plus) de gaz de photo-porteurs dans la couche de mouillage (et encore moins dans les barrières). La relaxation du système X-Mn doit alors être principalement contrôlée par l'interaction avec le réseau. Nous allons voir que la thermalisation semble minime lorsque l'excitation se fait sur certains états excités, en particulier lorsque l'on sélectionne les états d'absorption du système. Dans ces conditions, soit l'interaction X-Mn — réseau est bloquée par un phénomène lié aux conditions d'excitations, soit elle est trop lente pour contribuer à la thermalisation. Dans ce dernier cas, on pourrait conclure que seul le réservoir constitué des photo-porteurs permet au système X-Mn de thermaliser à la température T_{eff} lorsque l'excitation est non-résonante.

La figure 5.7 représente le spectre de PLE de l'exciton neutre d'une boîte quantique magnétique. L'insert montre le spectre de PLE pour la structure fine. Le spectre montre un très faible continuum d'absorption montrant que les transitions indirectes sont peu probables. On peut en outre observer cinq structures discrètes bien marquées. Les états excités présents à 2108 meV et 2123 meV ne sont pas identifiés. Par contre, on peut attribuer la structure présente à 2111 meV à la réplique phonons. Celle-ci se situe en effet 25 meV au dessus de l'état excitonique fondamental. De plus la structure fine de cet état excité est spécifique : comme le montre l'insert, l'absorption est décalée énergétiquement pour chacune des six raies d'émission de la structure fine excitonique. Ce décalage de l'énergie d'excitation pour deux raies d'émission consécutives correspond exactement au décalage de leurs énergies d'émission. En d'autres termes, l'énergie d'absorption

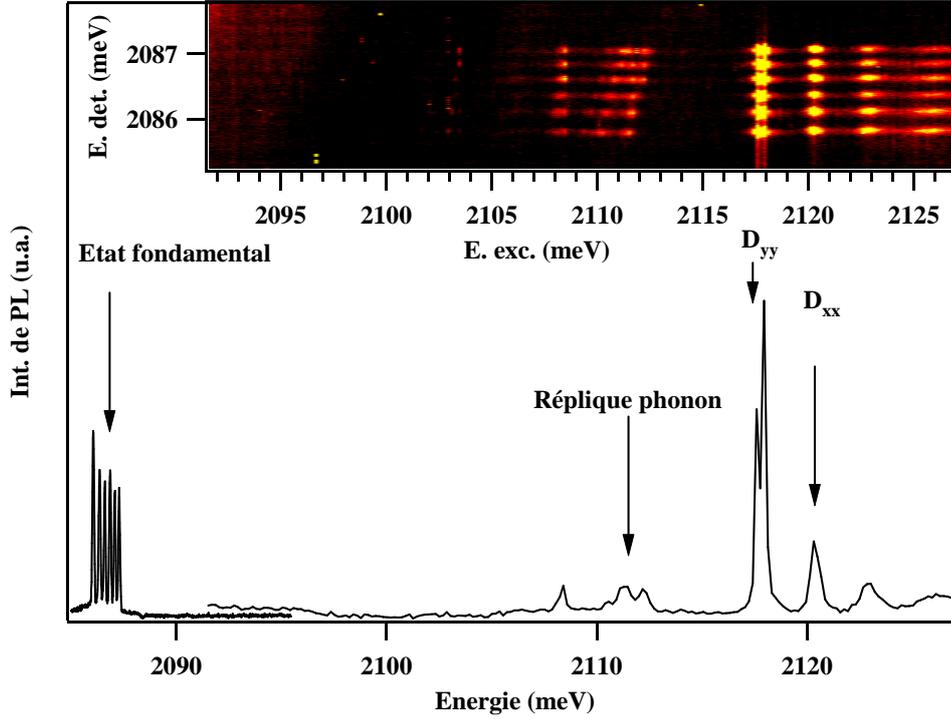


FIG. 5.7 – Spectre de photoluminescence et de PLE de l’exciton dans une boîte quantique contenant un atome magnétique. L’insert montre le détail du spectre de PLE pour les différentes raies de la structure fine (boîte quantique M1662 k712).

d’un exciton avec création d’un phonon LO dépend de l’état de spin de l’atome de Mn. Cette réplique phonon est véritablement intéressante car elle permet d’injecter de manière résonante un porteur dans une boîte quantique magnétique. Cependant, en pratique, l’absorption est très faible sur cet état excité. Il est donc difficilement utilisable pour des expériences de manipulation de spin.

Les états excités présents à 2118 et 2120.5 meV présentent une absorption plus importante. Le modèle récent développé par Glazov *et al.* [82] permet d’attribuer ces structures aux états excités orbitaux pp de l’exciton, D_{xx} et D_{yy} . Ce résultat tend à montrer qu’il existe un deuxième niveau confiné pour l’électron (ce qui n’est pas surprenant) mais également pour le trou (ce qui l’est plus étant donné le faible confinement attendu pour le trou dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe). Seuls les états excitoniques où l’électron et le trou ont la même orbite p sont optiquement actifs. La dégénérescence des états D_{xx} , D_{xy} , D_{yx} et D_{yy} est principalement levée par l’anisotropie du potentiel de confinement à laquelle sont très sensibles les fonctions orbitales de type p. Même dans le cas d’anisotropies très faibles dont les effets sont négligeables sur les spectres d’émission excitoniques, on peut obtenir une levée de dégénérescence de l’ordre de 2 meV entre les états excités D_{xx} et D_{yy} . Ces deux états sont eux même dédoublés du fait de l’interaction d’échange sp-d d’une part et à l’interaction d’échange électron-trou à longue portée d’autre part.

L’interaction de ces états excitoniques avec le Mn dépend bien entendu de la position de l’atome magnétique. En particulier, si l’atome est au centre de la boîte, cette interaction doit

être nulle. De ce fait pour une boîte où le Mn est bien couplé à l'état excitonique fondamental tel que la boîte quantique de la figure 5.7, le couplage aux états p doit être faible. La levée de dégénérescence en six raies d'absorption doit donc être difficilement observable. Parallèlement, l'interaction d'échange électron-trou à longue portée affecte profondément les états D_{xx} et D_{yy} , chacun des deux se séparant en deux niveaux énergétiques dont l'absorption est polarisée linéairement suivant les axes de symétrie x et y de la boîte quantique. Pour la boîte quantique de la figure 5.7, seul l'état D_{xx} présente une structure de doublet bien marquée. Il est également beaucoup plus intense que l'état excité attribué à D_{yy} . Ces différences s'expliquent par le temps de vie plus court de l'état de plus haute énergie et par la réduction de force d'oscillateur de D_{xx} provoquée par l'interaction coulombienne [82]. L'échange à longue portée est de ce fait réduit pour cet état et la structure de doublet moins marquée.

Les spectres de PLE détaillés de ces deux états sont présentés en figures 5.8 et 5.9. Pour D_{xx} (Fig.5.8), La boîte quantique a été excitée en polarisation circulaire σ^+ et la luminescence analysée dans les deux polarisations circulaires (σ^+ - copolarisé, σ^- - contra-polarisé). On réalise donc une excitation sélective pour l'exciton puisque des excitons +1 sont préférentiellement injectés dans la boîte quantique. La structure fine de cet état excité est mal résolue. On distingue un léger décalage des énergies d'absorption pour chacune des six raies d'émission, surtout dans le spectre de PLE copolarisé. Par contre cette structure fine résiduelle produit des effets importants sur les spectres de photoluminescence excitée sur l'un des deux flans E1 ou E2 de D_{xx} . L'excitation devient alors sélective pour le spin de Mn.

On observe en effet sur ces flans des distributions d'intensité d'émission fortement hors équilibre. En détection contra-polarisée, on observe une intensité faible et à peu près identique pour les six raies d'émission dans les deux cas. Par contre, en détection co-polarisée, l'émission est plus intense et l'on observe une différence de comportement selon que la luminescence est excitée sur le flan E1 ou E2. Pour E1, on se rapproche d'une distribution de Boltzmann des raies d'émission à une température $T_{eff} = 45\text{K}$. A l'opposé, pour E2, la distribution ne suit plus une loi de Boltzmann : les états haute énergie sont plus peuplés que les états basse énergie à l'exception de l'état de plus basse énergie qui conserve une intensité importante. Il semble donc que la boîte quantique ne puisse absorber certaines radiations que lorsque l'état de spin du Mn le permet. Par absorption, on sélectionne donc une distribution statistique du Mn qui peut être hors équilibre. Cette distribution n'a pas ou peu le temps de thermaliser pendant le temps de vie de l'exciton dans la boîte quantique.

Cette observation est confirmée par l'analyse du spectre de PLE de l'état noté D_{yy} (Fig.5.9). Puisque une structure en doublet est dans ce cas résolue, nous avons choisi d'exciter la photoluminescence de la boîte quantique sous excitation linéaire. Les deux directions de polarisation maximisant l'absorption sur chacun des sous niveaux E3 et E4 du doublet et notée π_x et π_y ont été utilisées. La détection est non polarisée. On constate que l'absorption est en effet fortement linéairement polarisée ce qui confirme le modèle développé par Glazov *et al.*. Lorsque l'absorption se fait sur le sous-niveau E3 en polarisation π_y ou sur le sous-niveau E4 en polarisation π_x , seule une luminescence résiduelle est observée. La distribution d'intensité est assez homogène bien que les raies extrêmes soient légèrement favorisées. Par contre, dans les polarisations où l'absorption est maximale (π_x pour E3 et π_y pour E4), l'intensité de luminescence est très forte. Là encore, les deux distributions d'intensité ne peuvent être modélisées par une loi de Boltzmann. Pour le sous-niveau E3, les raies basse énergie sont favorisées. C'est l'opposé pour E4 dont la distribution est fortement hors équilibre.

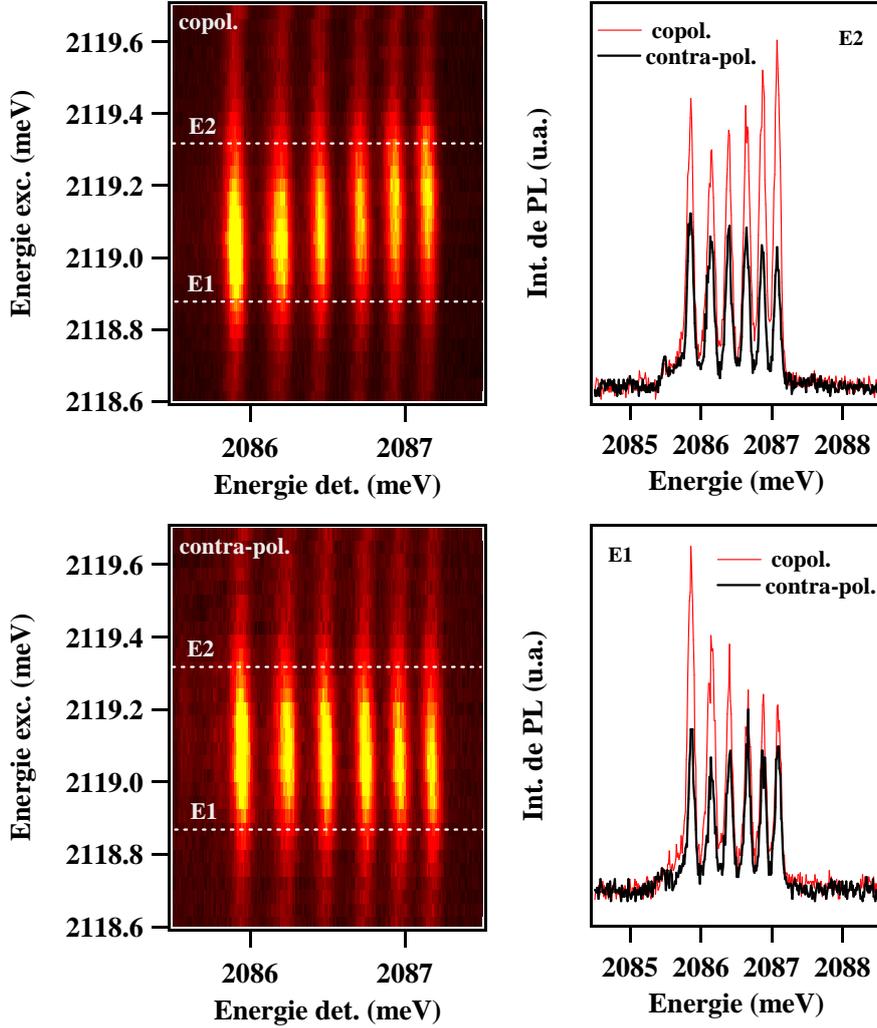


FIG. 5.8 – Détail du spectre de PLE de l'état excité attribué à D_{xx} sous excitation circulaire σ^+ pour les détections copolarisée (σ^+) et contra-polarisée (σ^-). Des spectres de photoluminescence sur les flans E1 et E2 du niveau D_x dans les deux polarisations circulaires de détection sont tracés dans le panneau droit.

Des distributions d'intensités comparables peuvent être obtenues si l'on considère la structuration énergétique de l'état D_{yy} présentée sur le schéma de la figure 5.10 et une relaxation de l'exciton vers le niveau fondamental n'entraînant pas de modification de l'état de spin du système X-Mn.

On considère que la dégénérescence de l'état D_{yy} est levée par l'interaction d'échange sp-d et par l'interaction d'échange électron-trou à longue portée de telle sorte que la structure en doublet domine le spectre. Nous considérerons par la suite que la séparation énergétique produite par l'échange électron-trou à longue portée δ_2^D est quatre fois supérieure à la séparation entre deux niveaux consécutifs du sextuplet X-Mn dans l'état D_{yy} ($\delta_X - Mn^D$). Comme nous l'avons vu au

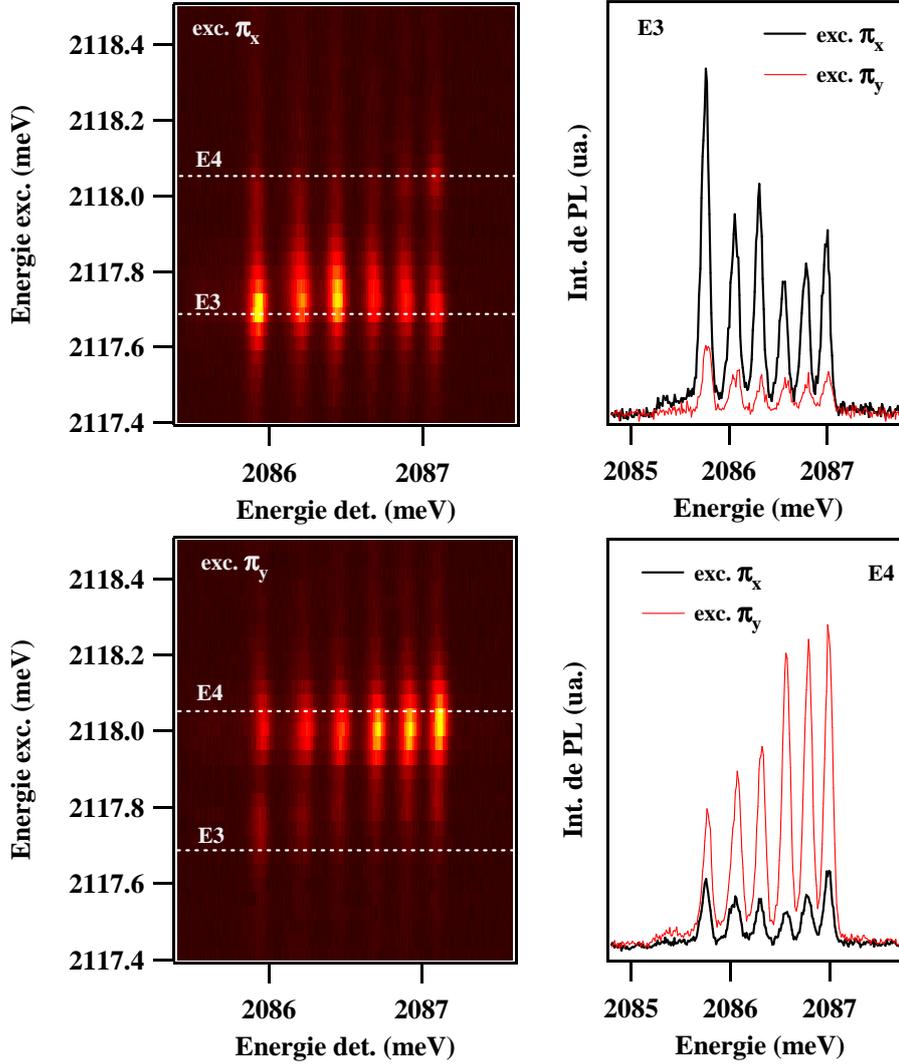


FIG. 5.9 – Détail du spectre de PLE de l'état excité attribué à D_{yy} pour les deux excitations linéaires notées π_x et π_y maximisant l'absorption sur les niveaux E3 et E4 du doublet D_{yy} . La détection est non polarisée. Des spectres de photoluminescence pour les deux polarisations d'excitation sur les sous-niveaux E3 et E4 du doublet sont tracés dans le panneau droit.

chapitre 3, les états excitoniques associés au spin de Mn $S_z = \pm 1/2$ sont les plus mélangés, suivis des états associées à $S_z = \pm 3/2$ et enfin $S_z = \pm 5/2$. Considérons à présent que l'excitation se produit de manière homogène sur l'un ou l'autre triplet de l'état D_{yy} . Dans ce cas, le calcul des probabilités d'absorption sur chacun des états excité et d'émission sur chaque état fondamental $|J_z = \pm 1, S_z\rangle$ (indexés ici 1, 2 ... 6) donne les distributions de probabilités d'émission présentées sur les deux graphiques de la partie droite de la figure 5.10.

Pour E3 et E4, la situation est complètement symétrique en énergie. Décrivons en détail le cas du sous-niveau E4. Lorsque la boîte quantique est excitée sur ce sous-niveau dans la polarisation

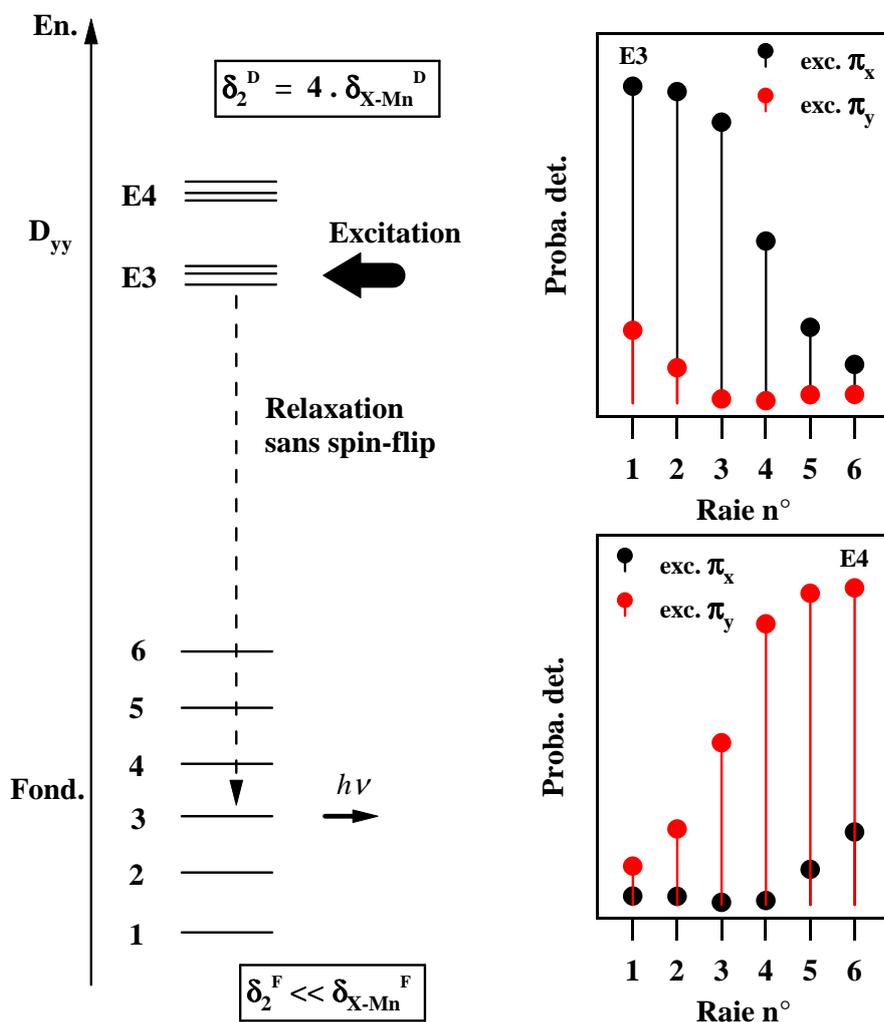


FIG. 5.10 – Schéma de l'absorption résonante sur le doublet D_{yy} . On considère que seule la structure en doublet est résolue en excitation (tous les sous-niveaux sont peuplés). Les probabilités d'émission sur chacune des raies du niveau fondamental sont tracés dans la partie droite pour une relaxation entre D_{yy} et le fondamental sans spin flip.

minimisant l'absorption (π_x), la probabilité d'absorption est presque nulle pour les états associés au spin du Mn $S_z = \pm 1/2$, un peu plus importante pour les états associés au spin $S_z = \pm 3/2$ et encore davantage pour les états associés au spin $S_z = \pm 5/2$. Parallèlement, en décomposant le sous-niveau E4 selon les états $|J_z = \pm 1, S_z\rangle$, on trouve une occurrence maximale pour les états de spins parallèles $|J_z = \pm 1, S_z = \pm 5/2\rangle$ et une occurrence minimale pour les états de spins anti-parallèles $|J_z = \pm 1, S_z = \mp 5/2\rangle$. Dans l'émission, les raies hautes énergies sont donc légèrement avantagées. Au contraire, dans la polarisation maximisant l'absorption pour E4 (π_y). On obtient une absorption maximale pour les états associés au spin de Mn $S_z = \pm 1/2$ et minimale pour les états associés au spin de Mn $S_z = \pm 5/2$. Cependant, dans la base $|J_z = \pm 1, S_z\rangle$,

les états de spins anti-parallèles sont toujours avantagés et l'on obtient une émission avec une distribution bombée sur le flan haute énergie.

