



Université Sidi Mohammed Ben Abdillah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
Centre d'Etudes Doctorales "Sciences et Technologies"

Formation Doctorale: Sciences des Matériaux et Procédés Industriels
Discipline: Physique
Spécialité: Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement
Laboratoire de Physique du Solide

THESE DE DOCTORAT

Par **Farid BENHADDOU**

Etats et transitions excitoniques dans les points quantiques inhomogènes à base de InSb, HgS et GaSb.

Soutenu le 06 Octobre 2017 devant le jury :

Anouar JORIO	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Président
Mimoun ZAZOUI	Faculté des Sciences et Techniques Mohammadia	Rapporteur
Khalid LOUDIYI	Université Al Akhaouayn - Ifrane	Rapporteur
Khalid BOUSLYKHANE	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Examineur
El Mostpha FEDDI	Ecole Normale Supérieure des Sciences et Technique, Université Mohammed V, Rabat	Examineur
El Ghazi HADDOU	ENSAM - Casa	Prof assis à l'ENSAM
Izeddine ZORKANI	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Directeur de thèse

Année Universitaire 2017/2018

A la mémoire de mon père
A ma chère mère que dieu la garde
A ma chère femme
A mon fils et ma fille Ssi Mohamed et Yasmine
A mes chers sœurs et frères

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les professeurs Izeddine ZORKANI et Anouar JORIO de m'avoir accueilli dans leur équipe et pour m'avoir guidé, aussi bien par leurs connaissances expérimentales que théoriques, afin de réaliser ce voyage dans l'univers des boîtes quantiques. J'ai eu, tout au long de cette formation, le plaisir et la chance de bénéficier de leurs qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je remercie une autre fois tout particulièrement et vivement Pr. I. Zorkani sans qui ce travail n'aurait pu être aussi riche et aussi abouti. Sa patience et sa disponibilité m'ont été un grand aide. Je remercie également tous les professeurs qui ont contribué à ma formation le long de ce cycle doctoral, pour leur générosité et pour tous les savoirs qu'ils m'ont transmis et qu'ils ont partagé avec moi. Je remercie aussi tous les membres du département de Physique du solide et tous les membres du staff administratif de la Faculté des Sciences Dhar Lmahraz de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah.

Sommaire

Introduction générale	1
Motivations et objectifs	3
Chapitre 1 : Généralité sur les nanostructures à base de semiconducteurs	5
Introduction	5
1.1. Propriétés et caractéristiques des semi-conducteurs massifs	5
1.1.1. Classification suivant le groupe	5
1.1.2. Structure cristalline des semiconducteurs	7
1.1.3. Structure de bande	8
1.1.4. Type de gap et propriétés optiques	14
1.1.5. Permittivité diélectrique et propriétés des matériaux	14
1.2. Systèmes de basse dimensionnalité	21
1.2.1. Confinement et quantification des états	21
1.2.2. Effet de la taille : Quantum Size Effect	23
1.2.3. Effet de surface	25
1.2.4. Formalisme de la fonction enveloppe	26
1.2.5. Puit quantique QW	28
1.2.6. Fil quantique QWW	28
1.2.7. Boite quantique QB	30
1.2.8. Boite quantique auto-organisées	31
1.2.9. point quantique QD: Nano-sphère colloïde	33
1.3. Conclusion	37
Chapitre 2 : Boites quantiques inhomogènes	38
Introduction	38
2.1. Boîte quantique homogène	38
2.2. Points quantiques inhomogènes	39
2.2.1. Description et historique	39
2.2.2. Points quantiques inhomogènes de type cœur/coquille	41
2.2.3. Points quantiques inhomogènes de type Cœur/double-coquilles	46
2.3. Stabilisation et fonctionnalisation des points quantiques	48
2.3.1. Stabilité des points quantiques	48
2.3.2. Solubilisation et fonctionnalisation	50
2.4. Méthodes de synthèse des points quantiques	53
2.4.1. Classification	53
2.4.2. Synthèse de boites quantiques Cœur/multi-coquilles	56
2.5. Techniques de caractérisations	59
2.6. Absorption	59

2.7. Photoluminescence.....	60
2.7.1. Principe et dispositif expérimental.....	60
2.7.2. Elargissement, forme et intensité des spectres.....	62
2.7.3. Etats excités.....	66
2.7.4. Temps de vie radiatif.....	66
2.8. Rendement quantique de fluorescence.....	67
2.9. Conclusion.....	68
Chapitre 3 : Concepts de l'exciton confiné et de l'état excitonique.....	69
Introduction.....	69
3.1. Concept d'exciton.....	69
3.1.1. Définition.....	69
3.1.2. Exciton tridimensionnel 3D.....	71
3.2. Excitons confinés.....	73
3.2.1. Exciton bidimensionnel 2D.....	73
3.2.2. Exciton unidimensionnel 1D dans un nano-cylindre.....	76
3.2.3. Exciton 0D dans une nano-sphère.....	79
3.3. Complexes excitoniques.....	84
3.3.1. Exciton neutre ou exciton libre (FE).....	85
3.3.2. Complexe exciton-impureté et exciton lié (BE).....	86
3.4. Conclusion.....	89
Chapitre 4 : Etats et transitions excitoniques dans les points quantiques inhomogènes.....	91
Introduction.....	91
4.1. Transitions excitoniques.....	91
4.1.1. Interaction avec la lumière : transitions optiques.....	91
4.1.2. Transitions optiques interbandes.....	93
4.1.3. Force de l'oscillateur d'une transition optique.....	93
4.1.4. Spectre d'absorption.....	94
4.2. Point quantique inhomogènes à puit infini.....	94
4.2.1. Présentation du nanosystème.....	94
4.2.2. Limite de stabilité.....	95
4.2.3. Profil de potentiel de confinement.....	97
4.3. Formalisme général de résolution.....	99
4.4. Etats excitoniques.....	104
4.5. Système à deux niveaux.....	106
4.6. Localisation des excitons.....	108
4.7. Effet de confinement sur l'énergie de liaison de l'exciton et stabilité thermique.....	110
4.8. Stabilité de l'exciton vis-à-vis des propriétés diélectriques.....	114

4.9. Contrôle optique	116
4.9.1. Double contrôle de gap	116
4.9.2. Cas limites et solutions asymptotiques:	119
4.10. Transitions excitoniques et spectre de luminescence	120
4.10.1. Nanosources mono-couleurs	120
4.10.2. Gamme spectrale de photoluminescence	122
4.11. Calcul de l'énergie de liaison par la méthode variationnelle	123
4.11.1. Formalisme de calcul	123
4.11.2. Résultats et discussions	125
4.12. Conclusion	130
Conclusion générale et perspective	131
Annexe A : Limite dimensionnelle de stabilité colloïdale	133
Résumé	137
Abstract	138
Références bibliographiques	139

Introduction générale

Les semi-conducteurs constituent depuis longtemps la base de l'optoélectronique moderne pour la réalisation de transistors et pour la conception des lasers et des photo-détecteurs de plus en plus performants. Avec l'avènement de la nanotechnologie, l'amélioration de ces composants a été rendue possible grâce au développement des techniques de croissance, qui ont permis la fabrication d'une très grande variété de semi-conducteurs de faibles dimensions telles que les puits quantiques, fils quantiques et boîtes ou points quantiques.

Les points quantiques sont connus par leur rendement quantique élevé par rapport à celui des puits et des fils quantiques, toutefois les états de surface peuvent diminuer leurs performances optoélectroniques. En effet, les états de surface piègent les porteurs de charges ce qui diminue leur nombre et par conséquent réduit les performances optoélectroniques. Pour pallier à ce problème, on a fait appel au recouvrement du point quantique par des coquilles qui suppriment ainsi efficacement et durablement les centres de recombinaison non-radiative aux interfaces. Cette conception de croissance produit des points quantiques inhomogènes. Les points quantiques inhomogènes ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leur haut rendement quantique et de leur photo-stabilité élevée à température ambiante grâce à la passivation assurée par le recouvrement par des coquilles. Ces caractéristiques les rendent comme des émetteurs efficaces. En plus de la réalisation de dispositifs tels que les QD lasers, les LED, ces nanomatériaux sont utilisés en étiquetage biologique, en photo-détection, en information quantique et dans la signalisation et le petit éclairage. Les points quantiques inhomogènes font l'objet de nombreuses études depuis les années 90. Il s'agit d'inclusions semi-conductrices cohérentes de taille nanométrique dans lesquelles les électrons et les trous sont confinés suivant les trois directions de l'espace, dans le cœur ou dans une des coquilles de façon contrôlable. La superposition de coquilles sphériques de tailles nanométriques donne de nouvelles propriétés électroniques et optiques. Les tous premiers points quantiques inhomogènes furent, en 1993 avec Eychmuller et al, il s'agissait de la nanostructure CdS/HgS/CdS synthétisées avec succès, suivie du système CdS/CdSe/CdS et puis après par plusieurs nanostructures élaborées par de nouvelles méthodes de synthèse et étudiées théoriquement et expérimentalement.

Le premier chapitre est une présentation des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs principalement des groupes II-VI et III-V, dans le but de rappeler quelques principes élémentaires et indispensables à la compréhension des propriétés des nanomatériaux et plus particulièrement les points quantiques homogènes et inhomogènes. La première partie est un rappel de la structure cristalline et des structures de bandes des semi-conducteurs massifs qui déterminent les propriétés optiques. La deuxième partie présente la notion de confinement, les effets de la taille et de la surface ainsi que les conséquences fascinantes qui en découlent et particulièrement le cas de la nano-sphère est détaillée.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les nanostructures cœur/coquille et cœur/double-coquilles ou points quantiques inhomogènes dans l'objectif de montrer les améliorations qu'elles apportent aux propriétés optoélectroniques des points quantiques homogènes. Un aperçu historique et bibliographique sera donné. Nous examinerons les conditions d'association des semi-conducteurs dans un point quantique inhomogène : le choix du désaccord de maille, les divers types d'alignement de bandes cœur-coquilles, la stabilité, la solubilisation et la fonctionnalisation des points quantiques inhomogènes. La seconde partie du chapitre sera réservée à une classification des méthodes de synthèse et à la caractérisation des points quantiques inhomogènes du type cœur/double-coquilles obtenues par les méthodes d'élaboration par voie de chimie douce développée par plusieurs groupes de recherche. Dans le chapitre 3 nous éclaircirons le concept d'exciton libre dans le massif et dans les systèmes de faible dimension, notamment le cas de la nano-sphère qui sera détaillé sous différents régimes de confinement. Le concept des complexes excitoniques fera l'objet d'un bref aperçu.

Le chapitre 4 est réservé à l'investigation théorique des propriétés optiques que nous avons mené sur les nouveaux points quantiques inhomogènes ZnSe/HgS/ZnSe, CdS/GaSb/CdS, ZnS/HgS/ZnS, CdS/InSb/CdS conçus à partir des semi-conducteurs de petits gaps HgS, GaSb et InSb. Ces nanomatériaux sont modélisés par un confinement à potentiel sphérique infini. Une étude détaillée sera effectuée sur le modèle adopté, la théorie de résolution et l'analyse des résultats. Cette investigation a pour objectifs la détermination de l'état et transition excitoniques fondamentales $1S_e-1S_h$ et l'étude de stabilité des excitons dans cet état à température ambiante et à sonder la gamme spectrale permise de photoluminescence.

Motivations et objectifs

Les points quantiques synthétisés par voie physique, par lithographie ou par auto-organisation sont connus par leur rendement quantique de fluorescence relativement élevé par rapport à celui des puits et des fils quantiques. Néanmoins ce rendement reste assez limité. La couche de mouillage ou substrat dans ces nanomatériaux, crée une dissymétrie et des centres non radiatifs pouvant diminuer les performances optoélectroniques. Par ailleurs la synthèse par voie chimique donne des points quantiques sphériques homogènes ou inhomogènes de tailles inférieures à 3 nm, donc très petits et sous forme de colloïdes mono-dispersés jusqu'à 5% [1][2][3][4][5][6].

Ces colloïdes sont maniables sur substrat solide pour des applications en électroluminescence par LED, en signalisation, en petit éclairage, en QDs laser pour télécommunications optiques [7][8], en photo-détection infrarouge [9][10][11][12][13] et en information quantique [15][16][17]. Les points quantiques peuvent avantageusement remplacer les puits quantiques utilisés comme zones actives dans plusieurs dispositifs optoélectroniques [9][10][11][12]. Ils sont aussi maniables en solution à solvant divers à des applications en sondes et imagerie biologiques [14] ou dans d'autres domaines. Cependant la photo-stabilité et le rendement quantique de fluorescence posent encore problème pour les boîtes quantiques homogènes et les effets de surfaces subsistent toujours. En effet, la dernière couche atomique ne peut pas satisfaire toutes ses liaisons atomiques. Les liaisons non satisfaites sont dites pendantes et sont donc très réactives. Par conséquent cette surface adsorbe des atomes de l'atmosphère et crée des défauts. La méthode la plus efficace pour pallier à ce problème et faisant le moins de dommage au matériau, fait appel au recouvrement du point quantique par une ou plusieurs coquilles, recouvertes de ligands, ce qui supprime efficacement et durablement les centres de recombinaison non-radiative aux interfaces. Cette conception de croissance produit des points quantiques inhomogènes qui possèdent de multiples propriétés optoélectroniques.

Dans l'objectif d'améliorer d'avantage les propriétés optiques des points quantiques inhomogènes, nous proposons dans ce travail de mémoire une conception de points quantiques inhomogènes qui renforce le confinement des excitons dans la première coquille, les stabilise

même à température ambiante, les isole par rapport à l'environnement électrostatique externe de la nanostructure et élargie le spectre de luminescence relatif à la transition excitonique fondamentale. La conception considérée des points quantiques inhomogènes se base sur un choix d'alignement des niveaux d'énergies gap renforçant le confinement géométrique. Ce renforcement assure la passivation et améliore ainsi nettement le rendement quantique de fluorescence, ce qui fera de ces nanomatériaux des émetteurs et des sondes biologiques inorganiques efficaces. Les excitons y deviennent très stables, à température ambiante, ce qui élimine les courants d'obscurité [13], rend la photo-détection efficace et donne une flexibilité aux conditions d'applications. Dans les points quantiques inhomogènes le renforcement de confinement isole les niveaux les plus bas de l'électron, du trou et de l'exciton par rapport à l'environnement électrostatique externe. Cet effet améliore la stabilité au photo-blanchiment et améliore la durabilité en application. En effet l'isolement diminue les phénomènes de relaxations de population des porteurs du continuum de la barrière qui influencent les propriétés optoélectroniques et dégradent la cohérence temporelle. Les points quantiques inhomogènes se rapproche d'avantage du model «Atome artificiel» ce qui ouvre le champ d'application à l'information quantique, aux portes logiques, à la cryptographie quantique où un lot de QDs constitue une clé...

Chapitre 1 :

Généralité sur les nanostructures à base de semi-conducteurs

Introduction :

En vue d'explorer les systèmes de faibles dimensions et plus particulièrement les points quantiques inhomogènes, la première partie du courant chapitre est consacré aux structures géométriques, cristallines et de bandes des matériaux semi-conducteurs massifs et à leurs propriétés optoélectroniques. La deuxième partie est une présentation de la notion de confinement et de ses effets sur les propriétés des matériaux dans les puits quantiques, les fils quantiques et les points quantiques homogènes.

1.1. Propriétés et caractéristiques des semi-conducteurs massifs

1.1.1. Classification suivant le groupe

Les matériaux semi-conducteurs sont des isolants au zéro absolu et conducteurs de façon limitée de l'électricité à température ambiante. Ils peuvent être dopés grâce à des impuretés pour altérer leurs propriétés électriques. Les matériaux semi-conducteurs les plus communs sont des solides inorganiques cristallins qui peuvent être classés suivant les groupes des atomes qui les composent. La figure 1.1 schématise cette classification où les chiffres romains font référence aux colonnes I, II, III, IV, V, VI etc du tableau périodique des éléments. La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des semi-conducteurs covalents, colonne IV ; aux semi-conducteurs polaires binaires III-V, II-VI, I-VII; puis polaire ternaire III-III-V , III-V-V; aussi polaire quaternaire et même II-IV-V₂ ou encore I-III-VI₂.

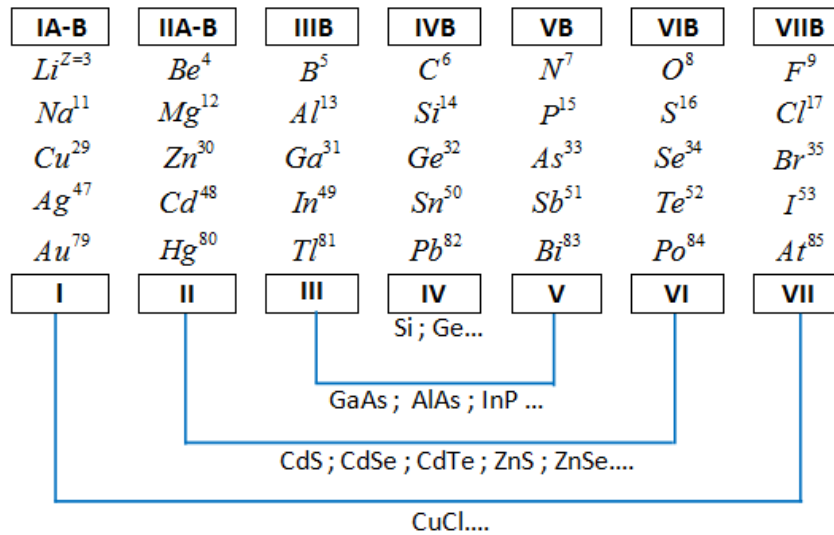


Figure 1.1 Extrait du tableau périodique des éléments chimiques et composition en SC binaires suivant leurs groupes.

La classification, selon les caractéristiques, répartit les semi-conducteurs en différents groupes dont les plus connus sont répertoriés dans le tableau 1.1.

Type	Groupe	Semi-conducteurs
Covalent	IV	Si, Ge, C (diamant), $SiC, SiGe...$
	III-V	$AlAs, GaAs, InAs, AlSb, AlN, GaSb ...$
Polaire binaire	II-VI	$HgS, CdS, ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe, CdS, ZnS, ZnO...$
	I-VII	$CuCl$
Polaire ternaire	III-III-V	$AlInAs, AlGaP, AlGaAs, Al_xGa_{1-x}As, InGaP, Cd_{1-x}Mn_xAs; Ga_{1-x}Al_xAs ...$
	III-V-V	$GaAsP, InAsSb$
	II-II-VI	$HgCdSTe$
Polaire quaternaire	III-III-III-V	$AlGaInP$
	III-III-V-V	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
	II-IV-V ₂	$ZnSiP_2$
	I-III-VI ₂	$AgGaS_2$

Tableau 1.1. Divers groupes de semi-conducteurs.

1.1.2. Structure cristalline des semi-conducteurs

Contrairement à la liaison IV-IV qui est purement covalente, les liaisons dans les groupes II-VI et III-V sont iono-covalentes. En effet dans ces groupes, l'hybridation sp^3 assure la liaison covalente et l'électronégativité assure l'aspect ionique. C'est cette ionicité qui va conférer aux II-VI et III-V leurs propriétés et caractéristiques dont une diversité de largeurs de la bande interdite, un environnement réactive plus ou moins aux champs électrostatiques par des valeurs variées de la permittivité diélectrique. Le caractère covalent, donc directionnel, de la liaison impose, lui, à chaque anion d'être au centre d'un tétraèdre formé par les cations et réciproquement. La structure cristalline de compacité maximale qui en résulte est soit cubique ou sphalérite, soit hexagonale avec maille wurtzite (figure 1.2). Ces deux mailles ne diffèrent l'une de l'autre, malgré les apparences, que par une rotation de 60° d'un tétraèdre sur deux, autour de la liaison. Les deux conceptions représentent l'équivalent de l'isomérisation de conformation de l'éthane C_2H_6 : décalée pour la blende et éclipsée pour la wurtzite. La figure 1.2 montre que la maille blende se décompose donc en deux sous-réseaux cubiques faces centrées imbriqués, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube, l'un étant occupé par l'anion (Se,S..), l'autre par le cation (Zn,Cd..) donc 8 atomes par maille, autant d'anions que de cations. L'arête du cube, notée a , est le paramètre de maille du matériau alors que dans le cas de la maille hexagonale le paramètre de maille est $a_{\text{hexag}} \approx a/\sqrt{2}$. Sous l'orientation (001), la structure blende apparaît comme un empilement de bicouches anion-cations; la périodicité entre bicouches vaut la moitié du paramètre de maille soit une " monocouche moléculaire" notée M.

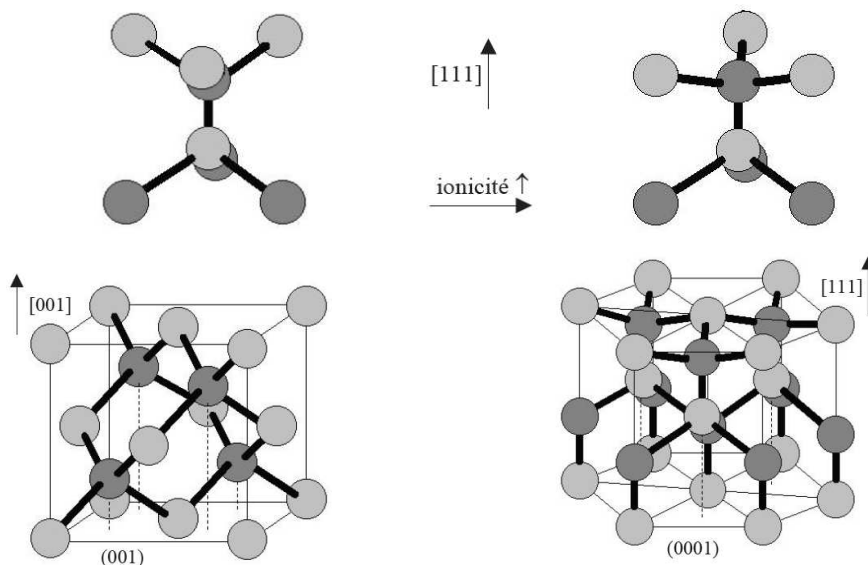


Figure 1.2 Mailles, blende à gauche et wurtzite à droite.

A titre d'exemple dans le sélénure de cadmium $CdSe$, la structure zinc blende est la phase thermodynamiquement stable à basse température alors que la structure wurtzite est plus stable à haute température. Pour ces nanocristaux, les principaux facteurs qui déterminent la structure sont les conditions de synthèse et la nature des ligands. Il a été observé que, pour des petits nucléides $CdSe$, la structure zinc blende serait préférable. La formation de nanocristaux de structure wurtzite devrait alors provenir d'une transition de phase soudaine quand la taille des cristaux atteint une taille critique [4]. Cette transition pourrait être empêchée par la présence de ligands forts qui réduisent le coefficient d'activité des complexes de cadmium [18]. Le rôle du ligand est dans tous les cas incontestable dans la détermination de la structure. En effet, aussi bien en milieu aqueux [19] qu'en milieu organique [20], le changement de ligand peut provoquer une modification de structure. Pour en conclure la structure blende, est invariante par 24 opérations de symétrie d'où au plus 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée, soit deux fois moins que pour l'holoèdre cubique à cause de l'absence de centre de symétrie. Sa notation internationale d'Herman-Mauguin est " T_d ": - 4 3 m": - 4 pour ses invariances par rotation de $2\pi/4$ suivie d'une inversion " $\times 3$ axes $\langle 001 \rangle$ ", 3 pour celles par rotation de $2\pi/3$ " $\times 4$ axes $\langle 111 \rangle$ " et m pour celles par réflexion " $\times 6$ plans $\{110\}$ ". Sa notation de Schönflies est T_d pour "Tétraèdre" ; ce groupe de symétrie présente 5 "solutions" distinctes notées de Γ_1 à Γ_5 [21].

1.1.3. Structure de bande

Dans le modèle quantique des atomes, les électrons sont délocalisés. Les orbitales atomiques, définies par des fonctions d'onde, correspondent à un volume, limité par une surface d'équiprobabilité, et décrivent les zones de l'espace où les électrons ont une forte probabilité de se trouver. Lorsque deux atomes interagissent entre eux, une combinaison linéaire de ces orbitales atomiques, par mise en commun des électrons de valence de chaque atome, donne naissance aux orbitales moléculaires, liantes et anti-liantes. On appelle cela le recouvrement atomique (Yu et al. 2005) [22]. Dans le cas simple de la molécule d'hydrogène H_2 , deux orbitales moléculaires sont, par exemple, obtenues par combinaison de deux orbitales 1s provenant l'une et l'autre d'un des deux atomes d'hydrogène. Deux fonctions d'onde correspondantes sont obtenues, une fonction symétrique Ψ^+ et une fonction antisymétrique Ψ^- . L'orbitale Ψ^+ est

dite liante et correspond à une forte probabilité de présence des électrons de liaison dans l'espace défini par la fonction d'onde associée. A contrario l'orbitale Ψ^- dite anti-liante, correspond à une faible probabilité de présence des électrons. À l'échelle des cristaux, une multitude d'atomes vont interagir entre eux et l'interaction des orbitales moléculaires, donnera alors lieu à des bandes d'énergies, la bande de valence et la bande de conduction, séparées par la bande interdite (figure 1.3.).

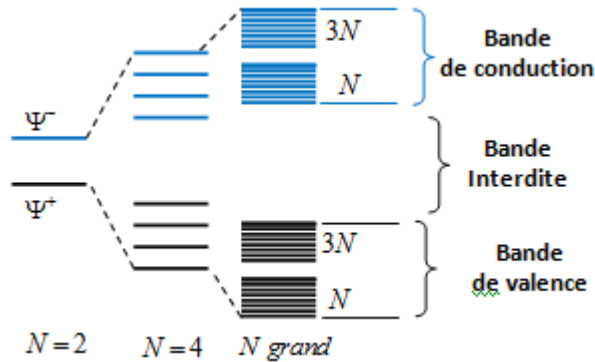


Figure 1.3 Couplage des orbitales ns et np dans le cas de N atomes : formation des bandes d'énergie.

Cette structure de bande est définie par un ensemble de courbes, les fonctions de Bloch $\Psi_n(\vec{k})$ données par l'équation (1.1), produits d'une onde plane, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction représentant la périodicité du réseau cristallin, $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ où n est un indice discret ($n = 1, 2, 3, \dots$), \vec{r} la variable de coordonnées dans l'espace direct et \vec{k} le vecteur d'onde, défini dans l'espace réciproque, indiquant la propagation des électrons. Ces fonctions définissent la dispersion des électrons dans le cristal.

$$\Psi_n(\vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

À ces fonctions peuvent être associées des énergies propres $E_n(\vec{k})$ dont la représentation dans l'espace réciproque donne la structure de bandes. Pour appréhender ceci, nous considérons les deux cas du Silicium Si et du Sulfure de Cadmium CdS; le premier est un cas simple de deux atomes identiques de Silicium de structure électronique $[\text{Ne}]3s^2p^2$, possèdent chacun 4 électrons de valence. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence par une liaison covalente, lève la dégénérescence en énergie des orbitales s et p en orbitales liantes et anti-liantes (figure 1.4).

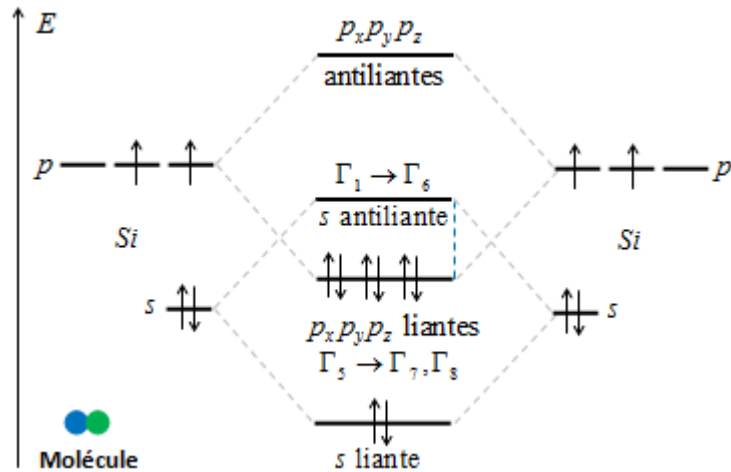


Figure 1.4 Dédoublement et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 atomes couplés (au centre). Les orbitales sont saturées.

Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé, les orbitales $p_x p_y p_z$ liantes de symétrie Γ_5 , et du premier niveau vide, orbitale s anti-liante de symétrie Γ_1 plus élevée. Entre ces deux niveaux se trouve le gap d'énergie. Du couplage maintenant entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux. Les orbitales liantes forment alors la bande de valence et les anti-liantes celle de conduction, séparées par la bande interdite. Pour le cas du Sulfure de Cadmium CdS , ce semi-conducteur binaire est du groupe II-VI qui est issu de l'interaction d'atomes de cadmium, élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev ($Cd : [Kr] 4d^{10}5s^2$) et d'atomes de soufre, chalcogène de la colonne VI ($S : [Ne] 3s^2 3p^4$). Le cadmium présente donc deux électrons de valence situés sur une orbitale s le Soufre six électrons de valence répartis sur des orbitales s et p . La figure 1.5 donne la construction du diagramme d'orbitales moléculaires.

Dans le cas du Sulfure de cadmium CdS les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau contenant des électrons, de symétrie Γ_5 , et du premier niveau vide, de symétrie Γ_1 plus élevée. Entre ces deux niveaux se trouve le gap d'énergie. Du couplage ainsi entre tous les atomes du cristal se forment les bandes d'énergie. La bande du haut forme alors la bande de valence et celle de bas la bande conduction, séparées par la bande interdite (figure 1.5). La prise en compte du spin dans les deux cas amène lui à considérer le groupe "double T_d " ce qui transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 .

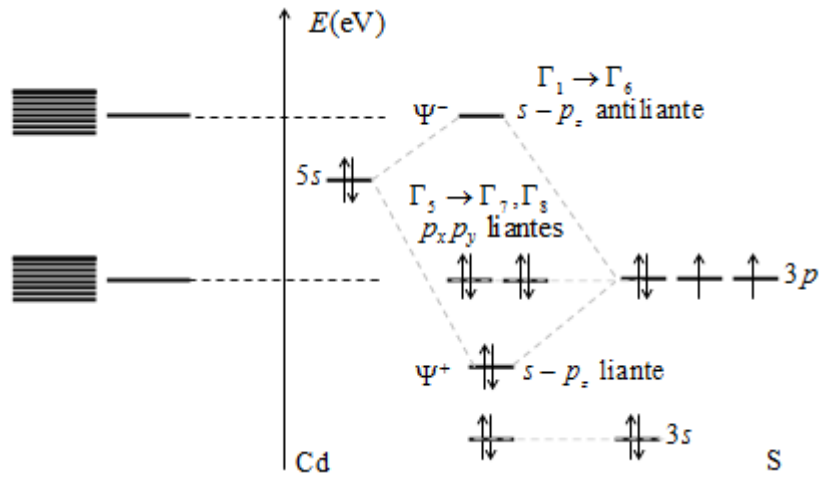


Figure 1.5 Diagramme d'orbitales moléculaires combinant le cadmium et le soufre ne tenant compte que des niveaux s et p.

En tenant compte du couplage spin-orbite (S, L) entre le spin S de l'électron et son moment orbital L ; Ces deux moments ne sont plus conservés séparément mais c'est le moment total $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ qui est conservé. La bande de conduction Γ_6 pour laquelle $L = 0$ n'est pas affectée par ce couplage. En revanche la bande de valence, pour laquelle on montre que $L = 1$, l'est. Cette bande est donc séparée en deux puisque $J = 3/2, 1/2$ qui sont respectivement les bandes Γ_8 et Γ_7 sur la figure 1.6 et la figure 1.7. Les deux bandes sont séparées par l'énergie de couplage spin-orbite habituellement notée Δ_{SO} , d'autant plus grande que l'on descend dans le tableau périodique. On notera que la bande Γ_8 pour $J = 3/2$ est dégénérée 4 fois, on a $J_z = \pm 3/2, \pm 1/2$ et la bande Γ_7 avec $J = 1/2$ est elle, dégénérée 2 fois, $J_z = \pm 1/2$.

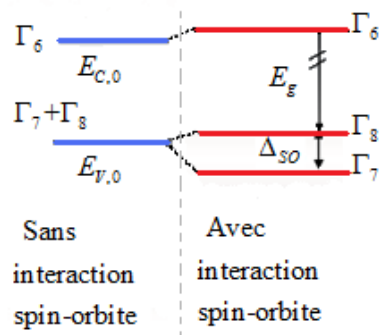


Figure 1.6 Levée de dégénérescence avec interaction spin-orbite.

La figure 1.7 représente alors la structure de bande au voisinage du gap et suivant la direction Γ formée par quatre courbes de dispersion $E(\vec{k})$, approximées paraboliques.

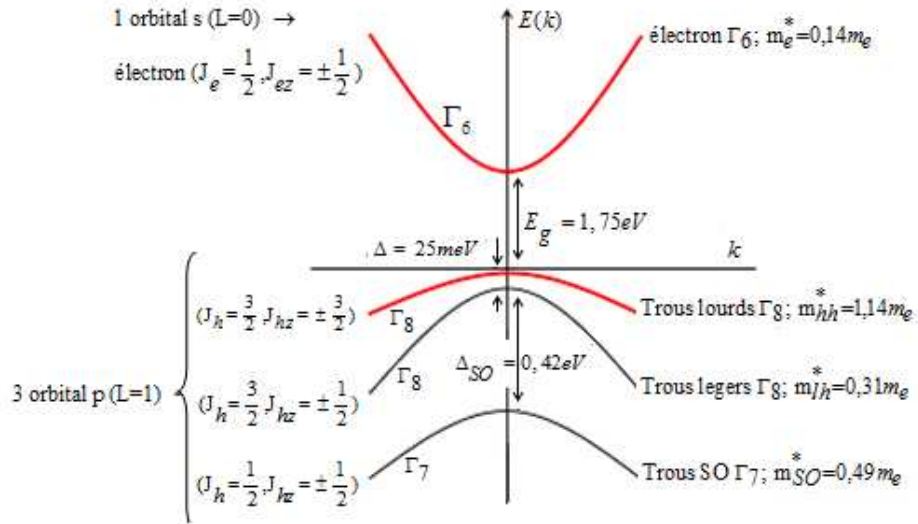


Figure 1.7 Représentation schématique de la structure de bandes du CdSe massif ne tenant compte que des niveaux s et p. La BC est la bande Γ_6 d'électrons, la BV est la bande Γ_8 de trous lourds.

Dans cette structure, la bande Γ_6 représente la bande de conduction qui s'approche paraboliquement au voisinage du centre de la zone Γ ($\vec{k} = \vec{0}$). D'autre part, en $\vec{k} = \vec{0}$ la bande de valence est donc la bande Γ_8 qui est au total dégénérée 4 fois. On remarquera sur la figure 1.7. que la bande de valence se sépare en deux pour $\vec{k} \neq \vec{0}$. Cela est dû à la différence de masse effective entre les trous de spin $J_{hz} = \pm 3/2$ et $J_{hz} = \pm 1/2$ qui impose une courbure de bande différente. Les trous avec $J_{hz} = \pm 3/2$ ont la masse effective la plus élevée m_{hh}^* donc leur énergie correspond à la bande la moins courbée, on appelle ces trous, les trous lourds. On donne sur le tableau 1.2 quelques valeurs des ces masses effectives. En revanche, les trous avec $J_{hz} = \pm 1/2$ sont appelés les trous légers de masse m_{lh}^* et leur énergie correspond à la bande la plus courbée sur la figure. Les porteurs de charge sont respectivement situés aux voisinages du minimum E_c de la bande de conduction et au maximum E_v de la bande de valence.

	CdTe	ZnTe
E_g (eV)	1,606	2,391
m_e^*	0,096	0,116
m_{lh}^*	0,556	0,396
m_{hh}^*	0,159	0,206

Table 1.2 bande interdite à 4K (directes), masses effectives de l'électron et du trou lourd.

Les énergies des quatres courbes de dispersion $E(\vec{k})$, peuvent être exprimées par les équations :

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.2)$$

Avec \hbar étant la constante de Planck réduite, k la valeur du vecteur d'onde, E_0 l'extremum de la bande et m^* la masse effective du porteur de charge. En prenant l'origine au sommet E_v de la bande de valence, les énergies pour les quatre courbes s'expriment donc par les équations :

$$\text{Energie de la courbe de dispersion dans la bande de conduction : } E_{BC} = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.3)$$

$$\text{Energie de la courbe de dispersion } J_h = 3/2, J_{hz} = \pm 3/2 : E_{hh} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*} \quad (1.4)$$

$$\text{Energie de la courbe de dispersion } J_h = 3/2, J_{hz} = \pm 1/2 : E_{lh} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*} \quad (1.5)$$

$$\text{Energie de la courbe de dispersion } J_h = 1/2, J_{hz} = \pm 1/2 : E_{SO} = -\Delta_{SO} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{SO}^*} \quad (1.6)$$

Où m_e^* , m_{hh}^* , m_{lh}^* et m_{SO}^* sont respectivement les masses effectives des électrons de conduction, des trous lourds, des trous légers et des trous de la bande de Split Off. La figure 1.8 représente la structure de bande du Tellure de cadmium CdTe suivant les différentes directions dans le cristal.

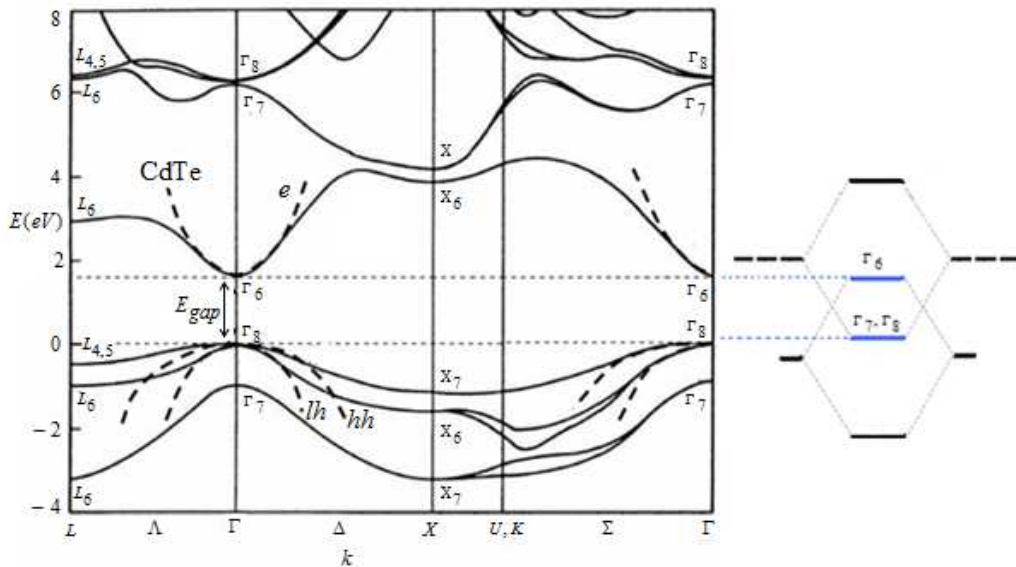


Figure. 1.8 Structure de bande électronique du CdTe dont la bande interdite est reportée en pointillés; $E_g \approx 1,6eV$ à 4K ; le maximum de la BV et le minimum de la BC sont au centre Γ de zone de Brillouin ; le semiconducteur est à bande interdite directe.

Matériau SC	Type polarité	Structure à 300K	pametre de maille Å	E _g (eV)	Type gap
ZnS	II-VI	Zinc blende	5,41	3,61	d
ZnSe	II-VI	Zinc blende	5,668	2,69	d
ZnTe	II-VI	Zinc blende	6,104	2,39	d
CdS	II-VI	Wurtzite	4,136/6,714	2,49	d
CdSe	II-VI	Wurtzite	4,3/7,01	1,74	d
CdTe	II-VI	Zinc blende	6,482	1,43	d
ZnO	II-VI	Zinc blende	3,25	3,4	d
HgS	II-VI	Zinc blende		0,5	d
ZnSb	II-V	Zinc blende		0,56	i
GaN	III-V	Wurtzite	3,188/5,185	3,44	d
GaSb	III-V	Zinc blende	5,65	0,7	d
InSb	III-V	Zinc blende	6,479	0,17	d
GaAs	III-V	Zinc blende	5,653	1,42	d
InP	III-V	Zinc blende	5,868	1,34	d
InAs	III-V	Zinc blende	6,058	0,35	i
AlSb	III-V	Zinc blende	6,135	1,6	i
GaP	III-V	Zinc blende	5,45	2,27	i
PbS	IV-IV	Rocksalt	5,936	0,41	d
SnTe	IV-VI	Rocksalt		0,18	d
PbSe	IV-IV	Rocksalt	6,117	0,28	i
PbTe	IV-IV	Rocksalt	6,462	0,31	i
Ge	IV	Diamant	5,65	0,66	i
Si	IV	Diamant	5,43	1,11	i

Table 1.3 Energie de gap et nature de bande interdite suivant le type de semi-conducteurs à 300K, « d » gap direct; « i » gap indirect [23][24].

1.1.4. Type de gap et propriétés optiques

Le gap des semi-conducteurs dépend de la température, il est évident que ces semi-conducteurs ont un intérêt pratique à la température ambiante 300K. Relativement à l'énergie de gap les semi-conducteurs sont classifiés suivant deux classes, ceux de bande interdite de type indirecte et ceux de bande interdite de type directe. Ces derniers sont qualifiés d'absorption et d'émission efficace. Le tableau 1.3 cite quelques uns de ces semi-conducteurs suivant leurs groupes, leurs types et valeurs de gaps à 300K. Parmi ces semi-conducteurs, il y a certain qui sont caractérisé par un petit gap et par suite des propriétés électroniques et optiques intéressantes.

1.1.5. Permittivité diélectrique et propriétés des matériaux

1.1.5.1 Différentes contributions à la permittivité diélectrique

Dans la matière une onde électromagnétique agit par l'intermédiaire de son champ électrique sur les molécules ou ions en les déformant. Le milieu va ainsi se polariser et les modifications

vont provoquer l'apparition d'un champ électrique induit qui s'ajoute au champ externe \vec{E} appliqué ou provenant d'une onde électromagnétique. L'étude de la polarisation \vec{P} ou de la polarisabilité α fait intervenir trois types de polarisations à l'échelle atomique :

i) La polarisation dipolaire P^{dip} ou polarisabilité dipolaire α^{dip} due à l'alignement partiel ou complet des moments dipolaires permanents existant avant l'application du champ externe. Cette polarisation dépend de la température.

ii) La polarisation ionique P^i ou polarisabilité ionique α^i qui est induite dans les composés ioniques ou partiellement ioniques. Cette polarisation est liée aux déplacements des ions sous l'effet du champ externe et notamment aux oscillations du réseau.

iii) La polarisation électronique P^e ou polarisabilité électronique α^e qui est induite par les déplacements des électrons par rapport à leurs noyaux. Cette contribution de polarisation intervient dans tous les solides.

On peut alors écrire le vecteur polarisation $\vec{P} = N\vec{p} = N\alpha\vec{E}_{loc}$ avec \vec{E}_{loc} est le champ local et α la polarisabilité totale qui tient compte des trois contributions $\alpha = \alpha^{dip} + \alpha^i + \alpha^e$. Dans un milieu linéaire la polarisation \vec{P} , qui définit le nombre de dipôles par unité de volume, le vecteur déplacement électrique \vec{D} et le champ électrique macroscopique \vec{E} sont reliés par :

$$\begin{cases} \vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} & \text{et} & \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} & \text{(S.I)} \\ \vec{P} = \chi_e \vec{E} & \text{et} & \vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} & \text{(C.G.S)} \end{cases}$$

χ_e et ϵ sont respectivement les tenseurs susceptibilité diélectrique et permittivité diélectrique relative du milieu. Elles sont sans dimension et dépendent de la structure. La susceptibilité χ_e mesure la capacité du milieu à se déformer et prend en considération les contributions dipolaire, ionique et électronique. La permittivité ϵ est macroscopique, donne la réactivité du matériau vis-à-vis d'un champ électrique et mesure sa réaction à la polarisation. Les tenseurs χ_e et ϵ sont liées par la relation :

$$\begin{cases} \epsilon = 1 + \chi_e & \text{(S.I)} \\ \epsilon = 1 + 4\pi \chi_e & \text{(C.G.S)} \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \epsilon = 1 + \chi_e^{dip} + \chi_e^i + \chi_e^e & \text{(S.I)} \\ \epsilon = 1 + 4\pi(\chi_e^{dip} + \chi_e^i + \chi_e^e) & \text{(C.G.S)} \end{cases}$$

Dans le cas où les propriétés du matériau ne dépendent pas de la position ou de la direction dans celui-ci le milieu est dit isotrope. Les termes χ_e et ϵ ne constituent plus des tenseurs et les vecteurs polarisation \vec{P} et déplacement \vec{D} sont parallèles au champ \vec{E} . Le cas d'un champ statique est peu important cependant le où \vec{E} varie sinusoidalement $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ a une grande

importance. Dans ce cas et si ε est réelle alors $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E}$ et $\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$ sont en phase avec \vec{E} et le suivent instantanément. Néanmoins est peu réaliste, en effet il y a souvent des pertes et des effets d'inertie. La polarisation est souvent en déphasage et ne suit pas instantanément le champ. Cet effet peut être expliqué en utilisant les notation complexe de la constante diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ et de l'indice de réfraction $n^* = n + i\zeta$. Les termes ε_1 et ε_2 représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de la constante ε . Les termes n et ζ représentent respectivement l'indice de réfraction optique et le facteur d'extinction qui est relié à l'absorption comme c'est pour le cas de ε_2 . Ces grandeurs sont reliées entre elles par les relations $\varepsilon = n^2$; $\varepsilon_1 = n^2 - \zeta^2$ et $\varepsilon_2 = 2n\zeta$. Pour une onde électromagnétique se propageant le long d'une direction (Oz) avec le vecteur d'onde $k = \frac{\omega}{c} n^*$ et la pulsation ω alors le champ est sous la

forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\omega}{c} \zeta z} e^{i(\frac{n}{c} \omega z - \omega t)}$$

Le premier terme exponentiel traduit un amortissement ou une absorption alors que le deuxième terme exponentiel traduit un phénomène de propagation ou de transmission. Pour un solide ionique, contenant des dipôles permanents, l'étude de la polarisabilité en fonction de la fréquence donne la courbe caractéristique sur la figure 1.9.

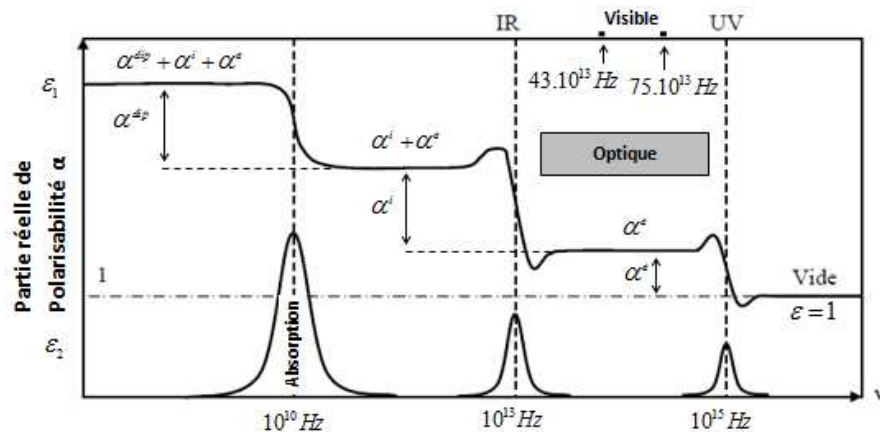


Figure 1.9 Représentation des différentes contributions de la polarisabilité et des composantes réelle et imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.

Dans le premier domaine les trois sources de polarisation contribuent. Puis la composante due à l'orientation des dipôles n'arrivent plus à suivre les changements rapides du champ pour des fréquences supérieures à une limite autour de 10^{10} Hz ($\lambda = 30 \text{ mm}$). Aussi la partie ε_1 réelle de ε va diminuer considérablement dans cette région. Parallèlement on va apparaitre une partie

imaginaire ε_2 de ε dans toute la gamme de diminution de ε_1 où les dipôles tournent encore mais de plus en plus déphasés par rapport au champ. Lorsque la fréquence augmente encore un peu, l'amplitude de rotation des dipôles permanents est négligeable : ne contribuent plus à la polarisation que les polarisations induites. Une seconde diminution de la composante diélectrique réelle, accompagnée d'une contribution d'une partie imaginaire (pertes), apparaît vers 10^{13} Hz ($\lambda = 30 \mu\text{m}$) pour les solides partiellement ou complètement ionisés. Le même phénomène se produit : les dipôles oscillants induits n'oscillent plus en phase, des pertes apparaissent, c'est-à-dire que les amplitudes des ondes diminuent. On aura absorption des ondes électromagnétiques dans toute cette région située dans l'infrarouge I.R. Au dessus de cette fréquence, les ions ne bougent plus et seule existe la polarisation électronique. En effet les électrons sont plus légers : c'est cette polarisation qui est responsable de l'existence d'une constante diélectrique supérieure à 1 pour l'optique. Puis même les électrons abandonnent après une région vers la fréquence 10^{15} Hz ($\lambda = 0,3 \mu\text{m}$) c'est-à-dire dans l'Ultraviolet U.V. où apparaît de nouveau une constante imaginaire et beaucoup d'absorption. La constante diélectrique pour des fréquences supérieures à 10^{15} Hz peut être considérée comme égale à l'unité.

1.1.5.2 Permittivité diélectrique des matériaux dans la gamme optique

Dans le domaine optique, comme la figure 1.9 le montre, la constante diélectrique provient presque de la polarisabilité électronique. L'existence de fréquences de résonances pour les atomes, analogues à ceux d'un oscillateur harmonique, conduit Lorentz à introduire son modèle dit de Lorentz pour calculer la contribution électronique. Le modèle est basé sur un comportement classique de "l'électron élastiquement lié" à son noyau et soumis au champ de l'onde électromagnétique. L'électron de charge e et de masse m est soumis alors à une force de rappel $\vec{T} = -\kappa \cdot \vec{r} = -m\omega_0^2 \cdot \vec{r}$ de la part du noyau et une force de frottement $\vec{F} = -m\Gamma \cdot \frac{d\vec{r}}{dt}$ où ω_0 est la pulsation propre de l'électron, κ la constante de rappel; Γ l'inverse du temps de relaxation et \vec{r} est le déplacement de l'électron. L'électron est aussi soumis à l'interaction d'une onde électromagnétique de champ électrique variable à la pulsation ω sous la forme $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$. L'équation du mouvement de l'électron est alors:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{r} = -e\vec{E} \quad (1.7)$$

Le déplacement de l'électron suit alors la loi de variation du champ \vec{E} est alors régi par la loi $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$. La fonction diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ dans un milieu isotrope prend donc la

forme :

$$\varepsilon = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (1.8)$$

Avec $\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}$; ω_p est la pulsation plasma du matériau, c'est une caractéristique du matériau et N nombre de dipôle. En considérant l'indice complexe n^* on obtient les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} = n^2 - \zeta^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\Gamma\omega\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} = 2n\zeta \quad (1.9)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ est une fonction impaire qui admet deux extremums $\omega = \omega_0^\pm \sqrt{1 \pm \frac{\Gamma}{\omega_0}}$ et admet un point

d'inflexion en ω_0 alors que $\varepsilon_2(\omega)$ est une fonction "Lorentzienne" paire centrée en ω_0 . Ces deux fonctions admettent trois régions de discussion dans la gamme optique comprise entre l'I.R. et l'U.V. autour la fréquence propre $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$. L'atome possède en faite plusieurs fréquences

propres, suivant la distance entre le noyau et l'orbital où se trouve l'électron élastiquement lié. La série de Lyman est dans l'U.V. et la série de Balmer dans le proche U.V. et le visible...

Tant que dans la gamme optique où nous travaillons la pulsation vérifie $\omega \gg \omega_0$, alors la composante imaginaire d'extinction ζ tend vers 0 par suite $\varepsilon_2 = 0$. La constante diélectrique

optique notée d'habitude ε_∞ est $\varepsilon = \varepsilon_\infty = \varepsilon_1 = n^2$ et la polarisabilité est quasi-constante $\alpha^e = \frac{e^2}{m\omega^2}$. L'énergie de gap est inversement proportionnelle au carré de l'indice de

réfraction et donc :

$$E_g \propto \frac{1}{n^2} = \frac{1}{\varepsilon} \quad (1.10)$$

Plus le gap est petit, plus n est grand et plus ε est grand. La constante diélectrique des matériaux ioniques est inférieure à celle des matériaux covalents comme indiqué dans le tableau 1.4. Dans le cas où $\omega^- < \omega < \omega^+$ alors ω est proche de ω_0 c'est-à-dire proche de la résonance, il a y

par suite forte réflexion et forte absorption tandis que lorsque $\omega \gg \omega_0$, la fonction ε_2 tend vers 0; et ε_1 tend vers 1 (vide), il s'agit alors d'une zone où il n'y a ni réflexion ni absorption.

1.1.5.3 Limites statique et optique de la permittivité diélectrique des matériaux

Dans le cas d'un solide ionique ou partiellement ionique ne contenant pas de dipôles permanents, deux contributions de la polarisabilité entre dans l'expression de la permittivité diélectrique $\varepsilon = 1 + \chi_e^e + \chi_e^i$. Une étude vibrationnelle donne les expressions :

$$\chi_e^i = \frac{A}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_T^2}} \quad \text{et} \quad \varepsilon(\omega) = 1 + \chi_e^e + \frac{A}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_T^2}}$$

Avec A une constante et $\omega_T = \omega_{TO}$ est la pulsation de vibration propre des ions (transverse optique). La fonction diélectrique admet une limite asymptotique en ω_T . Lorsque la pulsation augmente vers la gamme optique alors χ_e^i tend vers 0 et la permittivité diélectrique tend vers la permittivité optique $\varepsilon = 1 + \chi_e^e = \varepsilon_\infty$. Par contre si la pulsation est faible alors la permittivité diélectrique tend vers $\varepsilon = 1 + \chi_e^e + A = \varepsilon_\infty + A = \varepsilon(0)$. L'étude de la variation de la fonction $\varepsilon(\omega)$ en fonction de la pulsation du champ électrique donne la courbe de la figure 1.10 où

$\omega_L = \omega_{LO} = \omega_T \sqrt{1 + \frac{A}{\chi_e^e}}$ est le zéro de cette fonction.

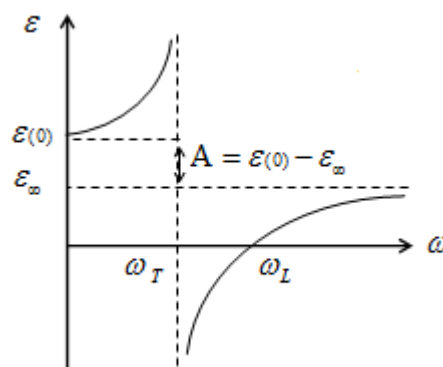


Figure 1.10 Variation de la fonction diélectrique.

En haute fréquence et dans le domaine optique ($\nu > 10^{13}$ Hz : I.R. – Visible - P.U.V.) la constante diélectrique prend sa valeur optique ε_∞ . En basse fréquence la fonction tend vers sa limite statique. Les ondes électromagnétiques de fréquence $\omega \in [\omega_T, \omega_L]$ de permittivité négative ne se

propagent pas dans le milieu mais se réfléchissent à la surface. Le tableau 1.4 suivant donne les valeurs des permittivités statiques et optiques de différents matériaux.

Matériau	Type	$E_g(300K)$	$\epsilon^{(0)}$	ϵ_∞
KCl	ionique	7,5	4,85	2,1
ZnO	II-VI	3,4		8,5
ZnS	II-VI	3,68		8,3
ZnSe	II-VI	2,69		8,7
ZnTe	II-VI	2,28		9,7
CdS	II-VI	2,52		8,8
CdSe	II-VI	1,76		9,5
CdTe	II-VI	1,45		10,3
HgS	II-VI	0,5		11,36
GaAs	III-V	1,42	12,9	10,9
InP	III-V	1,34	12,4	9,6
GaSb	III-V	0,68	16,1	15,69
InAs	III-V	0,35	14,9	12,3
InSb	III-V	0,17	17,7	15,7
Si	IV-IV	1,1	11,7	11,7
Ge	IV-IV	0,7	15,8	15,8

Table 1.4 Sens de variation du gap E_g , de la constante diélectrique statique ϵ_r , pour des matériaux covalents ou ioniques

Au sein du même groupe II-VI (ou III-V), un atome lourd contient un nombre plus important d'électrons (tab.1.1) qu'un atome léger ainsi sa polarisation électronique est plus probable pour un champ électrique fixé, donnant lieu à une contribution électronique plus forte. D'autres part les électrons de la couche d ont tendances à se délocaliser plus facilement, donc les "binaires" à base de semi-conducteurs ayant une orbital d ont un aspect ionique plus important. Ces binaires se trouvent avec une polarisabilité plus grande et par suite une susceptibilité supérieur ce qui a pour conséquence de diminuer le gap et augmenter la constante diélectrique. En effet, Plus la permittivité électrique est importante, plus le gap est faible (Eq. (1.10)). Dans les semi-conducteurs binaires, les liaisons II-VI et III-V résultent de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques en liaison covalente, avec en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'anion, électronégatif, et le cation. Ces liaisons sont donc iono-covalentes au contraire de la liaison IV-IV (Si, Ge) qui, elle, est purement covalente. C'est cette ionicité qui donne aux II-VI et III-V leurs propriétés et caractéristiques dont une diversité de gamme de bande interdite. Au fur et à mesure que l'ionicité augmente, c'est-à-dire en passant

de la liaison covalente IV-IV au groupe III-V et puis au groupe II-VI ou au groupe de matériaux ioniques on remarque sur le tableau 1.4 que la bande interdite prend une gamme de valeurs plus grande et la constantes diélectriques prend une gamme de valeurs plus petite. Malgré le petit gap, que possèdent certains de ces semi-conducteurs comme InSb, GaSb, InAs et HgS, qui favorise la migration des électrons vers la BC et qui a pour effet de peupler cette bande, leurs permittivités élevées affaiblissent les interaction coulombiennes électron-trou, freinent cette migration et favorisent ainsi la formation d'exciton.

1.2. Systèmes de basse dimensionnalité

1.2.1. Confinement et quantification des états

Il est possible, dans un cristal, de quantifier spatialement le mouvement d'un électron ou d'un trou d'énergie E (par rapport au bas de la bande de conduction ou du haut de la bande de valence) en restreignant suivant au moins une des trois directions de l'espace son déplacement sur une distance inférieure à leur longueur d'onde de De Broglie définie par la relation (1.11).

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}} \quad (1.11)$$

L'extension spatiale du potentiel de confinement doit être telle que les énergies de confinement E soient supérieures à l'énergie thermique $k_B T$ à la température T pour ne pas occulter la quantification c'est-à-dire il faut que :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}} < \frac{h}{\sqrt{2m^*kT}} = \lambda_{th} \quad (1.12)$$

Où λ_{th} est appelée longueur d'onde thermique de De Broglie. Ainsi les effets quantiques apparaissent pour des épaisseurs inférieures à cette longueur caractéristique qui est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Par exemple, dans le cas de InAs, la masse effective de l'électron est égale à $0,023m_e$ (m_e la masse de l'électron libre) et ceci donne lieu à une température de 300K à une longueur d'onde thermique de De Broglie de l'ordre de 52,7nm. Les propriétés électroniques des structures à charges confinées changent considérablement. Ainsi, on peut confiner une charge dans une direction de l'espace pour former un puits quantique $2D$, dans deux directions de l'espace pour former un fil quantique $1D$ ou même dans les trois directions de l'espace pour former un point quantique $0D$. Une des conséquences du confinement électronique est la discrétisation de la structure électronique de

ces matériaux et le changement du profil de la densité électronique. La figure 1.11 illustre, par une approche comparative, la densité d'état et la discrétisation des niveaux d'énergie suivant la dimension du nanomatériau. On ne peut passer aussi sans parler de l'effet de suritesse remarqué avec le confinement. En effet, dans un nanomatériau la variation de la position Δx du porteur de charge tend vers zéro, ce qui se traduit par une tendance vers une très grande valeur de son impulsion Δp ($\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$) et par suite par une suritesse du porteur de charge. Les propriétés optiques linéaires et non-linéaires des nanomatériaux sont fortement modifiées par rapport à celles du semi-conducteur massif ayant la même composition chimique. L'étude de ces nouvelles propriétés constitue un vaste domaine de recherche fondamentale et appliquée. Pour le cas des boîtes quantiques épitaxiées la figure 1.11 est un peu idéalisée, car il faut tenir compte, dans la pratique, des continuums d'états électroniques 2D ("Wetting Layer") associés à la couche de mouillage et à ceux des barrières 3D associées au substrat.

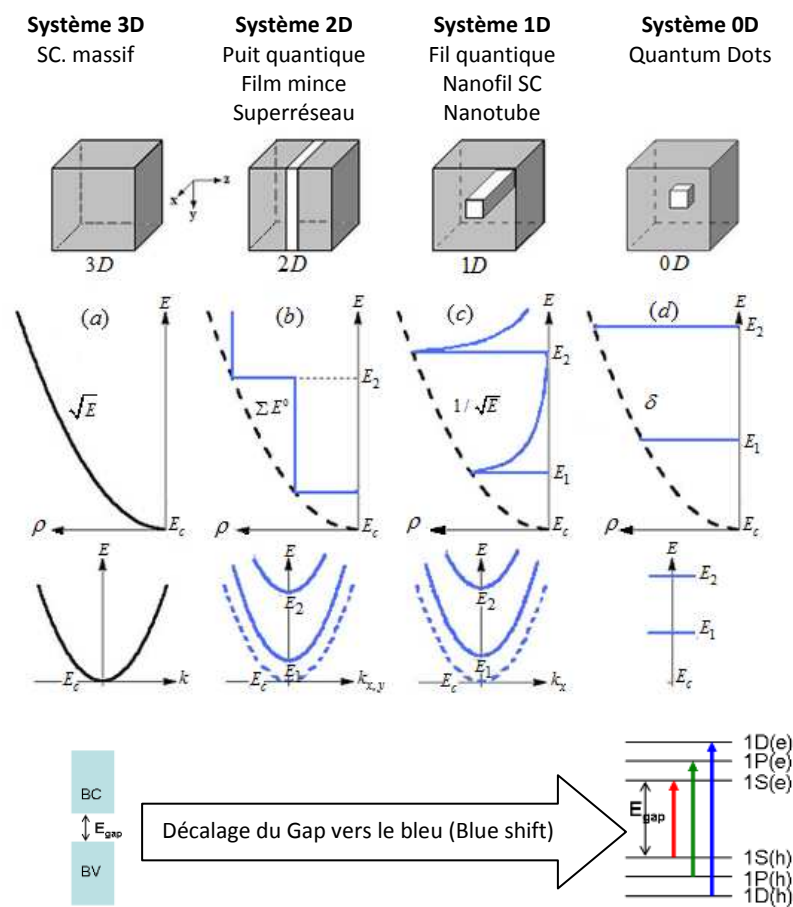


Figure 1.11 Effets de confinement (QSE). Densité d'états électronique ρ et relation de dispersion en fonction de la dimension

A l'heure actuelle et vu les différentes approches et méthodes de synthèses, les nanomatériaux se trouvent sous différentes formes géométriques. La figure 1.12 expose les formes des nanomatériaux les plus courants.

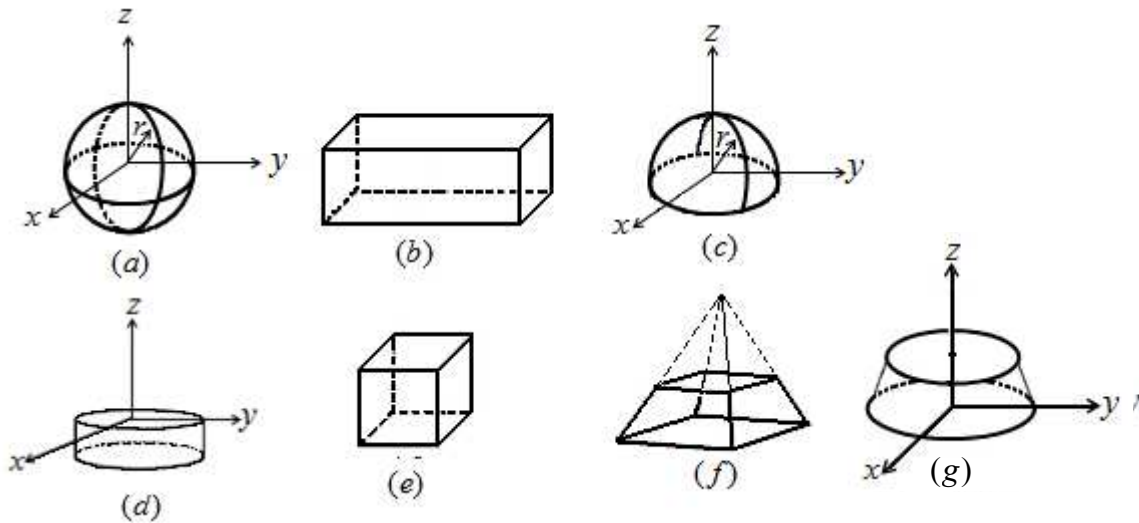


Figure 1.12 Diverses formes schématisques de BQ (a) nanocristal sphérique (b), (c), (d), (e), (f) et (g) BQ épitaxiées respectivement parallélépipédique, demi-sphère, cylindrique, cubique, pyramidale tronquée et conique tronquée. Avec un système de coordonnées cartésiennes ou cylindriques ou sphérique.

1.2.2. Effet de la taille : Quantum Size Effect

À l'état massif, un semi-conducteur non dopé présente une bande de valence, pleine, et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite, le gap, de largeur E_g . Par excitation lumineuse à la fréquence ν_{ex} avec des photons d'énergie $E_{ex} = h\nu_{ex} > E_g$, un électron de la bande de valence peut passer dans la bande de conduction et ainsi un trou est créé dans la bande de valence. La fluorescence correspond à la recombinaison radiative de cette paire électron-trou par émission d'un photon d'énergie $h\nu_{fluo} = E_g$, l'excès d'énergie $h\nu_{ex} - h\nu_{fluo}$ étant évacué sous forme de chaleur en phonons. La fluorescence est d'autant plus probable que la température est faible et que le semi-conducteur contient peu de défauts de structure. Sous l'effet du confinement quantique $0D$ et avec un nombre fini d'atomes, les bandes d'énergie d'un nanocristal se scindent en niveaux discrets, dont l'écart augmente lorsque la dimension du nanomatériau diminue. La figure 1.13 représente la comparaison de deux études théorique et pratique de la variation du pic de photoluminescence et du gap de nanomatériaux sphériques en fonction de leur rayon. Les courbes à gauche montrent que l'étude théorique en ligne continue coïncide avec l'étude expérimentale illustrant ainsi l'augmentation de l'énergie du pic de PL si le

rayon diminue. Les courbes à droite de la figure 1.13 montrent pour plusieurs nanomatériaux que le gap augmente quand le rayon diminue.