On constate un accord qualitatif entre ce modèle simple et les résultats expérimentaux présentés Fig.5.9. L'absorption sur l'état excité D_{yy} permet donc une très bonne conservation des spins des porteurs et de l'atome magnétique pendant le temps de vie de l'exciton. Ce n'est malheureusement pas le cas pour la plupart des états excités non-identifiés. La comparaison des calculs aux mesures montre qu'il se produit sans doute un début de relaxation du système X-Mn après injection sur l'état D_{yy} , redonnant de l'intensité aux raies basses énergies, notamment dans la polarisation opposée à la polarisation d'absorption maximale. Cependant cette relaxation est minimale et ne peut en aucun cas être comparée à la forte thermalisation observée dans les paragraphes précédents. L'interaction X-Mn — réseau est donc soit bloquée par un phénomène lié aux conditions d'excitation qui empêche le système exciton-Mn de thermaliser soit trop faible pour contribuer à la thermalisation.

Dans ce dernier cas, c'est donc le réservoir constitué des photo-porteurs qui imposerait sa température au système exciton-Mn dans la boîte quantique sous excitation non-résonante. Les variations de T_{eff} en fonction de l'intensité d'excitation se rapprochent d'ailleurs beaucoup des variations de températures de photo-porteurs dans les puits quantiques mesurées à la fin des années 80 [79, 80, 81]. Cependant, il ne s'agit encore que d'une hypothèse.

Pour clore cette section, et afin de montrer que la réalité est peut être plus complexe qu'il n'y paraît, observons de nouveau un spectre de luminescence du système exciton-Mn obtenu sous très faible excitation non-résonante, à la lumière de nos premières remarques sur les mécanismes de thermalisation (figure 5.11). Notons que ce type de spectre peut également être observé sous très faible excitation résonante sur des états ne présentant pas de réelle propriété de sélection.

Ce spectre a en effet deux caractéristiques essentielles.

D'une part on observe une distribution d'intensité favorisant les raies basses énergies. Il semble logique de vouloir attribuer à cette distribution une température. On trouve $T_{eff} = 16$ K. D'après notre hypothèse la plus vraisemblable, cette température est celle des photo-porteurs. Ceux-ci permettraient une thermalisation du système exciton-Mn en un temps caractéristique τ_{therm} inférieur au temps de vie de l'exciton radiatif τ_{X_b} .

D'autre part, on observe une luminescence très importante des excitons "non-radiatifs" sur le flan basse énergie du spectre. On remarquera que l'observation des états non-radiatifs dans les spectres de luminescence sous excitation résonante est une preuve de la dépolarisation, tout du moins partielle, des spins des porteurs confinés. Pourtant, étant donné le faible couplage des excitons non-radiatifs aux excitons radiatifs (par les interactions d'échange électron-Mn et trou-Mn), leur force d'oscillateur doit rester faible et leur temps de vie radiatif supérieur ou égal à 5 ns. Leur observation à une intensité comparable à celle des états radiatifs ne peut s'expliquer que si les processus de transfert de l'exciton non-radiatif vers l'exciton radiatif sont plus lents que la durée de vie de l'exciton non-radiatif τ_{X_d} . On aboutit donc à un paradoxe :

$$\tau_{X_d} < \tau_{therm} < \tau_{X_b} \quad (5.2)$$

Le temps de vie des excitons non-radiatifs doit être plus court que celui des radiatifs !

Nous verrons bien sûr dans les sections suivantes que nous venons de faire une erreur de raisonnement. Pour expliquer les phénomènes de thermalisation apparente du système exciton-Mn, nous oublions en effet deux ingrédients fondamentaux : i) Nous étudions un système dynamique en régime stationnaire. ii) Nous oublions la contribution essentielle des excitons non-radiatifs à

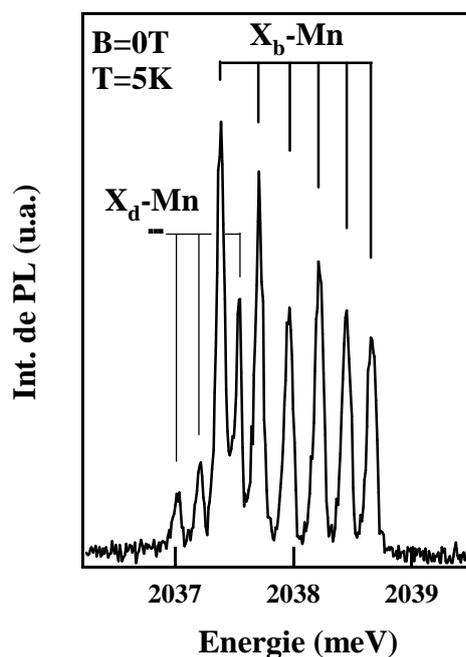


FIG. 5.11 – Spectre de Photoluminescence du système exciton-Mn obtenu sous très faible excitation non-résonante (spectre intégré 60s).

la distribution d'intensité su spectre de photoluminescence du système exciton-Mn.

Dans les deux sections suivantes nous présenterons deux types de mesures nous permettant d'obtenir des informations sur la dynamique de relaxation de spin du système exciton-Mn. La section 5.2 sera consacrée aux expériences de temps de déclin de photoluminescence dans les boîtes quantiques magnétiques et non-magnétiques. Dans la section 5.3, nous discuterons les premiers résultats d'expériences d'auto-corrélation et de corrélations croisées des photons émis par une boîte quantique magnétique. Nous montrerons qu'un processus de thermalisation très rapide n'est pas nécessaire pour expliquer les phénomènes de thermalisation observés sur le système exciton-Mn. Au contraire, la probabilité d'occupation de la boîte quantique par un exciton non-radiatif (directement relié au taux de génération g) apparaît comme un ingrédient essentiel de ces phénomènes.

5.2 Temps de déclin de photoluminescence

5.2.1 Mesure de la dynamique de relaxation de spin

Lorsque la luminescence d'une boîte quantique est excitée de manière résonante avec une polarisation donnée, le spin des porteurs injectés doit être conservé pendant un certain temps. Ce dernier dépend bien entendu de l'environnement tel que les réservoirs dont nous avons déjà parler mais aussi et surtout de la "physique propre" de la boîte quantique. L'évolution du spin des porteurs dans une boîte quantique dépend notamment de l'état de charge de celle-ci. Le

taux de polarisation de l'émission de la boîte quantique doit être profondément modifié par cette dynamique. Parmi les premiers résultats de l'étude de la dynamique de spin dans les boîtes quantiques chargées, on trouve les travaux de S. Cortez puis S. Laurent [83, 84, 85] dans les systèmes III-V et ceux de T. Flissikowski [28] pour les boîtes quantiques II-VI. A l'heure actuelle, seuls les travaux de Flissikowski ont été réalisés sur boîtes quantiques individuelles.

Considérons tout d'abord le cas des boîtes quantiques CdTe/ZnTe non-magnétiques. Une boîte quantique individuelle est excitée sur un état confiné discret à l'aide d'un laser Ti-saphir pulsé couplé à un OPO doublé (oscillateur paramétrique optique) en polarisation circulaire. L'état de charge de la boîte quantique est contrôlé à l'aide d'un champ électrique. La luminescence de l'état de charge souhaité est collectée à l'aide d'une photodiode à avalanche rapide ¹⁰ placée en sortie du double monochromateur et synchronisée sur le taux de répétition du laser. Les luminescences copolarisée et contra-polarisée sont enregistrées.

La figure 5.12 présente les courbes de PL résolue en temps pour les états de charge X (a), X⁺ (b) et X²⁺ (c). Le taux de polarisation instantané extrait de ces courbes est également tracé dans la partie supérieure de chaque graphique. On constate une grande différence de comportement entre l'évolution de la polarisation de la boîte quantique neutre et celle des états chargés. Les spectres de PL co et contra-polarisés sont identiques pour l'exciton neutre (cas (a)). On observe donc un taux de polarisation nul pendant toute la durée de vie de l'exciton. Au contraire, pour X⁺ et X²⁺, la courbe de PL contra-polarisée présente clairement un temps de montée plus long que la courbe de PL copolarisée. L'intensité maximale en contra-polarisé est donc plus faible. Par contre les deux temps de déclin semblent être à peu près identiques. On observe de ce fait un taux de polarisation positif de l'ordre de 60% dans les premiers instants de la photoluminescence. Il diminue fortement en approximativement 500ps. Une légère polarisation positive subsiste et disparaît avec un temps caractéristique beaucoup plus grand ; sans doute de l'ordre de quelques ns.

5.2.2 Modèle qualitatif

Pour expliquer la dynamique du taux de polarisation dans les boîtes quantiques, on considère habituellement que les relaxations de l'électron et du trou depuis l'état excité jusqu'au fondamental sont différentes. Dans les deux cas, la perte d'énergie des porteurs se fait par interaction avec les phonons. Dans le cas de l'électron cette relaxation se fait sans modification du spin. On considère que celui-ci est conservé lorsque l'électron arrive "au fond" de la boîte. Au contraire, le trou peut voir son spin modifié dans son interaction avec les phonons. C'est une autre conséquence de l'effet des déformations du réseau sur la bande de valence. On considérera donc que le trou confiné a un spin aléatoire. Une autre origine de la perte d'information sur le spin du trou peut provenir de la méthode d'excitation. Si celle-ci se fait par transition indirecte entre la couche de mouillage et la boîte quantique, le spin des trous injectés dans la couche de mouillage peut être modifié du fait du mélange de bande de valence à $k \neq 0$.

Considérons en premier lieu les cas de l'exciton neutre et de l'exciton chargé X²⁺. Ils sont assez similaires. Pour X, l'électron et le trou relaxent tous deux jusqu'à l'état fondamental de la boîte quantique. Pour une excitation circulaire σ^- , il y a deux cas d'étude possibles : $|S \uparrow, S \uparrow\rangle$ et $|S \uparrow, S \downarrow\rangle$. La lettre S est utilisée pour préciser que l'électron et le trou sont dans l'état orbital fondamental. Pour simplifier l'écriture des états on écrit le spin $\pm 3/2$ du trou \uparrow ou \downarrow . Ces deux états ne sont généralement pas états propres du système car la dégénérescence des états excitoniques radiatifs d'une part et non-radiatifs d'autre part doit être levée par l'interaction

¹⁰Micro-Photon-Devices.

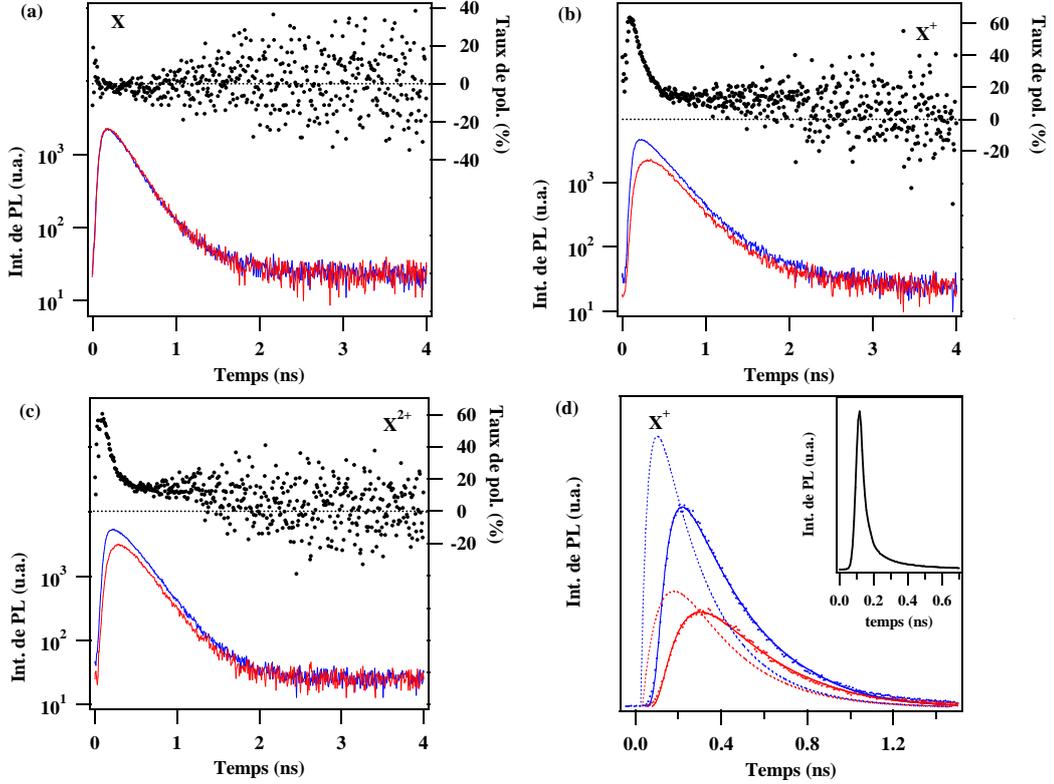


FIG. 5.12 – Luminescence et taux de polarisation d’émission résolus en temps pour trois états de charge d’une boîte quantique non-magnétique : X (a), X⁺ (b) et X²⁺ (c). La luminescence de la boîte quantique M1662 k4l4 est excitée en résonance à 2141 meV sous excitation circulaire (voir Fig. 2.7 pour le spectre de PLE). La tension appliquée sur la diode Schottky permet de contrôler l’état de charge de la boîte quantique. Les luminescences copolarisée (courbes bleues) et contra-polarisée (courbes rouges) sont collectées pour obtenir le taux de polarisation en émission. (d) Afin d’extraire les temps caractéristiques de la relaxation de spin, les signaux de PL sont modélisés par une fonction $F(t)$ résultant de la convolution d’une biexponentielle $f(t)$ par la réponse du montage $r(t)$ (insert). Les courbes de PL expérimentales (points), les fonctions $F(t)$ (traits continus) et les fonctions $f(t)$ (pointillés fins) sont tracés sur la même courbe.

d’échange électron-trou. Pour les états non-radiatifs, cette levée de dégénérescence doit être résiduelle. Par contre, pour les états radiatifs, nous avons vu qu’elle pouvait provenir à la fois du terme courte portée si la boîte quantique est soumise à du mélange de bande de valence et du terme longue portée si le confinement présente une anisotropie dans le plan. Les états $|S \uparrow, S \downarrow\rangle$ et $|S \uparrow, S \uparrow\rangle$ doivent donc thermaliser vers les états propres du système avec des temps caractéristiques dépendant de l’énergie de couplage entre les états radiatifs ($\delta_2^{SS} = 80 \mu\text{eV}$) d’une part et entre les états non-radiatifs (δ_1^{SS} probablement inférieur à la dizaine de μeV) d’autre part.

Si l’on considère négligeables les processus permettant à un exciton non-radiatif de devenir radiatif, la luminescence de l’exciton provient de la seule contribution de $|S \uparrow, S \downarrow\rangle$. On doit

donc au temps nul observer une copolarisation totale de l'émission tombant en une dizaine de ps à zéro.

Pour l'exciton chargé X^{2+} , la situation est assez semblable. Cette fois-ci, il y a deux trous résidants, appariés, dans la boîte quantique. En considérant que le trou photo-injecté reste lourd lors de sa relaxation, celui-ci ne peut relaxer que sur l'état orbital P . Il existe une fois encore deux cas de figure : $|S \uparrow, P \uparrow\rangle$ et $|S \uparrow, P \downarrow\rangle$. Ces deux états sont optiquement actifs car à chaque instant, l'électron $S \uparrow$ peut se recombiner avec le trou \downarrow de l'état S en émettant un photon σ^- copolarisé. Par contre, les états $|SP\rangle$ doivent eux aussi être couplés par l'échange électron-trou. Nous noterons ces couplages δ_2^{SP} pour un électron S et un trou P de spins parallèles et δ_1^{SP} pour un électron S et un trou P de spins anti-parallèles par analogie avec les interactions SS . Ils pourraient même être supérieurs au couplage des états $|SS\rangle$ si leur origine réside dans l'interaction électron-trou à longue portée [86, 87] et non dans le terme courte portée allié au mélange de bande de valence. La copolarisation est donc perdue avec deux temps caractéristiques τ_1^{SP} et τ_2^{SP} liés à la relaxation des états $|S \uparrow, P \uparrow\rangle$ et $|S \uparrow, P \downarrow\rangle$ sur les états propres du système.

Les évolutions de polarisation de X et X^{2+} sont donc similaires en théorie. Pourtant, les comportements expérimentaux sont très différents comme le montrent les figures 5.12(a) et (c). Nous attribuons cette différence aux temps caractéristiques des systèmes qui peuvent être très différents. L'absence de polarisation dans le cas de l'exciton neutre suggère que le déclin de la copolarisation est trop rapide pour être observé. Il pourrait notamment être noyé dans le bruit aux temps courts. Au contraire, pour X^{2+} , on observe un taux de polarisation positif dont le déclin semble être contrôlé par deux temps caractéristiques très différents. Il devrait s'agir des temps caractéristiques de relaxation de spin des états $|SP\rangle$ de spins parallèles et anti-parallèles. Ces observations sont surprenantes, voire en contradiction avec les résultats publiés jusqu'ici. Si les termes de couplages $\delta_{1,2}^{SP}$ sont plus grands que les termes $\delta_{1,2}^{SS}$, les temps caractéristiques pour les états $|SP\rangle$ devraient être plus courts et non plus long comme nous le constatons ici. L'origine de cette différence peut être double. Tout d'abord, nous avons vu que la levée de dégénérescence des états radiatifs de l'exciton neutre pouvait être uniquement provoquée par l'interaction d'échange courte portée allié au mélange de bande de valence. Puisqu'il s'agit d'une interaction de contact, elle doit s'annuler lorsque les fonctions enveloppes du trou et de l'électron sont de parités opposées. En outre, l'existence même d'états P pour le trou est déjà surprenante étant donné le faible confinement du trou. Elle semble cependant justifiée par les calculs de Glazov *et al.* discutés dans la section précédente. La fonction enveloppe de ces états excités doit donc être fortement étalée. Ceci pourrait être à l'origine d'une réduction de l'interaction d'échange longue portée.

Intéressons nous à présent au cas de X^+ . Il n'y a, à l'heure actuelle, qu'un article discutant l'évolution temporelle de la polarisation dans l'émission de boîtes quantiques chargées positivement. Ces travaux réalisés par Braun *et al.* [6] sur un ensemble de boîtes quantiques montrent également un taux de polarisation circulaire positif diminuant progressivement jusqu'à une valeur non nulle. Leur interprétation repose sur la relaxation immédiate du trou photo-injecté vers l'état fondamental de la boîte quantique sans blocage de Pauli. La diminution de taux de polarisation dans l'émission est produite par la relaxation du spin électronique et le taux de polarisation aux temps longs est attribué à un phénomène de polarisation des spins nucléaires. De fortes modifications sous très faible champ magnétique sont observées. Dans notre cas, il n'y a pas de modifications significatives des courbes de déclin sous champ magnétique. Ceci ne peut être expliqué par l'interprétation invoquée en référence [6]. Devant cette différence de comportement nous allons invoquer un processus similaire à la dynamique de relaxation dans les boîtes quantiques chargées négativement [85] afin d'expliquer nos résultats expérimentaux. La dynamique de

relaxation de spin pour cette état de charge est un peu plus complexe que dans le cas de l'exciton neutre ou de l'exciton X^{2+} . Il n'y a qu'un trou résidant dans la boîte quantique, dont le spin est *a priori* aléatoire. Si l'électron photo-injecté relaxe vers l'état S de la boîte sans difficulté, le trou photo-injecté, dont l'état de spin est lui aussi aléatoire, peut se trouver bloqué dans l'état P du fait du principe d'exclusion de Pauli.