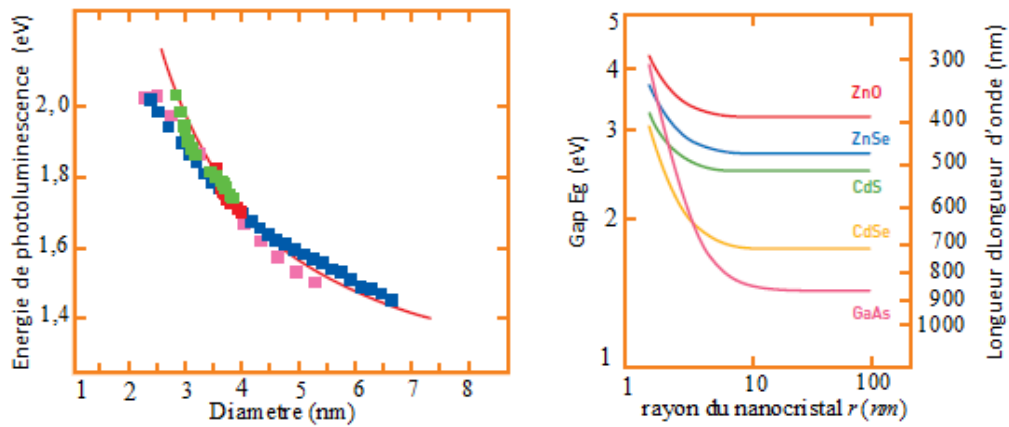


Figure 1.13 A gauche, variation de l'énergie du pic PL lorsque la taille diminue (carrés) comparée à la prédiction du modèle de confinement quantique (ligne continue). A droite variation théorique du gap calculé à partir de l'équation [26][27] pour l'oxyde de zinc ZnO, séléniure de zinc ZnSe, sulfure de cadmium CdS, séléniure de cadmium CdSe et arséniure de gallium GaAs [28].

Sous excitation lumineuse appropriée, les nano-cristaux peuvent réémettre par fluorescence des photons d'énergie égale au gap. Suivant le rayon du nano-cristal, on peut couvrir une large gamme d'énergies de gap, ce qui correspond à une large gamme spectrale allant du proche infrarouge au proche ultraviolet. La figure 1.14 donne un exemple de spectres d'absorption et de fluorescence des nano-cristaux de CdSe.

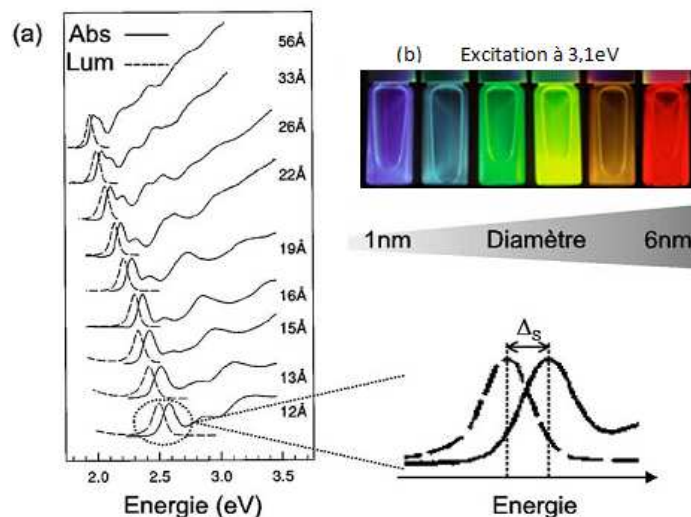


Figure 1.14 (a) Spectres d'absorption et d'émission de nanocristaux de CdSe de différentes tailles [29], qui ont été obtenus à partir d'une excitation dans le proche UV. Le décalage de Stokes Δ_s non résonant est représenté sur l'agrandissement d'un spectre. (b) Mise en évidence de l'accordabilité de l'émission des nanocristaux de CdSe en fonction du diamètre.

1.2.3. Effets de surface

Le concept de cristal infini ou massif trouve sa légitimité en raison de l'extraordinaire proportion $p = N_v/N_s$ du nombre d'atomes de volume N_v par rapport au nombre d'atomes de surface N_s . Néanmoins en pratique, un cristal, possède toujours des surfaces qui sont implicitement présentes dans l'explication de beaucoup d'effet. Dans l'interaction d'un cristal avec une onde électromagnétique extérieure, il est nécessaire que celle-ci ait traversé la surface externe S pour exciter les électrons. Ces interactions augmentent à l'échelle nanométrique car la proportion $p = N_v/N_s$ s'inverse notablement. En effet le pourcentage d'atomes de surface évolue avec la taille des nanoparticules comme l'illustre la table 1.5 d'après Affset 2006 [30]. Les points quantiques considérés dans ce mémoire sont des nano-cristaux sphériques de semi-conducteurs dont le nombre d'atomes par nanoparticule peut varier de quelques centaines à des dizaines de milliers d'atomes arrangés selon un réseau cristallin.

Nombre total d'atomes	Pourcentage des atomes de surface %
13	92
55	76
147	63
309	52
561	45
1415	35

Table 1.5 Evolution du pourcentage d'atomes de surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.

Cette inversion de proportion, en nanométrique, induit aussi bien des effets de surfaces que des effets de volumes prouvés dans l'étude d'équilibre thermodynamique des surfaces de systèmes nanométriques par l'intermédiaire de la fonction d'état énergie libre F associée à une nanoparticule de volume V délimitée par une surface S . Au cours d'une transformation infinitésimale modifiant l'état de déformation de la nanoparticule à entropie et nombre total $N = N_v + N_s$ d'atomes constant, et pour une surface S libre, l'énergie libre F varie à l'existence de trois travaux mécaniques. Le travail des forces élastiques en volume; le travail de déformation de la surface à nombre d'atomes de surface constant N_s et le travail de création de surface à déformation constante qui est aussi un terme de surface. Ce dernier travail intervient lors du clivage d'un cristal par exemple; ou bien lors du mouillage d'une goutte d'eau sur un substrat.

Dans ce cas, les molécules d'eau situées dans le volume de la goutte se déplacent jusqu'à la surface afin d'agrandir l'aire de celle-ci, ce qui permet à la goutte d'atteindre sa configuration d'équilibre. L'état d'équilibre est atteint lorsque $dF = 0$. Dans le cas d'objets qui présentent un nombre d'atomes de volume très grand devant le nombre d'atomes de surface, comme en massif, l'expression de dF est réduite au seul terme de volume et l'état d'équilibre correspond à une déformation nulle dans tout le matériau [31]. Cependant dans le cas de nanoparticule dans laquelle le nombre d'atome de surface est important, la déformation interne est non nulle à l'équilibre, ce qui se traduit par une contraction de la maille cristalline. Le degré des effets de la contrainte de surface dépendent de l'interaction entre atomes, donc du type de cristal : métallique, ionique, covalent, iono-covalent., et influence alors sur la périodicité du réseau et sur les interactions et la structure de bande et par suite sur les propriétés optoélectroniques.

1.2.4. Formalisme de la fonction enveloppe

L'approximation de la masse effective (théorie $k.p$ à une bande) dans les semiconducteurs permet de tenir compte au premier ordre les interactions entre les différentes bandes d'énergies. Ce formalisme simple fournit essentiellement des informations qualitatives. En effet, les bandes ne sont paraboliques qu'au voisinage du centre de zéro. La validité de ce modèle est ainsi limitée à une fraction de la zone de Brillouin. La plus part des modèle de structure électronique de nanocristaux reposent sur l'approximation de la masse effective, dans laquelle la description des états d'un semi-conducteur confiné se fait grâce à la méthode de la fonction enveloppe [12]. Celle-ci nécessite de considérer deux échelles de longueur bien distinctes, la taille du système R ($R \geq 5nm$) et le pas du réseau cristallin a ($a \ll 5 \text{ \AA} \ll R$). La fonction d'onde d'un électron ou d'un trou peut toujours s'écrire comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch :

$$\Psi_n(r) = \sum_k c_{n,k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(r) \quad (1.13)$$

où $u_{n,k}(r)$ est la partie locale de la fonction de Bloch, qui a la périodicité a du réseau cristallin et n désigne l'indice de la bande. La solution de l'équation de Schrödinger donnée par la relation

$$H\Psi_n(r) = E_n\Psi_n(r) \quad (1.14)$$

se fait en général dans la première zone de Brillouin (figure 1.15) et les autres valeurs de $E_n(k)$ dans l'espace des k s'obtiennent par périodicité et rabattement dans cette zone. Cette

cellule élémentaire du réseau réciproque possède plusieurs directions de haute symétrie. Dans la plus part des semi-conducteurs, les directions étudiées sont les directions ΓL [111] et ΓX [100] qui représentent les directions de l'espace réciproques. Le voisinage de Γ décrit le centre de zone alors que celui de X ou L indique un bord de zone.

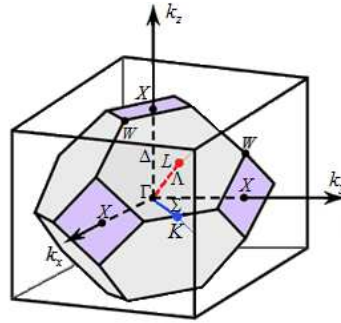


Figure 1.15 Première zone de Brillouin de la structure zinc blende

Pour former un paquet d'onde dans une structure confinante de taille R , il faut sommer sur des fonctions de Bloch sur un domaine $\Delta k = 1/R$. En général, un nanocristal est constitué de plusieurs centaines à un millier d'atomes ; on a donc $R \gg a$. Comme $u_k(r)$ dépend peu de k sur Δk , donc la fonction d'onde d'un état dans la boîte s'écrit :

$$\Psi(r) = u_0(r) \sum_k c_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.15)$$

Puis on cherche à résoudre une équation différentielle sur la fonction enveloppe $\Phi(r)$:

$$\Psi(r) = u_0(r) \Phi(r) \quad (1.16)$$

où l'on a posé :

$$\Phi(r) = \sum_k c_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.17)$$

Nous avons donc séparé la fonction d'onde en une composante locale de Bloch $u_0(r)$ ayant la périodicité du réseau et une fonction enveloppe $\Phi(r)$. La partie locale est indépendante du potentiel de confinement et est déterminée par la structure de bandes du massif. L'effet du confinement est entièrement contenu dans la fonction enveloppe et peut être traité indépendamment en considérant les fonctions d'ondes propres d'un porteur (électron ou trou) dans un potentiel confinante donné. Donc pour décrire l'effet d'un potentiel supplémentaire $V_s(r)$, considéré comme perturbation, la méthode de la fonction enveloppe consiste à rechercher la fonction d'onde sous la forme $\Psi(r) = u_0(r) \Phi(r)$, puis on cherche à résoudre une équation différentielle qui porte sur la fonction enveloppe $\Phi(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Phi(r) + V_s(r) \Phi(r) = (E - E_g) \Phi(r) \quad (1.18)$$

La partie locale $u_0(r)$ de la fonction de Bloch est déterminée par la seule structure atomique du semi-conducteur, elle est donc indépendante du potentiel de confinement. L'effet de confinement est totalement contenu dans la fonction enveloppe $\Phi(r)$ du porteur, donnée par les états d'un électron (ou trou) dans le potentiel de confinement. Dans la suite on s'intéresse au confinement d'un électron (trou) dans trois directions.

1.2.5. Puit quantique QW

Il s'agit d'une structure où un semi-conducteur de petit gap de forme plane est pris entre de part et d'autre le même semi-conducteur de grand gap. Les porteurs de charges du semi-conducteur du milieu sont alors géométriquement confinés dans un espace plan. Lorsqu'un puit quantique est excité, l'exciton créé subit les contraintes dimensionnelles imposées par le confinement. L'électron et le trou formés acceptent alors une énergie cinétique E_c plus élevée parallèlement au confinement. La relation de dispersion pour les porteurs de charge et pour un potentiel de confinement infini peut s'écrire sous la forme :

$$E_n(k) = E(k_{\perp}) + E(k_{\parallel}) = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \quad (1.19)$$

$$E(k_{\parallel}) = E(k_{x,y}) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) \quad (1.20)$$

$$E(k_{\perp}) = E(k_z) = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} = E_n \quad (n=1, 2, \dots) \quad (1.21)$$

Où $k_{\parallel} = k_{x,y}$ (figure 1.18) le vecteur d'onde dans le plan (x,y) de confinement; $k_{\perp} = k_z = n \frac{\pi}{L}$ le vecteur d'onde perpendiculaire à la direction de confinement; L est l'épaisseur du puit. La quantification se fait alors perpendiculairement au plan de confinement.

1.2.6. Fil quantique QWW :

a) Fil quantique parallélépipédique

Les porteurs de charges sont dans un semi-conducteur où le confinement géométrique est suivant deux directions y et z (figure 1.18). Pour des barrières de potentiel de confinement infinies, pour un modèle de semi-conducteur de section carrée de côté $L_y = L_z = L$, l'énergie des

porteurs de charge est quantifiée suivant les deux directions de confinement y et z et prend l'expression suivante où $n = 0, 1, 2, \dots / \ell = 0, 1, 2, \dots$:

$$E(k) = E(k_x) + E(k_y) + E(k_z) = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} + \ell^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} \quad (1.22)$$

$$E(k) = E_{n\ell} + E(k_x) = (n^2 + \ell^2) \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} \quad (1.23)$$

b) Fil quantique cylindrique

Les fils quantiques cylindriques peuvent être traité suivant que le potentiel de confinement est fini ou infini. Dans le cas d'un potentiel infini, soit un semi-conducteur localisé dans un domaine cylindrique de rayon R et de longueur L_z entouré d'un autre semi-conducteur réalisant la barrière de potentiel de confinement donné, dans le système de coordonnées cylindrique, sous la forme :

$$V(\rho) = \begin{cases} 0 & \text{pour } \rho \leq R \\ \infty & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (1.24)$$

i) Cas d'un fil de longueur infini (L_z très grand)

Dans un système de coordonnées cylindrique $r(\rho, \varphi, z)$, l'Hamiltonien associé à une particule de masse m^* confinée dans le cylindre peut s'écrire sous la forme :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m^*} \Delta + V(\rho) = \frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\rho) \quad (1.25)$$

La fonction propre solution de l'équation de Schrödinger est :

$$\Psi_{n\ell q_z}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi L_z R} J_{\ell+1}(k_{n\ell} R)} J_{\ell}(k_{n\ell} \rho) \exp(iq_z z) \exp(i\ell \varphi) & \text{pour } \rho \leq R \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (1.26)$$

Où J_{ℓ} est la fonction de Bessel d'ordre ℓ et q_z est le vecteur d'onde de l'électron suivant z . La condition aux limites $\Psi_{n\ell q_z}(\rho = R) = 0$ permet de déterminer les valeurs de $k_{n\ell} = \chi_{n\ell} / R$ avec $\chi_{n\ell}$ sont les racines de la fonction $J_{\ell}(\ell = 1, 2, 3, \dots)$. Les états propres sont alors donnés par :

$$E_{n\ell q_z} = \frac{\hbar^2 q_z^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 \chi_{n\ell}^2}{2m^* R^2} \quad (1.27)$$

ii) Cas d'un fil de longueur fini ($L_z = 2d$)

Dans le cas d'un fil de potentiel fini on peut écrire le potentiel sous la forme $V(r) = V_\rho(\rho) + V_\varphi(\varphi) + V_z(z)$ avec :

$$V_\rho(\rho) = \begin{cases} 0 & \text{pour } \rho \leq R \\ \infty & \text{pour } \rho > R \end{cases} \quad V_z(z) = \begin{cases} 0 & \text{pour } |z| \leq d \\ \infty & \text{pour } |z| > d \end{cases} \quad V_\varphi(\varphi) = 0 \quad (1.28)$$

La fonction d'onde peut être mise sous la forme séparable $\Psi(\rho, \varphi, z) = f(\rho)h(\varphi)g(z)$ où $f(\rho)$ est solution de l'équation de Bessel et $g(z)$ est solution de l'équation rencontrée dans le puit quantique infini. Pour l'état fondamental la fonction d'onde est indépendante de la coordonnée φ . Les conditions aux limites mènent aux équations :

$$\begin{cases} f(\rho) = J_0\left(\theta_0 \frac{\rho}{R}\right) \\ h(\varphi) = 1 \\ g(z) = \cos\left(\frac{\pi z}{2d}\right) \end{cases} \quad \theta_0 = 2,4048 \text{ est le premier zéro de } J_0 \quad (1.29)$$

L'énergie de l'état fondamental est alors :

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\theta_0^2}{R^2} + \frac{\pi^2}{4d^2} \right) \quad (1.30)$$

1.2.7. Boite quantique QB :

Dans le cas de la boite quantique le confinement géométrique est suivant les trois directions et une discrétisation complète de l'énergie est observée. Les niveaux énergétiques possibles des porteurs de charge sont confinés en valeurs discrètes. Pour un modèle cubique de la boite quantique de coté $L_x = L_y = L_z = L$, le confinement géométrique est suivant les 3 axes x, y et z et l'énergie des porteurs de charge pour des barrières de potentiel de confinement infinies prend la forme :

$$E(k) = E(k_x) + E(k_y) + E(k_z) = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} + \ell^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} + m^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} \quad (1.31)$$

$$E(k) = E_{n\ell m} = (n^2 + \ell^2 + m^2) \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} \quad n = 0, 1, 2, \dots / \ell = 0, 1, 2, \dots / m = 0, 1, 2, \dots \quad (1.32)$$

Les états électronique et de trou sont dans ce cas discrets (figure 1.16) comme celle des électrons dans l'atome (orbitales s, p, d). Les états (n, ℓ, m) des électrons et de trous sont notés : $1s, 1p, \dots, 2s, 2p, \dots, \text{etc}$ où s, p, \dots, etc correspondent respectivement à $\ell = 0, 1, \dots, \text{etc}$.

Notons que contrairement au cas d'un potentiel coulombien de l'atome d'hydrogène l'état $1p$ existe. C'est ce qui vaut aux boîtes quantiques l'appellation «d'atomes artificiels» ou «macro-atomes». Leur intérêt optique réside dans leur spectre d'émission discret, à l'instar des transitions atomiques, et accordable puisque l'énergie d'émission étant fonction de la taille et des matériaux.

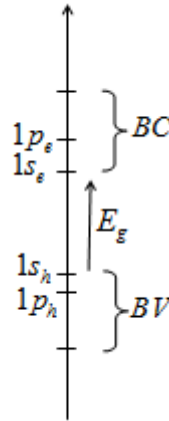


Figure 1.16 Représentation schématique des premiers niveaux d'énergie discrets des électrons et des trous de la boîte quantique cubique.

1.2.8. Boîte quantique auto-organisée

Dans la pratique, pour les boîtes quantiques épitaxiées, nous sommes toutefois loin de l'image idyllique ci-dessus représentant les niveaux d'énergie discrets avec une boîte cubique ponctuelle dans un matériau de grand gap. Pour illustrer ce résultat, prenons l'exemple de la boîte quantique [32] InAs/GaAs schématisé dans la figure 1.17.

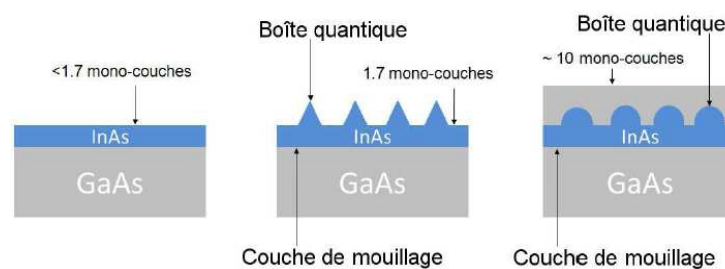


Figure 1.17 Représentation schématique d'une boîte quantique épitaxiée InAs/GaAs [32].

Pour les états de valence et de conduction au sein de la structure InAs/GaAs, il existe ainsi trois types de confinement différents. L'allure de la densité d'états électroniques d'un tel système est représentée sur la figure 1.18. Pour chaque type d'état, il y a un continuum 3D des états du GaAs

massif dont la densité d'état est en racine carré de l'énergie, un continuum 2D des états de la couche de mouillage InAs de densité d'état constante pour un puits quantique idéal et puis les états discrets de la boîte quantique.

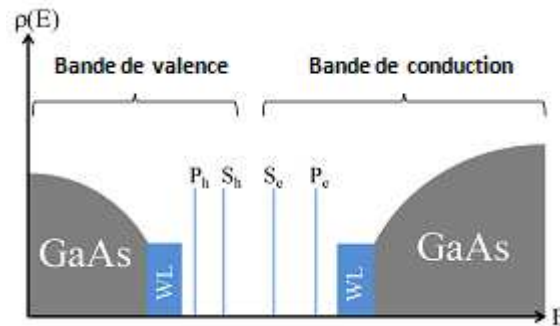


Figure 1.18 Allure de la densité d'états électroniques d'une boîte quantique Autoorganisée InAs/GaAs.

Dans le cas des boîtes quantiques auto-organisées, la contrainte hydrostatique due au désaccord de maille entre le substrat et la couche de mouillage modifie leurs structures de bandes [33].

Au voisinage du point Γ sur la figure 1.8 la bande de conduction Γ_6 n'est pas couplée avec les bandes de valence, et la contrainte ne fait que décaler Γ_6 d'une énergie proportionnelle à la contrainte hydrostatique. Cependant les bandes de valence Γ_8 sont non seulement décalées mais aussi séparées d'une énergie proportionnelle à la contrainte biaxiale [33]. Par conséquent, l'écart entre la bande de trous lourds et la bande de trous légers est à priori beaucoup plus important pour les boîtes quantiques que pour les puits quantiques. Nous ne considérons alors que la bande Γ_6 d'électrons et la bande Γ_8 de trous lourds pour les transitions interbandes. Avec la dégénérescence de spin, nous avons donc deux états propres d'électron et deux états propres de trous;

pour l'électron $\left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ et pour le trou $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$. Ce sont

finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Il faut aussi savoir que lorsqu'un semiconducteur contribue à une hétérostructure, dans la formation par exemple d'une boîte quantique, le matériau est soumis à des contraintes. Ces contraintes ont pour effet de lever la dégénérescence en $\vec{k} = \vec{0}$ entre la bande de valence des trous lourds et celle des trous légers. Dans la cas d'une compression, la bande des trous lourds se retrouvant à plus haute énergie sera la première peuplée lors d'une excitation. Pour cette raison, nous supposons que les bandes de trous lourds et de trous légers sont bien séparées en énergie. Donc dans tous les processus

physiques, notamment la formation d'excitons, nous supposons que seul le trou lourd de moment de spin $J_{hz} = \pm 3/2$ est impliqué. On notera que cette approximation est très commune mais pas toujours valable. Il existe des conditions particulières où seul le mélange des bandes de valence des trous lourds et celle des trous légers peut expliquer certains phénomènes observés.

1.2.9. Point quantique QD: Nano-sphère colloïde

Dans l'approximation de masse effective, les niveaux d'énergie et la fonction enveloppe, d'une particule de masse effective m^* , confinée dans un semi-conducteur de forme sphérique de rayon R , sont déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right) F(\vec{r}) = EF(\vec{r}) \quad (1.33)$$

où $V_s(\vec{r})$ est le potentiel de confinement sphérique donné par :

$$V_s(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r < R \\ V_0 & \text{pour } r > R \end{cases}$$

Or
$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (1.34)$$

Et l'Hamiltonien prend la forme
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2m^* r^2} + V_s(r) \quad (1.35)$$

La dépendance angulaire de l'Hamiltonien est contenue dans le terme L^2 défini par :

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (1.36)$$

Nous savons que les trois composantes de \vec{L} n'agissent que sur les variables angulaires θ et φ , elles commutent donc avec les operateurs qui n'agissent que sur r . D'autre part elles commutent avec L^2 . Donc d'après l'expression (3) l'hamiltonien commute avec \vec{L} et avec chacune de ses composante, en particulier L_z . Par suite ces trois observables possèdent un système de fonctions propres communes. D'où $F(\vec{r})$ est également fonction propre de L^2 et L_z

$$\begin{cases} HF(\vec{r}) = EF(\vec{r}) \\ L^2 F(\vec{r}) = l(l+1)F(\vec{r}) \\ L_z F(\vec{r}) = m\hbar F(\vec{r}) \end{cases} \quad (1.37)$$

Nous connaissons la formes générale des fonctions propres communes L^2 et L_z qui s'écrivent :

$$F(\vec{r}) = \Phi_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Où $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques, les nombres n, l, m sont des entiers prenant les valeurs : $n = 1, 2, 3, \dots$ $l = 0, 1, 2, \dots$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Quelque que soit la fonction radiale $\Phi_{nl}(r)$, $F(\vec{r})$ est solution des équations 1.37. Il reste donc à chercher $\Phi_{nl}(r)$ pour que $F(\vec{r})$ soit aussi fonction propre de H . L'équation de Schrödinger deviendra :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi_{nl}(r))Y_l^m(\theta, \varphi) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m^* r^2} + V_s(r) - E \right] \Phi_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = 0 \quad (1.38)$$

On obtiendra par suite l'équation radiale suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi_{nl}(r)) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m^* r^2} + V_s(r) - E \right] \Phi_{nl}(r) = 0 \quad (1.39)$$

a) Etude des états s définis par $l = 0$

i) Cas du potentiel V_0 infini

Dans ce cas l'équation 1... devient :

$$\begin{cases} \text{pour } r < R : \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi_{nl}(r)) + k^2 \Phi_{nl}(r) = 0 \\ \text{pour } r > R : \Phi_{nl}(r) = 0 \end{cases} \quad \text{avec } k^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} E \quad (1.40)$$

En posons $G(r) = r\Phi_{nl}(r)$ Alors $\frac{d^2}{dr^2} G(r) + k^2 G(r) = 0$

$$G(r) = A \sin kr \quad \text{et} \quad \Phi_{nl}(r) = A \frac{\sin kr}{r} \quad (A \text{ constante})$$

La continuité en $r = R$ donne $k = n \frac{\pi}{R}$ et avec normalisation on aboutit à :

$$\Phi_{nl}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r} \sin\left(\frac{n\pi}{R} r\right) \quad \text{et} \quad E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2} \quad (1.41)$$

La fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental sont données par :

$$\Phi_{nl}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r} \sin\left(\frac{n\pi}{R} r\right) \quad \text{et} \quad E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2} \quad (1.42)$$

ii) Cas du potentiel V_0 fini

Dans le cas du potentiel l'équation 1... prend la forme :

$$\begin{cases} \text{pour } r < R : \frac{d^2}{dr^2} G(r) + k^2 G(r) = 0 \\ \text{pour } r > R : \frac{d^2}{dr^2} G(r) - \kappa^2 G(r) = 0 \end{cases} \quad \text{Avec } \kappa^2 = k_0^2 - k^2 \quad \text{et} \quad k_0^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} V_0 \quad (1.43)$$

On obtient alors les solutions :

$$\begin{cases} \text{pour } r < R : G(r) = A \sin kr \\ \text{pour } r > R : G(r) = B e^{-\kappa r} \end{cases} \quad (\text{A et B constantes}) \quad (1.44)$$

La continuité de $G(r)$ et de sa dérivée donne : $\xi \cotg \xi = -\eta$ où $\xi = kR$ et $\eta = \kappa R$

$$\text{De plus } \kappa^2 = k_0^2 - k^2 \text{ donc } \eta^2 + \xi^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} V_0 R^2 \text{ et } \xi \cotg \xi = -\eta \quad (1.45)$$

Ces deux équations sont résolubles graphiquement.

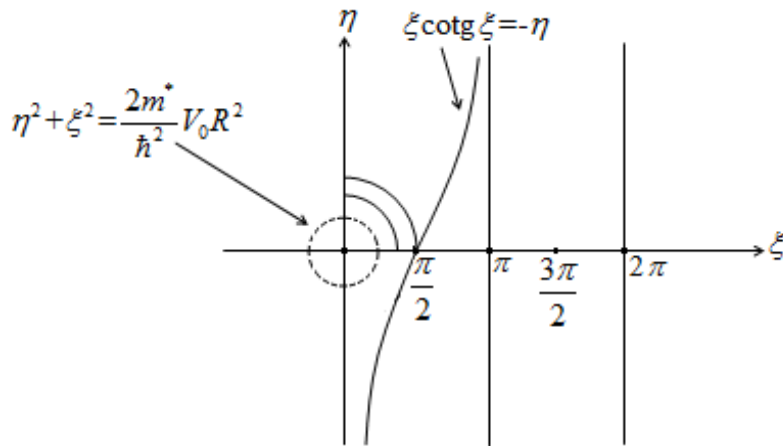


Figure 1.19 Résolution graphique des équations (1.45)

La figure 1.19 que si $\eta^2 + \xi^2 < \left(\frac{\pi}{2}\right)^2$ il n'y a pas de racine et que le premier état lié possible est

$$\text{obtenu pour } \eta^2 + \xi^2 = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} V_0 R^2 \text{ c'est-à-dire pour } R = \frac{\hbar \pi}{2\sqrt{2m^* V_0}}.$$

b) Etude des états pour lesquels $l \neq 0$

i) Cas du potentiel V_0 infini

La résolution de l'équation de Schrodinger revient à résoudre le système :

$$\begin{cases} \text{pour } r < R : -\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \Phi_{nl}(r)) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] \Phi_{nl}(r) = 0 \\ \text{Pour } r > R : \Phi_{nl}(r) = 0 \end{cases} \quad (1.46)$$

Avec $\rho = kr$ et le changement de fonction $\Phi_{nl} = \frac{Z(\rho)}{\rho^{1/2}}$ l'équation ci-dessus devient :

$$\frac{d^2 Z}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dZ}{d\rho} + \left(1 - \frac{(l+1/2)^2}{\rho^2}\right) Z = 0 \quad (1.47)$$

C'est l'équation génératrice des fonctions de Bessel : $Z(\rho) = A J_{l+1/2}(\rho) + B Y_{l+1/2}(\rho)$

Où J et Y sont les fonctions classiques de Bessel. Le système doit rester fini à l'origine ce qui impose $B = 0$ car la fonction $Y_{l+1/2}$ n'est pas nulle à l'origine. La fonction d'onde est alors

$$\Phi_{nl}(\rho) = A \frac{J_{l+1/2}(\rho)}{\rho^{1/2}} = A \frac{J_{l+1/2}(kr)}{\sqrt{kr}}$$

Or les fonctions de Bessel d'ordre l et celle d'ordre $l+1/2$ vérifient $J(\rho) = \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^2 J_{l+1/2}(\rho)$

Par conséquent $\Phi_l(\rho) = A \sqrt{\frac{2}{\pi}} J_l(\rho) = A' J_l(\rho)$ et avec la condition de continuité :

$$\Phi_l^{r \rangle R}(\rho = R) = 0 = \Phi_l^{r \langle R}(\rho = R) = A' J_l(kR)$$

$$\text{Alors } k = \frac{\alpha_{nl}}{R}; \quad \Phi_l(r) = A' J_l(\alpha_{nl} \frac{r}{R}) \quad \text{et} \quad E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\alpha_{nl}^2}{R^2} \quad (1.48)$$

Avec α_{nl} constitue les zéros de la fonction $J_l(\rho)$. Les conditions aux limites $J_0(0)=1$ et $J_1(0)=0$

Des fonctions de Bessel $J_0(\xi) = \frac{\sin \xi}{\xi}$ et $J_1(\xi) = \frac{\sin \xi}{\xi^2} - \frac{\sin \xi}{\xi}$ d'ordre $l=0$ et $l=1$ donnent les

zéros α_{n0} et α_{n1} .

ii) Cas du potentiel V_0 fini

Les équations à résoudre sont :

$$\begin{cases} \text{pour } r \langle R: -\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi_{nl}(r)) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] \Phi_{nl}(r) = 0 \\ \text{Pour } r \rangle R: -\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi_{nl}(r)) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + \kappa^2 \right] \Phi_{nl}(r) = 0 \end{cases}$$

Pour résoudre la deuxième équation du système ci-dessus on pose $\rho = i\kappa r$ et $Z(\rho) = \rho^{1/2} \Phi(\rho)$

et avec $\kappa^2 = k_0^2 - k^2$ et $k_0^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} V$, on obtient l'équation :

$$\frac{d^2 Z}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dZ}{d\rho} + \left(1 - \frac{(l+1/2)^2}{\rho^2}\right) Z = 0 \quad (1.49)$$

Les solutions sont : $Z(\rho) = CH_{l+1/2}(\rho) + DY_{l+1/2}(\rho)$ où $H_{l+1/2}$ sont les fonctions de Henkel. Pour la

même raison que dans le cas du potentiel infini $Z(\rho) = CH_{l+1/2}^{(1)}(\rho)$ avec

$$H_l^{(1)}(\rho) = J_{l+1/2}(\rho) + iY_{l+1/2}(\rho) \quad \text{donc} \quad \Phi_{nl}(r) = \rho^{-1/2} Z(\rho) = \rho^{-1/2} CH_{l+1/2}^{(1)}(\rho) = \rho^{-1/2} C(J_l(\rho) + iY_l(\rho))$$

Encore $\Phi_{nl}(r) = C(\rho^{-1/2} J_l(\rho) + i\rho^{-1/2} Y_l(\rho)) = C(j_l(\rho) + i\eta_l(\rho)) = Ch_l^{(1)}(\rho)$ où $h_l^{(1)}$ sont les

fonctions de Henkel modifiées d'ordre 1. Finalement les solutions sont :

$$\begin{cases} \text{pour } r < R : \Phi_{nl}(r) = A'J_l(kr) \\ \text{pour } r > R : \Phi_{nl}(r) = Ch_l(i\kappa r) \end{cases} \quad (1.50)$$

Avec les fonctions asymptotiques $h_0^{(1)}(i\kappa r) = -\frac{1}{\kappa r}e^{-\kappa r}$ et $h_1^{(1)}(i\kappa r) = i\left(\frac{1}{\kappa r} + \frac{1}{\kappa^2 r^2}\right)e^{-\kappa r}$, les

conditions de continuité $Aj_l(kR) = Ch_l^{(1)}(i\kappa R)$ et $A\left.\frac{dj_l(kr)}{dr}\right]_{r=R} = C\left.\frac{dh_l^{(1)}(i\kappa r)}{dr}\right]_{r=R}$ donne pour

l'exemple de $l = 1$ les relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\cotg\xi}{\xi} - \frac{1}{\xi^2} = \frac{1}{\eta} + \frac{1}{\eta^2} \\ \eta^2 + \xi^2 = \frac{2m}{\hbar^2}V_0R^2 \end{cases} \text{ avec } \xi = kR \text{ et } \eta = \kappa R$$

1.3. Conclusion

Les structures géométriques et les structures de bandes des semi-conducteurs sont responsables de leurs caractéristiques électroniques et optiques. La notion de confinement donne aux systèmes de basse dimension des propriétés fascinantes, notamment les points quantiques homogènes. Le confinement quantique discrétise les états d'énergie des porteurs de charge et la diminution de la taille entraîne une augmentation du gap. Suivant les types de matériaux semi-conducteurs utilisés, on peut couvrir une large gamme d'énergies de gap, ce qui correspond à une large gamme spectrale allant du proche Infrarouge au proche Ultraviolet.

Chapitre 2 :

Points quantiques inhomogènes

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des points quantiques inhomogènes sphériques de types cœur/coquille et cœur/double-coquilles. La première partie spécifie la condition du choix du désaccord de maille entre matériaux formants la structure, décrit les divers types d'alignement de bandes cœur-coquille ou entre coquilles, étudie la stabilité de ces nanostructures et met le point sur l'importance de leurs solubilisation et fonctionnalisation en applications. La seconde partie du chapitre classe les diverses méthodes de synthèse des points quantiques inhomogènes en général et les méthodes de leurs caractérisations.

2.1. Boîte quantique homogènes

En raison de la taille de ces nanomatériaux, les porteurs de charge sont confinés suivant les trois directions de l'espace et par conséquent les niveaux d'énergie sont discrets. Vu les fluctuations de taille et de forme, l'étude expérimentale d'un ensemble de boîtes quantiques est un problème de nature statistique. Dans les expériences d'optique cette inhomogénéité, liée à la taille et la forme, entraîne un élargissement des raies observées. Pour contourner ce problème la spectroscopie optique récente travaille sur des boîtes quantiques isolées, spectroscopie sur une seule boîte quantique. Les nanomatériaux que nous considérons dans ce chapitre sont des colloïdes semi-conducteurs de type II-VI ou III-V (*CdS*, *ZnS*, *HgS*, *InSb*, *GaAs* ...) dont le diamètre est de l'ordre du nanomètres. Ces nano-objets sont appelés nanocristaux (NCs) ou boîtes quantiques ou encore points quantiques (Quantum dot QD). Elles sont composées d'un cœur cristallin recouvert d'une couche de molécules organiques appelées ligands. La figure 2.1 donne une image par microscopie électronique à transmission du nano-cristal *CdSe* et une représentation schématique de la nanoparticule. Les ligands sont des chaînes alkyles qui possèdent une tête polaire liée à la surface des NCs et une queue apolaire qui peut être liée au solvant. La couche de ligands est nécessaire pour stabiliser les nanoparticules individuellement et les disperser en solution colloïdale. Le cœur contient une quantité dénombrable d'atomes,

typiquement quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers. La fraction d'atomes se trouvant en surface augmente quand la taille du NC diminue [34].

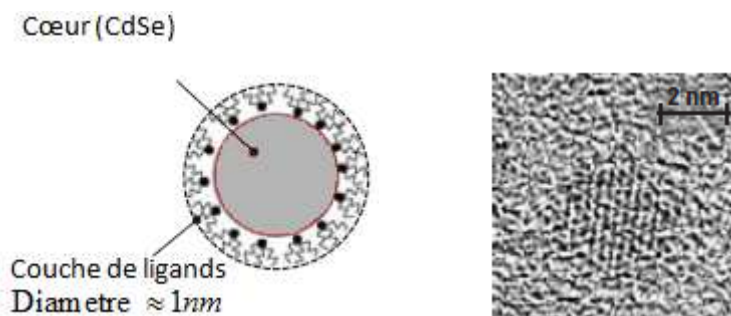


Figure 2.1 Pour un nanocristal de cœur seul CdSe de forme sphérique (a) Schéma de coupe et (b) image par microscopie électronique à transmission (MET) [21].

En plus de la stabilisation des NCs sous forme colloïdale, la couche de ligands joue également le rôle d'interface avec le milieu environnant et conditionne l'affinité du NC avec différents milieux. Le choix de la queue se fait sur la base d'assurer des liaisons avec un milieu bien défini suivant le besoin d'une application. Cette opération s'appelle la fonctionnalisation des nanocristaux. Les nanocristaux en général peuvent être synthétisés sous diverse formes : sphériques, bâtonnets, grains de riz, tétrapodes et la forme joue un rôle important pour l'assemblage des NCs dans des structures bi- ou tridimensionnelles et influence également leurs propriétés optiques. L'étude dans ce travail sera focalisée plus particulièrement sur les formes sphériques. Elles constituent des systèmes $0D$ qui confinent les porteurs de charges dans les trois directions de l'espace. Les propriétés physiques originales de ces points quantiques semi-conducteurs découlent principalement de cette basse dimensionnalité. La densité d'états électronique est discrète, comme celle des électrons dans l'atome (orbitales s, p, d, \dots). C'est ce qui vaut aux points quantiques l'appellation «d'atomes artificiels» ou «macro-atomes». Leur intérêt optique réside dans leur spectre d'émission discret. L'énergie d'émission et la longueur d'onde émise sont fonction de la taille, et donc contrôlables. Notons aussi que d'autres paramètres peuvent influencer ces résultats comme la nature du semi-conducteur, l'effet de la forme ou l'effet de la barrière. Ces propriétés constituent la base à beaucoup d'application.

2.2. Points quantiques inhomogènes

2.2.1. Description et historique

Le point quantique inhomogène ou "Inhomogeneous quantum dot IQD" est une nanostructure cœur/coquille ou cœur/multi-coquilles conçue à partir d'au moins deux semi-conducteurs différents. Les matériaux du point quantique inhomogène possèdent un alignement de bande de type-I ou type-Inverse-I (figure 2.4). Dans le cas du type I, la coquille jouera le rôle d'une barrière pour le cœur et dans le cas du type Inverse-I, la coquille constitue un puit. La caractéristique originelle de ces nanomatériaux est la possibilité de contrôler leurs propriétés physiques observables en modifiant le diamètre du matériau cœur et les épaisseurs des coquilles.

L'étude des boîtes quantiques a débuté dans les années 80, par les auteurs Effros et al [29], Ekimov et al [35] et Brus [26][27]., alors que l'étude des boîtes quantiques inhomogènes a débuté dès 1990. La boîte quantique inhomogène $CdS/HgS/CdS$ était le premier système Quantum Dot Quantum Well (QDQW) réalisé en 1993 [36] puis après suivi par le système $CdS/CdSe/CdS$ et ensuite $ZnS/CdS/ZnS$. Ces structures ont été synthétisées avec succès. Elles sont luminescentes toutes en monocouleur. A fin de générer de la lumière blanche beaucoup de travaux ont été à la recherche de systèmes boîtes quantiques inhomogènes pouvant émettre spontanément en multi-couleurs. En effet une telle émission a été réalisée avec le système $CdSe/ZnS/CdSe/ZnS$ [37] pour des épaisseurs appropriées de la coquille. Globalement les études dans les boîtes quantiques inhomogènes ont tourné autour de l'étude des impuretés donneuses peu profondes, de la susceptibilité diamagnétique, de la polarisabilité, de l'énergie de liaison, de l'effet d'un champ électrique et magnétique et de l'effet géométrique [37-40]. D'autres travaux sur les boîtes quantiques inhomogènes se sont intéressées aux propriétés électroniques et optiques [41][42]. Hauss et al. [41] se sont intéressés au calcul de la structure électronique. Ils ont systématiquement étudié les fonctions d'onde de l'électron et du trou; l'énergie de transition $1s-1s$, et le recouvrement des fonctions d'onde du nano-système $CdS/HgS/CdS$. De leurs côtés J.P. Codé et al [24] ont pris en considération l'interaction coulombienne entre électron et trou, les porteurs de charge se localisent au niveau de l'interface ou au voisinage. Avec Battaglia et al [37], la nanostructure $CdSe/ZnS/CdSe/ZnS$ formée d'un point quantique $0D$ et d'un puit quantique $2D$, peut donner deux émissions indépendamment réglées. Kostic et Stojanovski [43] ont étudié la même nanostructure, adopté le même profil de potentiel et les mêmes approches. Ils ont aussi démontré que l'émission multi-couleurs résulte de la localisation distincte des exciton.

2.2.2. Points quantiques inhomogènes de type cœur/coquille

2.2.2.1. Intérêt des points quantiques cœur/coquille

La surface d'un matériau n'a pas les mêmes propriétés que celles du matériau massif. En effet, la dernière couche atomique ne peut pas satisfaire toutes ses liaisons atomiques. Ces liaisons non satisfaites sont dites pendantes et sont donc très réactives. La surface cherche à minimiser son énergie en se reconstruisant, par diffusion d'atomes ou par des liaisons avec des atomes étrangers n'appartenant pas au matériau. Les surfaces créent des défauts intrinsèques ou absorbent des atomes de l'espace environnant. Il a été montré que la méthode la plus efficace et faisant le moins de dommage au matériau était d'élaborer une coquille autour du point quantique donnant ainsi un nanocrystal nommé cœur/coquille (Core/Shell CS). Cette méthode passive le nanocrystal cœur et améliore ses propriétés optoélectroniques tels que la photostabilité et le rendement quantique de photoluminescence. Le rendement quantique de PL des NCs cœur est généralement inférieur à 10%, même s'il peut atteindre dans des cas isolés des valeurs allant jusqu'à 85% [1][4][44], et la photo-stabilité de ces NCs est assez faible. Les ligands organiques entourant les NCs ne peuvent empêcher des espèces telles que l'eau ou l'oxygène d'atteindre la surface. Dans le système cœur/coquille, La coquille passive les liaisons pendantes et constitue une barrière énergétique entre le cœur et la surface extérieure, ce qui améliore de manière significative les propriétés optiques tels que le rendement quantique de photoluminescence et la photostabilité. Les spectres dans la figure 2.2, représente l'intensité de photoluminescence de solutions de même concentration en nanocristaux, obtenus dans les mêmes conditions d'excitation, durant la croissance d'une coquille de *ZnSe* déposée sur *CdSe*. Dans le but d'une étude comparative, les spectres de photoluminescence du cœur *CdSe* et d'un matériau organique qui est la rhodamine, ont été représentés sur le même graphe. Les spectres illustrent une amélioration significative du rendement quantique. Un léger décalage vers le rouge du pic qui peut être expliqué par un renforcement du confinement par la barrière coquille.

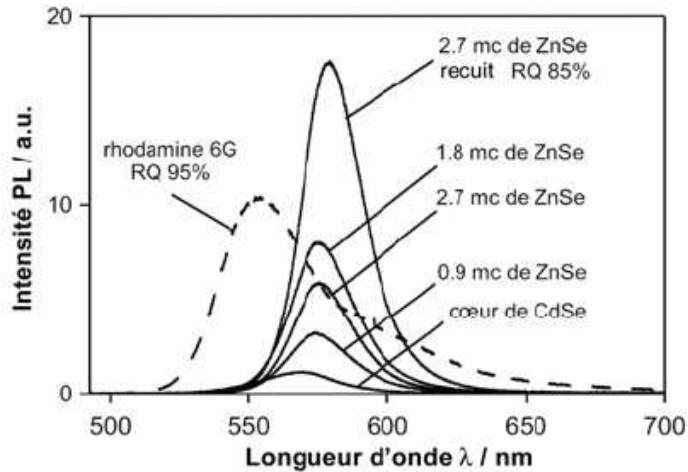


Figure 2.2 Evolution de la PL au cours de la croissance d'une coquille de ZnSe (en monocouches) sur des NCs cœurs de CdSe. Le rendement quantique maximal de 85% est comparable à celui de la rhodamine (95%) [45][46].

2.2.2.2. Alignement des niveaux d'énergie

Selon l'alignement et la position relative des niveaux d'énergie électroniques dans les semi-conducteurs concernés, la coquille peut avoir différentes fonctions dans la structure cœur/coquille. La figure 2.3 donne un aperçu de l'alignement de bande des matériaux massifs, qui sont principalement utilisés dans la synthèse des systèmes cœur/coquille.

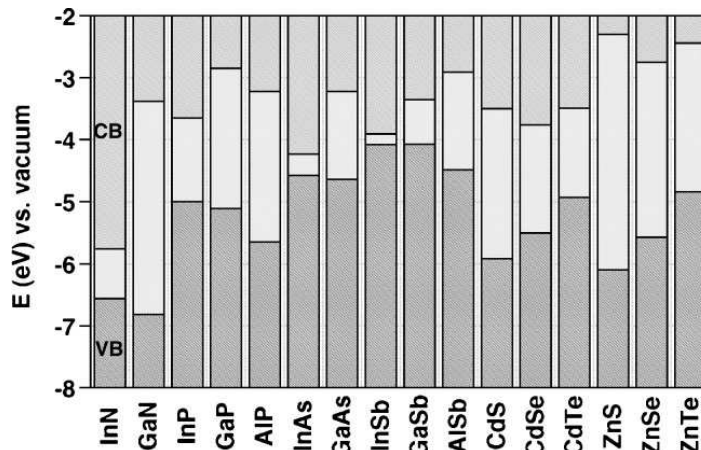


Figure 2.3 L'alignement des niveaux d'énergie électroniques des SCs III-V et II-VI en utilisant les décalages de la bande de valence de référence.

La figure 2.4 schématise les trois cas qui peuvent être distingués dans l'association de semi-conducteurs appelés de type I, inverse type I et de type II. La figure 2.5 donne des exemples d'association et la localisation des porteurs de charges dans chaque cas. Dans le premier, le gap du matériau de coquille est plus grand que le gap du cœur. De plus, la bande de conduction de la coquille a une énergie plus élevée que celle du cœur alors que la bande de valence a une énergie

plus basse que celle du cœur. Ainsi, les électrons et les trous sont tous deux confinés dans le cœur. Par conséquent, la longueur d'onde d'émission des NCs coeur/coquille est décalée de quelques nanomètres seulement vers le rouge par rapport à celle du cœur seul [47][48]. Ce déplacement vers le rouge est observé au cours de la croissance de la coquille (figure 2.5), et est dû à une fuite partielle de l'exciton dans le matériau coquille, réduisant ainsi le confinement. Il est plus prononcé pour les nanocristaux de petite taille, où la fuite de l'exciton dans la coquille a un effet plus important sur l'énergie de confinement des porteurs de charge [49].

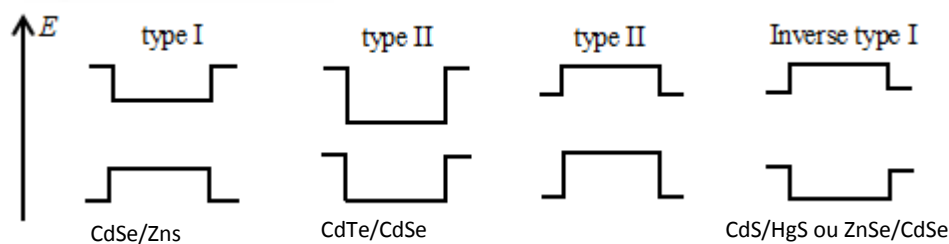


Figure 2.4 Représentation schématique de l'alignement des niveaux d'énergie du systèmes cœur /coquille. Les bords supérieur et inférieur des rectangles correspondent aux positions de bord de la BC et de la BV.

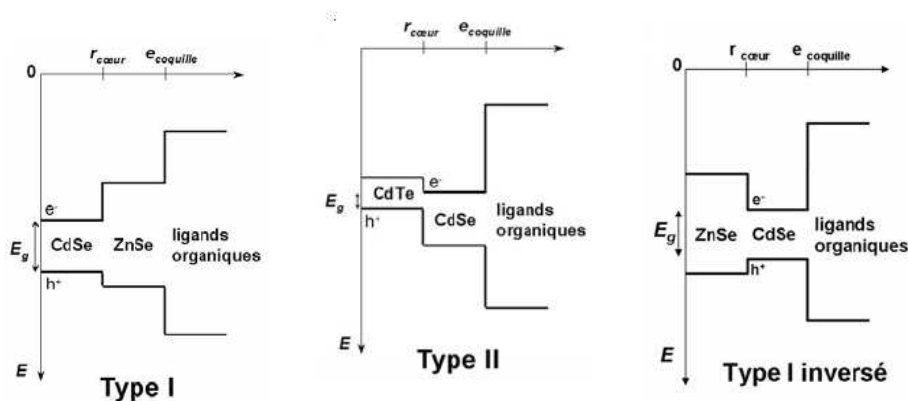


Figure 2.5 Exemples de niveaux énergétiques dans un système (a) CdSe/ZnSe de type I; (b) CdTe/CdSe de type II, (c) ZnSe/CdSe de type I inversé où les porteurs de charge sont délocalisés au moins en partie dans CdSe.

Dans l'alignement de type I, sépare physiquement la surface du noyau optiquement actif de son milieu environnant et confine les porteurs de charge dans le matériau cœur. La croissance de la coquille réduit le nombre de liaisons superficielles pendantes, qui peuvent agir comme des états de pièges pour les porteurs de charge et réduire ainsi le rendement quantique de fluorescence. Dans les systèmes dits de type I inversé, le matériau de coquille a un gap plus petit que le matériau de cœur, et la bande de conduction de la coquille a une énergie plus basse que celle du cœur alors que la bande de valence a une énergie plus élevée que celle du cœur. Les porteurs de

charges sont donc délocalisés au moins partiellement dans la coquille. Les systèmes de ce type les plus étudiés sont CdS/HgS [50][51], $CdS/CdSe$ [48] et $ZnSe/CdSe$ [53]. Les efficacités de luminescence obtenues sont souvent faibles et la photostabilité est médiocre. Afin d'améliorer la stabilité, une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand, comme dans les systèmes de type I classiques, peut être ajoutée, menant par exemple au système $CdS/CdSe/CdS$ [53]. Plus récemment développés les systèmes dits de type II, ont un alignement des bandes tel qu'à la fois la bande de valence et la bande de conduction du cœur ont des énergies plus basses (ou plus hautes) que celles de la coquille. Ainsi, lors de la création d'un exciton par photo-excitation, l'un des deux porteurs de charge est confiné dans le cœur et l'autre dans la coquille (figure 2.5). Le gap effectif peut alors être plus petit que les gaps des matériaux cœur et coquille, ce qui donne accès à de nouvelles zones spectrales comme le proche infrarouge. La séparation spatiale des charges a comme conséquences une recombinaison électron trou plus lente par rapport aux systèmes cœur/coquille de type I et des temps de vie radiatifs plus longs (de l'ordre de 50-60 ns) [54][55][56]. Les systèmes cœur/coquille présentent en général, une stabilité améliorée contre la photo dégradation.

2.2.2.3. Choix du désaccord de maille

Pour les points quantiques de type cœur/coquille, la différence structurale entre les deux matériaux est d'une importance capitale. J. Bleuse et al [57] ont montré que le choix d'un désaccord de maille faible couplé à un décalage de gap cœur-coquille important donne un très bon rendement quantique de photoluminescence. Le désaccord de maille se calcule à partir des paramètres de maille élémentaire a_1 et a_2 respectivement des matériaux cœur et coquille et il

est donné par l'équation (2.1) :

$$d_r = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \quad (2.1)$$

Le tableau 2.1 donne les valeurs du désaccord de maille de trois structures cœur/coquille étudiées par J. Bleuse et al.

Matériau	E_g (coquille) (eV)	Désaccord de maille (%)
CdSe/ZnS	3,72	10,6
CdSe/CdS	2,50	3,8
CdSe/ZnSe	2,82	6,3

Table 2.1 Désaccord de maille de la coquille par rapport au cœur et largeur de bande interdite des principaux matériaux utilisés pour la croissance de coquilles.

La figure 2.6 [45][46] représente les résultats de suivi de deux synthèses faites par les auteurs. Il s'agit de l'évolution à température ambiante de la croissance d'une coquille de $ZnSe$ (ou ZnS) déposé sur des échantillons de concentration identique en nanocristaux $CdSe$. L'intensité de photoluminescence est donc proportionnelle au rendement quantique de PL et l'intensité de PL du cœur est prise comme mesure unitaire d'intensité $u.PL$. Dès le dépôt d'une faible épaisseur de $ZnSe$ (0,9 nm), l'intensité de PL est multipliée par 3,2 $u.PL$. Puis, l'intensité augmente avec l'épaisseur de la coquille jusqu'à 5,6 fois $u.PL$, maximum atteint pour une épaisseur de 0,84 nm. Pour une épaisseur de 1,0 nm, l'intensité de PL retombe à 4,5 $u.PL$. La diminution montre qu'il existe un optimum au-delà duquel le rendement chute, ce qui pourrait être dû à l'apparition de canaux de désexcitation non radiatifs. Ces canaux peuvent être créés par l'apparition de défauts à l'intérieur de la coquille ou à l'interface cœur-coquille.

Pour le Séléniure de Cadmium ($CdSe$), le Sulfure de Zinc (ZnS) a été très utilisé, comme coquille, car il possède un alignement de bandes favorable avec le $CdSe$ et permet un bon confinement des électrons et des trous. Cependant, le désaccord de maille par rapport au $CdSe$ est assez important 10,6% (voir table 2.1). La croissance d'une coquille de ZnS se déroule différemment. On observe d'abord une diminution de l'intensité de PL aux premiers stades de la croissance, puis une augmentation pour des coquilles assez épaisses. Cependant, le rendement quantique est égal à 2,8 $u.PL$, ce qui est inférieur à la valeur obtenue pour $ZnSe$. Le rendement quantique de PL inférieur obtenu avec ZnS peut être expliqué par son important désaccord du paramètre de maille par rapport à $CdSe$, qui entraînerait la création de nombreux défauts à l'interface cœur-coquille. Ceci concorde avec la diminution de l'intensité de PL pour de faibles épaisseurs. En effet, pour des épaisseurs inférieures à environ 0,50 nm, le confinement des porteurs de charge est faible et ne compense pas la présence de canaux non radiatifs induits par les défauts. L'accroissement de l'épaisseur de la coquille assure un meilleur confinement de l'exciton, ce qui entraîne à nouveau une augmentation du rendement quantique de PL. Notons l'apparition d'un petit pic pendant la croissance, à plus basse longueur d'onde. Ce pic peut être attribué à la PL de nanocristaux de ZnS qui se forment. Étant donné que ce phénomène ne s'observe pas pour la coquille $ZnSe$, une explication possible serait le changement de conditions de synthèse qui favorisent la germination de l'un ou de l'autre. Pour bénéficier à la fois du bon désaccord de maille assuré par $ZnSe$ et du bon confinement des porteurs de charge assuré par ZnS , les auteurs ont proposé la structure cœur/double coquille $CdSe/ZnSe/ZnS$ où la coquille

CdSe jouera le rôle d'adaptation de désaccord de maille pour laisser ZnS renforcer le confinement.

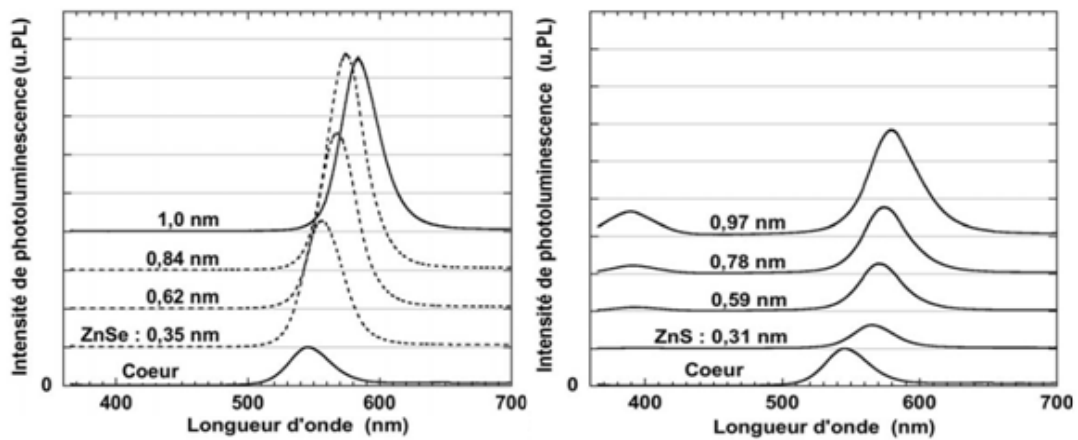


Figure 2.6 Spectres de PL (i) A gauche de ZnSe (ii) à droite de ZnS [45][46].

2.2.3. Points quantiques inhomogènes de type Cœur/double-coquilles

Le système Cœur/double-coquilles est une nanostructure contenant un cœur sphérique recouvert de deux coquilles. Le point quantique puit quantique ou Quantum Dot Quantum Well QDQW constitue un cas particulier des systèmes cœur/double-coquille. L'association des semi-conducteurs suit les mêmes profils de types I, inverse I et II décrits dans le schéma 2.8. La figure 2.7 donne une image par microscope électronique à transmission dans le cas de la structure *CdSe/CdS/ZnSe*. L'une des difficultés pour la synthèse de ces nanomatériaux, c'était de pouvoir répondre simultanément aux exigences électroniques liées à l'alignement de bandes et structurelles liées au désaccord de maille. Le tableau 2.2 donne les valeurs du gap du matériau puit, de l'offset gap et du désaccord de maille pour les principaux nano-systèmes étudiés dans ce mémoire.

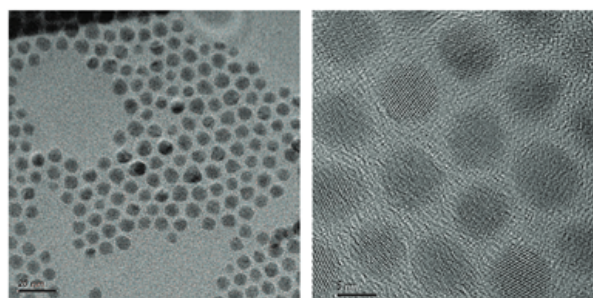


Figure 2.7 Image en microscopie électronique en transmission des nanocristaux *CdSe/CdS/ZnSe* synthétisé par SILAR [53].

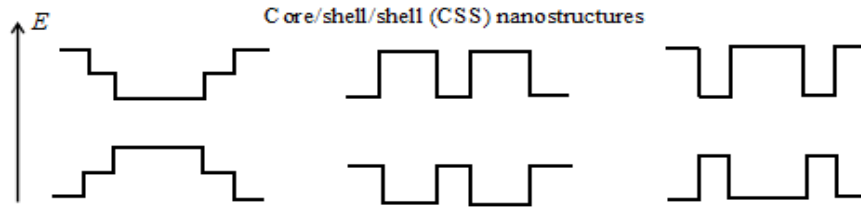


Figure 2.8 Représentation schématique de l'alignement des niveaux d'énergie dans différentes structures CSS.

Coeur/puit/coquille	Eg (puit) (eV)	ΔE_g (eV)	Désaccord de maille %
ZnSe/HgS/ZnSe	0.5	2,19	3,14
ZnS/HgS/ZnS	0.5	3,11	7,56
CdS/InSb/CdS	0.17	2,32	9,9
ZnSe/GaSb/ZnSe	0.68	2,01	7,02
CdS/GaSb/CdS	0.68	1.81	4.32

Table 2.2 Désaccord de maille et différence de gap cœur-puit

Le désaccord de maille entre le noyau et le matériau de la coquille limite fortement la possibilité d'élaborer une coquille avec une épaisseur significative sans altérer les propriétés de photoluminescence. Quand le désaccord de maille entre le cœur et la coquille est trop important, il a été observé, par exemple pour le système $CdSe/ZnS$, qu'après la croissance d'environ 2 monocouches de coquille, le rendement quantique diminue, probablement à cause de la formation de défauts dus aux contraintes [49]. Afin d'éviter cela, des systèmes cœur/double-coquilles ont récemment été développés comme par exemple le cas Le système $CdSe/ZnSe/ZnS$ [53][57][58][59] qui correspond au profil de type I et dont le spectre de photoluminescence est donné à l'aide de la figure 2.9 [45][59]. La coquille intermédiaire est choisie pour avoir un faible désaccord de maille à la fois avec le matériau cœur et celui de la coquille et ainsi réduire les contraintes. Les spectres de la figure 2.9 illustrent clairement que les systèmes cœur/double-coquilles conduisent à des rendements quantiques plus élevés et permettent la croissance de coquilles plus épaisses sans perte de luminescence. L'intérêt de telles structures se situe dans la combinaison de la couche faible, fourni par la coquille intermédiaire (ZnSe), servant comme un adaptateur réseau et de passivation efficace et de la coquille extérieure (ZnS) pour assurer un confinement des porteurs de charge. D'autres structures synthétisées $CdSe/CdS/ZnS$ [58][60], et $InAs/CdSe/ZnSe$ [61] sont des exemples de systèmes de type I. Le système cœur/double coquille offre une plus grande stabilité contre la

photo-oxydation et une amélioration du rendement quantique que le système cœur/coquille comme témoigne Talapin et al [1][60].

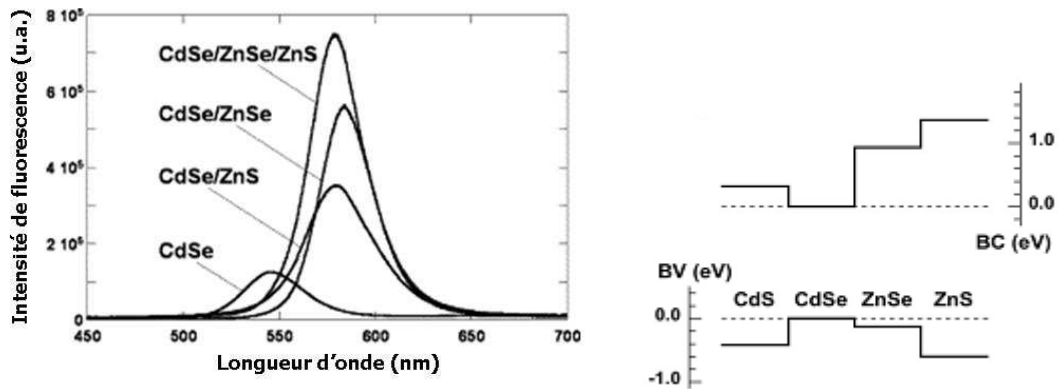


Figure 2.9 Influence du matériau de coquille sur l'intensité de PL. Les spectres sont directement comparables car le même lot de NCs cœurs a été utilisé pour tous les échantillons et les concentrations sont identiques [45][58].

2.3. Stabilisation et fonctionnalisation des points quantiques

2.3.1. Stabilité des points quantiques

La synthèse des points quantiques inhomogènes par voie chimique a élargie le champ d'application. Ces nanomatériaux sont très utilisables en solution colloïde qui constitue une suspension d'une phase dans une autre; et dans notre cas il s'agit de points quantiques, dans une phase liquide. La solution colloïde doit être stable pour qu'elle soit utilisable, ce qui nécessite la connaissance des conditions de stabilité. Les forces attractives et répulsives entre les particules contribuent largement à la stabilité de la solution. Les principales forces attractives entre particules sont les interactions de Van der Waals, dont l'origine provient de la fluctuation de distribution de charge électronique autour d'un atome. Dans une approche microscopique l'interaction de deux atomes distants de d est alors de type dipôle-induit/dipôle-induit et varie en d^{-6} . Dans le cas de deux particules macroscopique sphériques identiques de rayon r , situées à une distance d l'une de l'autre, Hamaker [37] a montré que ce potentiel attractif s'écrit :

$$V = -K \frac{r}{12d} \quad (2.2)$$

Où K est la constante de Hamaker, dépendant fortement de la nature des particules et du milieu. Sa valeur est généralement comprise entre $0,25k_B T$ et $25k_B T$. La zone d'action des forces de Van der Waals est typiquement comprise entre 0,2 et 10 nm.

Les forces répulsives s'opposent aux forces de Van der Waals et permettent ainsi de stabiliser une solution colloïdale. Ces forces sont de natures électrostatiques et stériques. La répulsion est due

à l'existence d'une charge à la surface des particules. Cette charge peut provenir soit de l'adsorption d'ions chargés sur la surface, soit de la dissociation ou de l'ionisation qui se font au niveau de la surface. Un modèle dit de double-couche [37] enveloppant la particule a été adopté pour le calcul de ce potentiel. La figure 2.10 schématise ce modèle qui se base sur l'électroneutralité au sein de la solution. La première couche appelée couche de Stern en contact directe avec la particule, consiste à une adsorption forte d'ions ou de molécules du solvant à la surface. La couche externe est appelée couche diffuse. Elle est constituée d'ions qui sont soumis au potentiel électrique de la surface et à l'agitation thermique.