Pour comprendre les mécanismes de relaxation de spin dans ce système, il est nécessaire de considérer la boîte quantique dans l'état X^{+*} communément appelé trion chaud où l'un des deux trous est dans l'état P . Sa structure fine est présentée en figure 5.13. Sur le schéma, seuls les états potentiellement créés par une excitation σ^- sont représentés. La structure énergétique se compose d'un état $|S_0^*S\rangle$ où les deux trous sont en configuration singulet de spin et d'un état triplet noté $|TS\rangle$. La séparation entre l'état triplet et singulet est provoqué par l'échange trou-trou K_{hh} . La dégénérescence de l'état triplet est levée par l'interaction d'échange entre l'électron S et les deux trous S et P . Les énergies d'interactions d'échange à considérer sont :

$$\Delta_0 = \frac{\delta_0^{SP} + \delta_0^{SS}}{2} \quad (5.3)$$

$$\Delta_1^\pm = \frac{\delta_1^{SP} \pm \delta_1^{SS}}{2} \quad (5.4)$$

$$\Delta_2^\pm = \frac{\delta_2^{SP} \pm \delta_2^{SS}}{2}. \quad (5.5)$$

Revenons à présent à notre problème de relaxation. Si le trou photo-injecté et le trou résident ont des spins anti-parallèles, la relaxation se fait sans problème vers l'état S . Cela revient à considérer la relaxation vers l'état singulet fondamental S_0 de l'état de trion chaud S_0^* . Cette relaxation est attendue comme étant très rapide (de l'ordre de la ps [85]). Nous considérerons en revanche que la relaxation de l'état triplet T_0 vers S_0 est bloquée en raison du principe de Pauli¹¹. On observe donc une luminescence copolarisée car l'électron est, quoi qu'il arrive, dans l'état $S \uparrow$. Par contre si les trous ont des spins parallèles, le principe de Pauli bloque la relaxation du trou P jusqu'à ce qu'un processus renverse le spin de l'un des trous. Il y a deux configurations à étudier : $|S \uparrow P \uparrow S \uparrow\rangle$ que l'on notera plus simplement $|T_1S \uparrow\rangle$ et $|S \downarrow P \downarrow S \uparrow\rangle$ notée $|T_{-1}S \uparrow\rangle$. Ces deux états sont en réalité couplés aux états $|S_0^*S \downarrow\rangle$ et $|T_0S \downarrow\rangle$ par les interactions d'échange $\Delta_{1,2}^\pm$. On constate que dans ces interactions, le spin de l'électron est renversé. Les états $|T_1S \uparrow\rangle$ et $|T_{-1}S \uparrow\rangle$ ont donc un canal de relaxation vers l'état fondamental de X^+ via l'état $|S_0^*S \downarrow\rangle$ produisant une luminescence contrapolarisée. Cette relaxation se fait différemment pour $|T_1S \uparrow\rangle$ et $|T_{-1}S \uparrow\rangle$.

Dans le cas de $|T_1S \uparrow\rangle$, les spins de l'électrons et des trous sont parallèles. L'énergie de couplage à considérer est Δ_1^- , supposée très faible. De plus, $|T_1S \uparrow\rangle$ est séparé de l'état $|S_0^*S \downarrow\rangle$ par une énergie $K_{hh} + \Delta_0$. Ces énergies sont *a priori* de l'ordre de quelques meV et du meV. On peut alors estimer le temps caractéristique de relaxation τ_{sf}^d à plusieurs dizaines de ns. Nous considérerons ce mécanisme bloqué par la suite.

Pour $|T_{-1}S \uparrow\rangle$, les spins de l'électrons et des trous sont anti-parallèles. L'énergie de couplage à l'état $|S_0^*S \downarrow\rangle$ est Δ_2^- . Celle-ci pourrait être supérieure à l'écart énergétique δ_2 entre les états radiatifs de l'exciton neutre [86]. La séparation énergétique entre états couplés vaut $K_{hh} - \Delta_0$. On s'attend alors à trouver un temps caractéristique de relaxation τ_{sf}^b de quelques centaines de ps, potentiellement mesurable...

On doit donc s'attendre, pour X^+ , à observer un taux de polarisation positif initialement. Celui-ci doit ensuite décroître progressivement pour devenir légèrement négatif. Cette polarisa-

¹¹En toute rigueur, il serait nécessaire d'envisager un temps de relaxation de l'ordre de la centaine de μs [25].

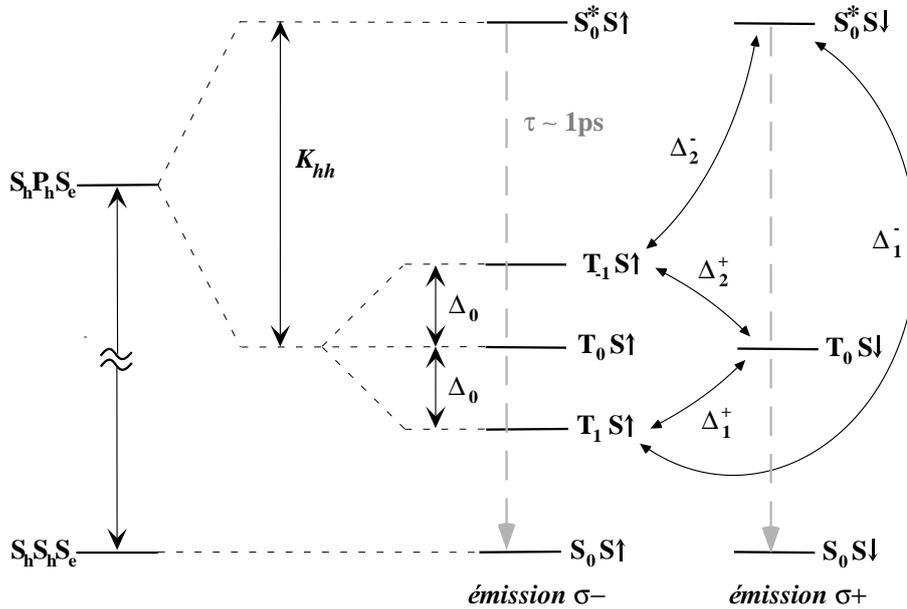


FIG. 5.13 – Schéma de la structure fine de X^{++} . Seuls les états intervenant dans la dynamique de relaxation de spin sous excitation σ^- sont présentés. Les principaux processus de relaxation sont schématisés.

tion négative provient du fait que la luminescence contra-polarisée représente 50 % de la luminescence intégrée dans le temps. Puisqu'elle est retardée par le processus de relaxation, la luminescence contrapolarisée instantanée doit obligatoirement devenir supérieure à la luminescence copolarisée au bout d'un certain temps. L'expression de cette évolution n'est pas triviale mais doit permettre d'obtenir les temps caractéristiques de relaxation de spin dont nous venons de parler. L'analyse de la figure 5.12(b) montre que cette interprétation n'est pas tout à fait en accord avec les mesures effectuées. Les résultats expérimentaux montrent en effet une saturation du taux de polarisation à environ +15 % et non un taux de polarisation négatif comme attendu. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ce résultat. i) Lorsque les trous, mal confinés sur l'état P , sont bloqués dans un état triplet, ils peuvent s'échapper de la boîte quantique. Dans ce cas la contribution contra-polarisée à la luminescence diminue et le taux de polarisation à saturation remonte. De plus, il est probable que dans certains cas, seul un électron relaxe dans la boîte quantique contenant deux trous résidents dans l'état S_0 . (le trou photo-injecté s'échappant, toujours du fait du mauvais confinement). Dans ce cas, on doit assister à une luminescence entièrement copolarisée car rien ne peut venir renverser le spin électronique dans le temps de vie de l'exciton. Ce phénomène produit également un décalage du taux de polarisation vers la polarisation positive.

5.2.3 Extraction d'informations quantitatives

Le problème de l'extraction de temps de relaxation de spins à partir des mesures de taux de polarisation est double.

Tout d'abord, le montage est caractérisé par une réponse temporelle $r(t)$. Celle-ci provient du passage du signal dans le double monochromateur et des caractéristiques de la photodiode à avalanche. Celle-ci peut être mesurée en enregistrant à travers le montage les impulsions laser (voir insert de la figure 5.12(d)). Cette réponse peut modifier fortement les temps mesurés. On peut s'en affranchir en reproduisant les signaux de PL résolus en temps par une fonction de la forme :

$$F(t) = f(t) \otimes r(t) \quad (5.6)$$

$$\text{avec} \quad (5.7)$$

$$f(t) = A(e^{-t/\tau_d} - e^{-t/\tau_r}) \quad (5.8)$$

où τ_d et τ_r sont respectivement les temps de déclin et de montée du signal de PL. La figure 5.12(d) montre les courbes de PL expérimentales pour l'état de charge X^+ ainsi que les courbes $F(t)$ et $f(t)$ pour chacune des polarisations circulaires. On obtient un très bon accord entre les signaux convolués $F(t)$ et les mesures expérimentales. Les temps de montée et de déclin obtenus par cette méthode sont donnés dans le tableau 5.1.

	X^+		X^{2+}	
	copol.	contra-pol.	copol.	contra-pol.
τ_r	30 ps	90 ps	50 ps	95 ps
τ_d	250 ps	260 ps	225 ps	210 ps

TAB. 5.1 – Tableau des temps de montée et de déclin dans chaque polarisation circulaire pour les états de charge X^+ et X^{2+} , obtenus après déconvolution par la réponse du montage.

En outre, on peut aisément imaginer que l'expression de l'évolution de $\Delta I(t)$ en fonction du temps pour des systèmes comme X^+ ou X^{2+} est loin d'être simple. Il ne s'agit généralement pas d'une fonction exponentielle ou biexponentielle dont le ou les temps caractéristiques sont directement les temps de relaxation de spin recherchés. Établir l'expression de cette évolution nécessite en réalité de résoudre les équations d'évolution des deux systèmes X^+ et X^{2+} . Leurs schémas de principe sont donnés en figure 5.14.

En ce qui concerne X^{2+} , La résolution du système d'équations d'évolution montre que le taux de polarisation théorique suit qualitativement la même évolution que le taux de polarisation observé. L'évolution aux temps courts requiert un temps caractéristique de spin-flips τ_2^{SP} de l'ordre de quelques dizaines de ps. Ceci montre que δ_2^{SP} doit être compris entre 50 et 100 μeV . Par contre la contribution de grande durée de vie ($\tau_1^{SP} \sim 10$ ns) démontre que δ_1^{SP} doit être inférieur au μeV . Cette composante pourrait également provenir de la dépolarisation du spin électronique par les noyaux. Cependant, une caractéristique sépare l'évolution du taux de polarisation théorique de l'évolution expérimentale. En effet, si l'on considère que le spin des trous photo-injectés est aléatoire et que le spin électronique est conservé, les amplitudes des contributions lente et rapide au taux de polarisation doivent être identiques à l'instant initial. On trouve au contraire que la contribution lente est plus faible (de l'ordre du tiers du taux de polarisation total). Il semble donc que le spin des trous reste partiellement polarisé lors de la formation de X^{2+} dans l'exemple

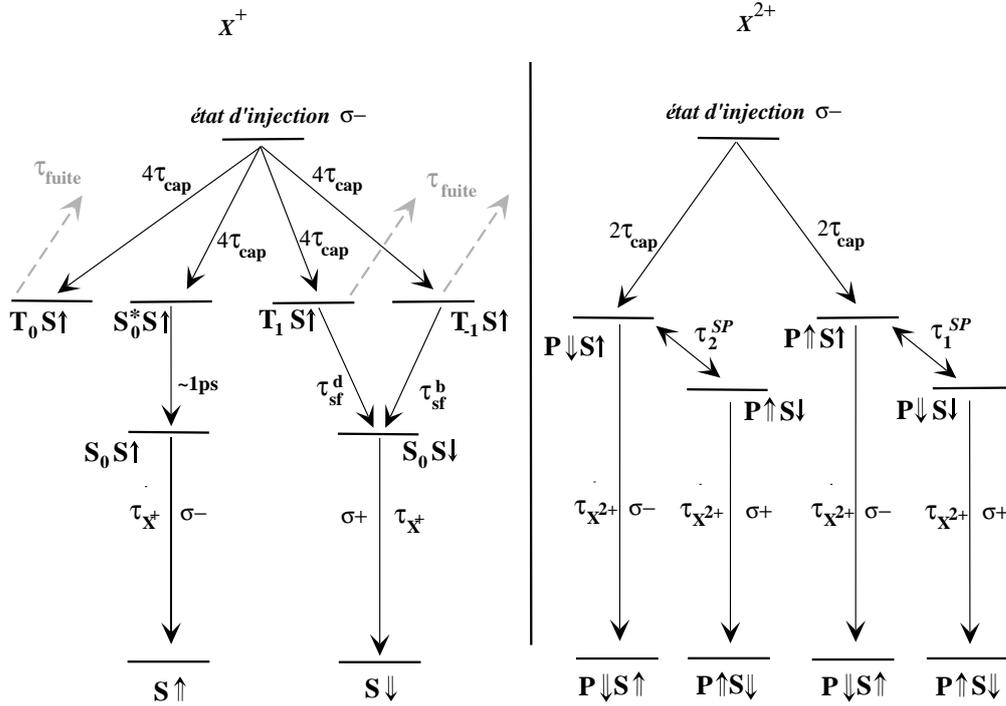


FIG. 5.14 – Schéma d'évolution pour X^+ et X^{2+} . Les énergies ne sont pas respectées. τ_{cap} est le temps de capture/relaxation de l'exciton; τ_{X^+} et $\tau_{X^{2+}}$ les temps de vie des excitons chargés. Les autres temps sont les temps caractéristiques de relaxation pour chaque système.

étudié. Cette conservation dépend cependant énormément de l'état excité d'injection [28] et ne sera donc pas retenu comme une caractéristique des systèmes étudiés¹².

Pour l'exciton chargé X^+ , la résolution du système d'équations différentielles dépend des phénomènes liés à la fuite du trou photo-injecté dont nous avons parlé en section 5.2.2. Ces processus étant mal connus et pourtant, semble t'il, déterminants dans l'évolution des taux de polarisation, nous ne résoudrons par les équations d'évolution de ce système et nous contenterons de discuter le temps caractéristique de montée de la luminescence contra-polarisée qui doit être proche du temps de relaxation de $|T_{-1}S \uparrow\rangle$ vers $|S_0S \downarrow\rangle$. La valeur de 90 ps extraite des résultats expérimentaux paraît encore une fois beaucoup plus faible que ce qui a été mesuré pour les ensembles de boîtes quantiques III-V chargées négativement. Il témoigne d'écart énergétique assez faibles entre les états triplets et l'état singulet du trion chaud. Pour $\Delta_2^- \simeq 20 \mu\text{eV}$ et $\tau_{sf}^b = 100 \text{ ps}$ on obtient d'après la formule donnée en référence [85], $K_{hh} - \Delta_0 = 200 \mu\text{eV}$. Nous attribuons encore une fois cette valeur au faible confinement des trous P et à la nature des systèmes étudiés : il s'agit ici d'excitons chargés positivement et non négativement. Les interactions d'échange SP peuvent donc être profondément modifiées si l'on considère des trous ou des électrons dans l'état excité étant donné la grande différence de confinement.

L'absence de structure fine dans la luminescence de X^{2+} va dans le sens des résultats extraits de nos mesures. On n'observe en effet uniquement une raie assez large de $350 \mu\text{eV}$ à mi hauteur

¹²À la fin de la section 5.1, nous avons vu que l'on pouvait observer la luminescence d'excitons non-radiatifs sous excitation résonante, ce qui montre une certaine dépolarisation du spin des porteurs.

(voir l'évolution de PL sous champ électrique au chapitre 2 : Fig.2.12). On devrait donc considérer des valeurs très faibles pour $\delta_{0,1,2}^{SP}$. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, ceci pourrait provenir de l'étalement des fonctions enveloppes P des trous.

Cette première section nous a permis de nous familiariser avec les dynamiques de polarisations dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe. Nous avons vu que les excitons chargés positivement présentent un taux de polarisation positif provoqué par la conservation du spin électronique lors de la relaxation des porteurs dans la boîte quantique. On constate également que la dépolarisation du spin du trou n'est pas toujours totale. Au contraire, il ne semble pas possible d'observer de taux de polarisation circulaire dans la luminescence de l'exciton du fait de l'interaction d'échange électron-trou. Nous allons à présent étudier la luminescence résolue en temps de boîtes quantiques contenant un atome de manganèse individuel afin de sonder la dynamique de relaxation du système exciton-Mn.

5.2.4 Dynamique interne du système exciton-Mn

Comme précédemment, des excitons polarisés ($J_z = -1$) sont injectés dans la boîte quantique magnétique sur un état excité discret. On collecte la luminescence résolue en temps de la raie basse énergie de la structure fine dans les deux polarisations circulaires de la lumière. Les évolutions temporelles de PL et du taux de polarisation ainsi qu'un spectre de la structure fine sont présentés en figure 5.15.

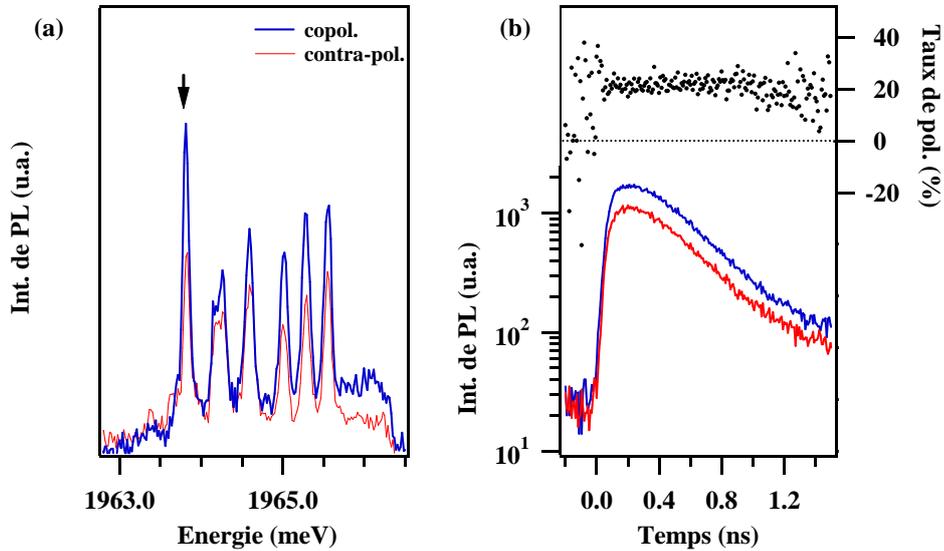


FIG. 5.15 – (a) Spectre de photoluminescence excitonique résolue en polarisation circulaire de la boîte quantique M1809 k1017 sous excitation résonante (1994.9meV) circulaire (intégration de 20s sous excitation pulsée). (b) Luminescence et taux de polarisation d'émission résolus en temps de la raie basse énergie. Les luminescences copolarisée (courbes bleues) et contra-polarisée (courbes rouges) sont collectées pour obtenir le taux de polarisation en émission.

La figure 5.15(a) montre que l'émission du système X-Mn est copolarisée. Ceci est confirmé

par les mesures résolues en temps (Fig. 5.15(b)). Pour le système X-Mn il ne se produit pas d'évolution rapide du taux de polarisation comme nous avons pu le voir dans les boîtes quantiques non-magnétiques. Pour X-Mn, le taux de polarisation reste constant ($\sim 20\%$) pendant toute la durée de la luminescence. Ceci montre que la levée de dégénérescence produite par le Mn brise le couplage des excitons radiatifs imposé par l'échange électron-trou. De ce fait, même si la polarisation du spin du trou est perdue lors de sa relaxation, celle du spin électronique demeure en partie et l'on observe une émission copolarisée. On peut cependant s'interroger sur la valeur du taux de polarisation mesuré. Seuls 60 % des électrons semblent avoir conservé leur polarisation de spin au moment de l'émission. La faiblesse de cette proportion peut provenir de la dépolarisation du spin électronique lors de la relaxation depuis l'état excité. Nous avons négligé ce processus pour l'étude des boîtes quantiques non-magnétiques. Dans le cas des boîtes quantiques magnétiques, l'atome de manganèse peut intervenir dans la relaxation du spin électronique et produire une dépolarisation partielle. Cependant aux vues des résultats de la section 5.1.3, ce processus doit rester faible. On peut par contre supposé que c'est l'absorption elle-même qui ne permet pas une bonne conservation de la polarisation circulaire du fait de la structure des états excités.

L'étude de l'évolution temporelle du taux de polarisation dans les boîtes quantiques magnétiques ne permet donc pas d'obtenir les temps caractéristiques de relaxation de spin du système exciton-Mn. Cependant, l'analyse de la luminescence de la boîte quantique aux temps longs permet d'obtenir des informations sur la dynamique interne du système exciton-Mn.

La figure 5.16 montre l'évolution temporelle de la luminescence de trois raies d'une boîte quantique magnétique. On constate que ces raies présentent une luminescence aux temps longs. Cette contribution est particulièrement marquée pour la raie basse énergie. Afin d'extraire les temps de déclin pour ces trois raies, nous avons comme précédemment reproduit les évolutions temporelles de PL à l'aide d'une fonction $g(t)$ convoluée par la réponse $r(t)$ du montage :

$$G(t) = f(t) \otimes r(t) \quad (5.9)$$

$$\text{avec} \quad (5.10)$$

$$g(t) = A(e^{-t/\tau_d^1} + Be^{-t/\tau_d^2} - (1+B)e^{-t/\tau_r} + C) \quad (5.11)$$

Cette modélisation donne dans l'ensemble de bon résultat. Les fonctions $G(t)$ (traits continus) et $g(t)$ (pointillés) sont tracés sur les graphiques de la figures 5.16 pour chaque raies. Il est toujours possible de reproduire de manière très fidèle la composante au temps court de l'évolution. La fiabilité de la composante aux temps longs est fortement dépendante du rapport signal sur bruit, modélisé par le rapport B/C . Pour la raie haute énergie (indexée 3), le signal est comparable aux coups d'obscurité au bout de 4 ns. Il n'est de fait pas possible de modéliser rigoureusement cette composante pour la raie haute énergie. Par contre, le signal est beaucoup plus important au temps long pour les deux autres raies. Des temps caractéristiques peuvent être extraits. Les tableau 5.2 résume les valeurs des temps de déclin pour les trois raies du système exciton-Mn indexées en Fig. 5.16.

Les composantes aux temps longs mesurées τ_d^l sont de l'ordre de 5 ns. Cette luminescence provient donc du transfert de population depuis des états de grande durée de vie vers les états excitoniques étudiés. Il s'agit de toute évidence de la signature du transfert de population depuis les états non-radiatifs vers les états radiatifs. On a, ici encore, une preuve de l'existence d'une population d'excitons non-radiatifs sous excitation résonante, montrant la dépolarisation partielle du spins des porteurs. Cette hypothèse est confirmée par la comparaison des courbes de déclin des raies 1 et 3. Si elles présentent les mêmes composantes aux temps courts ($\tau_d^s = 280$ ps), la raie 3 présente une composante aux temps longs négligeable contrairement à la raie 1 pour laquelle

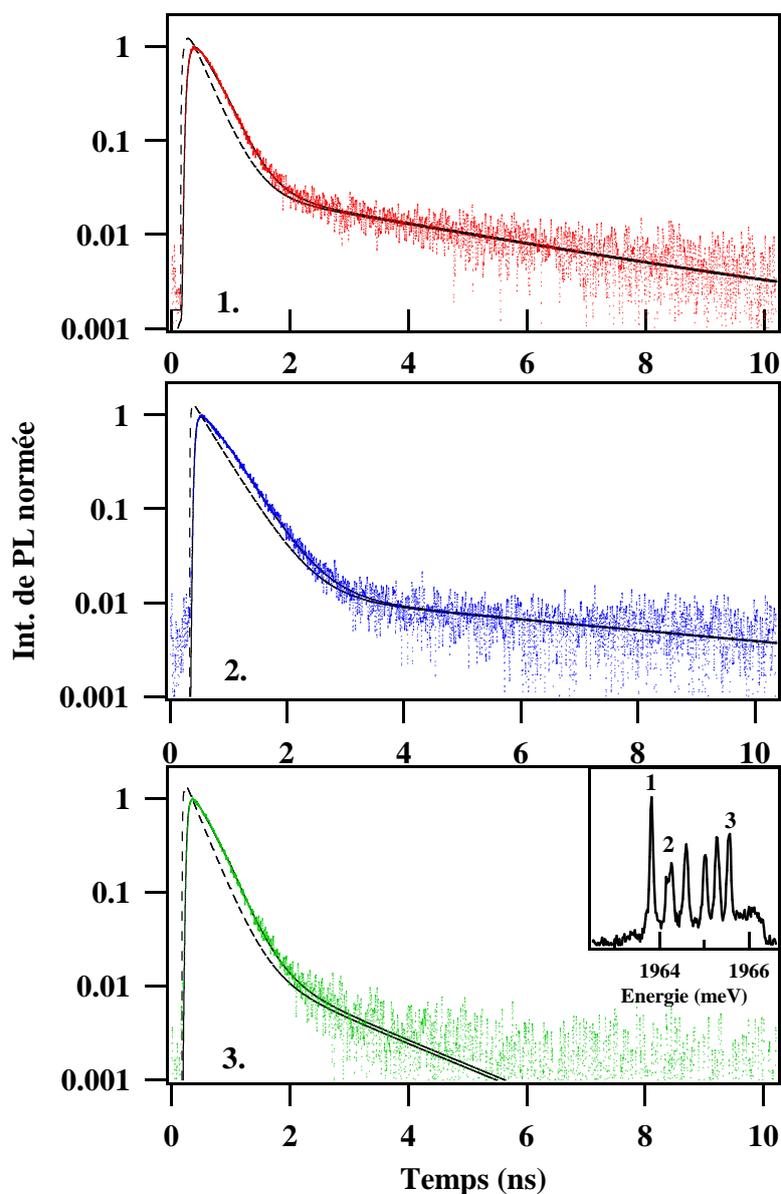


FIG. 5.16 – Luminescence résolue en temps pour trois raies d’émission du système exciton-Mn de la boîte quantique M1809 k1017.

cette composante est très marquée. La raie basse énergie doit en effet être bien mieux couplée aux états non-radiatifs du fait de leur proximité.

Le comportement de la raie 2 est *a priori* plus surprenant. On obtient pour cette raie une composante aux temps courts bien supérieure à la durée de vie moyenne d’une exciton radiatif. Ici $\tau_d^{short} = 430$ ps. Cette caractéristique trouve une explication lorsqu’on analyse de plus près la structure fine du système X-Mn pour cette boîte quantique (Insert Fig.5.16 et Fig.5.15(a)). La raie 2 est en réalité un doublet provenant du mélange d’un état radiatif avec un état non-radiatif.

	Raie 1	Raie 2	Raie 3
τ_d^{short}	280 ps	430 ps	280 ps
τ_d^{long}	4 ns	7 ns	
B	1.4%	0.9%	$1.5 \cdot 10^{-5}$

TAB. 5.2 – Tableau des temps de déclin et de l'amplitude relative de la composante de grande durée de vie pour les trois raies du système X-Mn indexées en Fig. 5.16

L'état étudié possède donc une force d'oscillateur définie par la moyenne des forces d'oscillateur des excitons radiatifs et non-radiatifs pondérées par la probabilité pour l'état d'être dans l'une ou l'autre configuration. De fait :

$$\frac{1}{\tau_{raie2}^s} = \frac{\mathcal{P}_{X_b}}{\tau_{X_b}} + \frac{\mathcal{P}_{X_d}}{\tau_{X_d}} \quad (5.12)$$

Il est cependant difficile d'estimer les probabilités \mathcal{P}_{X_b} et \mathcal{P}_{X_d} car celles-ci varient de manière importante avec l'écart énergétique entre les deux raies du doublet. Il nous est donc impossible d'extraire de ce temps de vie de 430 ps la durée de vie des excitons non-radiatifs.

Afin d'extraire les temps caractéristiques de la dynamique du système exciton-Mn, il va être nécessaire de modéliser le système à l'aide d'équations d'évolution. On conçoit aisément que cette modélisation est une tâche ardue : i) Les états de boîte vide, excitoniques et biexcitoniques doivent être considérés. ii) La présence du manganèse porte le nombre d'états à $6+24+6 = 36$. iii) La durée de vie des états excitoniques est mal connue ; en particulier certains états non-radiatifs, bien couplés aux états radiatifs par les interactions d'échange, peuvent avoir des durées de vie radiatives de quelques ns et d'autres, moins bien couplés, des durées de vie supérieures à 20 ns. iv) Nous n'avons que quelques indices sur les processus de thermalisation de la boîte quantique magnétique, extraits des sections précédentes.

Face à ces difficultés, nous utiliserons un modèle, somme toute rudimentaire, mais permettant de donner une description assez générale et "visuelle" du système exciton-Mn. Ce modèle a notamment été utilisé par A. Govorov afin d'étudier les possibilité de manipulation de spin dans les boîtes quantiques magnétiques [88].

Du point de vue excitonique, le système d'équations d'évolution utilisé est le système présenté au chapitre 4 dans la section consacrée au biexciton (éq. 4.7). Nous ajoutons à ce système la dégénérescence de spin des excitons radiatifs et non-radiatifs ainsi que celle provoquée par la présence du manganèse. Pour tenir compte de ces changements nous introduisons les notations suivantes où $i = 1 - 6$ correspond aux six états de spins du Mn et $j = \pm 1, \pm 2$ aux états excitoniques : f_0^i les états de boîte vide, $f_{x,j}^i$ les états excitoniques et f_{xx}^i les états biexcitoniques. En première approximation, nous considérerons que tous les états radiatifs ont la même durée de vie τ_{xb} et tous les états non-radiatifs la durée de vie τ_{xd} .

Le temps τ_{sf} du système d'équations 4.7 est remplacé par un processus de thermalisation du système X-Mn dépendant de l'énergie des états considérés : le temps caractéristique de transition vaut τ_1 si $E_{i,j} \geq E_{i',j'}$ et $\tau_1 \exp(\frac{E_{i',j'} - E_{i,j}}{kT})$ si $E_{i,j} < E_{i',j'}$. Pour les états de boîte vide comme pour les états biexcitoniques nous considérerons 6 états dégénérés. La relaxation se fait indifféremment entre états avec un temps τ_2 correspondant au temps de relaxation du manganèse seul. Aucune origine n'est postulée *a priori* pour ces mécanismes de relaxation.

Dans le cas de mesures de temps de déclin sous excitation non polarisée, ce modèle peut encore être simplifié. On peut en effet considérer qu'à l'instant initial le système est dans un état statistique équiprobable sur les 24 états excitoniques (on considère toujours que le spin du trou est totalement dépolarisé). Le taux de génération est nul et on laisse évoluer le système vers l'état de boîte vide. L'évolution du temps de déclin est donc uniquement dépendante de quatre paramètres τ_1 , T , τ_{xb} et τ_{xd} . On peut d'ores et déjà fixé τ_{xb} à 280 ps, valeur extraite des mesures aux temps courts sur les raies 1 et 3 de la figure 5.16. De plus on peut considérer que le réservoir de photo-porteurs n'existe pas sous excitation résonante et *a fortiori* sous excitation pulsée. De ce fait, τ_1 est le temps de relaxation X-Mn — réseau et $T = 4$ K. Les énergies d'émission de la boîte quantique M1809 k10l7 sont utilisées.

La modélisation montre que le temps caractéristique τ_d^{long} est à la fois dépendant de la durée de vie des excitons non-radiatifs et du temps de relaxation τ_1 . Par contre l'amplitude de la composante de grande durée de vie est essentiellement affectée par le temps de relaxation τ_1 . L'obtention de courbes de déclin semblables aux courbes expérimentales de la figure 5.16 nécessite alors les paramètres suivants : $\tau_{xd} = 8$ ns et $\tau_1 = 50$ ns. Les courbes de déclin obtenue par le calcul sont présentées en figure 5.17. On obtient alors $\tau_d^{long} \simeq 5$ ns, ce qui se situe dans la moyenne

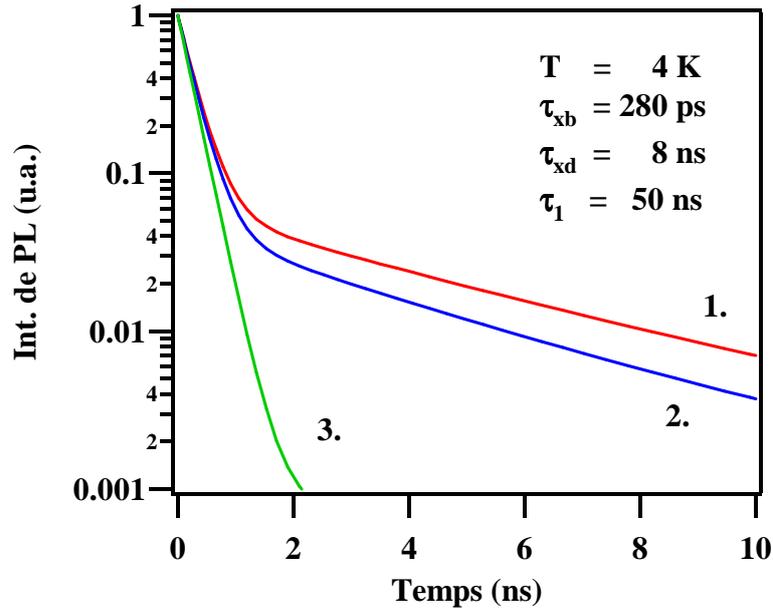


FIG. 5.17 – Courbes de déclin calculées pour les première(1), deuxième(2) et sixième(3) raies de la structure fine X-Mn par ordre croissant d'énergie.

des temps de déclin relevés pour les raies 1 et 2 et des amplitudes pour les composantes aux temps longs de l'ordre de quelques pourcents comme c'est le cas expérimentalement. On observe comme attendu une diminution de la composante de grande durée de vie lorsque l'énergie de la raie augmente (de 1 vers 3). L'augmentation du temps de déclin court τ_d^{short} de la raie 2 n'est bien entendu pas reproduite puisque aucun couplage des états radiatifs aux états non-radiatifs

n'a été introduit dans le modèle.

Une valeur moyenne de 8 ns pour le temps de vie des excitons non-radiatifs n'est pas surprenante puisque certains d'entre eux ont une légère force d'oscillateur provoquée par le couplage aux excitons radiatifs par les interactions d'échanges électron-Mn et trou-Mn. Le temps de relaxation τ_1 élevé (50 ns) montre que le couplage du système exciton-Mn au réseau est en effet très faible. Il semble même supérieur au temps de relaxation du trou observé dans les boîtes quantiques CdSe.[28] La présence de l'atome de manganèse pourrait, de la même manière qu'un champ magnétique, augmenter le temps de relaxation des porteurs confinés.

Cependant, nous n'avons pour le moment aucune information sur le temps de relaxation du Mn seul dans la boîte quantique (τ_2). Nous allons à présent nous intéresser à la statistique des photons émis par une boîte quantique magnétique au travers d'expériences d'auto-corrélation et de corrélations croisées. Elles nous permettront de compléter notre compréhension de la dynamique des boîtes quantiques magnétiques. Nous pourrons alors analyser avec un œil neuf les propriétés de thermalisation discutées dans la première section de ce chapitre.

5.3 Autocorrélations et corrélations croisées

5.3.1 Groupons et dégroupons les photons "avec les mains"

L'effet de groupement ou de dégroupement de particules réside dans un problème de comptage d'événements. On cherche à comparer la probabilité de détecter deux particules ensemble plutôt que séparément. C'est la corrélation d'événements. L'effet de groupement est notamment utilisé pour montrer le caractère bosonique ou fermionique de particules : les bosons sont des moutons, grégaires, ils aiment à se déplacer en troupeau ; les fermions sont de vieux loups solitaires, ils s'évitent. Afin d'illustrer le phénomène de groupement, nous allons nous pencher brièvement sur deux cas de statistiques d'émission de photons : celui de sources thermiques et celui du laser. Nous nous intéresserons ensuite au cas des émetteurs de photons uniques comme les boîtes quantiques et plus particulièrement au cas des boîtes quantiques magnétiques.

Expérimentalement, pour étudier le phénomène de groupement de photons, on utilise un montage H-B&T (Hanbury-Brown & Twiss). Il revient à séparer la lumière provenant de la source lumineuse étudiée à l'aide d'une lame séparatrice 50/50. Chacun des deux faisceaux est ensuite dirigé vers un détecteur de photons (photomultiplicateurs ou photodiodes à avalanches). Les photons détectés sur l'un des détecteurs déclenchent des signaux **START**, pendant que l'autre détecteur fournit des signaux **STOP**. Après la détection d'un événement **START-STOP** ou coïncidence, l'intervalle de temps ξ entre ces deux signaux est déterminée par un module de comptage de photons. Au cours de l'expérience de corrélation, beaucoup d'événements **START-STOP** sont enregistrés, et un histogramme, représentant pour chaque intervalle de temps le nombre de coïncidences correspondant, se construit. Dans la limite de faibles taux de collection (temps moyen entre deux détections très supérieurs à la plage des temps de l'histogramme), cet histogramme de corrélation est donné par la fonction de corrélation du deuxième ordre :

$$g^{(2)}(\xi) = \frac{\langle I(t + \xi) I(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (5.13)$$

où $I(t)$ est l'intensité détectée à l'instant t .

Dans le cas d'une source thermique, les photons émis peuvent être dans une multitude d'états quantiques. Au contraire, pour un laser, tous les photons émis sont dans le même état. Dans le

cas d'une source thermique, si deux photons émis sont différents, il est possible de les marquer, l'un sera rouge, l'autre vert. En revanche, pour le laser, deux photons émis sont identiques. Intéressons nous alors à la probabilité de détecter simultanément un photon sur le premier détecteur et un photon sur le second. Si les photons sont indifférenciés, il n'y a qu'un cas de figure permettant de réaliser l'événement attendu. Au contraire si les photons sont marqués, deux cas de figures apparaissent : le photon rouge sur le premier détecteur et le vert sur le second ou inversement. Les deux conduisent à la détection du même événement : deux particules détectées ensemble. On voit donc que si, par la pensée, on isole deux photons et qu'on se ramène à des situations initiales équiprobables, l'événement « ensemble » sera détecté deux fois plus souvent pour la source thermique que pour la source laser. C'est justement le rôle de la corrélation que de tenir compte des probabilités initiales de chaque configuration pour se ramener à des configurations équiprobables d'où la présence du dénominateur dans l'équation (5.13). On dit que pour la source thermique les photons sont groupés. La fonction d'autocorrélation des photons émis par une source thermique a un profil lorentzien dont le temps caractéristique est directement relié à la densité spectrale de la source [89] ($g^{(2)}(0) = 2$ à $g^{(2)}(\infty) = 1$). Au contraire, pour une source laser on peut montrer que la probabilité de détecter un photon au temps $t + \xi$ sachant qu'un premier photon a été détecté au temps t est indépendante de ξ . $g^{(2)}(\xi)$ vaut donc 1 quelque soit ξ .

Il apparaît donc à première vue que le phénomène de groupement ou de dégroupement de particules est intimement lié à la nature des particules détectées. Cependant, il dépend également de la nature de la source. Dans le cas d'une source de photons uniques telle qu'une boîte quantique, on assiste à un phénomène de dégroupement de photons. Étudions le cas simplifié d'un système à deux niveaux décrit par les équation d'évolution suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{df_e}{dt} &= gf_0 - \Gamma f_e \\ \frac{df_0}{dt} &= -gf_0 + \Gamma f_e\end{aligned}\tag{5.14}$$

où f_e et f_0 sont les populations de l'état excité et de l'état fondamental ($f_e + f_0 = 1$). g et Γ sont respectivement le taux de génération et le taux de recombinaison du système. L'intensité $I(t)$ détectée est proportionnelle à la probabilité $\mathcal{P}(t)$ pour le système d'être dans l'état excité. On obtient alors très simplement [90] :

$$g^{(2)}(\xi) = \frac{\mathcal{P}(t + \xi|t)}{\mathcal{P}(t)}\tag{5.15}$$

où $\mathcal{P}(t + \xi|t)$ est la probabilité conditionnelle que le système soit dans l'état excité à l'instant $t + \xi$ sachant qu'il l'était à l'instant t . Considérons l'évolution du système à deux niveaux dont la configuration initiale est $f_0 = 1$ (un photon vient d'être émis). La fonction de corrélation du deuxième ordre peut se réécrire :

$$\begin{aligned}g^{(2)}(\xi) &= \frac{f_e(\xi)}{f_e(\infty)} \\ &= 1 - \exp(-(g + \Gamma)|\xi|).\end{aligned}\tag{5.16}$$

On constate que $g^{(2)}(0) = 0$. Autrement dit, il est impossible au système d'émettre deux photons au même moment. On a un dégroupement de photons. La largeur du dégroupement donne le temps de corrélation du système $(g + \Gamma)^{-1}$. La figure 5.18 montre les fonctions de corrélations expérimentales d'un laser et d'une boîte quantique unique. Un dégroupement apparaît dans le cas de la boîte quantique.

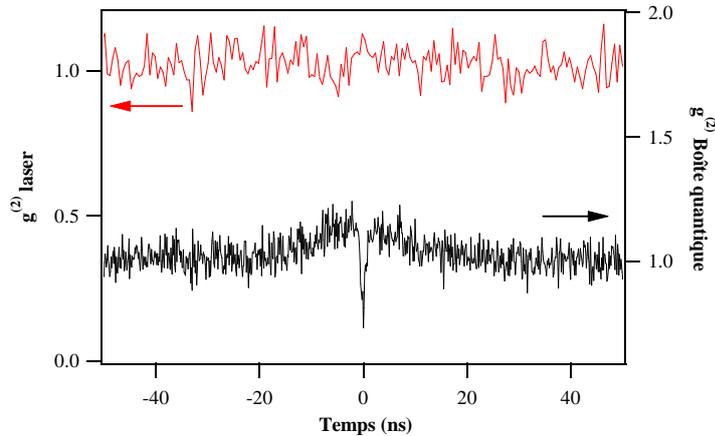


FIG. 5.18 – Fonctions de corrélations expérimentales d'un laser et d'une boîte quantique individuelle (résolution temporelle : 512ps). Pour la boîte quantique, l'étude a été réalisée en analysant la photoluminescence de l'ensemble des raies de la boîte quantique magnétique M1913 k614.

Pour un système possédant plusieurs niveaux excités, on définit l'autocorrélation par la corrélation de photons provenant de la désexcitation d'un même niveau et la corrélation croisée lorsque les photons émis depuis un niveau i sont corrélés aux photons émis depuis un niveau j . Expérimentalement, il est dans ce dernier cas nécessaire d'installer sur les deux bras du montage H-B&T des dispositifs de sélection de photons (sélection spectrale et/ou en polarisation) pour discriminer les photons provenant des niveaux i et j .

Dans le cas de boîtes quantiques contenant un atome de Mn individuel, la probabilité d'émission d'un photon à une énergie donnée et une polarisation donnée dépend de l'état de spin du Mn ¹³. Or, au cours du temps le spin de Mn doit visiter les différentes configurations qui lui sont accessibles. Cette évolution doit avoir des conséquences importantes sur la statistiques des photons émis par la boîte quantique : des phénomènes de groupement et de dégroupement doivent apparaître avec un temps de corrélation dépendant de la dynamique de spin du Mn. La situation est en réalité assez similaire aux phénomènes de groupement de photons observés si l'état de la boîte quantique change au cours du temps à cause de fluctuations de son état de charge [91]. On peut également rapprocher les mesures de corrélations de photons sur les boîtes quantiques magnétiques aux propositions de mesures des fluctuations d'états d'un spin unique localisé sur une surface non-magnétique à l'aide d'un microscope à effet tunnel par l'étude du bruit du courant tunnel [12] : Les mesures de corrélations de photons sur boîtes quantiques magnétiques vont nous montrer à quelle vitesse se perd l'information sur le spin de l'atome de manganèse.