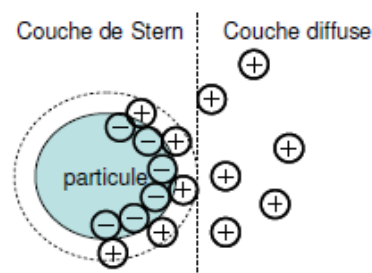


Figure 2.10 Modèle de la double-couche

Lorsque deux particules chargées sont en interaction, leurs couches diffuses s'interpénètrent, ce qui provoque une augmentation locale de la concentration d'ions. Un potentiel répulsif est alors mis en jeu V_{elec} [37]. Le potentiel total V_{tot} d'interaction entre deux nanoparticules est la somme des potentiels de Van der Waals V_{vdw} et électrostatique V_{elec} . La figure 2.11 reporte ce potentiel d'interaction qui est défini par la théorie DLVO, mise au point par Derjaguin, Landau, Verwey, et Overbeek en 1948 [62]. La stabilité de la solution colloïdale dépend alors de la comparaison de la hauteur de la barrière d'énergie de V_{tot} avec l'énergie thermique $k_B T$.

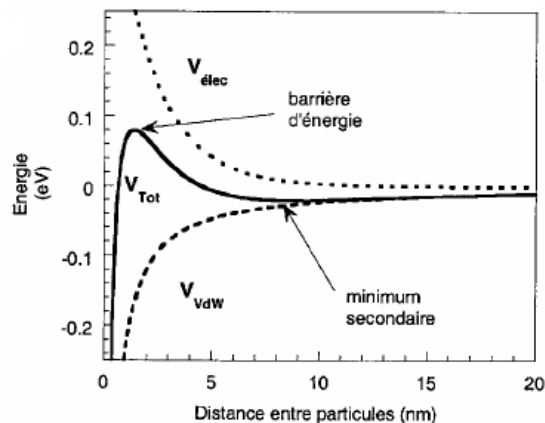


Figure 2.11 Bilan des forces attractives et répulsives en fonction de la distance entre nanoparticules.

Une force attractive faible et une charge de surface élevée permettront une meilleure stabilisation de la solution colloïdale. La théorie DLVO montre l'existence d'un puits attractif lorsque les particules sont à courtes distances les unes des autres et d'un maximum d'énergie à une distance intermédiaire. Une diminution du potentiel d'interaction sous la valeur de l'énergie thermique kT correspond à une chute du potentiel des nanoparticules dans le puit, et qui s'agrègent alors. Verwey et al [62] ont montré que pour éviter ce phénomène, le potentiel V_{tot} doit être supérieur à $15kT$ et que pour les particules nanométriques, la barrière de potentiel est de cet ordre de grandeur. Une barrière de potentiel suffisante pour éviter l'agrégation des nanoparticules et qui ne permet pas de les trop éloigner. Mais plus la surface spécifique de la particule est importante plus la tension de surface est élevée, ce qui est le cas avec les Quantum Dots. L'agrégation correspond à l'évolution naturelle d'une dispersion de Quantum Dots et ne peut être minimisée qu'à l'aide d'espèces ioniques, appelées ligands, adsorbées à la surface des nanoparticules. Notons que la durabilité d'une dispersion de Quantum Dots dépend aussi des paramètres chimiques comme le pH . La présence de molécules organiques adsorbées ou chimiquement liées à la surface des particules contribue à la stabilisation des solutions colloïdales, appelée stabilisation par encombrement stérique. Ces molécules organiques, appelées ligands, permettent de limiter la distance d'approche entre particules jusqu'à rendre négligeables les forces attractives de Vander Waals. Le traitement de ce type de répulsion est plus complexe que celui de la répulsion électrostatique et fait appel à des notions développées en chimie des polymères. Les ligands doivent avoir une forte interaction avec la nanoparticule et posséder une affinité élevée vis-à-vis du solvant. L'utilisation de ligands greffés à la surface des nanoparticules est une méthode efficace pour l'obtention de solution colloïdale stable.

2.3.2. Solubilisation et fonctionnalisation

La synthèse des nanoparticules se fait souvent en milieu organique, en présence de ligands hydrophobes avec un milieu aqueux. L'utilisation en biologie [63][64][65] des nanoparticules nécessite alors un transfert dans un milieu aqueux. Pour cela, on leur greffe des molécules, à la surface (figures 2.12, 2.13) remplaçant ainsi tous les ligands hydrophobes qui y sont présents. Les molécules utilisées, souvent organiques, jouent un double rôle : elles assurent la solubilité et servent à fonctionnaliser les nanoparticules en les couplant ultérieurement à des biomolécules. Elles servent donc à faire le pont entre l'environnement aqueux et les nanoparticules tout en maintenant leurs propriétés de fluorescence. La molécule-pont ou ligand utilisée doit contenir

des groupes réactifs pour se lier d'un côté à la nanoparticule et de l'autre, soit à la molécule du solvant pour une solubilisation comme schématisé dans la figure 2.12, soit à la biomolécule pour fonctionnaliser ainsi la nanoparticule comme schématisée dans la figure 2.13.

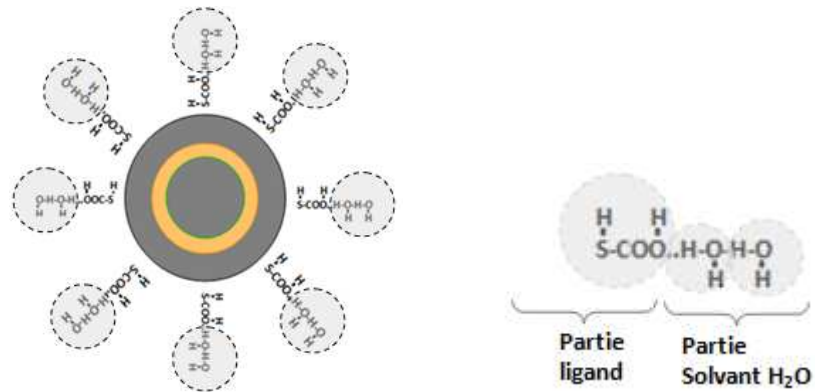


Figure 2.12 Représentations schématiques : à gauche de la solubilisation dans le solvant Eau, de la nanoparticule par l'acide Mercapto-acétique HS-COOH; à droite de la liaison ligand-solvant.

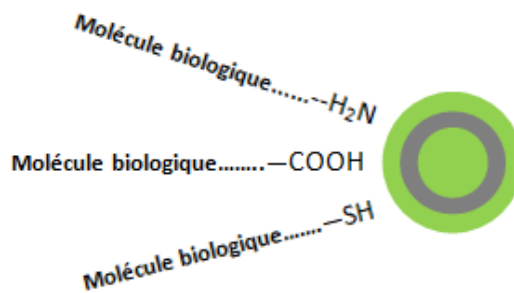


Figure 2.13 Représentation schématique de la fonctionnalisation de la nanoparticule. Liaison à une molécule biologique par un ligand bifonctionnel.

Les boîtes quantiques inhomogènes $ZnS/HgS/ZnS$; $CdS/InSb/CdS$; $CdS/GaSb/CdS$ ou $ZnSe/GaSb/ZnSe$ possèdent toutes les conditions pour pouvoir être couplées par leurs groupes réactifs à des groupes réactifs biologiques et fonctionnalisées pour utilisation. La figure 2.14 donnent les spectres d'absorption et de photoluminescence de solution de même concentration en nanocristaux CdSe et CdSe/ZnSe obtenus dans les mêmes conditions d'excitation, en dispersion dans le toluène (organique) en lignes pointillées et solubilisés en lignes continues dans un solvant ou en milieux aqueux pour une fonctionnalisation ultérieure. Les spectres de photoluminescence des nanocristaux CdSe ont été multipliés par 2 et 20 pour les distinguer. L'intensité de photoluminescence est toujours nettement supérieure pour le point quantique inhomogène CdSe/ZnSe que pour le cœur seul CdSe.

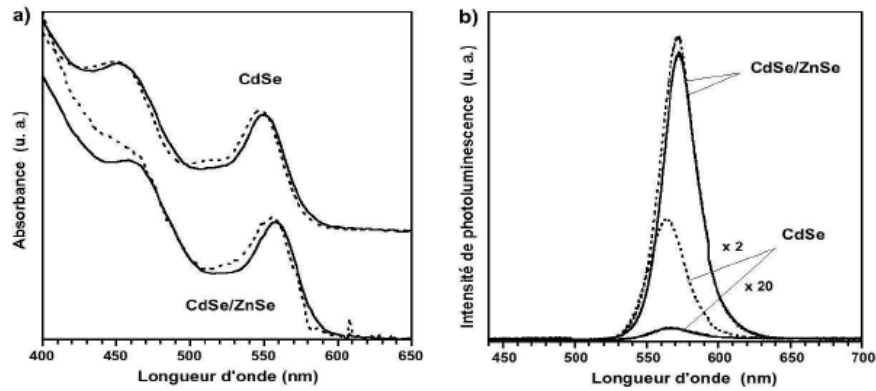


Figure 2.14 Spectres a) d'absorption et b) de photoluminescence de solutions en nanocristaux CdSe et CdSe/ZnSe, en dispersion dans le toluène (ligne en pointillé) et en milieu aqueux (ligne continue) [46].

Dans une autre méthode de fonctionnalisation, on conserve les ligands hydrophobes de surface et on rajoute des molécules amphiphiles. La partie hydrophobe de ces molécules vient se lier aux ligands tandis que la partie hydrophile est exposée au solvant. Cette voie de solubilisation, réalisée avec des polymères (QDots Corp., États-Unis) ou des micelles lipides-PEG (B. Dubertret, Rockefeller University et ESPCI), semble aujourd'hui donner les meilleurs résultats. Les nanocristaux fonctionnalisés sont souvent utilisés comme sondes fluorescentes dans des milieux biologiques ou au marquage biologique en général. Les premières expériences sur l'emploi des nanocristaux homogènes en biologie, publiées en 1998, ont suscité un intérêt considérable dans la mesure où ils apportent une solution nouvelle à des limitations connues depuis longtemps pour la fluorescence des colorants organiques. Les premiers marquages de cellules biologiques ont été réalisés avec un fluorophore organique, l'Alexa-488. Le protocole est décrit par la référence [14]. La figure 2.15 présente des images obtenues au microscope de fluorescence sur des cellules nerveuses marquées à la fois par des nanocristaux fonctionnalisés et par un colorant organique l'Alexa-488. La comparaison de ces deux images montre un marquage identique, ce qui prouve l'interaction spécifique des nanocristaux avec les cellules nerveuses. D'autres applications sont également envisagées en les utilisant comme sonde active, par exemple pour déclencher un signal nerveux par excitation lumineuse de nanocristaux fixés en surface de neurones [66].

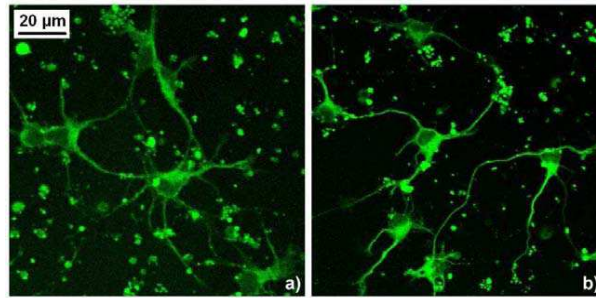


Figure 2.15 Images obtenues au microscope de fluorescence sur des cultures de cellules nerveuses marquées a) par des nanocristaux fonctionnalisés biotine et b) par l'Alexa-488 [14].

La propriété de marquage n'est pas la seule caractéristique optique que possèdent les points quantiques. Les points quantiques inhomogènes $CdSe/ZnS$ ont prouvé la qualité d'une stabilité importante vis-à-vis des molécules organiques longtemps utilisées. La figure 2.16 [67] montre qu'elles présentent un signal de fluorescence nettement plus stable (contre le photoblanchiment) que celui des fluorophores organiques. Cette stabilité est de l'ordre de 100 fois plus importante. Des études de suivi sur plusieurs minutes peuvent donc être réalisées avec des sondes inorganiques semi-conductrices.

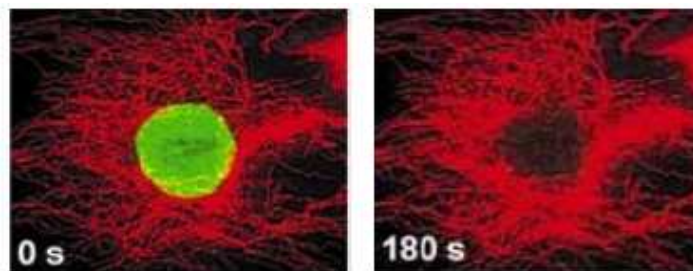


Figure 2.16 comparaison de la photostabilité de $CdSe/ZnS$ et d'une sonde organique, Alexa 488. Les antigènes du noyau d'une cellule sont marqués avec Alexa 488, tandis que les microtubules sont marqués par $CdSe/ZnS$. L'échantillon est illuminé continûment par une lampe à mercure à 100W, et les images sont réalisées après 0 et 180 secondes d'illumination [67].

2.4. Méthodes de synthèse des points quantiques

2.4.1. Classification

Deux approches existent pour la synthèse de nanocristaux en générale : l'approche top-down ou du haut vers le bas, qui utilise des méthodes physiques, et l'approche bottom-up ou du bas vers le haut, qui en plus des méthodes physiques emploie des techniques de chimie colloïdale en solution aux quelles ont aboutis les recherches de croissance cristalline des semiconducteurs dans les années 80. La synthèse par voie physique peut se faire par exemple par des techniques lithographiques [68][69] ou épitaxiales [70][71]. Du point de vue technologique la méthode la

plus flexible et directe est la structuration latérale d'une structure à puits quantique déjà existante. La lithographie électronique et la gravure ionique sélective ou la gravure chimique humide permettant de produire des nanostructures de dimension typique inférieure à 30 nm. D'autres procédés utilisant des rayons X ou des faisceaux d'ions sont aussi utilisés. Les expériences d'optique menées sur ce type de boîtes quantiques ont bien montré le confinement $0D$ des porteurs de charges. L'avantage de cette méthode de fabrication est la possibilité de reproduire des boîtes quantiques avec des dimensions prédéfinies, ce qui permet une meilleure étude des effets de confinement en fonction de la taille et une séparation remarquable des niveaux énergétiques. Cette méthode présente toutefois plusieurs inconvénients. En effet il est difficile de réaliser des boîtes de petites tailles et leurs surfaces présentent des défauts responsables de nombreuses recombinaisons non radiatives. Aujourd'hui la fabrication des boîtes de semi-conducteurs III-V se fait essentiellement par croissance auto-organisée selon le mode de croissance dit "Stranski-Krastanov" du nom des deux chercheurs ayant décrit ce mode de croissance en 1939. Ce mode de croissance épitaxiale a été observé pour la première fois sur des puits contraints $InAs / GaAs$ en 1985. Les boîtes quantiques auto-organisées présentent une très bonne qualité optique et d'un potentiel de confinement plus important. La séparation énergétique entre les niveaux de confinement dans ce type de boîtes peut atteindre 100meV . Les boîtes quantiques auto-organisées peuvent être fabriquées par épitaxie par jets moléculaires (EJM) ou par croissance épitaxiale en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) pour plusieurs systèmes de matériaux semi-conducteurs, comme $InGaAs / GaAs$, $InAlAs / AlGaAs$, $InAs / InP$ ou $Ge(Si) / Si$. Cette première catégorie de méthodes physiques se distingue par la diversité des nano-cristaux que l'on peut obtenir (nano-cristaux métalliques, semi-conducteurs ou magnétiques) et permet la production de grandes quantités de nano-cristaux, cependant, les échantillons obtenus se caractérisent par une hétérogénéité importante dans la taille des particules, et par des propriétés optiques dominées par les effets de surface. Au contraire, la synthèse colloïdale des nano-cristaux, actuellement utilisées, en phase liquide telles que les semi-conducteurs II-VI ($CdSe$, CdS , $ZnSe$, ZnS et $CdTe$) ou l'anodisation électrochimique pour les IV-IV, donne des nanostructures dispersées en solution et mono-disperses avec un bon contrôle de la taille, bien que les quantités produites soient généralement très inférieures au gramme. Dans les méthodes de synthèse des nano-cristaux semi-conducteurs en phase liquide, on distingue deux catégories. Les procédés à température ambiante qui consistent à faire croître les nano-cristaux en milieu aqueux, soit en présence de stabilisants, soit par l'utilisation de

micelles inverses. Les procédés à haute température qui utilisent soit des complexes inorganiques, soit des précurseurs organométalliques. Le diagramme sur la figure 2.17 résume et classifie les différentes méthodes de synthèse des nanomatériaux, notamment des boîtes quantiques. Les techniques de synthèse à température ambiante sont basées sur la précipitation des nanocristaux en milieu aqueux : soit les nanocristaux sont formés en solution homogène contenant les réactifs appropriés et les ligands ou polymères stabilisants [72], soit la précipitation se fait dans des micelles inverses, c'est-à-dire dans des gouttelettes d'eau dispersées dans une phase huileuse (hydrocarbure) stabilisés par des molécules amphiphiles [73][74]. L'avantage de ces techniques est la simplicité des conditions expérimentales et des réactifs standards, par contre les dispersions en taille obtenues sont généralement supérieures à 15%, ce qui nécessite alors des étapes supplémentaires de fractionnement [75]. Ce dernier inconvénient a pu être contourné par les réactions à haute température à environ 300°C en milieu non aqueux dont le principe de base est la séparation temporelle de la nucléation et de la croissance des nanocristaux à faibles poly-dispersités (5-10%). On distingue la méthode organométallique de celle impliquant des précurseurs inorganiques.

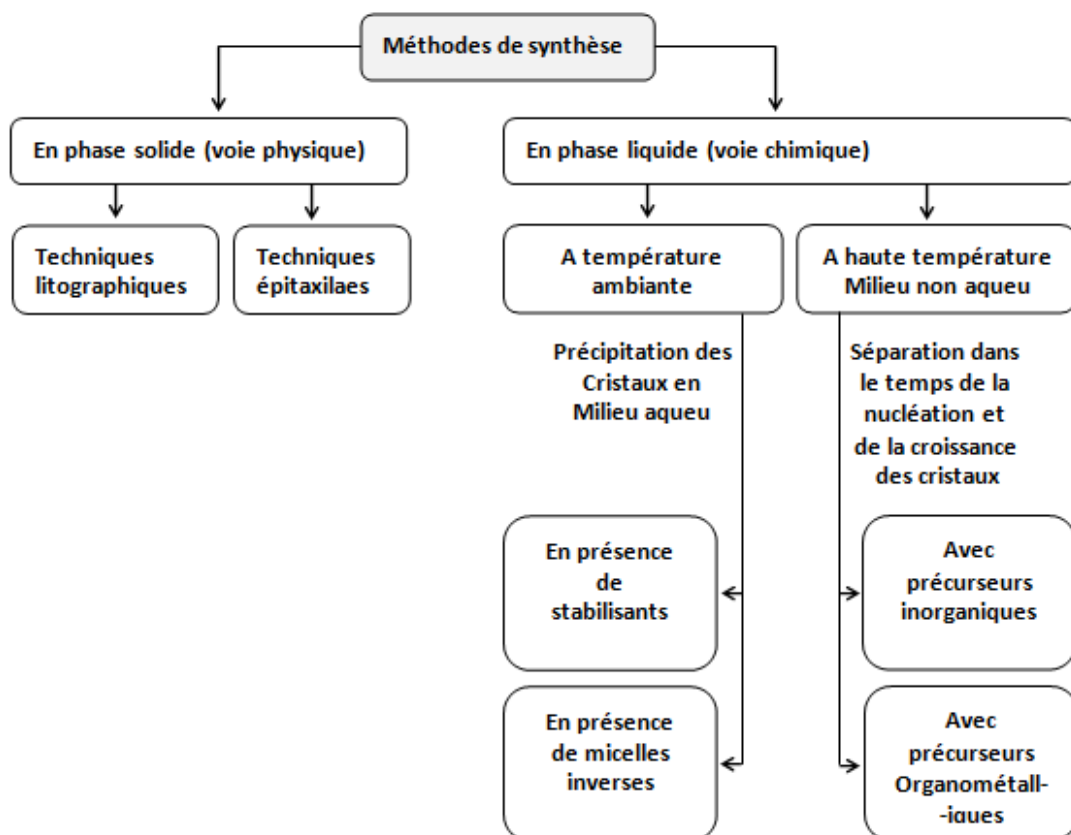


Figure 2.17 Aperçu des principales méthodes de synthèse de nanocristaux semiconducteurs.

2.4.2. Synthèse des points quantiques Cœur/multi-coquilles

Les croissances des points quantiques inhomogènes, découpent en général dans la littérature, entre la formation des cœurs et la synthèse des coquilles. On procède à la synthèse des cœurs, précipitation, purification et resuspension dans le solvant de synthèse des coquilles puis croissance de la coquille. La croissance de la coquille se fait par injection lente des précurseurs afin d'assurer l'homogénéité du matériau coquille sur celui du cœur et non une nucléation secondaire ou une croissance fortement anisotrope. On distingue deux approches différentes permettant la synthèse de nanomatériaux points quantiques inhomogènes du type cœur/double-coquille : les protocoles mettant en œuvre goutte à goutte des précurseurs de la coquille et le protocole SILAR [76][77] (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction). La première est simple à réaliser mais présente l'inconvénient de ne pas conserver la monodispersité de l'échantillon. Afin de palier à la dégradation de la monodispersité de l'échantillon durant la croissance de la coquille, on fait appel au protocole SILAR. La concentration de la taille moyenne des nanoparticules cœurs est déterminée par une étude du spectre d'absorbance de l'échantillon afin de calculer la quantité de précurseurs à injecter. La figure 2.18 représente le dispositif de la synthèse utilisée, constitué d'un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre. Le troisième col est utilisé pour l'injection des réactifs et pour les prélèvements. Le montage est connecté à la rampe à vide/argon permettant un travail sous atmosphère contrôlée.

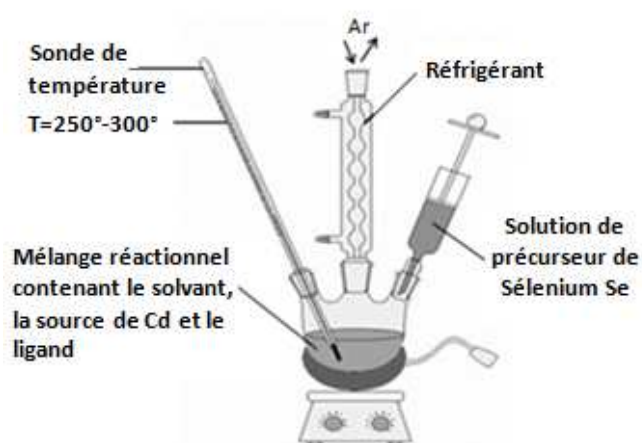


Figure 2.18 A gauche le dispositif de synthèse. A droite la photo du dispositif [75][78].

La courbe de la figure 2.19 représente les étapes de la synthèse par la méthode SILAR qui se déroule en plusieurs étapes successives [75]. Pour la cas de la synthèse de $CdSe$ [75][78] par exemple, initialement, le précurseur de Cadmium se trouve à une concentration c_0 dans le solvant. L'injection du précurseur de Sélénium Se fait monter la concentration en précurseurs au dessus du seuil de nucléation et par conséquent, des germes se forment. Ceci entraîne alors une diminution rapide de la concentration. Au moment où la concentration passe de nouveau en dessous du seuil de nucléation, la formation des germes s'arrête immédiatement. L'injection doit alors être rapide afin de limiter temporellement la nucléation du cœur; ceci est le facteur clé pour la mono-dispersité des échantillons. En suite, les germes croissent rapidement et de manière homogène par consommation des précurseurs restants en solution. Au moment où il n'y a plus assez de précurseurs en solution pour permettre une croissance homogène, la phase de maturation d'Ostwald commence. Pendant cette phase les petites particules ayants une énergie de surface plus élevée vont se dissoudre au profit de la croissance des particules plus grande jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. En conséquence le nombre de particules diminuent tandis que leur taille moyenne augmente. Généralement la maturation d'Ostwald conduit à une dispersion en taille de l'ordre de 15% [78]. Afin d'obtenir des nanocristaux mono-disperses avec un taux $\frac{\Delta d}{d} < 10\%$ (d diamètre de la nanoparticule), il faut arrêter la réaction avant cette phase.

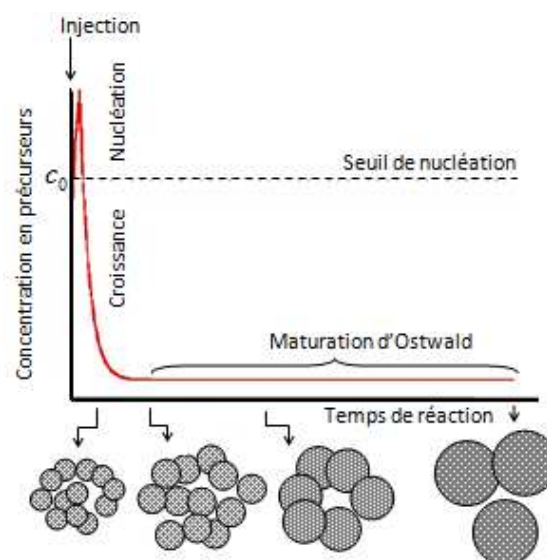


Figure 2.19 Les étapes de la synthèse de nanomatériaux point quantiques inhomogènes du type cœur/multi-coquilles par la méthode SILAR.

La croissance de la coquille sur la matériau cœur par la méthode SILAR, se fait séquentiellement, monocouche atomique par monocouche atomique [79]. La synthèse revient à injecter

successivement les précurseurs de cations puis d'anions, autant de fois que nécessaire pour déposer le nombre de couches désirées [77]. Une excellente monodispersité est obtenue. Le schéma 2.20 représente cette succession d'injection avec l'exemple $CdSe / ZnS$.

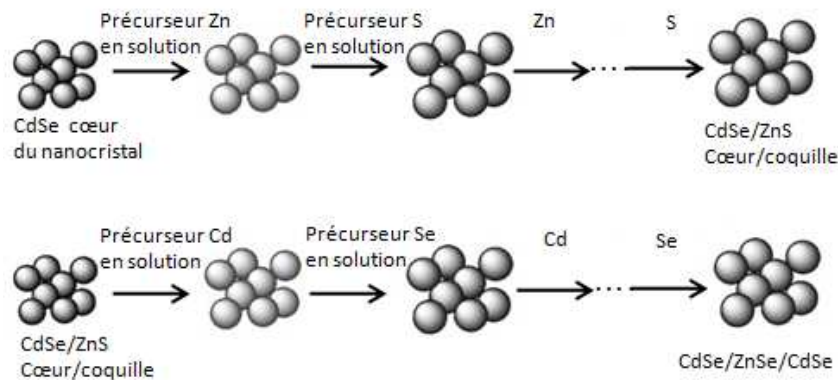


Figure 2.20 Synthèse de coquille (s) utilisant la méthode Sillar schématiquement représentée pour le $CdSe/ZnS/CdSe$

La croissance des nanomatériaux synthétisés est suivie par spectroscopies de photoluminescence ou d'absorption UV-Visible, soit par mesure in-situ soit par analyse de prélèvements d'échantillons pris au cours de la réaction. Par contre la microscopie électronique de transmission (TEM) reste incontournable pour déterminer directement, la taille, la distribution des tailles ainsi que la forme des nanomatériaux. Pour la première étape de la synthèse du matériau cœur, les caractéristiques spectroscopiques et microscopiques indiquent une bonne qualité des échantillons au niveau de leur monodispersité. Néanmoins le rendement quantique reste faible de l'ordre de 5 à 10%. En effet le taux de couverture de la surface par la couche de ligands organiques n'excèdent généralement pas 40 à 60% [80][81]. Ils restent de nombreuses liaisons pendantes, qui agissent comme des pièges favorisant des recombinaisons non-radiatives, ce qui limite le rendement quantique. La croissance de coquilles passive toutes les liaisons pendantes, ce qui améliore de manière significative les propriétés optiques du nanomatériau. Le rendement quantiques peut atteindre, des valeurs supérieures à 50%, voir jusqu'à 85% après recuit [82]. La méthode SILAR est particulièrement plus adaptée à la préparation des structures, points quantiques sphériques inhomogènes, grâce au contrôle précis de l'épaisseur de la coquille.

2.5. Techniques de caractérisations

L'élaboration des nanomatériaux, notamment les points quantiques homogènes et inhomogènes est souvent suivi par des méthodes de caractérisation qui sont de natures structurales ou de natures optiques. L'imagerie par microscope à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) et par microscope électronique à transmission TEM (Transmission Electronic Microscopy) constituent des méthodes de sondage spatial. Par contre la spectrométrie d'absorption, la spectroscopie de photoluminescence (PL) et la mesure du rendement quantique de fluorescence (RQF) sont utilisées pour explorer les propriétés optiques. Comme schématisé sur la figure 2.21, après excitation, il est possible de détecter soit les photons réfléchis (réflectivité), soit ceux transmis (transmission), soit après absorption ceux émis lors d'une désexcitation radiative (PL en régime continu ou résolue temporellement). La détection peut se faire aussi lors d'une désexcitation non radiative. La technique de l'absorption optique détectée thermiquement, est capable de détecter à basse température des phonons émis à faibles absorptions.

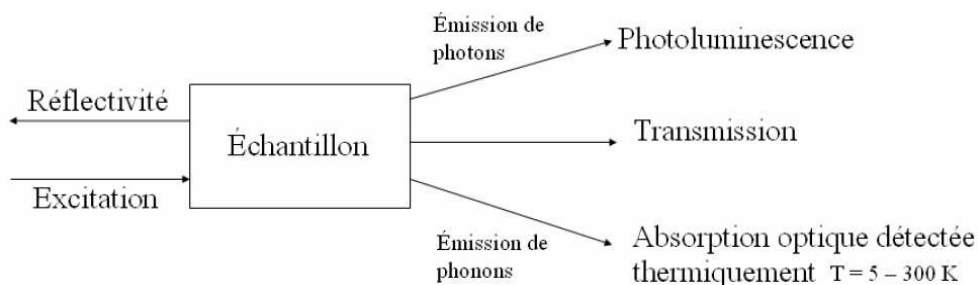


Figure 2.21 Représentation des techniques de spectroscopie optique utilisées pour les boîtes quantiques.

2.6. Absorption

Le seuil d'absorption, lié au gap, est le premier maximum d'absorption, appelé premier pic excitonique, car représentatif de la transition optique du premier exciton (figure 1.14). La distribution en taille des nanoparticules a une influence sur la forme et la largeur de ce pic. La connaissance de ces deux grandeurs nous renseigne essentiellement sur la dispersion en taille des nanoparticules. La position du maximum du pic donne la valeur moyenne du gap sur l'ensemble des nanoparticules présentes dans la solution, ce qui permet de calculer, grâce à une courbe expérimentale la valeur moyenne de leurs tailles. Les spectres d'absorption peuvent couvrir toute la gamme du visible selon la taille des nanomatériaux. En effet, en raison du

phénomène de confinement quantique, une diminution du diamètre des nanocristaux entraîne un déplacement vers des énergies plus élevées et donc vers des longueurs d'onde plus faibles au seuil d'absorption. Une forte poly-dispersité des échantillons étudiés se traduit par la présence de plusieurs maximums et par suite plusieurs longueurs d'onde correspondantes [83]. L'épaule qui détermine le pic, sera élargi et moins bien marqué. La figure 2.22 présente les spectres simulés d'absorption d'un ensemble de points quantiques pour différentes distributions gaussiennes de taille. On constate que selon le niveau d'uniformité de la taille des boîtes quantiques, les spectres sont plus ou moins bien résolus.

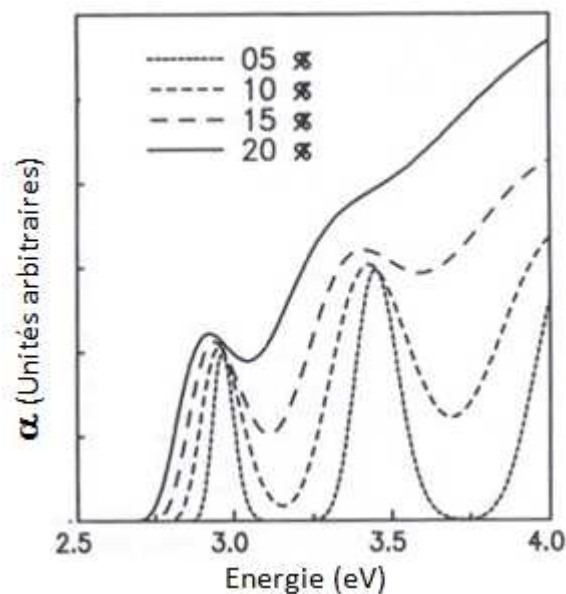


Figure 2.22 : Spectre d'absorption de points quantiques pour différentes distributions (gaussiennes) de taille dont l'écart type est donné en pourcentage [84].

2.7. Photoluminescence

2.7.1. Principe et dispositif expérimental

La photoluminescence est un excellent moyen de caractériser les points quantiques et de mettre en évidence leurs propriétés et notamment leur caractère 0D. Il s'agit d'exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction à l'aide d'un signal lumineux ayant une énergie suffisante pour assurer la transition. En récoltant le signal issu de la recombinaison (spectre de photoluminescence), il devient alors possible d'obtenir des informations sur l'écart des niveaux d'énergie dans les points quantiques, et leur évolution. Le schéma 2.23 représente le principe de photoluminescence dans les points quantiques.