5.3.2 Détails expérimentaux

Afin de réaliser des expériences d'autocorrélation et de corrélation croisée sur les boîtes quantiques magnétiques, nous avons développé un montage de type H-B&T dans lequel chaque bras de détection dispose d'un système de sélection de polarisation circulaire et d'un monochromateur.

¹³Nous avons vu au chapitre 3 la correspondance directe entre l'état de spin S_z du Mn et le couple énergie-polarisation (E,p) du photon émis par la boîte quantique.

Les détecteurs utilisés sont des photodiodes à avalanches¹⁴ présentant un temps mort de 50 ns. On peut s'interroger sur la possibilité d'utiliser une seule photodiode dans le cas d'expériences d'autocorrélation si les temps de corrélation recherchés sont supérieurs à 50 ns. En pratique, l'existence de bruits électroniques corrélés à la détection d'un photon (phénomène d'"afterpulsing") provoque alors l'apparition d'un groupement parasite sur une durée de l'ordre de la μs . Dans toutes les expériences effectuées, nous utiliserons deux détecteurs dans les expériences d'autocorrélation pour palier à ce problème. La résolution temporelle utilisée est généralement de 512 ps ce qui permet des temps d'acquisition raisonnables. Sauf, contre-indication, les mesures de corrélations ont toujours été effectuées sous excitation résonante sur un état excité discret des boîtes quantiques. Celui-ci ne présente pas de propriété d'absorption sélective (pas de conservation de polarisation ou de distribution d'intensité des raies d'émission fortement hors équilibre). L'excitation résonante doit permettre de s'affranchir en grande partie du couplage de la boîte quantique à un réservoir de photo-porteurs.

Un point délicat des expériences de corrélation est le traitement de l'histogramme de comptage $h(\xi)$. D'après la définition donnée plus haut (éq. (5.13)), la fonction de corrélation est normée à 1 pour $\xi \rightarrow \infty$. Pour obtenir $g^{(2)}(\xi)$ il est nécessaire de normer $h(\xi)$ par le nombre total de coïncidences par canal temporel dans le cas d'événements indépendants :

$$g^{(2)}(\xi) = \frac{h(\xi)}{n_1 n_2 t_b \Delta T} \quad (5.17)$$

où $n_{1,2}$, t_b et ΔT sont respectivement les taux de comptage moyens des deux détecteurs, la largeur temporelle d'un canal de l'histogramme et la durée de l'expérience.

En outre la fonction de corrélation est déformée par les coïncidences impliquant le bruit des détecteurs et la lumière parasite. Pour s'en affranchir, il est nécessaire de connaître le rapport signal sur bruit ρ . La fonction de corrélation "vraie" est alors donnée par :

$$g_{vraie}^{(2)}(\xi) = \frac{g^{(2)}(\xi) - (1 - \rho^2)}{\rho^2}. \quad (5.18)$$

La fonction de corrélation expérimentale dépend bien entendu également de la réponse temporelle du montage et de la résolution temporelle choisie. Ces deux facteurs expliquent pourquoi le dégroupement de photons caractéristique de l'étude d'un émetteur de photons unique n'atteint jamais zéro en pratique.

Enfin, la difficulté essentielle des expériences de corrélation sur boîtes quantiques magnétiques provient de la faiblesse du signal provenant d'une raie d'émission : Il est divisé par six en comparaison du signal émis par une boîte quantique "classique". Puisque le nombre de coïncidences par canal est proportionnel à $n_1 n_2$, l'augmentation de la durée d'une expérience de corrélation est égale au carré du rapport des signaux. Une expérience de corrélation sur boîtes quantiques magnétique prend trente six fois plus de temps ! De ce fait, les expériences de corrélations seraient plus que laborieuses sans l'utilisation de SILs (Solid immersion lenses). Les SILs sont des lentilles plan-convexe de petite taille (typiquement 1 mm) en un matériau transparent de grand indice optique n_{SIL} (souvent des semiconducteurs). Elles sont posées directement à la surface de l'échantillon. Parce qu'elles permettent une adaptation d'indice à la surface de l'échantillon, l'objectif sonde un angle solide plus important dans l'échantillon et collecte plus de signal. En pratique, l'utilisation de SILs sur des échantillons masqués réduit considérablement leur efficacité

¹⁴Perkin-Elmer SPCM-AQR-14.

car la lentille n'est plus posée directement à la surface du semiconducteur. L'utilisation de SILs de ZrO_2 ($n_{\text{SIL}} = 2.2$) nous a permis, malgré tout, de multiplier le taux de collection du montage par un facteur 2.5 (contre 4.8 en théorie).

Les résultats expérimentaux qui suivent et leur modélisation ont pour partie été réalisés avec la participation de Julien Bernos dans le cadre de son stage de Master 2.

5.3.3 Corrélation et dynamique des boîtes quantiques magnétiques.

Comme on pouvait l'imaginer, les fonctions d'autocorrélation d'une raie, dans une polarisation donnée, ou de l'ensemble des raies d'émission d'une boîte quantique magnétique sont très différentes. Celles-ci sont présentées en figure 5.19. Si, pour l'ensemble des raies d'émission (b), on n'observe uniquement le dégroupement caractéristique de l'émission d'une boîte quantique¹⁵, il apparaît un fort groupement de photons lorsqu'on analyse uniquement la lumière provenant d'une seule raie d'émission de la structure fine X-Mn dans une polarisation circulaire donnée (a). La hauteur de ce groupement est de 3 environ et sa largeur à mi-hauteur de 20 ns. Au sommet du groupement, on observe toujours le dégroupement très piqué observé en (b).

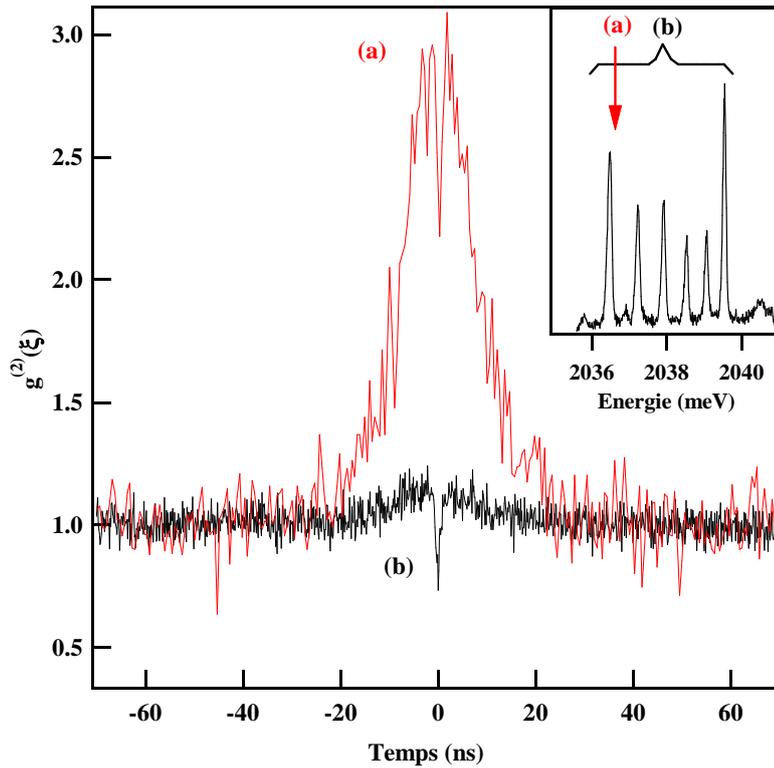


FIG. 5.19 – Fonctions d'autocorrélation expérimentales de la raie basse énergie en polarisation σ^+ (a) et de l'ensemble des raies (b) de la boîte quantique magnétique M1913 k6l4.

Comme nous l'avions supposé dans la section 5.3.1, ce groupement résulte de la dynamique

¹⁵Le très léger groupement provient de toute évidence d'une légère sélection du spin de Mn en absorption.

du spin de Mn dans la boîte quantique. Pour simplifier, prenons l'exemple d'une boîte quantique où le Mn a une température de spin infinie et où l'injection d'un exciton ne change pas le nombre d'états du système. À un instant quelconque la probabilité que le Mn soit dans l'état S_z est $1/6$. Par contre, si on a mesuré le Mn dans cet état à l'instant $t = 0$ par détection d'un photon d'énergie et de polarisation adéquates ($(E, \sigma) \leftrightarrow S_z$). La probabilité pour le Mn d'être dans ce même état va diminuer de 1 vers $1/6$ en un temps caractéristique témoignant de la relaxation du spin de Mn. En conséquence la fonction d'autocorrélation des photons associés doit décroître de 6 vers 1 dans le même temps caractéristique; il y a groupement. Autrement dit, la boîte quantique émet une salve de photons (E, σ) à chaque fois que le spin de Mn passe dans l'état S_z .

Au contraire, si l'on réalise une corrélation croisée entre les photons (E, σ) et (E, σ') , de même énergie mais de polarisations circulaires opposées, on étudie le temps caractéristique pour le Mn de passer de l'état S_z vers l'état $-S_z$. La probabilité pour le spin de Mn d'être dans l'état $-S_z$ sachant qu'il était dans l'état S_z à l'instant initial doit augmenter de zéro vers $1/6$. Il est donc impossible de détecter un photon (E, σ') immédiatement après un photon (E, σ) . Un dégroupement est alors observé comme le montre la figure 5.20. Encore une fois la largeur de ce dégroupement dépend du temps de relaxation de spin du système.

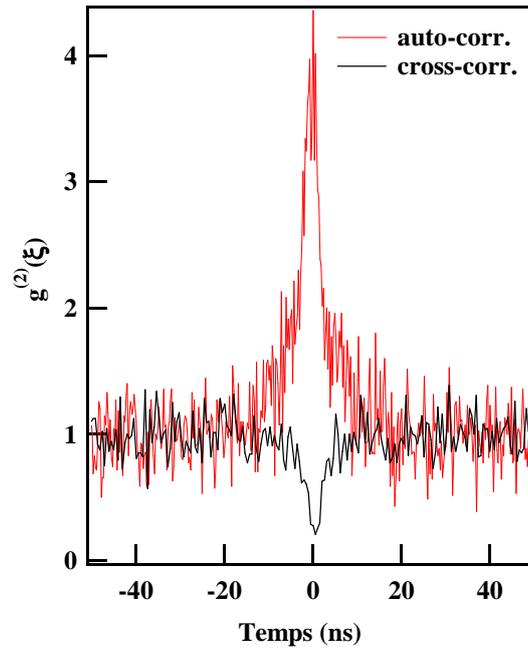


FIG. 5.20 – Fonctions d'autocorrélation sur l'état $|+1, -5/2\rangle$ (a) et de corrélation croisée entre les états $|+1, -5/2\rangle$ et $| -1, +5/2\rangle$ (b) de la boîte quantique magnétique M1913 k6l4).

Le principe est là, mais la réalité est un peu plus complexe : i) Au cours du temps, la boîte quantique a une certaine probabilité de contenir un exciton ou d'être vide. *A priori*, on doit considérer deux temps de relaxation de spin τ_1 et τ_2 pour les système X-Mn et Mn seul. Le temps caractéristique sondé par les mesures de corrélation est une moyenne de ces deux temps dépendant du taux de génération. ii) L'injection d'un exciton dans la boîte quantique multiplie le nombre d'états accessibles au système par 4. Cette modification n'a pas de répercussion directe

sur la hauteur du groupement mais augmente la probabilité de fuite depuis un état donné en modifiant le nombre de canaux de relaxation. iii) Une température finie influe en deux points sur les mesures de corrélation. D'une part, elle modifie la dynamique de relaxation du système X-Mn en disymétrisant les transitions au sein du système exciton-Mn. D'autre part, Elle modifie la probabilité moyenne que le Mn soit dans un état S_z donné et donc la hauteur du groupement.

L'extraction des temps caractéristiques de relaxation du Mn seul et du système X-Mn nécessite donc de plus amples investigations. Dans la suite, nous nous concentrerons sur les mesures de groupement de photons. Nous verrons comment la hauteur et la largeur du groupement sont modifiées par les valeurs des temps de relaxation τ_1 et τ_2 . Nous étudierons ensuite les effets d'une modification de la puissance d'excitation et de la température sur ce groupement.

Les effets de τ_1 et τ_2 sur la forme du groupement peuvent être étudiés en reprenant le modèle d'évolution de population d'une boîte quantique magnétique présenté dans la section 5.2. Les évolutions calculées de la fonction d'autocorrélation de la raie $|+1, -5/2\rangle$ en fonction de ces deux paramètres sont présentées en figure 5.21. Voyons tout d'abord l'influence de τ_1 . Fixons pour

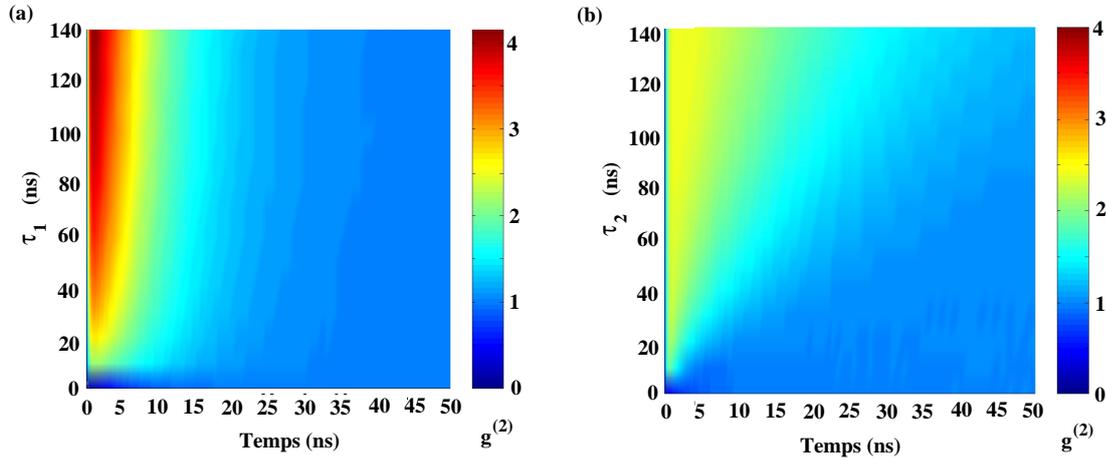


FIG. 5.21 – Évolution de la fonction d'autocorrélation sur la raie basse énergie (polarisation σ^+) en fonction de : (a) τ_1 ($\tau_2 = 50$ ns); (b) τ_2 ($\tau_1 = 30$ ns).

cela τ_2 à une valeur arbitraire (50 ns). La température du système est considérée égale à celle du réseau. Les temps de vie excitoniques ont été estimés dans la section précédente ($\tau_{xb} = 280$ ps et $\tau_{xd} = 8$ ns). Pour le taux de génération, on se place dans les conditions d'excitation de l'expérience de la figure 5.19. Il peut être extrait du rapport des intensités de l'exciton et du biexciton. On obtient $g = 8$ MHz. Pour ce taux de génération très faible, la probabilité que la boîte soit vide est trente fois supérieure à la probabilité qu'elle contienne un exciton. La variation de τ_1 montre deux caractéristiques essentielles : i) L'augmentation de τ_1 provoque une augmentation de la hauteur du groupement. Si τ_1 est suffisamment petit pour que l'état de spin du Mn soit perdu pendant la durée de vie de l'exciton STOP (quelques ns), la hauteur du groupement sera faible voire nulle. Au contraire, si τ_1 est très supérieur à la durée de vie excitonique, la mesure d'auto-corrélation ne sonde essentiellement que la relaxation du Mn seul. On doit donc observer un groupement d'une amplitude proche de six. ii) On constate que la largeur à mi-hauteur du groupement est peu modifiée par l'augmentation de τ_1 . Ceci est principalement dû à la faible

puissance d'excitation pour laquelle la probabilité que la boîte soit vide est très supérieure à la probabilité qu'elle contienne un exciton. Si τ_1 augmente, l'effet de l'exciton sur la relaxation du spin de Mn disparaît. De ce fait la demie largeur à mi-hauteur (HWHM) tend vers le temps que met le Mn seul à quitter l'état S_z . Si le temps caractéristique de relaxation τ_2 est de 50 ns, le Mn quitte l'état S_z en un temps proche de 10 ns ($\tau_2/6$).

Voyons à présent l'effet d'une modification de τ_2 . Pour cela, gardons les mêmes paramètres que précédemment et fixons τ_1 à une valeur de 30 ns. Lorsque τ_2 augmente, la hauteur du pic de groupement sature très rapidement à une valeur déterminée par τ_1 . On constate également une augmentation de la largeur à mi-hauteur du groupement proportionnelle à l'augmentation de τ_2 (HWHM = $\tau_2/6$).

τ_1 et τ_2 ont donc des effets très différents. τ_1 influe beaucoup sur la hauteur du groupement et peu sur sa largeur ; inversement pour τ_2 . Il n'existe donc qu'un couple (τ_1, τ_2) permettant de reproduire le groupement observé en figure 5.19(a) avec le taux de génération adéquat et des temps de vie excitoniques raisonnables ($\tau_{xb} = 280$ ps et $\tau_{xd} = 8$ ns). On trouve un bon accord pour les valeurs : $\tau_1 = 30$ ns et $\tau_2 = 50$ ns (voir Fig.5.22). Ces temps sont du même ordre de grandeur, contrairement à ce qu'on aurait pu imaginer. D'une part, il semble que le temps de relaxation X-Mn soit légèrement supérieur au temps de relaxation d'un trou seul dans une boîte quantique (~ 10 ns)[28]. D'autre part, le temps de relaxation du Mn seul semble beaucoup plus court que ce qu'on pouvait espérer. Il est donc nécessaire de déterminer s'il s'agit ici du temps de relaxation spin-réseau comme la méthode d'excitation le laisse supposer.

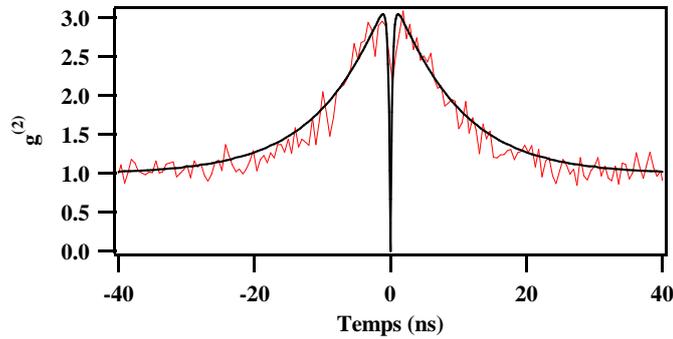


FIG. 5.22 – Fonctions d'autocorrélation expérimentale et théorique de la raie basse énergie en polarisation σ^+ pour la boîte quantique magnétique M1913 k614. Le modèle utilise les temps : $\tau_{xb} = 280$ ps, $\tau_{xd} = 8$ ns, $\tau_1 = 30$ ns, $\tau_2 = 50$ ns et $g = 8.10^{-6}$ ps $^{-1}$.

Pour ce faire, étudions l'effet des conditions d'excitation sur le groupement de photons observé. Tout d'abord, la figure 5.23(a) montre la différence de statistique d'émission de photons pour une boîte quantique magnétique si celle-ci est soumise à une excitation résonante ou non-résonante. On s'intéresse dans les deux cas à l'émission de la raie basse énergie de la structure fine X-Mn dans la polarisation σ^+ . Le changement de statistique d'émission est violent entre les deux conditions expérimentales. Le phénomène de groupement observé sous excitation résonante disparaît totalement lorsque le système est excité de manière non-résonante. Ce résultat tendrait à montrer la très grande efficacité du réservoir de photo-porteurs sur la relaxation de spin au

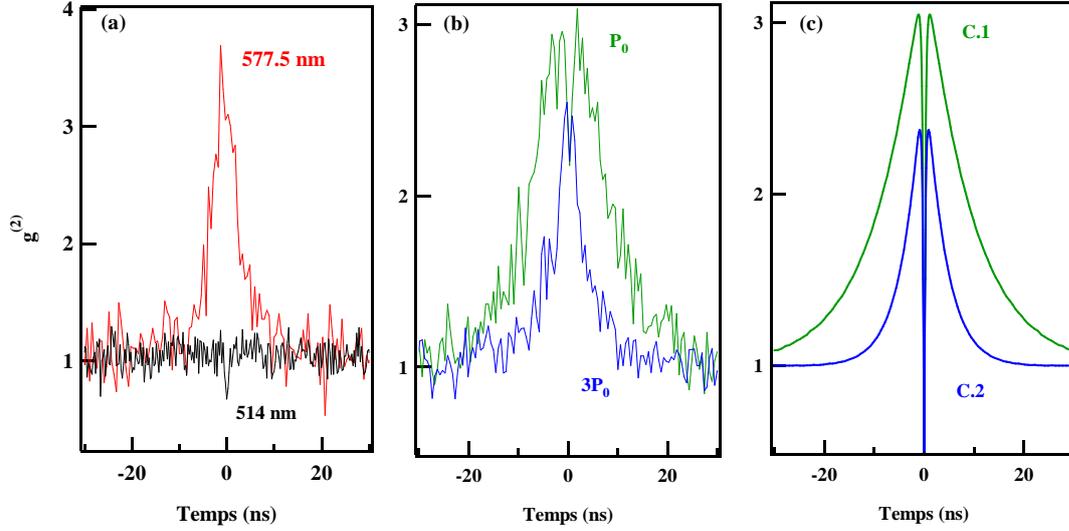


FIG. 5.23 – (a) Fonctions d'autocorrélation expérimentales de la raie basse énergie en polarisation σ^+ pour la boîte quantique magnétique M1662 k4l2 sous deux conditions d'excitation : résonant et non-résonant. Le taux de génération est fort dans les deux cas (présence non-négligeable du biexciton). (b) Fonctions d'autocorrélation expérimentales de la raie basse énergie en polarisation σ^+ pour la boîte quantique magnétique M1913 k6l4 sous deux intensités d'excitation : P_0 et $3P_0$. (c) Modélisation des courbes (b) ; Le changement de puissance n'est pas suffisant pour expliquer la modification de l'allure des courbes. La réduction de $\tau_1 = 30 \text{ ns} \rightarrow 15 \text{ ns}$ et $\tau_2 = 50 \text{ ns} \rightarrow 20 \text{ ns}$ avec l'augmentation de puissance est nécessaire.

sein de la boîte quantique magnétique : l'information sur le spin de Mn est totalement perdue en un temps inférieur à la résolution temporelle de l'expérience (512 ps). Cependant, on observe un phénomène similaire lorsqu'on fait varier la puissance de l'excitation résonante (Fig.5.23(b) et (c)). L'augmentation de puissance provoque en effet une forte réduction de la largeur du groupement ainsi qu'une diminution de sa hauteur. En théorie, une telle modification de la forme du groupement ne peut être expliquée par la seule augmentation du taux de génération si l'on considère des temps de relaxation τ_1 et τ_2 constants (respectivement 30 et 50 ns). Pour reproduire les fonctions d'autocorrélation expérimentales, il est nécessaire de diminuer fortement les temps de relaxation avec l'augmentation de la puissance d'excitation. Pour un triplement de la puissance d'excitation, on constate que τ_1 et τ_2 sont réduits de moitié :

$$\begin{aligned}
 g &= 8 \text{ MHz} \rightarrow 18 \text{ MHz} & (5.19) \\
 \tau_1 &= 30 \text{ ns} \rightarrow 15 \text{ ns} \\
 \tau_2 &= 50 \text{ ns} \rightarrow 20 \text{ ns}
 \end{aligned}$$

L'origine de la réduction des temps de relaxation de spins ne peut pas résider dans l'action d'un gaz de photo-porteurs puisque nous l'observons sous excitation résonante. On peut en revanche s'interroger sur l'action d'un porteur relaxant vers l'état fondamental de la boîte quantique. Celui-ci pourrait chauffer l'état de spin du Mn lors de spin-flips aléatoires ou tout du moins, à faciliter le renversement du spin de Mn. Une façon de prendre en compte cet effet est de réduire

artificiellement les temps de relaxation de spin. De plus, cette contribution est d'autant plus importante que la probabilité qu'un porteur soit en train de relaxer dans la boîte à un instant donné est grande. Elle augmente donc avec le taux de génération. Il semble donc difficile, sous excitation continue, de sonder le temps de relaxation de spin du Mn seul lorsqu'il n'est soumis qu'au seul réseau.

L'origine des temps caractéristiques τ_1 et τ_2 extraits des mesures de dynamique reste donc mal définie. De part les conditions expérimentales (excitation résonante pulsée), les expériences de temps de déclin fournissent un temps de relaxation du système X-Mn $\tau_1 = 50$ ns qui doit s'approcher au plus près du temps de relaxation X-Mn — réseau. Les temps caractéristiques mesurés lors des expériences de corrélations sont probablement à la fois conditionnés par les mécanismes d'interaction avec le réseau et par l'action des porteurs relaxant dans la boîte quantique sur le spin de Mn. Les évolutions de τ_1 et τ_2 avec la puissance d'excitation restent à déterminer.

Pour terminer cette étude de la statistique d'émission de photons pour une boîte quantique magnétique, étudions les effets de la température sur les fonctions d'autocorrélation de photons.

Nous l'avons déjà noté, une température finie disymétrise les mécanismes de relaxation en favorisant le don d'énergie du système vers l'environnement. Pour un système à plusieurs niveaux énergétiques tel que le complexe X-Mn, ceci est à l'origine de différences entre les comportements dynamiques des différents états. C'est ce que l'on observe sur les deux pics de groupement de photons présentés en figure 5.24 (a). Ces deux fonctions d'autocorrélations ont été obtenues par l'étude des photons émis par un état de haute énergie ($| - 1, -5/2 \rangle$) et un état de basse énergie ($| + 1, -5/2 \rangle$) du système X-Mn. Pour l'état excitonique de haute énergie ($| - 1, -5/2 \rangle$), la probabilité de fuite est maximale car les transitions ne peuvent se faire que vers des états de plus basse énergie. Par contre, la probabilité que cet état soit peuplé par d'autres est très faible car cela nécessite de l'énergie. L'état de haute énergie est donc caractérisé par un fort dépeuplement. On observe donc un groupement important pour la raie d'émission correspondante.

Au contraire pour l'état excitonique de basse énergie ($| + 1, -5/2 \rangle$), la probabilité de fuite est plus faible car certains canaux nécessitent de l'énergie. De plus, cet état est efficacement peuplé par les états de plus haute énergie. Le dépeuplement de cet état est donc au total moins important. Le groupement de photons associé sera de faible amplitude.

On peut bien entendu jouer sur cette disymétrie en changeant la température du réseau. L'effet d'une augmentation de température est particulièrement important pour la raie haute énergie comme le montre la figure 5.24(b). On constate que le passage de 5K à 20K, en réouvrant les canaux de repeuplement de l'état excitonique considéré, provoque une diminution du groupement de photons.

Les phénomènes discutés à partir de la figure 5.24 peuvent être correctement modélisés avec un même jeu de paramètres. La puissance d'excitation est particulièrement élevée pour ces mesures. On estime g à 0.5 GHz à partir du rapport d'intensité exciton/biexciton. Les temps de vies excitoniques sont toujours considérés égaux à 280 ps pour les états radiatifs et 8 ns pour les états non-radiatifs. Les temps de relaxation $\tau_1 = 10$ ns et $\tau_2 = 15$ ns reproduisent au mieux chacune des courbes. La cohérence des calculs avec les résultats expérimentaux montre que le modèle utilisé, aussi simple soit-il, donne une image assez fidèle des mécanismes de relaxation de spin dans les boîtes quantiques magnétiques. La température utilisée au cours des simulations sont toujours égales aux températures expérimentales du réseau (5 ou 20 K selon l'expérience). Dans nos conditions d'expériences, on ne peut donc pas supposer l'existence d'un gaz de photoporteurs à une température différente de celle du réseau comme cela avait été envisagé. Quelque soit le processus de thermalisation envisagé (réseau ou photo-porteurs), il tend à thermaliser la boîte quantique magnétique à la température du bain thermique.

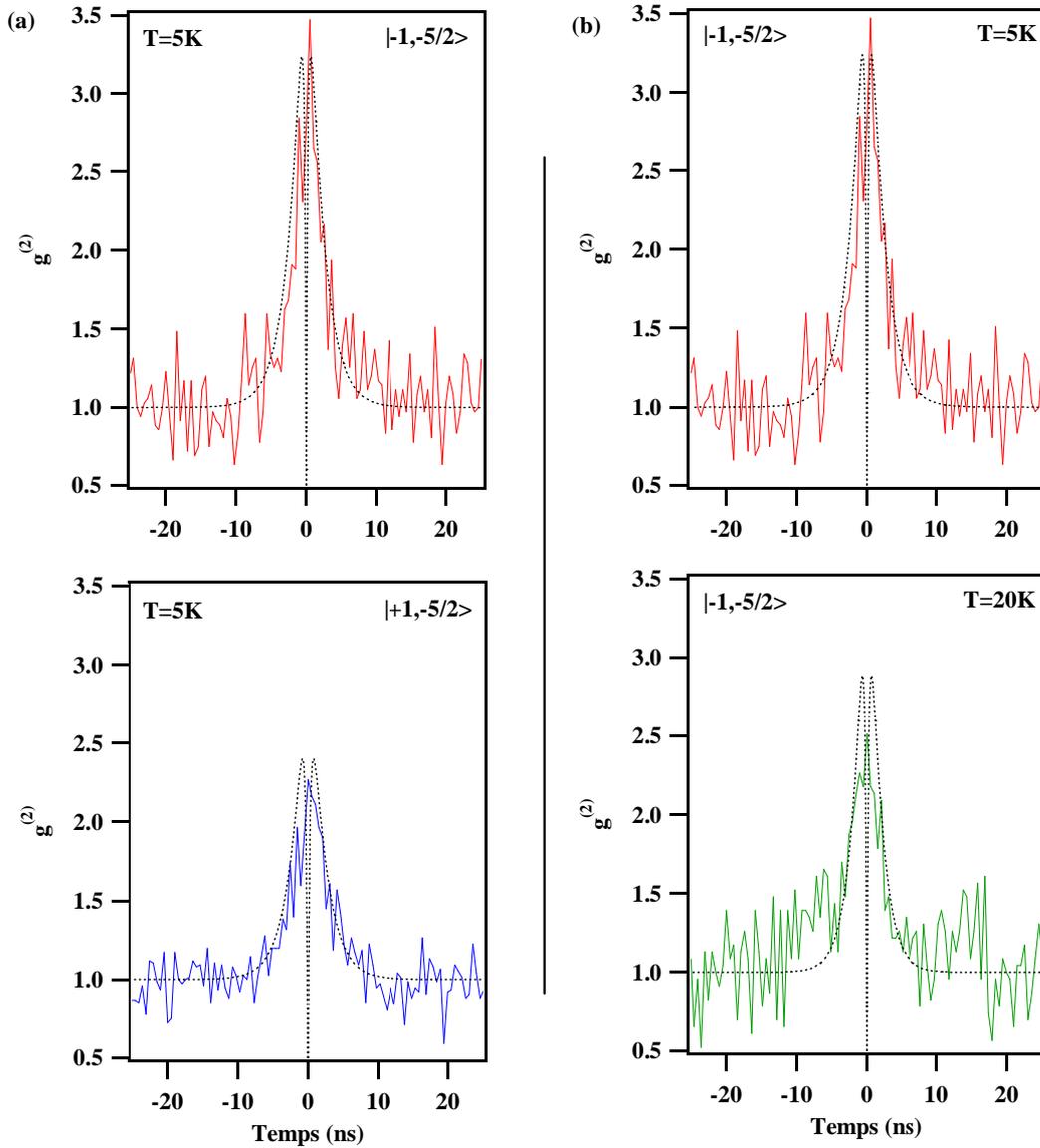


FIG. 5.24 – (a) Fonctions d'autocorrélation des raies basse énergie (σ^+) et haute énergie (σ^-) de la boîte quantique M1662 k4l2. (b) Fonctions d'autocorrélation de la raie haute énergie (σ^-) de la boîte quantique M1662 k4l2 pour deux température du réseau. Toutes les modélisations de cette figures sont obtenues avec un même jeu de paramètres de temps caractéristiques.

Conclusion — La thermalisation revisitée

Dans ce chapitre, par l'analyse de mesures résolues en temps tel que des expériences de temps de déclin et de corrélation, nous avons pu mettre à jour quelques caractéristiques de la relaxation dans les boîtes quantiques magnétiques :

- nous avons établi les ordres de grandeurs des temps caractéristiques déterminant la dyna-

mique des boîtes quantiques magnétiques; Le temps de relaxation du système X-Mn (τ_1) et celui du Mn seul (τ_2) sont de l'ordre de quelques dizaines de ns. Ils sont donc supérieurs aux temps de vies excitoniques puisqu'un temps de vie moyen de 8 ns a été mesuré pour les excitons non-radiatifs;

- la température à considérer lors des processus de thermalisation du système X-Mn ou du Mn seul semble toujours être celle du réseau.
- il ne semble pas nécessaire de considérer l'action d'un gaz de photo-porteurs aux environs de la boîte quantique pour expliquer les phénomènes observés lors d'expériences résolues en temps; Ces résultats sont en accord avec la littérature qui rapporte des processus de thermalisation lents entre porteurs délocalisés et atomes magnétiques [73]; par contre l'action des porteurs relaxant vers l'état fondamental de la boîte quantique sur le spin du Mn pourrait être essentielle pour expliquer la réduction des temps de relaxation de spin observée avec l'augmentation de la puissance d'excitation ou sous excitation non-résonante.

Il est cependant nécessaire de vérifier que ces conclusions sont bien en accord avec les résultats exposés dans la section 5.1.

On peut montrer tout d'abord que l'augmentation de la "température de spin" du Mn (T_{eff}) avec l'augmentation de la puissance d'excitation peut être expliquée, même sans prendre en compte l'action des porteurs photo-injectés. Le point clé de ce phénomène réside dans l'évolution des populations excitoniques présentée en figure 5.25. Considérons à l'instant initial la boîte quantique magnétique dans l'état vide avec une distribution équiprobable sur les six états de spin du Mn. Une excitation continue est alors déclenchée et on observe l'évolution des populations excitoniques (a) et des populations de boîte vide (b). En un temps égal à la durée de vie des excitons non-radiatifs, un état stationnaire se construit. Pour de faibles puissances d'excitation, en régime stationnaire, la probabilité que la boîte quantique soit peuplée par un exciton non-radiatifs peut devenir très supérieure à la probabilité que la boîte contienne un exciton radiatif. C'est la raison de l'apparition des états non-radiatifs dans les spectres de luminescence à très basse puissance d'excitation. La boîte quantique est donc peuplée par des excitons non-radiatifs une grande partie du temps. C'est pendant ce temps que la thermalisation se produit : Les états radiatifs sont peuplés par des transferts à partir des états non-radiatifs. Au contraire, lorsqu'un exciton radiatif est injecté dans la boîte, la recombinaison excitonique se fait trop vite pour que le système ait le temps de thermaliser efficacement ce qui donne lieu à une distribution d'intensité "plate". Avec l'augmentation de puissance, la probabilité que la boîte contienne un exciton noir diminue et la probabilité de former le biexciton augmente. Or ce dernier ne se recombine que vers un état d'exciton radiatif. La thermalisation, assurée par les excitons non-radiatifs disparaît. Cette interprétation est illustrée en figure 5.25(c) et (d) où la distribution d'intensité des raies d'émission a été calculée pour deux puissance d'excitation. Dans le cas (c), on observe à la fois les états non-radiatifs à une intensité équivalente au états radiatifs et une distribution d'intensité des raies de laquelle on peut extraire une température effective $T_{eff} = 18$ K. Le paradoxe formulé à la fin de la section 5.1 est donc levé. Pour une plus grande intensité d'excitation, la population des états noirs a chuté et la température effective du système est beaucoup plus importante (~ 70 K). L'apparition de spin flips aléatoires du spin de Mn provoqué par la relaxation de porteurs dans la boîte quantique ne peut qu'amplifier cette augmentation de température effective.

Enfin, on remarquera aux vues de la figure 5.25(b) que la population des états de boîte vide dépend de l'état de spin du Mn en régime stationnaire. En d'autres termes, l'injection en continu d'excitons dans la boîte quantique, suivie d'une thermalisation partielle du système X-Mn, donne lieu à un phénomène de pompage du spin de l'atome magnétique. Si dans les conditions du calcul, ce phénomène reste tout à fait négligeable, il peut atteindre quelques pourcents pour de plus grandes puissances d'excitation. En outre ce phénomène de pompage est encore accru lorsque

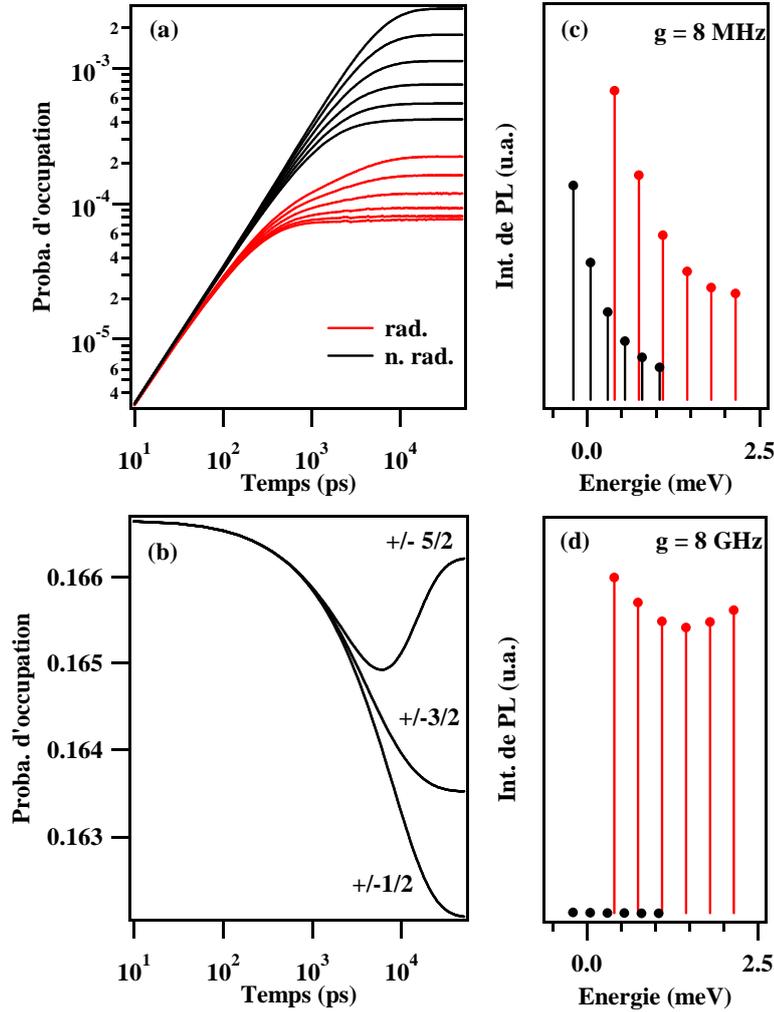


FIG. 5.25 – Calculs de populations dans une boîte quantique magnétique avec les paramètres : $\tau_{xb} = 280$ ps, $\tau_{xd} = 8$ ns, $\tau_1 = 30$ ns, $\tau_2 = 50$ ns et $g = 8 \cdot 10^{-6}$ ps $^{-1}$. (a) Évolution des populations des états excitoniques radiatifs et non-radiatifs sous excitation continue à partir d'une distribution équiprobable sur les états de boîte vide à l'instant initial. (b) Évolution de la distribution des états de Mn lorsque la boîte est vide. (c) et (d) Intensités intégrées des raies d'émission pour deux intensités d'excitation.

l'excitation est sélective. On rejoint ici les propos de Govorov sur la possibilité de manipuler l'état de spin d'un atome magnétique au sein d'une boîte quantique [88].

Conclusion

Les recherches sur la manipulation d'un spin unique se heurtent actuellement à un problème majeur : le temps. La réduction de la dimensionnalité des systèmes semiconducteurs a permis de localiser un porteur individuel, d'en accroître sa durée de vie ainsi que son temps de relaxation de spin. Cependant, ces derniers restent malheureusement les facteurs limitant de la manipulation de spin dans les semiconducteurs.

Les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI présentent de multiples avantages face à ce problème. Tout d'abord, les matériaux II-VI présentent de faibles spins nucléaires à l'inverse des matériaux III-V pour lesquels il s'agit du facteur principal de relaxation de spin des porteurs. Mais surtout, la possibilité d'insérer dans les semiconducteurs II-VI des atomes magnétiques de manière iso-électronique offre un degré de liberté supplémentaire dans le cadre de la manipulation de spin : on peut imaginer agir sur le spin d'un atome magnétique isolé et non sur le spin de porteurs de charge. L'étude de boîtes quantiques CdTe/ZnTe contenant un atome de manganèse individuel présente de ce fait un intérêt majeur.

Durant ces trois années de thèse, nous avons démontré la possibilité de réaliser des boîtes quantiques contenant un atome magnétique individuel. L'interaction d'échange entre les porteurs confinés dans ces boîtes et le spin de l'atome magnétique confère à ces systèmes des propriétés optiques spécifiques.

En particulier, la luminescence provenant de la recombinaison excitonique au sein d'une boîte quantique magnétique est directement conditionnée par l'état de spin de l'atome de manganèse. L'injection d'excitons dans la boîte quantique peut donc permettre de sonder l'état de spin de l'atome magnétique. L'étude magnéto-optique des boîtes quantiques magnétiques a notamment permis d'observer la polarisation progressive d'un spin individuel dans un champ magnétique.

Cependant certaines caractéristiques physiques de ces boîtes quantiques peuvent perturber la détection du spin individuel. L'effet de l'asymétrie de forme de la boîte quantique comme celui des contraintes auxquelles elle est soumise ont été analysés. Nous soulignerons en particulier l'importance du mélange de bande de valence dans les boîtes quantiques CdTe/ZnTe étudiées. Le caractère léger des trous peut modifier de manière non négligeable les possibilités de contrôle du spin de l'atome de manganèse.