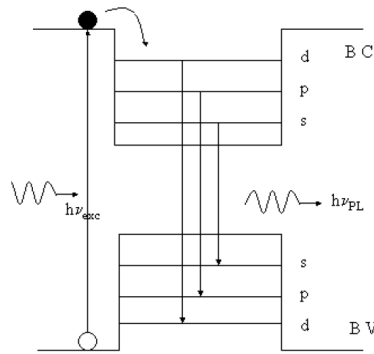


Figure 2.23 : Principe de la photoluminescence dans les points quantiques

Les premières expériences de photoluminescence sur boîte quantique unique ont été effectuées sous excitation non résonnante. Après l'absorption du photon, la formation de l'exciton a lieu. Une paire électron-trou peut être capturée dans les états discrets peu profonds de la boîte P_e et P_h , puis relaxer vers les niveaux S_e et S_h . Lors du retour de l'électron à son état fondamental, un photon est émis et de la fluorescence est alors générée par un phénomène dit de recombinaison radiative, correspondant au rapprochement de l'électron et du trou. Le spectre de fluorescence associé présente une raie fine et symétrique dont la longueur d'onde au maximum d'émission est fonction de la taille des nanoparticules (figure 1.14). On peut observer un décalage du maximum d'émission de fluorescence de quelques nanomètres vers les hautes longueurs d'onde, par rapport au seuil d'absorption relevé sur les spectres d'absorption. Cet effet dû à la structure particulière des niveaux énergétiques des boîtes quantiques, correspond au décalage de Stokes [85]. D'abord attribué au piégeage des excitons par des défauts, de surface principalement, mais aussi de volume, il a ensuite été montré que le décalage de Stokes trouve son origine dans l'explication des transitions fondamentales de l'électron. La relaxation non radiative nécessitant de l'énergie fait alors que l'énergie de l'émission de fluorescence est moins importante que celle de l'absorbance du premier exciton. Cette perte d'énergie par relaxation non radiative explique le décalage de la longueur. La position du maximum du spectre de photoluminescence nous renseigne sur la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les nanocristaux et la forme du spectre donne des indications sur leur dispersion en taille. Un dispositif expérimental de PL à température ambiante est présenté sur la figure 2.24. La source d'excitation est un laser argon continu de classe 4, émettant dans l'ultraviolet ($\lambda = 303nm, 335nm, 365nm$). Ces longueurs d'onde permettent d'exciter efficacement les nanomatériaux de toutes les tailles. La densité de puissance utilisée est de l'ordre de quelques mw/cm^2 . L'énergie des photons

incidents est plus grande que le gap, on travaille donc en photoluminescence hors résonance. La luminescence de l'échantillon est collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur, modèle Jobin Yvon-Triax 550, puis dispersée par un réseau 600 traits sur une caméra CCD (Charge Coupled Device). Le filtre passe-haut permet d'éliminer la lumière d'excitation diffusée par l'échantillon.

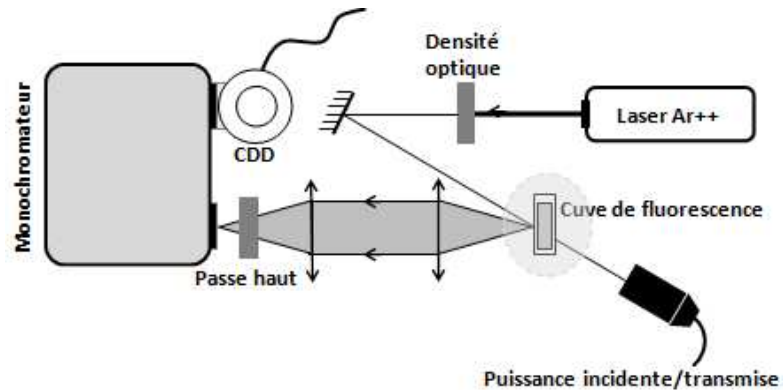


Figure 2.24 Schéma du dispositif expérimental pour la spectroscopie de PL à température ambiante.

2.7.2. Elargissement, forme et intensité des spectres

On différencie l'élargissement homogène des raies d'absorption ou d'émission, qui est observé lorsqu'on étudie une boîte quantique unique, de l'élargissement inhomogène qui est observé lorsqu'on sonde un très grand nombre de boîtes quantiques. La finesse de la raie du spectre d'émission de fluorescence est caractérisée par la largeur à mi-hauteur. Cette valeur est fortement influencée par la poly-dispersité de l'échantillon étudié. Typiquement, un échantillon ayant une faible poly-dispersité présentera une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 20 à 30 nm, alors qu'un échantillon fortement poly-dispersé présentera une largeur à mi-hauteur d'environ 50 à 60 nm. L'analyse de la largeur à mi-hauteur n'a, par contre, que peu d'intérêt si l'émission de fluorescence est due aux défauts et non à la recombinaison radiative de l'exciton. En effet, des défauts de surface principalement (les atomes de surface subissant des contraintes plus fortes que les atomes plus centraux) mais aussi de volume, peuvent apparaître et les propriétés de fluorescence ne répondent alors plus aux règles décrites précédemment. Comme tout cristal, les nanomatériaux sont imparfaits et présentent certaines irrégularités dans leur réseau, appelées défauts cristallins. Ces défauts peuvent être des lacunes, des substitutions ou bien correspondre à un atome dit interstitiel. Ces différents types de défauts peuvent coexister. La composition chimique des nanomatériaux peut ne pas être modifiée par la présence de ces défauts ponctuels, tout comme elle peut l'être s'il y a substitution par un atome étranger au

réseau. La modification de la composition chimique des nanocristaux peut alors être accidentelle, du fait d'impuretés, ou voulue (dopage). Dans le cas d'un nombre de défauts élevé, notamment du fait d'une mauvaise passivation de surface, les spectres de fluorescence peuvent être fortement impactés. Dans le cas des boîtes quantiques issus de semi-conducteurs du groupe II-VI, comme les CdSe, les défauts correspondent principalement à des sites vacants, anioniques ou cationiques, à la surface des nanoparticules. Les spectres de fluorescence liés à une émission de défauts sont beaucoup plus larges, la largeur à mi-hauteur pouvant atteindre 180 nm et ne présentent pas de lien réel avec la taille des nanomatériaux. Ces BQs présentent généralement des rendements quantiques de fluorescence plus modestes que celles sans défauts.

2.7.2.1. Elargissement homogène des raies

Lorsqu'on étudie par photoluminescence un point quantique unique ou même un faible nombre de points quantiques (typiquement inférieur à 500), on peut clairement observer un spectre de fines raies (Figure 2.25). Ce spectre est caractéristique d'une densité d'états discrète semblable au spectre de fonctions delta prédit par la théorie [86]. Cette observation est très importante car elle permet de confirmer la présence d'un confinement tridimensionnel des porteurs, ce qui met ainsi en évidence l'existence de propriétés zéro-dimensionnelles 0D dans les boîtes quantiques. Le spectre de raies discrètes a été observé pour plusieurs types de boîtes fabriquées par différentes méthodes [87-90].

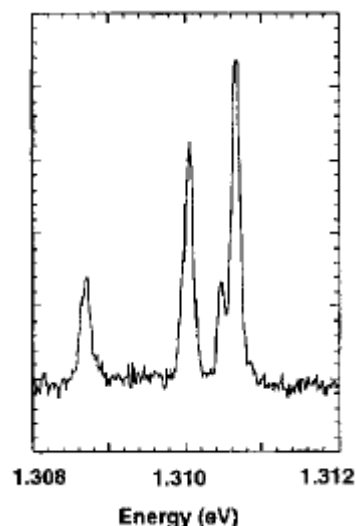


Figure 2.25 : Spectre de photoluminescence à haute résolution d'une boîte quantique unique d'InAs/GaAs [91].

Par exemple, pour des boîtes quantiques de InAs/GaAs, un spectre de raies ultrafines (largeur à mi-hauteur des raies inférieure à 0.15 meV) a été mis en évidence, ainsi que l'absence

d'élargissement inhomogène et d'élargissement thermique (jusqu'à 50 K) [92]. Le fait que la largeur des raies dans les boîtes quantiques soit indépendante de la température est caractéristique d'une densité d'états de type 0D (fonction $\delta(E)$) car dans les puits quantiques ou semi-conducteurs massifs, on observe un élargissement thermique des raies dû au continuum d'états en 2D ou 3D. Néanmoins le spectre de raies discrètes obtenu en sondant un faible nombre de boîtes quantiques ne correspond pas à des fonctions delta parfaites car les raies présentent une certaine largeur finie. La largeur de raie homogène est typiquement de l'ordre de 0.1 meV, dépendamment des matériaux utilisés. Dans les boîtes quantiques, du fait de la complète quantification des états et des lois de conservation de l'énergie, les mécanismes de diffusion excitoniques devraient être négligeables, de même que l'émission ou l'absorption de phonons à basse température [93]. Par conséquent, l'origine de la largeur de raie proviendrait de l'élargissement radiatif. Pour une boîte unique de GaAs, on observe que la largeur de la raie de l'état fondamental est de 23 μ eV à 6 K [93]. En accord avec les prédictions théoriques, la largeur de raie radiative dans les boîtes quantiques est plus faible que celle dans un puits quantique (par un facteur 4) et beaucoup plus faible que celle d'un matériau volumique (par un facteur 8). Quand la température augmente, la largeur de raie radiative augmente, car l'exciton peut absorber des phonons acoustiques et diffuser vers des états à plus haute énergie [93]. Une augmentation systématique de la largeur de ligne est observée pour les états excités. En effet, en plus de la recombinaison radiative, les états excités peuvent relaxer par l'émission de phonons, même à basse température. Ainsi l'augmentation de la largeur de raie homogène des états excités est attribuée en grande partie à l'augmentation du taux d'émission de phonons [93].

Intéressons-nous dans un premier temps à l'évolution de la largeur à mi-hauteur avec la température. Des manipulations expérimentales ont montré que la largeur à mi-hauteur du pic d'émission (PL) correspondant à l'état fondamental de points quantiques auto-assemblés restait indépendante de la température [94]. Cette observation confirme que la photoluminescence est le résultat de transitions inter-bandes entre les états discrets des bandes de conduction et de valence. L'effet le plus visible de la température sur les spectres de PL des points quantiques auto-assemblés est la chute d'intensité des pics. Comme la durée de vie de recombinaison est indépendante de la température (cf. 2.7.3), cette chute de l'intensité peut s'expliquer par la présence de centres non radiatifs à l'extérieur des points quantiques. En effet, au cours des manipulations de photoluminescence, les porteurs sont excités dans les barrières de potentiel (GaAs dans notre cas pour les boîtes InAs/GaAs) avant d'être capturés et de relaxer à l'intérieur

des points quantiques. Par conséquent la présence de centres non radiatifs dans la barrière de potentiel va affecter la capture des porteurs par les points quantiques. Sachant que plus la température est élevée et plus ces centres sont efficaces, on comprend que l'intensité des pics d'émission, qui traduit le nombre de porteurs présents dans les niveaux des points quantiques, se dégrade. Par ailleurs, il faut noter que d'autres facteurs peuvent entraîner une dégradation de l'intensité des pics d'émission, comme la présence de dislocations ou encore la présence de centres non radiatifs à l'intérieur même des points quantiques. Notons finalement que la température joue également sur la position des pics d'émission des spectres de photoluminescence puisque le gap des semi-conducteurs utilisés varie avec la température.

2.7.2.2. Elargissement inhomogène des pics

Si on étudie un large ensemble de boîtes quantiques, typiquement une centaine de milliers (macro-PL) alors, au lieu d'un spectre de raies discrètes, on observe des pics élargis ayant la forme de gaussiennes (Figure 2.26). L'élargissement inhomogène est généralement caractérisé par la largeur à mi-hauteur de la gaussienne et il est typiquement entre 30 meV et 70 meV, selon la qualité des boîtes quantiques. Cette très importante augmentation de la largeur de la raie est due à des inhomogénéités de taille, forme, composition, corrélations et/ou contraintes dans l'ensemble des boîtes. La caractérisation structurale des boîtes quantiques en surface (non recouvertes) indique que les dimensions de ces boîtes quantiques peuvent varier typiquement de $\pm 10\%$ sur l'ensemble de l'échantillon [96].

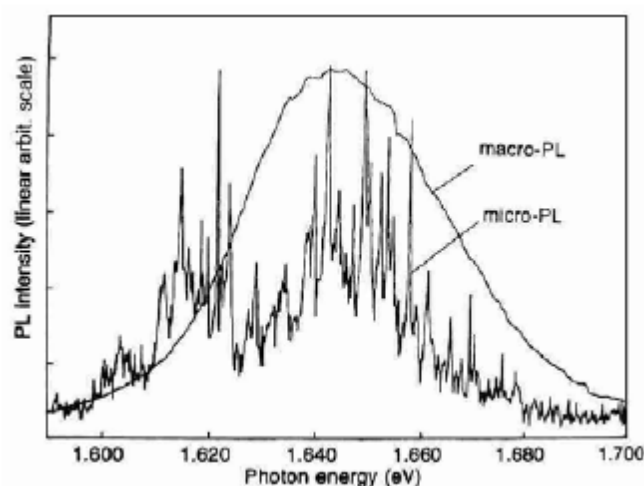


Figure 2.26 : Spectres de photoluminescence de BQs d'InAs/GaAs obtenues en excitant soit environ une centaine de BQs (micro-PL) soit environ 10^6 BQs (macro-PL) [97].

2.7.3. Etats excités

Selon les conditions de croissance, il est possible par spectroscopie de remplissage (photoluminescence en forte excitation optique), d'observer tous les niveaux confinés dans les boîtes quantiques, ainsi que la recombinaison des porteurs dans les barrières (Substrat et couche de mouillage pour le cas de la BQ auto-organisée InAs/GaAs). En fait, on peut observer un signal distinct provenant de la couche de mouillage lorsque la densité de boîtes quantiques est faible, c'est-à-dire lorsque la distance entre les boîtes est supérieure à la longueur de diffusion des porteurs. Si l'élargissement inhomogène est suffisamment faible, il est possible d'observer de nouvelles raies inhomogènes qui apparaissent distinctement à plus haute énergie, quand la densité d'excitation augmente (Figure 2.27). Ces raies sont associées à des états excités des boîtes quantiques [98]. L'observation des différents niveaux confinés des boîtes quantiques présente un grand intérêt pour l'étude des propriétés électroniques et des mécanismes de relaxation de l'énergie des porteurs dans ces systèmes quasi-0D.

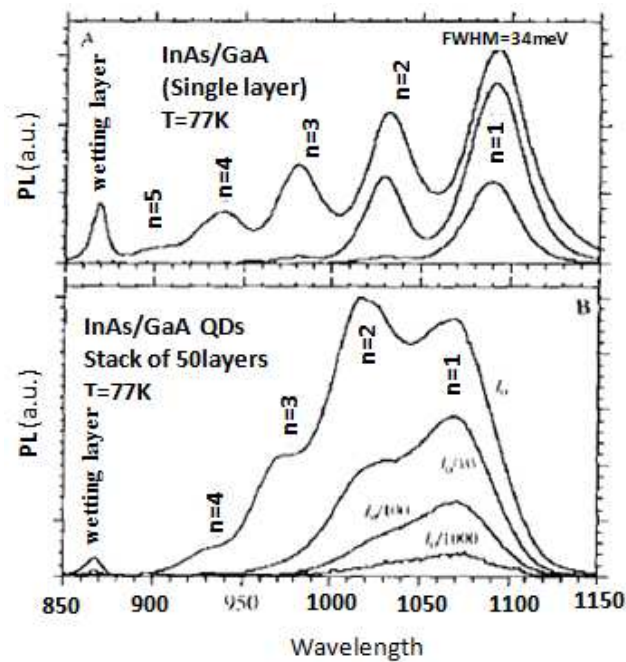


Figure 2.27 : Spectres de PL de BQs d'InAs/GaAs, en fonction de la longueur d'onde (nm)(A) à forte densité d'excitation et pour une seule couche de BQs (B) pour différentes densités d'excitation et pour un empilement de 50 couches de BQs [98].

2.7.4. Temps de vie radiatif

Regardons maintenant le comportement des durées de vie de recombinaison associées aux différents niveaux discrets de points quantiques auto-assemblés avec la température. Tout

d'abord, il a été constaté expérimentalement que la durée de vie (temps de recombinaison de la paire électron-trou avec émission d'un photon) restait quasiment indépendante des niveaux d'émissions considérées. Ensuite il a été remarqué expérimentalement, que les durées de vie restaient quasiment constantes avec la température jusqu'à environ 300K. Cette caractéristique des points quantiques auto-assemblés est encore une fois due au caractère 0D de la densité d'états, par opposition à une distribution continue, dépendante de la température, telle qu'on en retrouve dans les systèmes 3D, 2D ou 1D [95]. L'exciton a une durée de vie radiative correspondant au temps de recombinaison de la paire électron-trou avec émission d'un photon. L'équilibre thermique des excitons est un paramètre déterminant dans la modélisation du temps de vie radiatif des excitons à basse température. La façon dont les excitons vont peupler thermiquement les différents états d'énergie disponibles dépend d'une part de leur statistique mais aussi de la densité d'états. Le temps de vie radiatif reflète donc le temps de décroissance de la population d'excitons et sera caractéristique de la dimensionnalité du système. Ainsi, à une dimension, la théorie démontre que le temps de vie radiatif est proportionnel à la racine carrée de la température \sqrt{T} . La signature du caractère unidimensionnel se trouve dans cette évolution du temps radiatif en fonction de la température. Cette loi de dépendance a été déterminée aussi à partir des mesures du temps de vie effectif et du rendement de fluorescence réalisé sur une collection de chaînes isolées. En contre partie à deux dimensions (cas du puits quantique) la dépendance du temps radiatif en fonction de la température est linéaire. Dans un fil quantique inorganique typique de GaAs, de 5 nm d'épaisseur, le temps de vie caractéristique des excitons a été mesuré et il est de l'ordre de quelques centaines de picosecondes à basse température.

2.8. Rendement quantique de fluorescence

Pour quantifier l'efficacité de la photoluminescence des nanomatériaux, on mesure leur rendement quantique de fluorescence R_{QF} calculé à partir de la relation (3.2), qui est le rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons émis. En effet de nombreuses applications utilisant les nanomatériaux de semi-conducteurs sont basées sur leur capacité à émettre de la lumière. Un bon exemple est leur utilisation en biologie comme marqueurs fluorescents pour remplacer les colorants organiques, d'où leur dénomination de colorant inorganique. Les défauts de surface constituent des pièges d'électrons susceptibles de faire augmenter le nombre de désexcitations via des recombinaisons non radiatives qui sont

responsables de la baisse du rendement quantique. Une émission efficace ne peut alors être obtenue que pour des nanomatériaux avec une surface bien passivée. Le rendement quantique est amélioré dans les points quantiques par échange des ligands de surface ou par passivation par une coquille d'un autre semi-conducteur, ce qui donnera un point quantique inhomogène. La mesure du rendement quantique de fluorescence s'effectue généralement en comparant le RQ de la solution concernée avec celui d'un colorant de référence $RQ_{réf}$ connu de façon absolue. Cette comparaison n'est théoriquement possible que si l'absorbance des deux solutions et les conditions d'excitation sont strictement identiques. Le fluophore organique de référence doit être bien connu avec un rendement quantique $RQ_{réf}$. Le rendement quantique de fluorescence de l'échantillon est calculé à partir des spectres d'absorption et d'émission de l'échantillon et du fluophore organique en utilisant l'équation (2.3) [85] suivante :

$$RQ = RQ_{réf} \frac{A_{ech}}{A_{réf}} \frac{F_{réf}}{F_{ech}} \frac{n_{ech}^2}{n_{réf}^2} \quad (2.3)$$

Où A_{ech} ($A_{réf}$) est l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation dans la solution (le colorant), F_{ech} ($F_{réf}$) l'intégration spectrale du flux de photons collecté par le détecteur de mesure la solution (le colorant) et n_{ech} ($n_{réf}$) l'indice de réfraction de la solution (colorant). Bien que le calcul semble simple, certaines précautions, résumées dans une publication de Grabolle et al. en 2009 [99], doivent être prises pour une bonne détermination du rendement quantique de fluorescence d'une suspension colloïdale.

2.9. Conclusion

Les points quantiques inhomogènes de type cœur/multi-coquilles possèdent des propriétés très intéressantes. L'élaboration de coquilles sur un point quantique cœur améliore nettement le rendement quantique de fluorescence. Ces nanostructures montrent une grande stabilité au photoblanchiment. La méthode de synthèse par voie chimique a élargi d'avantage leur champ d'application. En effet, elle met en évidence le contrôle de la taille des nanoparticules et l'obtention de solutions colloïdales mono-disperses améliorant ainsi la finesse du spectre de photoluminescence. Les points quantiques inhomogènes solubilisés et fonctionnalisés en phase liquide constituent des sondes biologiques efficaces.

Chapitre 3

Concepts de l'exciton confiné et de l'état excitonique

Introduction

Une excitation élémentaire photonique peut faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron laisse un trou dans la bande de valence, Il se crée alors une paire électron-trou que l'on appelle exciton. Les excitons électriquement neutres peuvent se déplacer librement dans le cristal pour former les excitons libres (FE) et peuvent aussi être piégés par une impureté neutre ou ionisée, formant ainsi un exciton lié (BE) ou un complexe excitonique. Ce chapitre sera consacré à la présentation des notions d'exciton libre et de l'état excitonique dans les systèmes à basse dimensionnalité. Le cas de la nanosphère sera détaillé selon les différents régimes de confinement. Enfin le concept des complexes excitoniques fera l'objet d'un bref aperçu.

3.1. Concept d'exciton

3.1.1. Définition

Nous avons vu qu'un semi-conducteur est caractérisé par l'existence d'une bande d'énergie interdite de largeur E_g située entre la bande de valence et la bande de conduction. A l'état fondamental, tous les états de la bande de valence sont occupés par un électron, alors que la bande de conduction est totalement vide. Une excitation élémentaire, réalisable par absorption d'un photon, consiste à faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron laisse un trou dans la bande de valence. Il se crée alors une paire électron-trou que l'on appelle exciton. L'électron et le trou sont liés par l'interaction Coulombienne qui par recombinaison donne une photoémission. À la fin des années 1920, des photoémissions ont été observées dans les spectres des cristaux moléculaires organiques par A. Kronenberger et P. Pringsheim [100] et I. Obreimov et W. de Haas [101]. Ces données ont été interprétées par le théoricien russe Yakov Frenkel qui a introduit le concept d'ondes d'excitation dans les cristaux en 1931 [102] et a inventé le terme "exciton" en 1936 [103]. Par définition,

l'exciton est une paire électron-trou corrélée par l'interaction Coulombienne. Frenkel a traité le potentiel cristallin comme une perturbation de l'interaction Coulombienne et a calculé l'énergie de liaison de l'exciton. Ces excitons de Frenkel ont été recherchés et observés dans les halures alcalines par L. Apker et E. Taft [104] en 1950. À l'heure actuelle, ils sont largement étudiés dans les matériaux où ils dominent les spectres d'absorption et d'émission optique. À la fin des années 1930, le physicien suisse Gregory Hugh Wannier (1911-1983) et le théoricien anglais Sir Nevil Francis Mott ont développé un concept de l'exciton dans les cristaux semi-conducteurs [105], où l'espace géométrique électron-trou s'étale sur des distances plus grandes. Contrairement à l'exciton de Frenkel, l'exciton de Wannier-Mott a une taille plus grande et relativement une faible énergie de liaison. La première preuve expérimentale pour les excitons de Wannier-Mott était en 1951 avec l'observation d'une série de transitions excitoniques dans les spectres de photoluminescence de CuO_2 . Cette découverte a été faite par un spectroscopiste russe Evgeniy Brut qui a travaillé dans la même institution (Institut Lofe Physico-technique à Leningrad) avec Ya. I. Frenkel à cette époque. L'exciton peut être décrit comme un système hydrogénoïde formé par les deux particules en interaction coulombienne. La paire électron-trou se déplace alors dans le cristal avec une quantité de mouvement totale définie par un vecteur d'onde. Suivant la position relative des deux porteurs de l'exciton, on peut donc en distinguer deux types :

Exciton de Frenkel : dans ce cas l'électron et le trou sont localisés sur le même atome comme a été schématisé sur la figure 4.1 et ils sont fortement liés.

Exciton de Mott-wannier : Le paquet d'onde associé à cette quasi-particule peut s'étendre sur un grand nombre d'atomes (figure 3.1); il est faiblement lié.

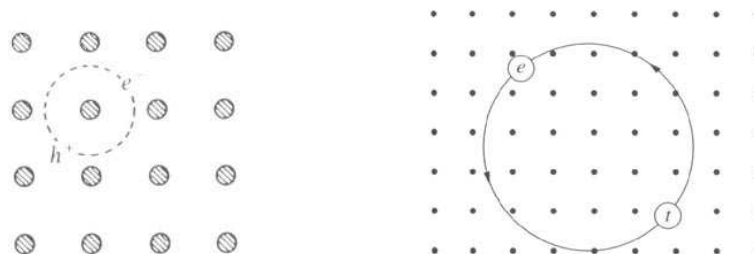


Figure 3.1 A gauche représentation schématique de l'exciton de Frenkel, à droite celle de l'exciton de Mott-Wannier.

3.1.2. Exciton tridimensionnel 3D

L'électron et le trou, respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence, comme indiqué sur la figure 3.2, interagissent par interaction coulombienne pour former un état lié de l'électron avec le trou formant une quasi-particule appelée exciton. Le potentiel coulombien est donnée par $-\frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}$ où $|\vec{r}_e - \vec{r}_h|$ est la distance entre le trou et l'électron et ε la constante diélectrique statique. Cette interaction abaisse l'énergie de la paire électron-trou non corrélés d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'exciton dans son état fondamental.

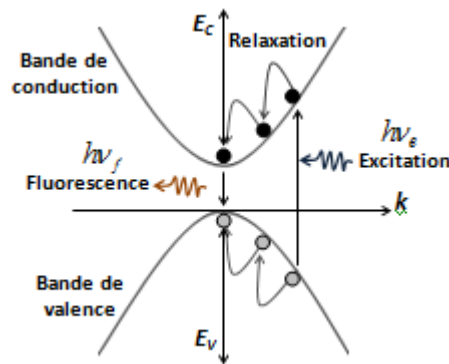


Figure 3.2 Phénomènes de relaxation et de photoluminescence dans un semi-conducteur massif.

L'exciton est régit par l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right\} \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = (E - E_g) \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (3.1)$$

L'étude du mouvement de l'électron et du trou respectivement de vecteurs positions (\vec{r}_e, \vec{r}_h) et de masses (m_e^*, m_h^*) en interaction coulombienne revient à étudier le mouvement du centre de

masse de vecteur position \vec{R} , d'impulsion $\vec{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial R}$ affecté de la masse totale $m^* = m_e^* + m_h^*$ et

d'une particule de masse réduite $\mu^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ d'impulsion $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r}$ et de vecteur position \vec{r}

dans le référentiel du centre de masse. Les divers paramètres de positions et les masses sont reliés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \\ (m_e^* + m_h^*) \vec{R} = m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h \end{cases} \quad (3.2)$$

L'équation de Schrödinger ci-dessus devient alors :

$$\left\{ \frac{P^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + \frac{p^2}{2\mu^*} - \frac{e^2}{\epsilon.r} \right\} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = (E - E_g) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.3)$$

Avec $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi(r)$ où Ω le volume du cristal. En posant $E = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} + \eta$ (η énergie relative) on obtient l'équation suivante et qui régit le mouvement de la particule relative exciton:

$$\left\{ \frac{p^2}{2\mu^*} - \frac{e^2}{\epsilon.r} \right\} \varphi(r) = \eta \varphi(r) \quad (3.4)$$

Cette équation montre que la recherche des états propres de l'exciton, dans ce formalisme est très analogue à celle du problème de l'atome d'hydrogène. Ainsi, les états propres sont indexés par trois entiers (n, ℓ, m) correspondant respectivement aux nombres quantiques principal, azimutal et magnétique. La fonction d'onde enveloppe pour l'état fondamental $1s$ s'écrit :

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{r_B}\right) \quad (3.5)$$

r_B est le rayon effectif de Bohr de l'exciton noté r_B^{3D} et donné par la relation

$$r_B^{3D} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu^* e^2} = \epsilon_r \frac{m_e}{\mu^*} a_0 \quad \text{où} \quad a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,053 nm \quad \text{est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène. Les}$$

énergies propres $E_n (n = 1, 2, \dots)$ de l'exciton sont données par :

$$E_n = E_g + \frac{R_{ex}^*}{n^2} = E_g - \frac{E_{ex}^{3D}}{n^2} \quad (3.6)$$

$$\text{Avec} \quad E_{ex}^{3D} = R_{ex}^* = \frac{\mu^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} = \frac{\hbar^2}{2\mu^* r_B^2} = \frac{\mu^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon_r^2} R_H \quad \text{et} \quad R_H = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2} = 13,6 eV \quad (3.7)$$

Où E_{ex}^{3D} est l'énergie de liaison de l'exciton à l'état fondamental $1s = 1s_e - 1s_h$; R_H est l'énergie de liaison au niveau fondamental de l'électron dans l'atome d'hydrogène. La transition relative à cet état

$$\text{excitonique fondamental correspond à l'énergie} \quad \hbar\omega \quad \text{donné par:} \quad \hbar\omega = E_g - E_{ex}^{3D} \quad (3.8)$$

La relation (3.7) montre qu'en massif, l'énergie de liaison E_{ex}^{3D} de l'exciton dans son état fondamental est beaucoup plus faible que celle de l'électron dans l'atome d'hydrogène R_H , typiquement 10^3 à 10^4 fois plus faible. Le tableau 4.6 donnent des ordres de grandeurs de cette énergie. D'autre part le tableau 4.8 donne les valeurs des rayons de Bohr effectifs de plusieurs semi-conducteurs allant du nanomètre à plusieurs dizaines de nanomètre.

3.2. Excitons confinés

Depuis le début des années 1980, les progrès réalisés dans la nanotechnologie des semi-conducteurs a permis d'étudier les excitons de Wannier-Mott dans les systèmes confinés, notamment les puits quantiques, fils quantiques et les points quantiques. L'idée principale était de créer pour les électrons et les trous des puits et des barrières de potentiels artificielles qui combinent différents matériaux semi-conducteurs. La forme du potentiel dans les bandes de conduction et de valence est déterminée dans ces structures par les positions des bords de bande correspondants dans les matériaux utilisés, ainsi que par la géométrie de la structure. Ces structures ont permis de créer un certain nombre de dispositifs électroniques et opto-électroniques, notamment des transistors, des diodes et des lasers. La grande taille des excitons Wannier-Mott les rend très sensibles aux variations de l'échelle nanométrique. La diminution de la taille d'un matériau à quelques nm conduit à la situation atypique que le rayon de l'exciton est plus grand que les dimensions du nanomatériau. Pour pouvoir rester dedans, les porteurs de charge acquièrent une énergie cinétique très élevée. Nous avons une nette augmentation du gap et un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes. Ce phénomène est appelé confinement quantique (Quantum Size Effect). Le spectre d'énergie et des fonctions d'onde quantiques de l'exciton confiné sont très différentes de celles des excitons en massif. Une étude bibliographique des puits quantiques, des fils et des points quantiques sera présenté par la suite dans l'approximation de la masse effective.