Le contrôle électrique et optique du nombre et de la nature des porteurs injectés dans une boîte quantique magnétique a été réalisé. Le comportement différent des électrons et des trous vis à vis de l'atome de manganèse offre la possibilité de modifier les propriétés magnétiques du système. Une boîte quantique magnétique chargée positivement se comporte notamment comme un nano-aimant orienté suivant l'axe de croissance.

Enfin, des mesures de photoluminescence résolues en temps et de corrélation de photons ont été réalisées sur ces systèmes. Nous avons pu en extraire un temps de relaxation de spin du système exciton-Mn d'environ 50 ns. Celui-ci est bien supérieur à la durée de vie excitonique dans une boîte quantique. Par contre, la mesure du temps de relaxation de spin de l'atome de

manganèse, lorsqu'il est seul dans la boîte quantique et soumis uniquement à une interaction avec le réseau, ne nous semble pas accessible pour le moment. Une dépendance de ce temps de relaxation avec l'intensité d'excitation a été observée. On peut vraisemblablement attribuer ce phénomène à l'action des porteurs relaxant dans la boîte quantique sur le spin de l'atome magnétique. Les temps de relaxation de l'atome de Mn sont alors de l'ordre de quelques dizaines de ns.

Les recherches sur les boîtes quantiques magnétiques s'orientent à présent sur des expériences de pompage optique du spin de Mn. La préparation de l'état de spin de l'atome de manganèse est en effet un point clé en vue de sa manipulation. Si les conclusions du chapitre 5 nous permettent de concevoir que le pompage de l'atome de Mn est tout à fait envisageable, une préparation du spin efficace reste à démontrer. Des expériences de pompe-sonde pourraient également voir le jour afin de sonder la cohérence du spin de l'atome magnétique.

Annexe A

Formalisme matriciel

Moment cinétique

Nous utiliserons dans ce manuscrit les matrices de moment cinétique définies par Messiah en 1959 [92], telles que $j_x = \frac{1}{2}(j^+ + j^-)$ et $j_y = \frac{1}{2i}(j^+ - j^-)$.

L'électron ; moment cinétique 1/2 :

$$\sigma_x = 0.5 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$\sigma_y = 0.5 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma_z = 0.5 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Le trou ; moment cinétique 3/2 :

$$j_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

$$j_y = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{i\sqrt{3}}{2} & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -\frac{i\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{i\sqrt{3}}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$j_z = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

Le spin électronique du manganèse ; moment cinétique 5/2 :

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2} & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2} & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

$$S_y = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i\sqrt{5}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2} & 0 & -i\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\frac{3i}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2} & 0 & -i\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & -\frac{i\sqrt{5}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$S_z = \begin{pmatrix} \frac{5}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{5}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Matrices de rotation du moment cinétique

On écrit les éléments de la matrice rotation $\mathbf{R}_y^J(\theta)$ d'un angle θ autour de l'axe \mathbf{y} pour un spin J :

$$d_{M'M}^J(\theta) = \langle J M' | e^{-i\theta J_y} | J M \rangle \quad (\text{A.10})$$

Wigner a démontré que ces éléments pouvaient s'exprimer comme un polynome fini en $\cos(\theta/2)$ et $\sin(\theta/2)$:

$$\begin{aligned} d_{M'M}^J(\theta) &= \left((J+M)!(J-M)!(J+M')!(J-M')! \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\times \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu}}{(J-M'-\nu)!(J+M'-\nu)!(\nu+M'-M)! \nu!} \\ &\times \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{2J+M-M'-2\nu} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{M'-M+2\nu} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Annexe B

Echantillons étudiés

Nous donnons dans cette annexe la liste des échantillons étudiés. Les caractéristiques de chaque échantillon liées à la croissance ainsi que celles du masque et les informations sur les boîtes quantiques présentées dans ce manuscrit sont répertoriées. La formation des boîtes quantiques dans ces échantillons est toujours réalisée par dépôt de tellure amorphe comme expliqué dans la section 1.2.1 excepté pour l'échantillon M1248 pour lequel on a laissé la couche de CdTe relaxer naturellement.

Indexation des ouvertures du masque

Un motif caractéristique a été choisi pour les ouvertures pratiquées dans le masque : Ce motif est reproduit en réseau sur le masque. La colonne et la ligne d'un motif sont indexées par les indices m et n . La colonne et la ligne d'une ouverture dans un motif sont indexées par les indices k et l . On étudie généralement une seule boîte quantique par ouverture. Dans le manuscrit on nommera donc les boîtes quantiques par le numéro de l'échantillon suivi des indices k et l de l'ouverture correspondante si nécessaire.

M1248

Croissance

Matériaux	Épaisseur	Commentaires
ZnTe	80 nm	encapsulation (280°C)
CdMg _{0.3} Te	4 MCs	dopage Al à $3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (240°C)
ZnTe	30 nm	tampon (300°C)
BQs CdTe*	6.5 MCs	13 cycles ALE (280°C)
ZnTe	400 nm	tampon (320°C)

* Pas de Dépôt de tellure amorphe.

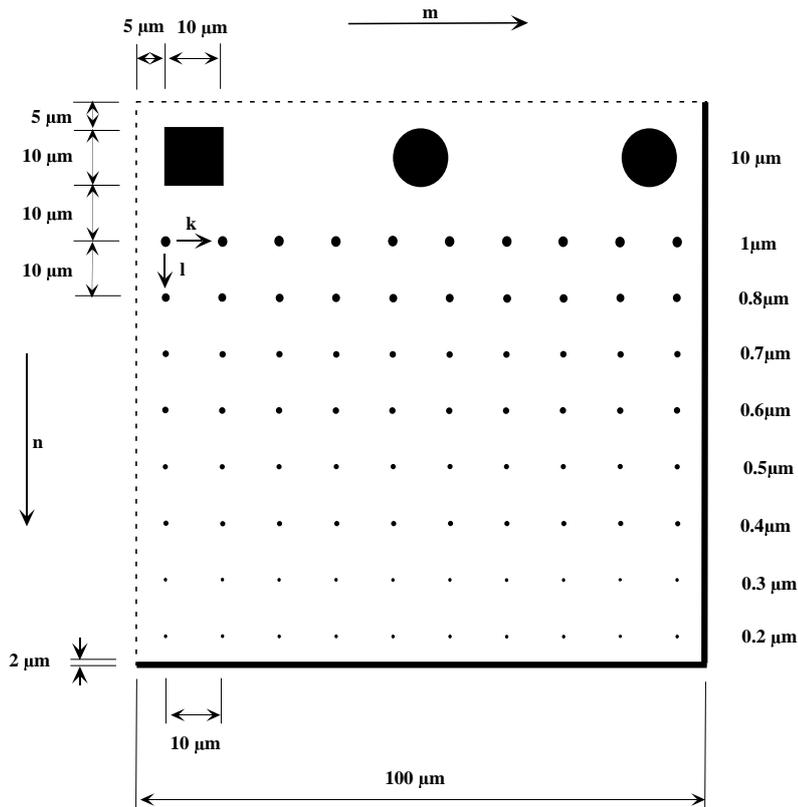


FIG. B.1 – Motif de gravure du masque d'Aluminium pour les échantillons

Masque

Al (100 nm) en piteux état.

Boîtes quantiques

M1248-1 Boîte quantique non-magnétique. Luminescence de X à 2023 meV.

M1248-2 Boîte quantique non-magnétique. Luminescence de X^c à 2003 meV.

M1566

Croissance

Matériaux	Épaisseur	Commentaires
ZnTe	100 nm	encapsulation (280°C)
BQs Cd(Mn)Te	4.8 MCs	12 cycles ALE dont 1 (4'') de Mn (280°C)
ZnTe	620 nm	tampon (380°C)

Masque

Al (100 nm) 4 réseaux de 5x5 motifs.

Boîtes quantiques

M1566 Boîte quantique magnétique. Luminescence de X à 2037.5 meV.

M1604

Croissance

Matériaux	Épaisseur	Commentaires
ZnTe	100 nm	encapsulation (280°C)
BQs Cd(Mn)Te	5.2 MCs	13 cycles ALE dont 1 (4'') de Mn (280°C)
ZnTe	560 nm	tampon (380°C)

Masque

Al (100 nm) 4 réseaux de 5x5 motifs.

Boîtes quantiques

M1604 réseau 4 m=1, n=2, k=9, l=1.

Boîte quantique magnétique. Luminescence de X à 2044 meV.

M1662

Croissance

Matériaux	Épaisseur	Commentaires
ZnTe	200 nm	encapsulation (280°C)
BQs Cd(Mn)Te	5.2 MCs	13 cycles ALE (280°C)
ZnTe	10 MCs	espaceur (280°C)
Zn _{0.94} Mn _{0.06} Te	46 nm	couche magnétique (340°C)
ZnTe	560 nm	tampon (380°C)

Masque

Al (100 nm) 4 réseaux de 5x5 motifs.

Boîtes quantiques

M1662 k414 Réseau 1, $m=4$, $n=4$, $k=4$, $l=4$.

Boîte quantique non-magnétique. Luminescence de X à 2099 meV.

M1662 k713 Réseau 2, $m=3$, $n=3$, $k=7$, $l=3$.

Boîte quantique magnétique. Luminescence de X à 2074 meV.

M1662 k712 Réseau 1, $m=4$, $n=2$, $k=7$, $l=2$.

Boîte quantique magnétique. Luminescence de X à 2086 meV.

M1662 k412 Réseau 3, $m=1$, $n=1$, $k=4$, $l=2$.

Boîte quantique magnétique. Luminescence de X à 2087 meV.

M1704

Croissance

Matériaux	Épaisseur	Commentaires
ZnTe	200 nm	encapsulation (280°C)
BQs Cd(Mn)Te	5.2 MCs	13 cycles ALE (280°C)
ZnTe	9 MCs	espaceur (280°C)
Zn _{0.94} Mn _{0.06} Te	53.5 nm	couche magnétique (340°C)
ZnTe	380 nm	tampon (380°C)

Masque

Al (100 nm) 1 réseau de 10x5 motifs.

Boîtes quantiques

M1704-1 $m=1$, $n=5$, $k=6$, $l=1$.

Boîte quantique magnétique. Luminescence de X⁻ à 2036 meV.

M1735

Croissance

Matériaux	Épaisseur	Commentaires
ZnTe	100 nm	encapsulation (280°C)
BQs Cd(Mn)Te	5.2 MCs	13 cycles ALE dont 4 (3'') de Mn (280°C)
ZnTe	460 nm	tampon (380°C)

Masque

Al (100 nm) 1 réseau de 8x8 motifs.

Boîtes quantiques

M1735 $m=4, n=1, k=2, l=1$.

Boîte quantique magnétique. Luminescence de X à 1924 meV.

M1809

Croissance

Matériaux	Épaisseur	Commentaires
ZnTe	200 nm	encapsulation (280°C)
BQs CdTe	5.2 MCs	13 cycles ALE (280°C)
ZnTe	9 MCs	espaceur (230°C)
Zn _{0.94} Mn _{0.06} Te	25 nm	couche magnétique (230°C)
ZnTe	175 nm	espaceur (230°C)
ZnTe dopé N	200 nm	contact p (230°C)
ZnTe	380 nm	tampon (380°C)

Masque

Al (100 nm) 1 réseau de 10x10 motifs.

Boîtes quantiques

M1809 k2l6 $m=1, n=1, k=2, l=6$.

Boîte quantique non-magnétique. Luminescence de X à 1959 meV.

M1809 k2l7 $m=1, n=1, k=2, l=7$.

Boîte quantique non-magnétique. Luminescence de X à 1947 meV.

Annexe C

Polarisation linéaire et artefacts expérimentaux

Nous allons montrer dans cette annexe que la polarisation linéaire de l'émission des boîtes quantiques CdTe/ZnTe ne peut pas provenir d'artefacts expérimentaux. Nous procéderons en envisageant les différents phénomènes pouvant engendrer une polarisation linéaire parasite. Pour certains, nous démontrerons qu'ils ont un rôle négligeable. Pour d'autres phénomènes plus complexes, nous verrons que s'en affranchir ne change en rien les phénomènes observés.

La technique de masquage de l'échantillon peut influencer sur la polarisation de l'émission des boîtes. En effet, l'anisotropie des ouvertures peut être responsable de modification de transmission dépendant de la polarisation de la lumière. Il a d'ailleurs été observé des effets de polarisation géante de la lumière transmise au travers d'un super-réseau d'ouvertures asymétriques pratiquées sur un masque métallique [93]. Cependant, la figure 2.14 montre que deux boîtes quantiques provenant de la même ouverture de masque peuvent présenter des polarisations de directions différentes. Cette hypothèse est donc à écarter. Cependant même pour des boîtes quantiques observées au travers d'ouvertures parfaitement circulaires, on peut envisager l'apparition d'une polarisation parasite. En effet, considérons une boîte quantique dont la position est proche d'un bord de l'ouverture. Deux phénomènes peuvent alors troubler la polarisation de la lumière émise par la boîte quantique.

En premier lieu, un phénomène d'écrantage d'une partie du cône de collection de la lumière peut survenir. Or, dès lors que l'on s'écarte de l'axe de croissance, les photons émis par la boîte voient leur polarisation modifiée. Prenons l'exemple d'une boîte dans laquelle un exciton $+1$ vient de se recombinaison. Le photon émis n'a en réalité la polarisation $\sigma+$ que sur l'axe de croissance de l'échantillon. Considérons un photon émis sous un angle de 10° par rapport à l'axe de croissance (c'est l'angle maximal de collection d'un objectif d'ouverture 0.55 dans le semiconducteur). Le photon est alors légèrement polarisé dans la direction perpendiculaire au plan d'inclinaison. Un rapide calcul basé sur les matrices de rotation d'un spin 1 montre que le taux de polarisation linéaire du photon émis est de 1.5 %. Ensuite le photon doit passer l'interface semiconducteur/vide. La polarisation est modifiée par la réfraction. Le seul passage de l'interface induit l'apparition d'un taux de polarisation linéaire de 6% dans le plan d'inclinaison. Ces deux effets sont opposés et la polarisation linéaire induite est donc finalement inférieure à 5% pour les angles de collection limites. Les taux de polarisation rencontrés ne peuvent donc pas être dus à un phénomène d'écrantage d'une partie du cône de collection de la lumière puisque la polarisation parasite ne peut être qu'inférieure à celle obtenue pour les angles limites de collection.

En second lieu, il est également nécessaire de prendre en compte les phénomènes de champ

proche liés à l'émission d'une boîte quantique aux environs d'un masque métallique. Rappelons que la distance entre le boîtes quantique et le masque d'aluminium n'est que de 200 nm, c'est à dire une longueur d'onde rouge dans le semiconducteur. Ainsi, si la boîte quantique émettant de la lumière n'est pas centrée sur l'ouverture, on brise la symétrie de révolution du système et l'on peut s'attendre à ce que des phénomènes de champ proche créent une polarisation linéaire parasite de la lumière émise. Ces phénomènes étant d'une grande complexité, il est difficile d'en estimer les effets rapidement. Nous avons donc cherché à étudier la polarisation de boîtes quantiques dans des zones non-masquées. Les échantillons que nous avons étudiés présentent pour la plupart des ouvertures larges de $10\ \mu\text{m}$ qui permettent une caractérisation de la distribution spectrale d'un ensemble de boîtes quantiques. En préparant convenablement le faisceau laser, il est possible d'exciter des zones d'environ $2\ \mu\text{m}$ de diamètre (Fig.C.1(a)). Aussi, si l'on excite des boîtes quantiques au centre d'une ouverture de $10\ \mu\text{m}$, la luminescence de celles-ci ne peuvent pas être perturbé par le masque d'aluminium. Ces expériences restent cependant délicates du fait de la concentration de boîtes importante dans les échantillons CdTe. On constate que la

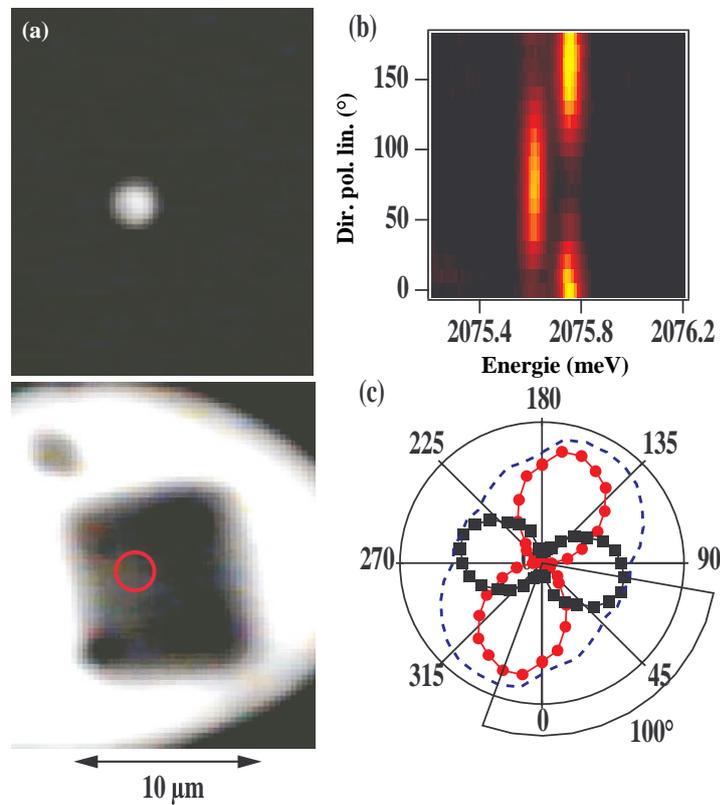


FIG. C.1 – (a) Images du spot de luminescence et de l'ouverture de $10\ \mu\text{m}$ permettant d'observer la luminescence de la boîte quantique M1662 m1n1 C. (b) Intensité de luminescence de l'exciton de la boîte quantique M1662 m1n1 C résolue en polarisation linéaire. (c) intensité de luminescence en coordonnées polaires des raies basse énergie (carrés noirs) haute énergie (ronds rouges) et de l'intensité totale (pointillés bleus).

boîte quantique M1662 m1n1 C présente elle aussi un taux de polarisation linéaire de 20% (voir Fig. C.1(b) et (c)). De plus les deux raies d'émission du doublet ne sont pas polarisées

perpendiculairement. L'angle χ_X pour cette boîte est d'environ 100° . Cette expérience permet donc de vérifier que ces propriétés de polarisation sont bien indépendantes de la méthode de masquage.

Bibliographie

- [1] J. R. Petta, A. C. Johnson, J. M. Taylor, E. A. Laird, A. Yacoby, M. D. Lukin, C. M. Marcus, M. P. Hanson, et A. C. Gossard, “*Coherent Manipulation of Coupled Electron Spins in Semiconductor Quantum Dots*”, *Science* (2005), vol. **309**, p. 2180.
- [2] T. Hayashi, T. Fujisawa, H. D. Cheong, Y. H. Jeong, et Y. Hirayama, “*Coherent Manipulation of Electronic States in a Double Quantum Dot*”, *Phys. Rev. Lett.* (2003), vol. **91**, p. 226804.
- [3] J. M. Elzerman, R. Hanson, L. H. Willems van Beveren, B. Witkamp, L. M. K. Vandersypen, et L. P. Kouwenhoven, “*Single-shot read-out of an individual electron spin in a quantum dot*”, *Nature* (2004), vol. **430**, p. 431.
- [4] J. Berezovsky, M. H. Mikkelsen, O. Gywat, N. G. Stoltz, L. A. Coldren, et D. D. Awschalom, “*Nondestructive Optical Measurements of a Single Electron Spin in a Quantum Dot*”, *Science* (2006), vol. **314**, p. 1916.
- [5] M. Atatüre, J. Dreiser, A. Badolato, et A. Imamoglu, “*Observation of Faraday rotation from a single confined spin*”, *Nature Physics* (2007), vol. **3**, p. 101.
- [6] P.-F. Braun, X. Marie, L. Lombez, B. Urbaszek, T. Amand, P. Renucci, V. K. Kalevich, K. V. Kavokin, O. Krebs, P. Voisin, et Y. Masumoto, “*Direct Observation of the Electron Spin Relaxation Induced by Nuclei in Quantum Dots*”, *Physical Review Letters* (2005), vol. **94**, p. 116601.
- [7] C. W. Lai, P. Maletinsky, A. Badolato, et A. Imamoglu, “*Knight-Field-Enabled Nuclear Spin Polarization in Single Quantum Dots*”, *Physical Review Letters* (2006), vol. **96**, p. 167403.
- [8] L. Lombez, P.-F. Braun, X. Marie, P. Renucci, B. Urbaszek, T. Amand, O. Krebs, et P. Voisin, “*Electron spin quantum beats in positively charged quantum dots : Nuclear field effects*”, *Physical Review B* (2007), vol. **75**, p. 195314.
- [9] I. A. Akimov, D. H. Feng, et F. Henneberger, “*Electron Spin Dynamics in a Self-Assembled Semiconductor Quantum Dot : The Limit of Low Magnetic Fields*”, *Physical Review Letters* (2006), vol. **97**, p. 056602.
- [10] Y. Manassen, R. J. Hamers, J. E. Demuth, et A. J. Castellano Jr., “*Direct observation of the precession of individual paramagnetic spins on oxidized silicon surfaces*”, *Phys. Rev. Lett.* (1989), vol. **62**, p. 2531.
- [11] D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin, et B. W. Chui, “*Single spin detection by magnetic resonance force microscopy*”, *Nature* (2004), vol. **430**, p. 329.
- [12] Z. Nussinov, M. F. Crommie, et A. V. Balatsky, “*Noise spectroscopy of a single spin with spin-polarized STM*”, *Phys. Rev. B* (2003), vol. **68**, p. 085402.
- [13] F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, et H. Mariette, “*II-VI quantum dot formation induced by surface energy change of a strained layer*”, *Appl. Phys. Lett.* (2003), vol. **82**, no. 24, p. 4340.