3.2.1. Exciton bidimensionnel 2D

Dans le cas d'un puits quantique, une paire électron-trou est toujours corrélée par l'interaction coulombienne. La seule différence par rapport au cas d'un matériau massif est que son mouvement est restreint dans le plan de confinement (Oz) perpendiculairement à la direction de croissance. Ce confinement est décrit par deux fonctions enveloppes associées à l'électron et au trou respectivement $U_e(z_e)$ et $U_h(z_h)$. Pour un puit quantique QW de type I, le matériau de petit gap confine en même temps l'électron et le trou, l'équation de Schrödinger pour un exciton QW peut s'écrire:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e + -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h + V_e(z_e) + V_h(z_h) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right\} \Psi_{exc} = E \Psi_{exc} \quad (3.9)$$

$\Delta_{e,h}$ et $V_{c,h}(z_{e,h})$ sont respectivement le Laplacien et le potentiel de confinement relatives à l'électron et au trou, l'axe z est la direction de croissance du QW. La largeur du puit quantique est considérée plus petite ou comparable au diamètre de l'exciton en massif pour se réaliser un régime de confinement fort. Les énergies de l'électron et du trou sont quantifiés indépendamment et la forme de la fonction d'essai suivante donnée par la relation (3.10) représente une bonne approximation de la fonction d'état de l'exciton:

$$\Psi_{exc} = F(R)f(\rho)U_e(z_e)U_h(z_h) \quad (3.10)$$

On pose comme dans la relation (3.2) $\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{m_e^* + m_h^*}$ le vecteur position du centre de masse de l'exciton, $\vec{\rho} = \vec{\rho}_e - \vec{\rho}_h$ le vecteur position dans le plan du QW du mouvement de la particule relative électron-trou. La position de la particule est déterminée par $\vec{r} = (\vec{\rho}, z)$ et la masse réduite par $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$. Les composantes de cette fonction Ψ_{exc} d'onde sont normalisées

$$\text{suivant:} \quad \int dz_e |U_e(z_e)|^2 = \int dz_h |U_h(z_h)|^2 = \int_0^\infty 2\pi\rho d\rho |f(\rho)|^2 = \int_0^\infty 2\pi R dR |F(R)|^2 = 1 \quad (3.11)$$

Après substitution de la fonction d'essai et intégration l'équation (3.9) devient :

$$\left\{ -\frac{P_{exc}^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - \frac{\partial}{\partial z_e} \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial}{\partial z_e} - \frac{\partial}{\partial z_h} \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \frac{\partial}{\partial z_h} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + V_e(z_e) + V_h(z_h) - \frac{e^2}{\varepsilon \sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} - E \right\} f(\rho) U_e(z_e) U_h(z_h) = 0 \quad (3.12)$$

Cette équation peut être transformée en un système de trois équations différentielles couplées définissant chacune une composante de la fonction d'essai. L'équation pour la composante $f(\rho)$ est obtenue par multiplication des deux parties de l'équation (3.10) par $U_e^*(z_e)U_h^*(z_h)$ et en suite intégration sur z_e et z_h , on obtient ainsi:

$$\left\{ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{e^2}{\varepsilon} \iint dz_e dz_h \frac{|U_e(z_e)|^2 |U_h(z_h)|^2}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \right\} f(\rho) = -E_{ex}^{QW} f(\rho) \quad (3.13)$$

Où $E_{ex}^{QW} = E_{ex}^{2D}$ est l'énergie de liaison de l'exciton. Les énergies de confinement de l'électron et du trou E_e, E_h et les fonctions d'onde $U_{e,h}(z_{e,h})$ peuvent être obtenues par multiplication de l'équation (3.13) par $f^*(\rho)U_{h,e}^*(z_{h,e})$ et intégration sur $z_{e,h}$ et ρ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ -\frac{\partial}{\partial z_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial}{\partial z_e} + V_e - \frac{e^2}{\varepsilon} \iint 2\pi\rho d\rho dz_e \frac{|f(\rho)|^2 |U_e(z_e)|^2}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \right\} U_e(z_e) = E_e U_e(z_e) \\ \left\{ -\frac{\partial}{\partial z_h} \frac{\hbar^2}{2m_h} \frac{\partial}{\partial z_h} + V_h - \frac{e^2}{\varepsilon} \iint 2\pi\rho d\rho dz_h \frac{|f(\rho)|^2 |U_h(z_h)|^2}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \right\} U_h(z_h) = E_h U_h(z_h) \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Dans le cas 2D idéal on a $|U_{e,h}(z_{e,h})|^2 = \delta(z_{e,h})$ et l'équation ci-dessus prend la forme

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{e^2}{\varepsilon \rho} \right\} f(\rho) = E_{ex}^{2D} f(\rho) \quad (3.15)$$

Qui est analogue à l'équation relative à l'atome d'hydrogène en 2D et qui admet comme solution de l'état fondamental la fonction d'onde :

$$f_{1s}(\rho) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r_B^{2D}} \exp(-\rho/r_B^{2D}) \quad (3.16)$$

Avec r_B^{2D} le rayon de Bohr effectif et E_{ex}^{2D} l'énergie de liaison de l'exciton bidimensionnel 2D qui sont reliés respectivement au rayon effectif de Bohr de l'exciton r_B^{3D} et à l'énergie de liaison E_{ex}^{3D} de l'exciton 3D par les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_B^{2D} = \frac{r_B^{3D}}{2} \\ E_{ex}^{2D} = 4E_{ex}^{3D} \end{array} \right. \quad (3.17)$$

Notons que le rayon effectif de Bohr bidimensionnel est plus petit que celui en massif 3D et que l'énergie de liaison de l'exciton bidimensionnel 2D est 4fois plus grande que l'énergie de liaison de l'exciton en massif et nous avons un exciton plus fortement lié. Dans le cas réel d'un QW les équations (3.12) et (3.14) peuvent toujours être découplées si le terme d'interaction Coulombienne est négligé. Les termes $U_{e,h}(z_{e,h})$ sont les fonctions d'onde des porteurs de charges indépendantes ainsi que la composante $f(\rho)$. La résolution de l'équation (3.15) avec la fonction d'essai donnée par la relation (3.19) suivante où a est le paramètre variationnel

$$f(\rho) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{a} \exp(-\rho/a) \quad (3.18)$$

donne l'expression de l'énergie de liaison:

$$E_{ex}^{QW}(a) = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} + \int_{-\infty}^{\infty} dz_e \int_{-\infty}^{\infty} dz_h \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \frac{|f(\rho)|^2 |U_e(z_e)|^2 |U_h(z_h)|^2}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \quad (3.19)$$

Le maximum de $E_{ex}^{QW}(a)$ donne l'énergie de liaison de l'exciton dans le QW qui dépend de la largeur du puit et de la hauteur de la barrière. La figure 3.3 représente la dépendance de

l'énergie en fonction de la largeur du puit. Pour un puit large l'énergie prend la valeur E_B du matériau puit massif, puis augmente pour atteindre un maximum et diminue ensuite pour atteindre l'énergie de liaison du matériau barrière massif.

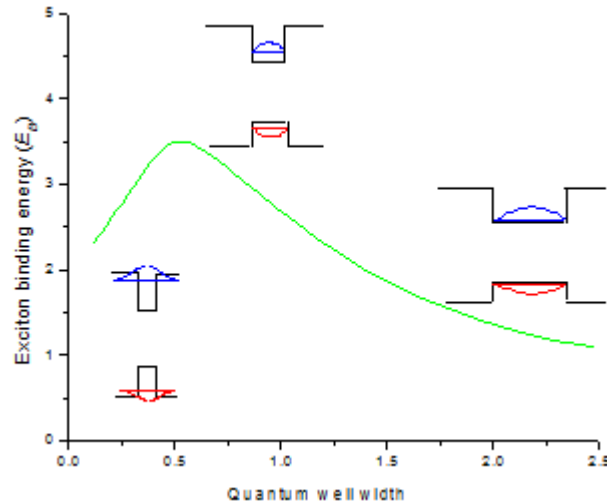


Figure 3.3 L'énergie de liaison de l'exciton en fonction de la largeur du QW. Les schémas montrent le potentiel du QW et les fonctions d'onde de l'électron (bleu) et du trou (vert) pour différentes largeurs.

L'énergie de liaison 2D pour le cas de l'exciton $1s$ ($n=1$) est 4 fois plus grande que celle de l'exciton 3D [106]. Cependant, elle est encore très petite devant l'énergie de gap. L'interaction coulombienne n'est alors qu'une correction de l'énergie de l'exciton 2D par rapport à l'énergie du gap comme le cas 3D. En résumé, dans le cas d'un matériau massif ou d'un QW, les excitons sont complètement délocalisés dans le milieu 3D ou dans la plan de confinement QW, par conséquent, il peut y avoir, en première approximation, un nombre macroscopique d'excitons dans un matériau massif ou un puit quantique.

3.2.2. Excitons unidimensionnel 1D dans un nano-cylindre

La durée de vie des excitons est très faibles, quelques nanosecondes, et l'énergie de liaison de l'ordre de quelques meV qui est petite devant l'énergie d'agitation thermique à la température ambiante $k_B T = 25 \text{ meV}$, il en résulte que la transition excitonique est peut probable à température ambiante et donc l'observation des raies excitoniques dans les semi-conducteurs massifs nécessite le travaille à très basse température. L'étude du puit quantique a montré que le confinement permet d'augmenter considérablement l'énergie de liaison de l'exciton. On s'attend donc à élever encore cette énergie lorsque les porteurs de charges seront confinés dans deux directions dans une nanostructure QWW ou dans toutes les directions dans un QD. Ceci

pourrait rendre possible l'observation des raies excitoniques aux températures ambiantes. Pour l'étude des excitons 1D, le cas du fil cylindrique est traité dans les deux cas fini et infini est sous un potentiel infini.

a) Cas du cylindre infini de rayon R

L'Hamiltonien dans le système de coordonnées du centre de masse dans le cas de l'exciton confiné dans un cylindre infini est donné par :

$$H_{ex} = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\varepsilon \sqrt{(\rho_e - \rho_h)^2 + z^2}} + V_e(\rho_e) + V_h(\rho_h) + \frac{P_z^2}{2m^*} + \frac{p_z^2}{2\mu^*} \quad (3.20)$$

$V_e(\rho_e)$ (ou $V_h(\rho_h)$) est le potentiels de confinement de l'électron (ou du trou) supposés infini à l'extérieur du cylindre; $z = z_e - z_h$; $m^* = m_e^* + m_h^*$ et $m^* z = m_e^* z_e + m_h^* z_h$ et μ^* la masse réduite. Pour résoudre cette équation, on adopte la fonction d'essai donnée par la relation (3.21).

$$\Phi_{ex} = \begin{cases} N j_0(\theta_0 \frac{\rho_e}{R}) j_0(\theta_0 \frac{\rho_h}{R}) \exp\left(-\lambda \sqrt{(\rho_e - \rho_h)^2 + z^2}\right) & \rho_{e,h} \leq R \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (3.21)$$

$\theta_0 = 2,4048$ est le premier zéro de la fonction de Bessel j_ℓ d'ordre $\ell = 0$. En soustrayant l'énergie de l'état fondamental en l'absence du terme Coulombien, l'énergie de liaison de l'exciton est donnée par :

$$E_\ell^{ex} = \frac{\hbar^2 \theta_0^2}{2\mu^* R} - \langle \Phi_{ex} | H_{ex} | \Phi_{ex} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \lambda^2 - \frac{2e^2}{\varepsilon} \frac{G_0}{dG_0 / d\lambda} \quad (3.22)$$

$$= -\lambda^2 - 4 \frac{G_0}{dG_0 / d\lambda} \quad \text{en unité atomique de l'exciton 3D}$$

Où $G_0 = \int_0^R \rho_e j_0^2(\theta_0 \frac{\rho_e}{R}) d\rho_e \int_0^R \rho_h j_0^2(\theta_0 \frac{\rho_h}{R}) I_0(2\lambda\rho_e) K_0(2\lambda\rho_h) d\rho_h$ avec $\rho_\zeta(\rho_\gamma)$ la valeur inférieure (supérieure) de ρ_e et ρ_h .

b) Cas du cylindre fini de longueur 2d et de rayon R

L'Hamiltonien dans le cas du cylindre fini est donné par :

$$H_{ex} = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|} + V_e(r_e) + V_h(r_h) \quad (3.23)$$

$V_e(r_e)$ (ou $V_h(r_h)$) est le potentiels de confinement de l'électron (ou trou) supposés infini à l'extérieur du cylindre. L'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique. Par ailleurs des solutions asymptotiques suivantes sont données suivant les valeurs de R et $H = 2d$.

i) Si R et $H = 2d$ sont très grands alors le cylindre est assimilable à un semi-conducteur massif et l'exciton est tridimensionnel 3D

$$\begin{cases} E_{ex}^{3D} = R_{ex} = \frac{\mu^* e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} \\ \Psi_{ex}^{3D} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} e^{-r/r_B} \quad ; \quad r_B = r_B^{3D} = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2} \end{cases} \quad (3.24)$$

ii) Si R est très grand et $H = 2d$ tend vers zéro alors le cylindre est assimilable à un semi-conducteur bidimensionnel 2D (disque). Il s'agit dans ce cas de l'exciton 2D.

$$\begin{cases} E_{ex}^{2D} = 4E_{ex}^{3D} \\ \Psi_{ex}^{2D} = \sqrt{\frac{2}{\pi r_B^2}} e^{-r/r_B} \quad r_B = r_B^{2D} = \frac{r_B^{3D}}{2} \end{cases} \quad (3.25)$$

L'interaction est donc plus importante pour l'exciton de surface que pour l'exciton 3D et nous avons un excitons fortement lié.

iii) Lorsque les dimensions deviennent très petites, l'effet de confinement devient prépondérant devant l'interaction coulombienne électron-trou. On peut assimiler l'énergie de l'exciton dans une première approche comme la somme des énergies de l'électron et du trou non corrélés :

$$\begin{aligned} E_e + E_h &= \left(\frac{\hbar^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \right) \left(\frac{\theta_0^2}{R^2} + \frac{\pi^2}{4d^2} \right) = \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \left(\frac{\theta_0^2}{R^2} + \frac{\pi^2}{4d^2} \right) \\ &= \frac{\theta_0^2}{R^2} + \frac{\pi^2}{4d^2} \quad \text{en unité atomique de l'exciton 3D} \end{aligned} \quad (3.26)$$

iv) De façon général, l'état fondamental est invariant par rotation autour de l'axe Oz du cylindre et une fonction d'essai sous la forme suivante a été proposée :

$$\begin{aligned} \Psi_{ex} &= F_e(\rho_e, z_e) F_h(\rho_h, z_h) F_{eh}(\rho_{eh}, |z_e - z_h|) \\ &= F_e(\rho_e, z_e) F_h(\rho_h, z_h) \exp(-\lambda \rho_{eh}) \exp(-\alpha (z_e - z_h)^2) \end{aligned} \quad (3.27)$$

$F_e(\rho_e, z_e)$ et $F_h(\rho_h, z_h)$ sont les fonctions d'onde de l'électron et du trou non corrélés et $F_{eh}(\rho_{eh}, |z_e - z_h|)$ la composante relative au mouvement interne de l'exciton. Habituellement, les fils quantiques réalistes ne possèdent pas une symétrie cylindrique (les plus connus sont les fils en forme T « T-shape » et les fils en forme de V « V-shape » [107], ce qui rend le calcul difficile. En outre, les fils réalistes ont une extension finie dans la direction de leur axe z et qui est comparable au rayon de Bohr effectif r_B^{3D} de l'exciton dans de nombreux cas. Même si le fil est conçu pour être beaucoup plus long que la dimension de l'exciton, les fluctuations potentielles inévitables dans la direction z conduisent à la localisation des excitons. Dans un cristal semi-

conducteur massif, l'énergie de liaison est petite (quelques meV), conduisant à des faibles modifications des spectres optiques. Mais dans un système de basse dimensionnalité, les effets excitoniques sont exaltés en raison du confinement quantique des porteurs. Ainsi dans un fil quantique à base de matériaux inorganiques (GaAs par exemple), l'énergie de liaison d'un exciton est 4 à 5 fois plus grande que dans le matériau massif. Dans les polymères conjugués, le confinement est intrinsèque à la chaîne. Les interactions électroniques sont peu écrantées et la constante diélectrique ϵ est petite (entre 2 et 3). L'énergie de liaison augmente alors considérablement ($E_{ex}^{1D} \gg 0.5eV$) et les effets excitoniques sont renforcés [108].

3.2.3. Exciton 0D dans une nano-sphère de rayon R

Les propriétés optiques des semi-conducteurs en nanomatériau comme en massif sont liés à la structure des états électroniques en particulier le spectre d'énergie des excitons. L'absorption d'un ou plusieurs photons par un massif ou un nanomatériau est susceptible de créer des excitons. Dans le cas d'un semi-conducteur massif avec des excitons faiblement liés, dits de Mott-Wannier, la cohésion des excitons est uniquement due à l'interaction coulombienne. La paire électron-trou constitue un système hydrogénoïde dont le rayon de Bohr excitonique est défini par l'équation (3.28) et dont quelques valeurs, relatives aux semi-conducteurs étudiés dans ce mémoire, sont données dans le tableau 3.1.

$$r_B^{3D}(nm) = \epsilon a_0 \frac{m_e^*}{\mu^*} \quad (3.28)$$

Où ϵ , m_e^* , a_0 et μ^* sont respectivement la constante diélectrique relative du semi-conducteur massif, la masse de l'électron, le rayon de Bohr de l'atome de l'hydrogène et la masse réduite.

Matériau	$r_B (nm)$
CdSe	5,6
HgS	30,41
InSb	69.3
GaSb	20.25

Tableau 3.1 donnant la valeur du rayon effectif de Bohr de l'exciton des semi-conducteurs étudiés.

L'Hamiltonien de l'exciton dans un point quantique est donné par :

$$H_{ex} = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + V_e(r_e) + V_h(r_h) \quad (3.29)$$

$V_e(r_e)$ (ou $V_h(r_h)$) est le potentiels de confinement de l'électron (ou trou) supposés infini à l'extérieur de la nanosphère. L'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique. Par ailleurs une approche de perturbation au premier ordre sera utilisée pour la résolution ainsi qu'une discussion sera menée suivant le mode de confinement. Pour une étude simple des transitions optiques dans les points quantiques, nous considérons le cas à deux bandes simples, paraboliques et isotropes; nous travaillons dans le cadre de l'approximation de la masse effective et dans le cas idéal d'un potentiel de confinement infini. Dans ces conditions l'énergie cinétique des particules, dans une nanosphère de rayon r prend des valeurs discrètes et inversement proportionnelles au carré du rayon r [109]; pour l'électron et le trou les états d'énergie sont:

$$E_{e,nlm} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[\frac{\alpha_{n,l}}{R} \right]^2 \quad E_{h,nlm} = \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \left[\frac{\alpha_{n,l}}{R} \right]^2 \quad (3.30)$$

Ces états (n,l) sont noté : $1s, 1p, \dots, 2s, 2p, \dots, \text{etc}$ où s, p, \dots, etc correspondent respectivement à $l = 0, 1, \dots, \text{etc}$. La figure 3.4 schématise les premiers niveaux d'énergie discrets. Il est à noter que contrairement au cas d'un potentiel coulombien de l'atome d'hydrogène l'état $1p$ existe.

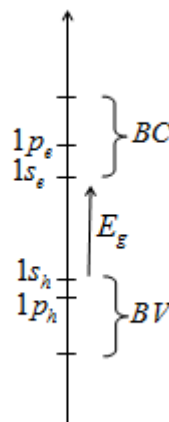


Figure 3.4 Quelques premiers niveaux d'énergie discrets des électrons et des trous d'une boîte quantique

La fonction d'onde du système excitonique s'étend sur des dimensions qui sont de l'ordre de grandeur du rayon R du nanocristal. En fonction des dimensions et suivant l'influence relative des énergies de confinement et de l'interaction coulombienne, on distingue divers régimes de confinement.

i) Régime de confinement fort ($R \ll r_B$)

L'effet du confinement quantique est prépondérant et affecte les mouvements de l'électron et du trou. Ces derniers peuvent être décrits dans un premiers temps à l'aide des fonctions d'ondes séparées puis l'interaction coulombienne est traitée comme une correction. En l'absence de l'interaction coulombienne on obtient l'énergie de la paire électron-trou non corrélée:

$$E_{nlm} = E_{h,lm} + E_{e,nim} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\alpha_{n,l}}{R} \right]^2 \quad (3.31)$$

Le confinement fort se traduit par l'apparition de niveaux d'énergie excitoniques discrets. Contrairement au cas massif l'énergie d'un exciton est alors supérieure au gap.

$$E_{nlm} = E_g + E_{ex}^{3D} \left[\frac{\alpha_{n,l} r_B^{3D}}{R} \right]^2 \quad (3.32)$$

L'énergie de l'état excitonique fondamental est plus grande que le gap du semi-conducteur massif. Lorsque le nombre quantique $l = 0$, $\alpha_{n,l}$ prend la valeur $\alpha_{n,0} = n\pi$ alors l'énergie de l'état

fondamental est $E_0 = E_g + E_{ex}^{3D} \left[\frac{\pi r_B^{3D}}{R} \right]^2$ et l'écart de cette énergie par rapport au gap est défini

par la relation :

$$\Delta E = E_{ex}^{3D} \left[\frac{\pi r_B^{3D}}{R} \right]^2 \quad (3.33)$$

L'expression (3.34) montre que pour des petites gouttes quantiques le confinement géométrique introduit un déplacement énergétique très grand devant l'énergie de liaison de l'exciton 3D. Ce résultat justifie l'approximation de pouvoir négliger l'interaction coulombienne dans les points quantiques [109]. Dans un calcul de perturbation de premier ordre, Brus [26][27] a montré que l'énergie coulombienne vaut :

$$E_C = -\frac{1,8e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (3.34)$$

Donc la position de la raie de plus basse énergie dans le spectre d'absorption est donnée par :

$$\hbar\omega = E_g + E_{ex}^{3D} \left[\frac{\pi r_B^{3D}}{R} \right]^2 + E_C = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu^* R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (3.35)$$

L'énergie des excitons et l'écart entre niveaux excitoniques sont d'autant plus importants que la taille du nanocrystal est faible. Les semi-conducteurs HgS, InSb et GaSb étudiés dans ce travail de mémoire et qui ont un rayon allant respectivement jusqu'à 20nm, 30nm et 70nm et où les rayons effectifs de Bohr sont donnés dans le tableau 3.1, sont donc dans le régime de confinement fort. Pour des nanomatériaux en régime de confinement fort, on obtient une forte

augmentation du gap et un déplacement significatif des spectres optiques vers les hautes énergies. Notons que la discrétisation des niveaux d'énergie n'affecte que les crêtes supérieures et inférieures des bandes de valence et de conduction. Aux énergies d'excitation élevées (typiquement à plus d'un eV au-dessus du gap), l'effet du confinement quantique est faible. Dans chaque bande, la forte densité de niveaux d'énergie peut être assimilée à un continuum. L'effet du confinement diélectrique est alors dominant et l'expérience montre que les nanocristaux se comportent comme des sphères absorbantes. Leur réponse optique peut alors être évaluée en utilisant l'approximation dipolaire de la théorie de Mie [110] et la constante diélectrique massifs.

ii) Régime de confinement faible ($R \gg r_B$)

L'effet lié de l'interaction coulombienne domine l'effet de confinement quantique qui peut être traité comme une perturbation; ce régime est observé dans la plus part des points quantiques épitaxiés. Dans ce cas, seulement le mouvement du centre de masse de masse totale $m^* = m_e^* + m_h^*$ de l'exciton est quantifié alors que le mouvement relatif de l'électron et du trou est à peine affecté. Les déplacements des pics excitoniques du matériau vers les hautes énergies est inversement proportionnelle à la masse totale de l'exciton. Dans le formalisme de la fonction enveloppe la position de la raie de plus faible énergie est donnée par la relation :

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2} \quad (3.36)$$

Les énergies des transitions suivantes sont $\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* R^2}$ (n entier) (3.37)

iii) Régime de confinement intermédiaire ($r_e \sim R \sim r_h$)

Cette condition est réalisée dans le cas usuel où la masse effective du trou est largement supérieure à celle de l'électron. Ainsi le confinement géométrique est important sur l'électron qui est plus léger. Dans ce cas le mouvement des électrons est quantifié et l'interaction coulombienne non négligeable entre électrons et trous va influencer le mouvement des trous. Les trous se déplacent essentiellement dans un nuage d'électrons fortement confinés qui produisent un potentiel coulombien moyen. Il a été montré [35][111] que l'exciton peut être traité comme un donneur situé au centre de la nanosphère. Cette situation a lieu pour beaucoup de semi-conducteurs à gap direct, comme les composés II-VI où l'énergie de liaison de l'exciton E_{ex}^{3D} n'est pas très importante et r_B^{3D} peut être appréciable. Les nanomatériaux CdS et CdSe de

rayon moyen de 4nm à 5nm , dont les rayons de Bohr du trou et de l'électron valent respectivement 3nm à $5,4\text{nm}$ fournissent de bon exemples de confinement intermédiaire.

Globalement, il y a des différences fondamentales entre l'exciton $0D$ et l'exciton $3D$ ou $2D$:

- En ce qui concerne les états discrets d'une boîte quantique, seule la transition optique qui correspond à la recombinaison $s_e - s_h$ est isolée spectralement.

- Les porteurs sont très localisés à cause du confinement tridimensionnel dans la boîte quantique, et les excitons $0D$ aussi. D'après le principe de Pauli, il y a au maximum un électron (trou) pour un état quantique; le niveau $s_e (s_h)$ peut donc avoir jusqu'à deux électrons (trous) de spins opposés. Alors contrairement aux excitons $3D$ et $2D$ qui peuvent être a priori macroscopiquement dégénères, il y a au plus deux excitons dans une boîte quantique relatif à l'état $s_e (s_h)$.

- L'énergie de liaison de l'exciton $0D$ à l'état fondamental est beaucoup plus grande que dans un puits quantique $2D$. Cette valeur dépend du potentiel de confinement et donc de la taille des boîtes quantiques. L'énergie de liaison de l'exciton varie avec le rayon des boîtes quantiques [112]. Pour exemple, l'énergie de liaison est typiquement d'environ 26 meV pour des boîtes quantiques pyramidales de 10 nm à la base, et de 11 meV pour des boîtes quantiques de 20 nm , comparativement à environ 4 meV pour l'exciton $3D$ non confiné [113][114].

- Les paires électron-trou dans un milieu $3D$ ou $2D$ sont corrélées par interaction coulombienne (et non sous confinement) et c'est ce couplage qui impose la correction en énergie d'un exciton $3D$ ou $2D$ par rapport à l'énergie E_g du gap. Cependant, dans le cas d'une boîte quantique $0D$ en confinement fort, l'énergie de liaison due à l'interaction coulombienne entre électron et trou n'est qu'une correction mineure (quelques meV) en comparaison de l'énergie de confinement (centaine de meV). Lorsqu'une boîte quantique est excitée, l'exciton créé subit les contraintes dimensionnelles imposées par le confinement. L'électron et le trou formé acceptent alors une énergie cinétique E_C plus élevée, ce qui conduit à une augmentation de l'énergie de gap. Plus le diamètre des boîtes quantiques est petit, plus l'exciton aura d'énergie cinétique, plus le gap, assimilable à la différence d'énergie entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide, sera grand. Parallèlement à l'évolution de l'énergie cinétique, les niveaux énergétiques possibles sont confinés en valeurs discrètes. Lorsque la taille d'un matériau est diminuée à l'échelle nanométrique, les propriétés du matériau deviennent intermédiaires entre celles de l'atome

isolé, aux niveaux d'énergie discrets, et celles du solide massif, où les niveaux d'énergie se recouvrent en bandes d'énergie. Les boîtes quantiques sont assimilables à un état intermédiaire entre le cas du cristal et celui de l'atome isolé.

3.3. Complexes excitoniques

Les excitons comme a été dit précédemment peuvent être libres (FE) et se déplacer librement dans le cristal et peuvent aussi être piégés par une impureté neutre ou ionisée, formant ainsi un exciton lié (BE) ou un complexe excitonique. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont mis en évidence cette notion de complexe excitonique. Dans une expérience de photoluminescence avec boîte quantique épitaxiée et sous excitation non résonnante (figures 3.5 et 3.6), l'absorption d'un photon à haute énergie conduit à la création de paires électron-trou dans la couche de mouillage ou dans la barrière (figure 1.14). Une paire électron-trou peut être capturée dans les états discrets peu profonds de la boîte, puis relaxée vers les niveaux S_e et S_h . Enfin la recombinaison radiative produit l'émission d'un photon à l'énergie de la transition $S_h - S_e$. Ces expériences ont mis en évidence l'efficacité des mécanismes de relaxation non radiative (échelle temporelle de l'ordre du ps) par rapport à la recombinaison radiative des porteurs (de l'ordre de la ns). L'efficacité des processus de capture de porteurs créés dans le continuum d'états par le laser non résonnant provient des mécanismes assistés par phonons optiques [115-116] et par effet Auger [117-118]. Bien que le montage d'excitation non résonnante soit devenu standard, il induit plusieurs limites qui empêchent de considérer une boîte quantique comme un système idéal à deux niveaux, à savoir un atome artificiel. Une excitation non résonnante peuple non seulement l'état d'exciton neutre $1S_h-1S_e$ mais souvent plusieurs complexes excitoniques.

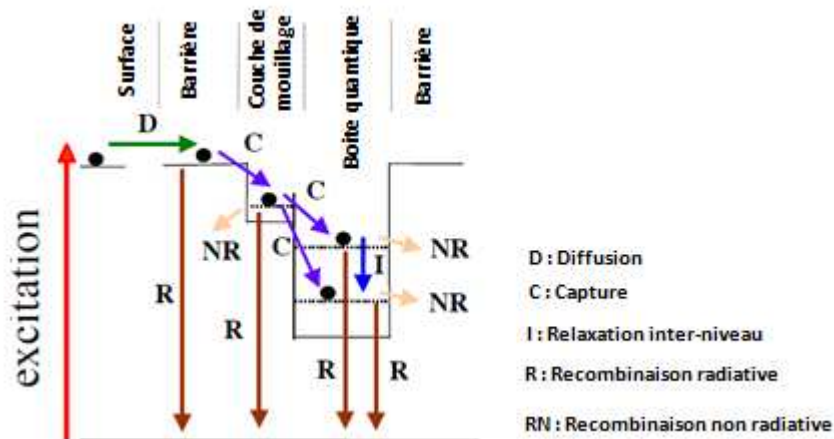


Figure 3.5 Principaux processus de relaxation des porteurs de charge dans un BQ auto-organisé [119].

Le spectre d'émission d'une boîte quantique unique sous excitation non résonnante présente en général plusieurs raies qui correspondent aux photons émis par désexcitation de X , X_{\pm} et XX représentés et illustrés par le schéma et le spectre de la figure 3.6 dans le cas des boîtes quantiques auto-organisées InAs/GaAs. Ce sont les termes d'interaction coulombienne directe (intégrales coulombiennes directes entre les fonctions électron ou trou confinées dans la boîte) qui sont responsables, en première approximation, de la levée de cette dégénérescence entre les photons émis lors de la désexcitation des états X , X_{\pm} et XX . Lorsque plusieurs électrons et/ou trous sont confinés dans une même boîte (par le dopage de la structure ou par excitation optique), la formation d'excitons neutres ou chargés (deux électrons et un trou, ou l'inverse), de bi-excitons ou de complexes multi-excitoniques peut affecter l'énergie des différentes transitions optiques excitoniques. La probabilité de présence d'excitons chargés est plus grande en $0D$ qu'à plus haute dimensionnalité [112]. En tenant en compte aussi les termes de corrélation et d'échange spin électron et spin trou, il faudrait alors considérer un système à 8 niveaux, y compris la levée de dégénérescence de l'état $1S_h-1S_e$, pour décrire complètement toutes les transitions optiques possibles d'une boîte quantique unique [120].

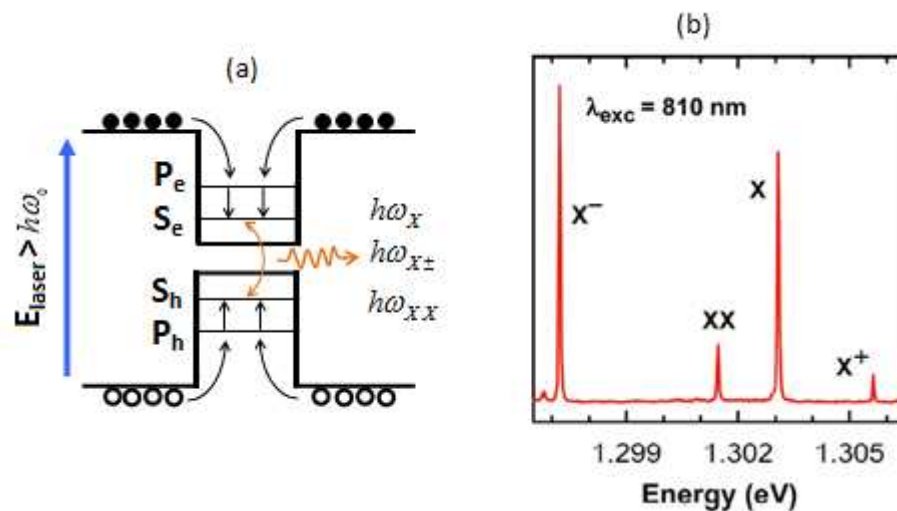


Figure 3.6 (a) Principe de PL non résonnante (b) Spectre de PL non résonnante d'une boîte quantique unique InAs/GaAs [120].

3.3.1. Exciton neutre ou exciton libre (FE) :

Il s'agit du cas où un seul électron et un seul trou injectés dans la boîte quantique. En première approximation, l'exciton neutre est quatre fois dégénéré car l'électron et le trou peuvent avoir deux spins possibles comme schématisé sur la figure 3.7. Il n'y a que deux excitons qui peuvent interagir avec la lumière appelés excitons brillants et qui correspondent au cas où l'électron et le

trou ont des spins de signes opposés. La recombinaison radiative de cette paire électron-trou s'effectue à l'énergie de la transition optique fondamentale $|1S_h - 1S_e\rangle \rightarrow |\text{vide}\rangle$.

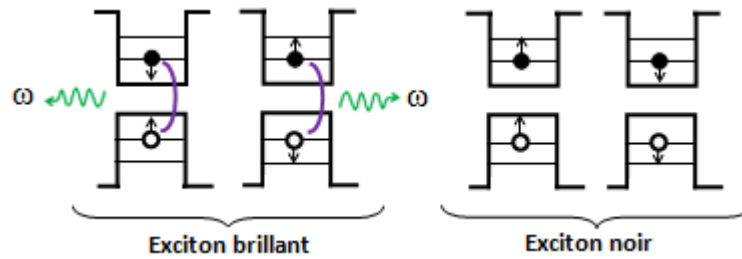


Figure 3.7 Représentation Schématique des différents états de charge et des recombinaisons de l'exciton neutre.

A champ magnétique nul, la levée de dégénérescence des photons émis, lors de la recombinaison radiative de l'exciton neutre brillant est principalement due à l'interaction d'échange entre les spins de l'électron et du trou qu'on appelle terme d'échange. Ce terme d'échange est présent aussi dans le cas des complexes excitoniques.

3.3.2. Complexe exciton-impureté et exciton lié (BE)

3.3.2.1. Complexe exciton-impureté chargé

Il s'agit de l'exciton-donneur ionisé noté (D^+X) et de l'exciton-accepteur ionisé (A^-X) . Les énergies respectives des complexes (D^+X) et (A^-X) sont [121] :

$$\begin{aligned} E_{D^+X} &= E_D + \beta E_D \\ E_{A^-X} &= E_A + \delta E_A \end{aligned} \quad (3.38)$$

Où β et δ des termes qui dépendent du rapport de m_e^* par m_h^* et de la nature du matériau, pour les semi-conducteurs II-VI par exemple, $\beta = 0,05$. E_D et E_A les énergies de liaison respectives de l'impureté donneuse et l'impureté accepteur. Et les recombinaisons respectives des excitons correspondants sont :

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_g - E_{D^+X} \\ \hbar\omega &= E_g - E_{A^-X} \end{aligned} \quad (3.39)$$

Un complexe exciton-impureté chargé peut être vu comme un exciton neutre avec une charge supplémentaire (voir figure 3.8). L'exciton chargé positif D^+X formé de deux trous et un électron et l'exciton chargé négatif A^-X formé d'un trou et deux électrons sont, chacun, deux fois dégénères comme indiqué sur la figure 3.9. Après recombinaison d'une paire électron-trou, l'état final correspond à un trou dans l'état S_h pour A^-X , et un électron dans l'état S_e pour

D^+X . Ces recombinaisons correspondent aux transitions (figure 4.8) $|2xS_h - 1xS_e\rangle \rightarrow |1xS_h - 0xS_e\rangle$ et $|1xS_h - 2xS_e\rangle \rightarrow |0xS_h - 1xS_e\rangle$. L'énergie du photon émis par cette recombinaison radiative est différente de celle de l'exciton neutre à cause de la différence des deux énergies de liaison comme indiqués par la suite.