- [14] J. M. Luttinger, “*Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors : General Theory*”, *Phys. Rev.* (1956), vol. **102**, no. 4, p. 1030.
- [15] G. L. Bir et G. E. Pikus, *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*. New York : John Wiley & sons, 1974.
- [16] J. Allègre, B. Gil, J. Calatayud, et H. Mathieu, “*Deformation potentials of CdTe epilayers from piezo and wavelength modulation reflectivity spectra analysis*”, *J. Cryst. Growth* (1990), vol. **101** , p. 603.
- [17] U. Bockelemann et G. Bastard, “*Interband absorption in quantum wires. I. Zero-magnetic-field case*”, *Phys. Rev. B* (1992), vol. **45** , p. 1688.
- [18] F. V. Kyrychenko et J. Kossut, “*Diluted magnetic semiconductor quantum dots : AN extreme sensitivity of the hole Zeeman splitting on the ratio of the confining potential*”, *Phys. Rev. B* (2004), vol. **70** , p. 205317.
- [19] Y. Léger, L. Besombes, L. Maingault, et L. Mariette, “*Valence band mixing in charged and Mn-doped self-assembled quantum dots.*”, *Phys. Rev. B* (2007), vol. , p. to be published.
- [20] A. V. Koudinov, I. A. Akimov, Yu. G. Kusrayev, et F. Henneberger, “*Optical and magnetic anisotropies of the hole states in Stranski-Krastanov quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2004), vol. **70** , p. 241305.
- [21] T. Tanaka, J. Singh, et Y. Arakawa, “*Near band edge polarization dependence as a probe of structural symmetry in GaAs/AlGaAs quantum dot structures*”, *Appl. Phys Lett.* (1993), vol. **62**, p. 756.
- [22] M. Tadić, F.M. Peeters, et K.L. Janssens, “*Effects of isotropic versus anisotropic elasticity on the electronic structure of cylindrical InP/In_{0.49}Ga_{0.51}P self-assembled quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2002), vol. **65** , p. 165333.
- [23] S. Cortez, O. Krebs, et P. Voisin, “*In-plane optical anisotropy of quantum well structures : From fundamental considerations to interface characterization and optoelectronic engineering*”, *J. Vac. Sci. Technol. B* (2000), vol. **18**, p. 2232.
- [24] E. L. Ivchenko, *Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures*. Springer, 2004.
- [25] Alexander V. Khaetskii et Yuli V. Nazarov, “*Spin relaxation in semiconductor quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2000), vol. **61**, p. 12639.
- [26] M. Kroutvar, Y. Ducommun, D. Heiss, M. Bichler, D. Schuh, G. Abstreiter, et J. J. Finley, “*Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots*”, *Nature* (2004), vol. **432**, p. 81.
- [27] Ph. Roussignol, P. Rolland, R. Ferreira, C. Delalande, G. Bastard, A. Vinattieri, J. Martinez-Pastor, L. Carraresi, M. Colocci, J. F. Palmier, et B. Etienne, “*Hole polarization and slow hole-spin relaxation in an n-doped quantum-well structure*”, *Phys. Rev. B* (1992), vol. **46**, p. 7292.
- [28] T. Flissikowski, I. A. Akimov, A. Hundt, et F. Henneberger, “*Single-hole spin relaxation in a quantum dot*”, *Phys. Rev. B* (2003), vol. **68**, p. 161309.
- [29] J.K.Furdyna, “*Diluted magnetic semiconductors*”, *J. Appl. Phys.* (1988), vol. **64** , p. R29.
- [30] J.A.Gaj, R.Planel, et G.Fishman, “*Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of Mn²⁺ ions in CdMnTe*”, *Solid State Commun.* (1983), vol. **29** , p. 435.
- [31] A.K.Bhattacharjee, G.Fishman, et B.Coqblin, “*Virtual bound state model for the exchange interaction in semimagnetic semiconductors such as CdMnTe*”, *Physica B+C* (1983), vol. **117-118** , p. 449.

-
- [32] K. Brunner, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Tränkle, et G. Weimann, “*Sharp-Line Photoluminescence and Two-Photon Absorption of Zero-Dimensional Biexcitons in a GaAs/AlGaAs Structure*”, *Phys. Rev. Lett.* (1994), vol. **73**, p. 1138.
- [33] R. J. Warburton, C. Schäfflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, et P. M. Petroff, “*Optical emission from a charge-tunable quantum ring*”, *Nature* (2000), vol. **405**, p. 926.
- [34] S. Bhunia et D. N. Bose, “*Schottky barrier studies on single crystal ZnTe and determination of interface index*”, *J. of Appl. Phys.* (2000), vol. **87**, p. 2931.
- [35] W. Maslana, P. Kossacki, M. Bertolini, H. Boukari, D. Ferrand, S. Tatarenko, J. Cibert, et J. A. Gaj, “*p-type doping of II-VI heterostructures from surface states : Application to ferromagnetic $Cd_{1-x}Mn_xTe$ quantum wells*”, *Appl. Phys. Letters* (2003), vol. **82**, p. 1875.
- [36] J. Seufert, M. Rambach, G. Bacher, A. Forchel, T. Passov, et D. Hommel, “*Single-electron charging of a self-assembled II-VI quantum dot*”, *Appl. Phys. Lett.* (2003), vol. **82**, p. 3946.
- [37] J. Suffczyński, T. Kazimierczuk, M. Goryca, B. Piechal, A. Trajnerowicz, K. Kowalik, P. Kossacki, A. Golnik, K. P. Korona, M. Nawrocki, J. A. Gaj, et G. Karczewski, “*Excitation mechanisms of individual CdTe/ZnTe quantum dots studied by photon correlation spectroscopy*”, *Phys. Rev. B* (2006), vol. **74**, p. 085319.
- [38] O. Verzelen, G. Bastard, et R. Ferreira, “*Energy relaxation in quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2002), vol. **66**, p. 081308.
- [39] R. Oulton, J. J. Finley, A. I. Tartakovskii, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Hopkinson, A. Vasanelli, R. Ferreira, et G. Bastard, “*Continuum transitions and phonon coupling in single self-assembled Stranski-Krastanow quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2003), vol. **68**, p. 235301.
- [40] A. Franceschetti, L. W. Wang, H. Fu, et A. Zunger, “*Short-range versus long-range electron-hole exchange interactions in semiconductor quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (1998), vol. **58**, p. R13367.
- [41] S. V. Goupalov et E. L. Ivchenko, “*A tight-binding representation of electron-hole exchange interaction in semiconductors*”, *Phys. Solid State* (2001), vol. **43**, p. 1867.
- [42] S. V. Goupalov, “*Anisotropy-induced exchange splitting of exciton radiative doublet in CdSe nanocrystals*”, *Phys. Rev. B* (2006), vol. **74**, p. 113305.
- [43] B. Patton, W. Langbein, et U. Woggon, “*Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled CdSe quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2003), vol. **68**, p. 125316.
- [44] V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kümmell, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonard, et D. Hommel, “*Fine Structure of Biexciton Emission in Symmetric and Asymmetric CdSe/ZnSe Single Quantum Dots*”, *Phys. Rev. Lett.* (1999), vol. **82**, p. 1780.
- [45] L. Besombes, K. Kheng, et D. Martou, “*Exciton and Biexciton Fine Structure in Single Elongated Islands Grown on a Vicinal Surface*”, *Phys. Rev. Lett.* (2000), vol. **85**, no. 2, p. 425(4).
- [46] S. Moehl, *Etude des propriétés optiques de boîtes quantiques semiconductrices II-VI pour leur application à l'émission de photons uniques à haute température*. Thèse de l'université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2005.
- [47] I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira, C. Couteau, J. P. Poizat, et J. M. Gerard, “*Fast exciton spin relaxation in single quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2005), vol. **71**, p. 233304.

- [48] T. Flissikowski, A. Hundt, M. Lowisch, M. Rabe, et F. Henneberger, “*Photon Beats from a Single Semiconductor Quantum Dot*”, *Phys. Rev. Lett.* (2001), vol. **86**, p. 3172.
- [49] T. Takagahara, “*Theory of exciton doublet structures and polarization relaxation in single quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2000), vol. **62**, p. 16840.
- [50] Springer, ed., *Electron-hole exchange interaction in quantum wells*, 1987.
- [51] F. Long, W. E. Hagston, P. Harrison, et T. Stirner, “*The structural dependence of the effective mass and Luttinger parameters in semiconductor quantum wells*”, *J. Appl. Phys.* (1997), vol. **82**, p. 3414.
- [52] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, F. Klopff, et F. Schäfer, “*Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2002), vol. **65**, p. 195315.
- [53] K. J. Nash, M. S. Skolnick, P. A. Claxton, et J. S. Roberts, “*Diamagnetism as a probe of exciton localization in quantum wells*”, *Phys. Rev. B* (1989), vol. **39**, p. 10943.
- [54] A. A. Kiselev, E. L. Ivchenko, et U. Rössler, “*Electron g factor in one- and zero-dimensional semiconductor nanostructures*”, *Phys. Rev. B* (1998), vol. **58**, p. 16353.
- [55] C. F. Destefani et Sergio E. Ulloa, “*Anisotropic electron g factor in quantum dots with spin-orbit interaction*”, *Phys. Rev. B* (2005), vol. **71**, p. 161303.
- [56] Y. G. Semenov et S. M. Ryabchenko, “*Effects of photoluminescence polarization in semiconductor quantum wells subjected to an in-plane magnetic field*”, *Phys. Rev. B* (2003), vol. **68**, p. 045322.
- [57] K. Kowalik, O. Krebs, A. Golnik, J. Suffczyński, P. Wojnar, J. Kossut, J. A. Gaj, et P. Voisin, “*Manipulating the exciton fine structure of single CdTe/ZnTe quantum dots by an in-plane magnetic field*”, *Phys. Rev. B to be published*, vol. .
- [58] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, et A. J. Shields, “*A semiconductor source of triggered entangled photon pairs*”, *Nature* (2006), vol. **439**, p. 179.
- [59] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. See, D. G. Gevaux, K. Cooper, P. Atkinson, I. Farrer, D. A. Ritchie, et A. J. Shields, “*Magnetic-field-induced reduction of the exciton polarization splitting in InAs quantum dots*”, *Physical Review B* (2006), vol. **73**, p. 033306.
- [60] L. Maingault, L. Besombes, Y. Leger, C. Bougerol, et H. Mariette, “*Inserting one single Mn ion into a quantum dot*”, *Applied Physics Letters* (2006), vol. **89**, p. 193109.
- [61] L. Maingault, *Insertion d'impuretés magnétiques dans les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI*. Thèse de l'université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2006.
- [62] A. K. Bhattacharjee, “*Confinement-induced reduction of the effective exchange parameters in semimagnetic semiconductor nanostructures*”, *Phys. Rev. B* (1998), vol. **58**, p. 15660.
- [63] I. A. Merkulov, D. R. Yakovlev, A. Keller, W. Ossau, J. Geurts, A. Waag, G. Landwehr, G. Karczewski, T. Wojtowicz, et J. Kossut, “*Kinetic Exchange between the Conduction Band Electrons and Magnetic Ions in Quantum-Confined Structures*”, *Phys. Rev. Lett.* (1999), vol. **83**, p. 1431.
- [64] Thomas B. Bahder, “*Eight-band k.p model of strained zinc-blende crystals*”, *Phys. Rev. B* (1990), vol. **41**, p. 11992.
- [65] D. R. Yakovlev, K. V. Kavokin, I. A. Merkulov, G. Mackh, W. Ossau, R. Hellmann, E. O. Göbel, A. Waag, et G. Landwehr, “*Picosecond dynamics of magnetic polarons governed by energy transfer to the Zeeman reservoir*”, *Phys. Rev. B* (1997), vol. **56**, p. 9782.

-
- [66] A. Kuther, M. Bayer, A. Forchel, A. Gorbunov, V. B. Timofeev, F. Schäfer, et J. P. Reithmaier, “Zeeman splitting of excitons and biexcitons in single $In_{0.60}Ga_{0.40}As/GaAs$ self-assembled quantum dots”, *Phys. Rev. B* (1998), vol. **58**, p. R7508.
- [67] S. N. Walck et T. L. Reinecke, “Exciton diamagnetic shift in semiconductor nanostructures”, *Phys. Rev. B* (1998), vol. **57**, p. 9088.
- [68] A. Abragam et B. Bleaney, *Résonance paramagnétique électronique des ions de transition*. p.u.f. ed., 1971.
- [69] P. A. M. Dirac, *Les principes de la mécanique quantique*. p.u.f. ed., 1931.
- [70] E. A. Harris et J. Owen, “Biquadratic exchange between Mn^{2+} ions in MgO ”, *Phys. Rev. Lett.* (1963), vol. **11**, p. 9.
- [71] M.G.Tyazhlov, A.I.Filin, A.V.Larionov, Kulakovskii, et D.R.Yakovlev, “Spin relaxation of Mn ions in $(Cd,Mn)Te/(Cd,Mg)Te$ quantum wells under picosecond optical pumping”, *JETP* (1997), vol. **85**, p. 100784.
- [72] D.Keller, D.R.Yakovlev, B.König, W.Ossau, Th.Gruber, A.Waag, et L.W.Molenkamp, “Heating of the magnetic ion system in $(Zn,Mn)Se/(Zn,Be)Se$ semimagnetic quantum wells by means of photoexcitation”, *Phys. Rev. B* (2001), vol. **65**, p. 35313.
- [73] B.König, I.A.Merkulov, D.R.Yakovlev, W.Ossau, et S.M.Ryabchenko, “Energy transfer from photocarriers into the magnetic ion system mediated by two-dimensional electron gas in $(Cd,Mn)Te/(Cd,Mg)Te$ quantum wells”, *Phys. Rev. B* (2000), vol. **61**, no. 24, p. 16870.
- [74] D.Scalbert, J.Cernogora, et C.Benoit à la Guillaume, “Spin-lattice relaxation in paramagnetic $CdMnTe$ ”, *Solid State Commun.* (1988), vol. **66**, no. 6, p. 571.
- [75] G.Bacher, A.A.Maksimov, H.Shömig, P.S.Dorozhlin, et S.Lee, “Monitoring Statistical Magnetic Fluctuations on the Nanometer Scale”, *Phys. Rev. Lett.* (2002), vol. **89**, p. 127201.
- [76] A.Abragam, *Principes du Magnétisme Nucléaire*. p.u.f. ed., 1961.
- [77] S. M. Ulrich, S. Strauf, P. Michler, G. Bacher, et A. Forchel, “Triggered polarization-correlated photon pairs from a single $CdSe$ quantum dot”, *Applied Physics Letters* (2003), vol. **83**, p. 1848.
- [78] J. M. Smith, P. A. Dalgarno, R. J. Warburton, A. O. Govorov, K. Karrai, B. D. Gerardot, et P. M. Petroff, “Voltage Control of the Spin Dynamics of an Exciton in a Semiconductor Quantum Dot”, *Physical Review Letters* (2005), vol. **94**, p. 197402.
- [79] C. H. Yang, Jean M. Carlson-Swindle, S. A. Lyon, et J. M. Worlock, “Hot-Electron Relaxation in $GaAs$ Quantum Wells”, *Phys. Rev. Lett.* (1985), vol. **55**, p. 2359.
- [80] S. Das Sarma, J. K. Jain, et R. Jalabert, “Hot-electron relaxation in $GaAs$ quantum wells”, *Phys. Rev. B* (1988), vol. **37**, p. 1228.
- [81] A. J. Vickers, “Electron power loss in $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum wells at intermediate electron temperatures”, *Phys. Rev. B* (1992), vol. **46**, p. 13313.
- [82] M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, L. Besombes, Y. Leger, L. Maingault, et H. Mariette, “Fine structure of exciton excited levels in a quantum dot with a magnetic ion”, *Physical Review B* (2007), vol. **75**, p. 205313.
- [83] S. Cortez, O. Krebs, S. Laurent, M. Senes, X. Marie, P. Voisin, R. Ferreira, G. Bastard, J.-M. Gérard, et T. Amand, “Optically Driven Spin Memory in n -Doped $InAs-GaAs$ Quantum Dots”, *Phys. Rev. Lett.* (2002), vol. **89**, p. 207401.

- [84] S. Laurent, B. Eble, O. Krebs, A. Lemaitre, B. Urbaszek, X. Marie, T. Amand, et P. Voisin, “*Electrical Control of Hole Spin Relaxation in Charge Tunable InAs/GaAs Quantum Dots*”, *Physical Review Letters* (2005), vol. **94**, p. 147401.
- [85] S. Laurent, M. Senes, O. Krebs, V. K. Kalevich, B. Urbaszek, X. Marie, T. Amand, et P. Voisin, “*Negative circular polarization as a general property of n-doped self-assembled InAs/GaAs quantum dots under nonresonant optical excitation*”, *Physical Review B* (2006), vol. **73**, p. 235302.
- [86] Gabriel Bester, Selvakumar Nair, et Alex Zunger, “*Pseudopotential calculation of the excitonic fine structure of million-atom self-assembled $In_{1-x}Ga_xAs/GaAs$ quantum dots*”, *Phys. Rev. B* (2003), vol. **67**, p. 161306.
- [87] I. A. Akimov, K. V. Kavokin, A. Hundt, et F. Henneberger, “*Electron-hole exchange interaction in a negatively charged quantum dot*”, *Physical Review B* (2005), vol. **71**, p. 075326.
- [88] Alexander O. Govorov et Alexander V. Kalameitsev, “*Optical properties of a semiconductor quantum dot with a single magnetic impurity : photoinduced spin orientation*”, *Physical Review B* (2005), vol. **71**, p. 035338.
- [89] B. L. Morgan et L. Mandel, “*Measurement of Photon Bunching in a Thermal Light Beam*”, *Phys. Rev. Lett.* (1966), vol. **16**, p. 1012.
- [90] C. Couteau, *Vers une Source de Photons Uniques Indiscernables Produits par des Boîtes Quantiques Semiconductrices II-VI*. Thèse de l’université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2005.
- [91] J. Suffczynski, T. Kazimierzuk, M. Goryca, B. Piechal, A. Trajnerowicz, K. Kowalik, P. Kosacki, A. Golnik, K. P. Korona, M. Nawrocki, J. A. Gaj, et G. Karczewski, “*Excitation mechanisms of individual CdTe/ZnTe quantum dots studied by photon correlation spectroscopy*”, *Physical Review B* (2006), vol. **74**, p. 085319.
- [92] A. Messiah, *Mécanique quantique*. Dunod, 1959.
- [93] R. Gordon, A.G. Brolo, A. McKinnon, A. Rajora, B. Leathem, et K.L. Kavanagh, “*Strong polarization in the optical transmission trough Elliptical nanohole arrays*”, *Phys. Rev. Lett.* (2004), vol. **92** , p. 037401.

Résumé

Nous avons étudié par micro-spectroscopie des boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI contenant une impureté magnétique individuelle (atome de Mn). L'émission optique de ces systèmes est régie par les interactions entre les porteurs confinés et le spin Mn. Des expériences de magnéto-optique ont permis de déterminer les différents paramètres contrôlant ces interactions. L'analyse du spectre d'émission de certaines de ces boîtes quantiques magnétiques permet de détecter directement l'état de spin de l'impureté magnétique. Les conditions de cette détection sont fortement influencées par une anisotropie de forme de la boîte quantique étudiée ou la présence d'un champ de contraintes inhomogène dans l'échantillon. Les effets de ces phénomènes sur les propriétés optiques des boîtes ont été analysés en détail. Nous nous sommes également consacrés à l'étude des différents états de charges des boîtes quantiques magnétiques. Celle-ci révèle la possibilité de contrôler électriquement ou optiquement l'anisotropie magnétique de systèmes magnétiques nanoscopiques. Enfin, nous avons abordé l'étude de la dynamique de spin dans ces systèmes. Les fluctuations temporelles d'un spin individuel ont été mises en évidence en analysant la statistique des photons émis par une boîte quantique.

Mots-clés: Boîte quantique, semiconducteur magnétique dilué, spin individuel, micro-spectroscopie.

Abstract

Using a micro-spectroscopy setup, we studied II-VI semiconductor quantum dots containing a single magnetic impurity (Mn atom). The emission of these systems is controlled by the interactions between the confined carriers and the Mn spin. The different parameters controlling these interactions were determined by magneto-optical experiments. By analysing the emission spectrum of some of these magnetic quantum dots, we can detect directly the spin state of the magnetic impurity. The detection conditions are strongly influenced by the dot shape anisotropy or an inhomogeneous distribution of strains in the local environment of the dot. The effects of these phenomena were studied in details. We also studied the magneto-optical properties of the different charged states of magnetic quantum dots. This shows the possibility to control electrically or optically the magnetic anisotropy of nanoscopic magnetic systems. Finally, we began to study the dynamics of these systems. Single spin temporal fluctuations were pointed out by analysing the statistics of photons emitted by single magnetic quantum dots.

Keywords: Quantum dot, diluted magnetic semiconductor, single spin, micro-spectroscopy.