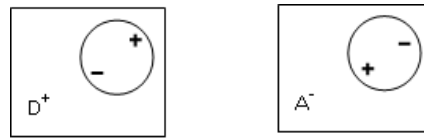


Figure 3.8 Représentation schématique de l'exciton lié; à gauche à un donneur ionisé D^+ , à droite à un accepteur ionisé.

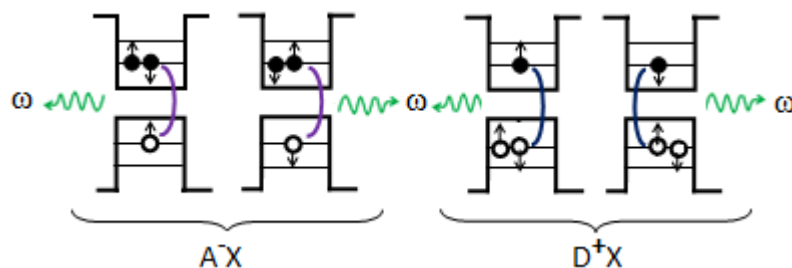


Figure 3.9 Représentation schématique des différents états de charge et des recombinaisons de l'exciton chargé.

3.3.2.2. Complexe exciton-impureté neutre

Un complexe exciton-impureté neutre peut être vu comme un exciton neutre avec une impureté donneur non ionisée (D^0X) ou un exciton neutre avec une impureté accepteur non ionisée (A^0X). Ces deux complexes exciton-donneur neutre (D^0X) et exciton-accepteur neutre (A^0X) sont stables.

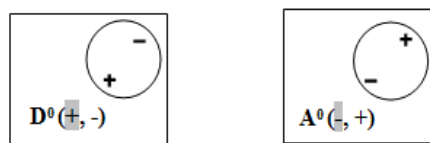


Figure 3.10 Représentation schématique de l'exciton lié; à une impureté non ionisée ou neutre; à gauche à un donneur D^0 à droite à un accepteur A^0 .

Haynes [121] a identifié pour la première fois des transitions faisant intervenir les états de ses complexes dans le spectre de photoluminescence du silicium. Depuis, les complexes semi-conducteurs ont été observés dans une grande variété de semi-conducteurs [122-123]. La recombinaison d'un exciton lié à un donneur neutre ou un accepteur neutre émet respectivement un photon d'énergie :

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_g - E_X - \alpha E_D \\ \hbar\omega &= E_g - E_X - \gamma E_A \end{aligned} \quad (3.40)$$

Où α et γ dépendent du matériau et E_X énergie de l'exciton.

3.3.2.3. Bi-exciton

Le bi-exciton XX est l'état où deux électrons et deux trous sont piégés dans le matériau semi-conducteur. Il n'existe qu'un état de bi-exciton car il est composé de deux électrons et deux trous appariés, autrement dit, de deux excitons brillants appariés. La boîte quantique peut alors émettre consécutivement deux photons liés aux deux recombinaisons possibles d'exciton brillant (figure 3.11). Le premier photon provient de la transition $|2xS_h - 2xS_e\rangle \rightarrow |1xS_h - 1xS_e\rangle$, ce qui sera appelé par abus de langage émission du bi-exciton ; le deuxième photon est associé à la transition $|1xS_h - 1xS_e\rangle \rightarrow |\text{vide}\rangle$ (la simple émission d'un exciton neutre). Dans cette cascade XX, les photons ne sont pas émis à la même énergie de X à cause des différentes énergies de liaison comme nous allons le détailler ci-dessous (Figure 3.11).

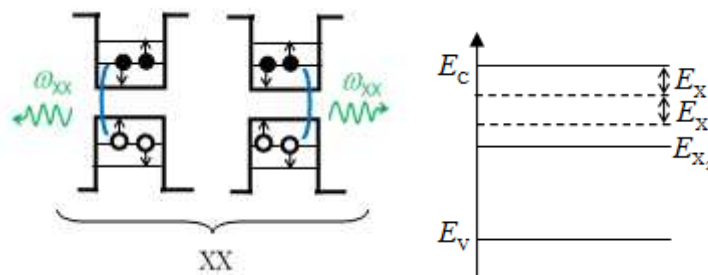


Figure 3.11 A gauche représentation schématique des deux recombinaisons possibles pour le bi-exciton, A droite représentation des états énergétiques de l'exciton en double et du bi-exciton

Les bi-excitons ont été observés dans plusieurs semi-conducteurs [124], notamment le Silicium [125], le Germanium [125], le CuCl [126] et le ZnO [127]. Un tel complexe possède une énergie plus basse que celle de deux excitons libres car chaque porteur de charge « + » et « - » ressent alors l'énergie coulombienne de deux autres charges opposées (Figure 3.11).

3.3.2.4. Trion excitonique

Des mesures optiques [128-130][131] et magnéto-optiques [132-134] faites par B. Stebe, E. Feddi et Munchy ont montré l'existence du «Trion excitonique» de deux types : $X^- (+, -, -)$ et $X_2 (+, +, -)$ dans quelques matériaux. Du fait de leur charge, ces trions présentent certaines particularités qui les distinguent des excitons et des bi-excitons. Ainsi Kawabata et al [129] ont

attribué l'apparition de nouvelles raies dans le spectre de résonance cyclotron à des transitions faisant intervenir des trions excitoniques. Toutefois, il est souvent difficile de faire la distinction expérimentalement entre les différents complexes excitoniques d'une part à cause de leur élargissement et d'autre part parce que ces raies apparaissent dans la même région spectrale.

3.3.2.5. Complexe excitonique: paire donneur-accepteur

Les donneurs D^0 et accepteur A^0 peuvent former des complexes stables dans des semi-conducteurs dopés lorsque la concentration en électrons et trous est pratiquement égale. Ces paires sont alors distribuées dans le cristal avec des distances accepteur-donneur bien déterminée. Pour de grande valeur de cette distance, l'énergie totale de la paire s'écrit approximativement : $E_p = E_g - E_A - E_D$ (3.41)

Par contre pour de petite distance, on peut visualiser cette paire comme un exciton lié ou dipôle crée par le donneur « + » et l'accepteur « - ». Les mesures de photoluminescence dans un grand nombre de semi-conducteurs révèlent l'existence [135] de ces raies.

3.4. Conclusion

Dans le cas d'un matériau massif 3D, ou d'un puit quantique 2D, les excitons sont respectivement délocalisés dans le milieu tridimensionnel ou dans le plan de confinement. Ils sont moins délocalisé dans le cas d'un fil quantique 1D réaliste. En effet, les fils réalistes ont une extension finie dans la direction de leur axe qui est comparable au rayon de Bohr effectif r_B^{3D} de l'exciton dans de nombreux cas. Même si le fil est conçu pour être beaucoup plus long que la dimension de l'exciton, les fluctuations potentielles inévitables dans cette direction conduisent à la localisation des excitons. Par ailleurs, le confinement tridimensionnel dans les points quantiques 0D assure des niveaux énergétiques complètement discrets et l'exciton est très localisé en confinement fort. En haute dimensionnalité 3D et 2D, les paires électron-trou sont corrélées par interaction coulombienne et c'est ce couplage qui impose la correction en énergie d'un exciton par rapport à l'énergie de gap. L'énergie de liaison de l'exciton 1s en 2D est 4 fois plus grande que celle de l'exciton 3D et il est de même pour l'énergie de liaison 1D qui est aussi largement plus grande. L'interaction est a priori plus importante pour les exciton 1D et 2D que pour l'exciton 3D et donc nous avons des excitons 1D et 2D plus fortement lié. Cependant, l'énergie de liaison est encore très petite comparée à l'énergie de gap et l'interaction coulombienne n'est

qu'une correction de l'énergie de l'exciton. Cependant, avec le confinement fort tridimensionnel dans le cas des boîtes quantiques 0D, l'exciton créé subit les contraintes tridimensionnelles et son énergie de liaison à l'état fondamental est beaucoup plus grande que dans un puits quantique 2D. L'énergie de liaison de l'exciton 0D varie avec le rayon des boîtes quantiques. Lorsque la taille d'un matériau est diminuée à l'échelle nanométrique, les propriétés du matériau deviennent intermédiaires entre celles de l'atome isolé, aux niveaux d'énergie discrets, et celles du solide massif, où les niveaux d'énergie se recouvrent en bandes d'énergie. Les boîtes quantiques, notamment les points quantiques sont plus proches du cas de l'atome isolé, d'où la nomination "atomes artificiels ou macro-atomes".

Chapitre 4

Etats et transitions excitoniques dans les points quantiques inhomogènes

Introduction

Nous réserverons ce chapitre à la présentation de l'investigation théorique menée sur les propriétés optiques des points quantiques inhomogènes ZnSe/HgS/ZnSe, CdS/GaSb/CdS, ZnS/HgS/ZnS, CdS/InSb/CdS élaborés à partir de semi-conducteurs de petits gaps HgS, GaSb et InSb pris entre deux semi-conducteurs de même nature et de gap nettement plus grand. Le confinement de ces nano-systèmes est modélisé par un profil de potentiel sphérique infini. Nous présenterons en détail le système étudié, le modèle adopté, les théories de résolution par deux méthodes et l'analyse des résultats. D'abord par une méthode de perturbation nous calculerons le gap effectif du nanomatériau, la gamme spectrale de photoluminescence permise lors de la transition excitonique fondamentale $1S_e-1S_h$ et l'énergie de liaison de l'exciton à l'état fondamental. Puis nous recalculerons cette énergie de liaison par une méthode variationnelle en régimes de faible, intermédiaire et fort confinement. En fin nous mènerons une analyse de ces résultats de calculs sur la stabilité de cet exciton à la température ambiante.

4.1. Transitions excitoniques

Nous adoptons le modèle à deux bandes simples, paraboliques et isotropes pour faire une discussion simple des transitions excitoniques dans le nanomatériau point quantique inhomogène.

4.1.1. Interaction avec la lumière et transitions optiques

En présence d'une onde électromagnétique décrite par un champ électrique \vec{E} , un potentiel magnétique vecteur \vec{A} et de vecteur polarisation $\vec{\varepsilon}$, l'Hamiltonien d'interaction électron-

photon d'expression $H_1 = \frac{e}{m^* c} \vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{e |\vec{E}|}{m^* \omega} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}$ est une perturbation dépendante du temps qui

peut provoquer des transitions entre les états propres de l'Hamiltonien non perturbé $H_0 = \frac{p^2}{2m^*}$

où p et m^* sont respectivement l'impulsion et la masse de l'électron. La probabilité de transition W_{if} par unité de temps pour qu'un électron passe de l'état initial $|i\rangle$ d'énergie E_i à l'état final $|f\rangle$ d'énergie E_f est donnée par la règle d'or de Fermi dans l'équation (4.1) suivante :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_1 | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4.1)$$

La fonction δ traduit la conservation de l'énergie lors du processus d'absorption $E_f = E_i + \hbar\omega$.

Puisque le vecteur d'onde du photon est négligeable, la conservation du vecteur d'onde lors du processus d'absorption exige une transition verticale.

La détermination de W_{if} passe par le calcul de l'élément de matrice $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}_{if} = \langle i | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | f \rangle$ [136].

L'électron est décrit dans l'approche de la fonction enveloppe au voisinage d'un extremum de bande, supposé centre de la zone de Brillouin. Les états initial et final sont représentés respectivement par les équations (4.2).

$$\psi_i(\vec{r}) = u_{i,0} \Phi_i(\vec{r}) \text{ et } \psi_f(\vec{r}) = u_{f,0} \Phi_f(\vec{r}) \quad (4.2)$$

où $u_{i,0}$ et $u_{f,0}$ sont les parties périodiques des fonctions de Bloch au centre de la ZB supposé le même dans les différentes parties des structures confinées ; $\Phi_i(\vec{r})$ et $\Phi_f(\vec{r})$ sont les fonctions enveloppes correspondantes. Par conséquent l'élément de matrice est :

$$\begin{aligned} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}_{if} &= \vec{\varepsilon} \int_{\Omega_0} u_{i,0}^*(\vec{r}) \vec{p} u_{f,0}(\vec{r}) d\vec{r} \times \int_{\Omega} \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r} + \int_{\Omega_0} u_{i,0}^*(\vec{r}) u_{f,0}(\vec{r}) d\vec{r} \times \vec{\varepsilon} \int_{\Omega} \Phi_i^*(\vec{r}) \vec{p} \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \vec{\varepsilon} \langle u_{i,0} | \vec{p} | u_{f,0} \rangle \times \int_{\Omega} \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r} + \langle u_{i,0} | u_{f,0} \rangle \times \vec{\varepsilon} \int_{\Omega} \Phi_i^*(\vec{r}) \vec{p} \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \vec{\varepsilon} \langle u_{i,0} | \vec{p} | u_{f,0} \rangle \langle \Phi_i | \Phi_f \rangle + \delta_{if} \times \vec{\varepsilon} \int_{\Omega} \Phi_i^*(\vec{r}) \vec{p} \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Selon l'expression ci-dessus les transitions optiques permises sont classées en deux catégories :

Les transitions intra-bandes pour lesquelles les états initial et final appartiennent à la même bande, le premier terme alors est nul; l'élément de matrice et les règles de sélection correspondantes sont donnés par le deuxième terme. Les transitions inter-bandes pour lesquelles $\delta_{if} = 0$ et par suite l'élément de matrice et les règles de sélection correspondantes sont fournis par le premier terme.

4.1.2. Transitions optiques inter-bandes

Nous considérons la transition optique entre deux états discrets d'une boîte quantique unique en interaction avec la lumière. Dans l'approche de la fonction enveloppe, comme a été montré dans le paragraphe précédant, cette transition optique est gouvernée par le terme élément de matrice [137] :

$$\vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}_{if} = \vec{\varepsilon} \underbrace{\langle u_{i,0} | \vec{p} | u_{f,0} \rangle}_{(1)} \times \underbrace{\int_{\Omega} \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r}}_{(2)} = \vec{\varepsilon} \langle u_{i,0} | \vec{p} | u_{f,0} \rangle \langle \Phi_i | \Phi_f \rangle \quad (4.4)$$

La composante (1) ne contient que les fonctions atomiques, elle est proportionnelle à l'extension spatiale des fonctions de Bloch qui sont de l'ordre de la dimension de la maille cristalline, elle donne donc les mêmes règles de sélection que les transitions inter-bande du milieu massif: $M = J_{e,z} + J_{h,z} = \pm 1$; alors seulement les excitons $|e \uparrow, h \downarrow\rangle$ et $|e \downarrow, h \uparrow\rangle$ sont couplés avec la lumière dans une théorie simplifiée à une seule bandes de valence. Il s'agit des excitons nommés brillants pour lesquels $M = \pm 1$. Les deux autres excitons (i.e. $|e \uparrow, h \uparrow\rangle$ et $|e \downarrow, h \downarrow\rangle$) ne sont pas couplés avec la lumière; ils s'appellent excitons noirs pour lesquels $M = \pm 2$.

La composante (2) contient les fonctions enveloppes, elle dépend de l'extension spatiale des fonctions enveloppes qui est de l'ordre de la dimension de confinement; elle donne donc les règles de sélection associées au confinement dans la boîte quantique, qui ne s'appliquent que pour les paires électrons-trous confinées. Ce terme est non nul seulement si les deux fonctions enveloppes ont la même symétrie: $(l_z)_f = (l_z)_i$. En conséquence, les seules transitions permises sont $1s_h - 1s_e$ (la recombinaison radiative entre un trou de l'état s_h et un électron de l'état s_e) et $1p_h - 1p_e$ (la recombinaison radiative entre un trou de l'état p_h et un électron de l'état p_e)....

4.1.3. Force de l'oscillateur d'une transition optique

La force d'oscillateur traduit la probabilité de transition optique depuis un état initial (la bande de valence) à un état final (la bande de conduction). Si on considère toujours une transition entre la bande de valence et la bande de conduction, on peut écrire la force d'oscillateur (proportionnelle à la probabilité de transition [136]) comme suit :

$$F \propto \frac{2}{m(E_c - E_v)} \left| \langle u_{v,0} | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | u_{c,0} \rangle \right|^2 \left| \langle \Phi_e | \Phi_h \rangle \right|^2 \quad (4.5)$$

$E = E_c - E_v = \hbar\omega_{cv}$ désigne l'énergie de la transition excitonique. La force d'oscillateur dépend du recouvrement spatial des fonctions d'onde de l'électron et du trou $\left| \langle \Phi_e | \Phi_h \rangle \right|^2$.

4.1.4. Spectre d'absorption

Le coefficient d'absorption se déduit de la probabilité de transition par unité de temps et est donné par la relation (4.6).

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m} \right)^2 \frac{1}{nc\omega} \sum_{\vec{k}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (4.6)$$

A partir des règles de sélections que nous venons d'établir dans le paragraphe précédent, nous pouvons prévoir et expliquer les différentes transitions inter-bande des spectres :

$$1s_h - 1s_e (|1s_h, 1s_e\rangle \rightarrow |vide\rangle); 2s_h - 2s_e (|2s_h, 2s_e\rangle \rightarrow |vide\rangle); 1p_h - 1p_e (|1p_h, 1p_e\rangle \rightarrow |vide\rangle) \dots$$

La transition $1s_h - 1s_e$ est celle de plus basse énergie, d'où le nom de transition fondamentale. Les transitions excitoniques permises ont été observées expérimentalement par Battaglia et al [48] sur les spectres de photoluminescence de l'hétéro-nanostructure de taille et de formes contrôlées. Ces expériences ont été en bon accord avec les études théoriques [138,139]. Les deux transitions excitoniques détectées correspondent à $|1s_h, 1s_e\rangle \rightarrow |vide\rangle$ et $2s_h - 2s_e$.

4.2. Points quantiques inhomogènes à potentiel infini

4.2.1. présentation du nanosystème

Les nanomatériaux que nous étudions sont sphériques, constitués d'un matériau cœur de rayon r_1 , recouvert d'une première coquille de rayon r_2 , recouverte à son tour par une deuxième coquille de rayon r_3 formée par un semi-conducteur de même nature que le cœur. Ces objets inorganiques sont recouverts d'une couche de ligands organiques d'épaisseur de l'ordre du nanomètre ($\approx 1nm$) qui les passivent et qui les dispersent sous forme colloïdale dans un solvant. La figure 4.1 représente schématiquement une de ces nanoparticules et la figure 4.2 représente l'état de leur dispersion dans un solvant.

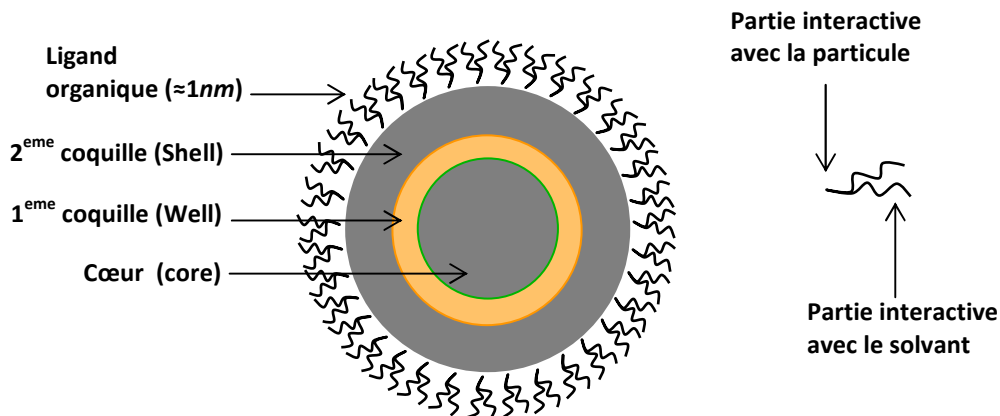


Figure 4.1 : A gauche représentation schématique d'un nanocrystal de semiconducteurs de type cœur/puit/coquille fonctionnalisé par un ligand organique; à droite représentation schématique du ligand organique ($\sim 1nm$).

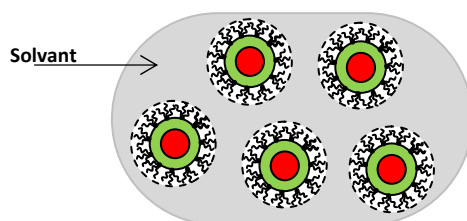


Figure 4.2 : Nanoparticule en dispersion colloïdale [140].

4.2.2. Limite de stabilité

En plus de l'importance sous l'état solide ou dans des couches minces, les nanomatériaux utilisés trouvent leurs applications aussi sous forme de dispersion de nanoparticules solides dans un solvant. Mais les solutions colloïdales obtenues après synthèse des points quantiques par voie chimique sont laiteuses, et après quelques jours, un dépôt se forme, par sédimentation (figure 4.3 (a)), au fond de la solution et par agrégation (figure 4.3 (b)) des nanoparticules. L'agrégation des particules est due à des liaisons faibles (voir chap.2/2.3) et l'utilisation de ligands organiques est le meilleur moyen pour les annihiler et assurer l'état de dispersion. D'autre part, pour éviter l'effet de sédimentation et garantir la stabilité en solution comme indiqué sur la figure 4.3 (c), certaines conditions sont nécessaires.

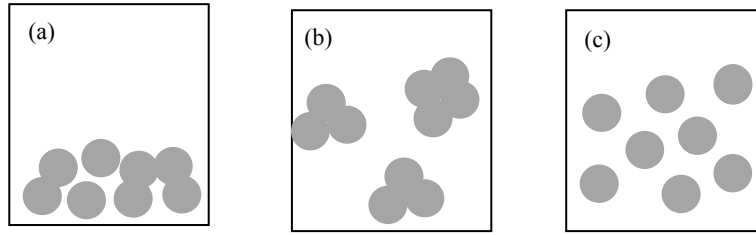


Figure 4.3 : (a) Sédimentation des particules solides (b) Agrégat des particules (c) Dispersion des particules [140].

Le système colloïdal de points quantiques inhomogènes est caractérisé par une énergie d'interaction entre les particules sphériques hétérogènes, plus petite ou comparable à l'énergie thermique $k_B T$ où k_B la constante de Boltzmann et T la température du système. Le mouvement d'un point quantique inhomogène est régit d'une part par le mouvement Brownien causé par l'agitation thermique sous laquelle elle acquière une vitesse v_t et d'autre part par la sédimentation due aux effets de la gravitation et du solvant dans lequel se trouve la nanoparticule qui acquière une vitesse v_s . Une dispersion colloïdale est réalisée s'il n'y a pas sédimentation c'est dire si $v_s \leq v_t$. Cette compétition entre la vitesse caractéristique due au mouvement brownien et la vitesse de sédimentation des particules soumises à la gravité, donne une limite sur la taille des sphères R_{lim} appelée limite colloïdale des particules d'une suspension colloïdale étudiée en détail dans l'annexe A et définie par la relation (4.7) [140]. Le calcul de R_{lim} a donné un ordre de grandeur en Angstrom pour les nanostructures concernées.

$$R_{lim} = \left[45,5 \frac{k_B T \eta^2}{\pi g^2} \times \frac{1}{\rho_c (\rho_c - \rho_s)^2 + (3\rho_c - 2\rho_s)(\rho_w - \rho_c)^2 + (\rho_w - \rho_c)(\rho_c - \rho_s)(3\rho_c - \rho_s) + (\rho_w - \rho_c)^3} \right]^{1/7} \quad (4.7)$$

ρ_s , ρ_c , ρ_w sont respectivement la masse volumique du solvant, du matériau cœur, du matériau puit; η est la viscosité du solvant; T la température et g le champ d'interaction gravitationnelle. L'ordre de grandeur de la limite colloïdale pour le solvant eau est donné dans le tableau 4.1. Des calculs pareils ont été faits en remplaçant le solvant par une solution analogue à celle du sang de viscosité comprise entre 4 et 25 et qui donnent un rayon critique de l'ordre du micromètre.

Nanostructure	Désaccord maille	Différence Gap (eV)	Viscosité Solvant (eau)	Densité cœur g/cm ³	Densité coquille g/cm ³	Densité solvant g/cm ³	R_{lim} (μm)
CdS/HgS/CdS	0,34	1,99	0,001	4,826	8,1	1	2,830334
ZnSe/HgS/ZnSe	3,14	2,19	0,001	5,27	8,1	1	2,830334
ZnS/HgS/ZnS	7,56	3,11	0,001	4,09	8,1	1	2,830334
ZnSe/GaSb/ZnSe	7,02	2,01	0,001	5,27	5,614	1	3,373359
CdS/InSb/CdS	9,9	2,32	0,001	4,826	5,775	1	3,326997
CdS/GaSb/CdS	4,32	1,81	0,001	4,826	5,614	1	3,373359
GaN/HgS/GaN	11,39	2,94	0,001	6,15	8,1	1	2,830334

Table 4.1 : Tableau donnant les valeurs des limites colloïdales pour les différentes nanostructures relativement au solvant eau (annexe A).

Diverses méthodes de protection des particules inorganiques, contre l'agrégation dans leur solvant, ont été décrites (protection électrostatique, protection par des polymères ou par des tensioactifs. . .). Il s'agit non seulement d'augmenter l'affinité avec le solvant, mais aussi de créer une répulsion entre les particules. Dans le cas des points quantiques inhomogènes, comme pour celui des points quantiques homogènes [36], une protection par des ligands organiques peut être utilisée. Comme a été décrit au chapitre 2, paragraphe 2.3.2, ces ligands sont constitués de deux parties : la première leur permettant de se lier à la nanoparticule et la deuxième présentant une affinité avec le solvant. La liaison entre l'atome métallique de la coquille et le ligand organique est une liaison de coordination qui a lieu par l'intermédiaire d'un atome donneur d'électrons (comme l'oxygène, l'azote ou le soufre) et qui conditionne la stabilité de la dispersion colloïdale. La deuxième partie du ligand joue le rôle d'interface entre la particule inorganique et le solvant. Sa nature diffère donc selon le solvant choisi pour la dispersion. Dans un solvant apolaire, comme le toluène, des ligands comportant des chaînes carbonées sont par exemple utilisés. L'affinité du ligand avec le solvant est un paramètre clé dans l'obtention d'une dispersion homogène [36].

4.2.3. Profil du potentiel de confinement

Dans les points quantiques inhomogènes considérées Cœur/Puit/Coquille, le matériau puit constitué par l'Antimoniure d'Indium InSb ou le sulfure de Mercure HgS ou l'Antimoniure de Gallium GaSb est caractérisé par un petit gap direct et une grande permittivité électrique optique

et par conséquent un grand rayon effectif de Bohr [141-143] (Table 4.2), calculé au moyen de la formule (4.8) suivante :

$$r_B (nm) = \varepsilon_r a_0 \frac{m_e}{\mu} = 0,053 \frac{m_e}{\mu} \varepsilon_r \quad (4.8)$$

Le calcul des valeurs répertoriées sur le tableau 4.2 montre que ses matériaux puits possèdent un grand rayon effectif de Bohr, donnant ainsi un excellent exemple de confinement fort et permettant leur étude par une approche de perturbation. Le cœur et la coquille externe constitués par un même matériau possédant un large gap. Par suite les interfaces se trouvent avec un grand décalage de niveaux d'énergie. L'association Cœur/Puit/Coquille vérifie un désaccord de maille inférieur à 10% augmentant la passivation des interfaces cœur-puit et puit-coquille et augmentant le rendement quantique de photoluminescence [144-147]. Le tableau 4.2 donne les paramètres des matériaux utilisés dans les points quantiques inhomogènes étudiés.

Coeur/puit/coquille	Eg (puit) (eV)	Eg (cœur-coquille) (eV)	Désaccord de maille %	m_e^* / m_e (puit)	m_h^* / m_e (puit)	$r_B (nm)$ puit	ε (puit)
ZnSe/HgS/ZnSe	0.5	2.69	3,14	0.036	0.044	30.41	11.36
ZnS/HgS/ZnS	0.5	3.61	7,56	0.036	0.044	30.41	11.36
CdS/InSb/CdS	0.17	2.49	9,9	0.014	0.43	69.30	15.70
ZnSe/GaSb/ZnSe	0.68	2.69	7,02	0.041	0.4	20.25	15.69
CdS/GaSb/CdS	0.68	2.49	4.32	0.041	0.4	20.25	15.69

Table 4.2 : Le rayon effectif de Bohr, Le Rydberg effectif et les différents paramètres des SC utilisés dans les IQD à 300K [148,149].

Les dimensions géométriques de ces points quantiques inhomogènes vérifient les contraintes du mode de confinement fort $r_1 \ll r_B$ et $\Delta r \ll r_B$ par suite l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou est considérée comme un terme correctif et le problème de l'exciton et ses états excitoniques peut être résolu en considérant l'électron et le trou indépendants et puis après tenir compte de l'interaction coulombienne par approche de perturbation. L'Antimoniure d'Indium InSb , le Sulfure de Mercure HgS et l'Antimoniure de Galium GaSb constituent les matériaux semi-conducteurs formants les puits des nanomatériaux étudiés dans ce mémoire. Ils sont couplés avec des semi-conducteurs de gaps larges comme ZnS, ZnSe ou CdS qui renforcent le confinement en imposant un grand écart de gap cœur-puit et puit-coquille. Le matériau formant le cœur et la coquille joue le rôle de barrière et vérifie un désaccord de maille inférieur à 10% pour assurer la passivation du matériau puit et améliorer le rendement quantique de

luminescence. Vu cet alignement des niveaux d'énergie, nous modéliserons ces nanomatériaux par un potentiel de puit infini défini par les relations (4.9) et dont le profil est schématisé par la figure 4.4.

$$V(r) = \begin{cases} V & r_1 < r < r_2 \\ \infty & r < r_1 \text{ ou } r > r_2 \end{cases} \quad (4.9)$$

Où r_1 , r_2 sont respectivement les rayons du matériau cœur et matériau puit et V est le potentiel du matériau puit. Cette valeur est considérée nulle par la suite avec un changement de l'origine des potentiels. Les porteurs de charge sont alors confinés et localisés dans le matériau puit de la première coquille. Nous détaillerons par la suite l'étude de ces nanostructures dans ce profil de potentiel.

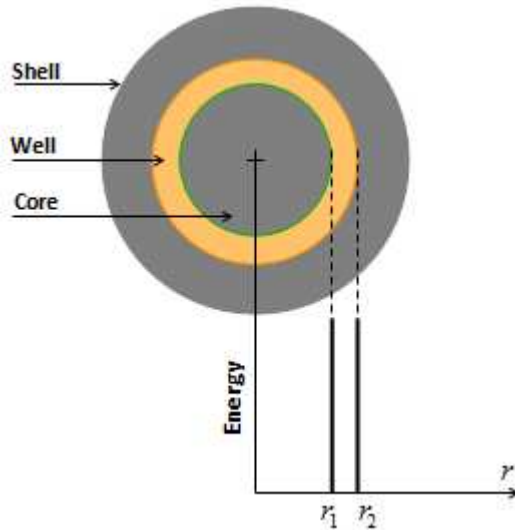


Figure 4.4 : Description schématique du profil de potentiel infini de la structure IQD sphérique (coupe dans le plan).

4.3. Formalisme de résolution par la méthode de perturbation

Le problème de l'exciton dans les boîtes quantiques inhomogènes sphériques considérées est régi par l'hamiltonien dans l'équation (4.10) suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + V_e(\vec{r}_e) + V_h(\vec{r}_h) \quad (4.10)$$

où le terme $-\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla^2$ ($i = e, h$) constitue l'énergie cinétique de la particule électron ou trou, $-e^2 / \varepsilon \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|$ représente l'interaction coulombienne électron-trou et $V_i(\vec{r}_i)$ le potentiel de

confinement, défini par :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < r_1 \text{ ou } r > r_2 \\ 0 & \text{si } r_1 < r < r_2 \end{cases} \quad (4.11)$$

L'équation aux valeurs propres associée à cet hamiltonien (4.10) est irrésolvable analytiquement; par conséquent le problème est traité, dans une très bonne approximation, par la méthode de perturbation puisque le système constitue un très bon exemple de confinement fort . Dans ce mode le confinement quantique est prépondérant et l'interaction coulombienne n'est qu'une correction. Dans cette approche de résolution et dans l'approximation de masse effective, les niveaux d'énergie et la fonction enveloppe électronique ou de trou sont déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V(r)\right)\Psi_{n\ell}^{e,h} = E \cdot \Psi_{n\ell}^{e,h} \quad (4.12)$$

La forme générale des fonctions enveloppe s'écrivent : $\Psi_{n\ell}^{e,h}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ (4.13)

Où $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques, les nombres n, ℓ, m sont des entiers prenant les valeurs : $n = 1, 2, 3, \dots$ $\ell = 0, 1, 2, \dots$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ et $R_{n\ell}(r)$ les composantes radiales.

Quelque que soit la fonction radiale $R_{n\ell}(r)$, $\Psi_{n\ell}^{e,h}(r)$ est solution des équations aux valeurs propres. Il reste donc à chercher $R_{n\ell}(r)$ pour que $\Psi_{n\ell}^{e,h}(r)$ soit aussi fonction propre de H .

L'équation de Schrödinger deviendra :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR_{n\ell}(r)) Y_\ell^m(\theta, \varphi) + \left[\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m^* r^2} + V(r) - E \right] R_{n\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) = 0 \quad (4.14)$$

Et par suite une équation radiale est obtenue:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR_{n\ell}(r)) + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} (V(r) - E) \right] R_{n\ell}(r) = 0 \quad (4.15)$$

i) Etude des états ns

Dans le cas des états ns des porteurs de charge, l'équation (4.15) devienne :

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR_{n0}(r)) + \frac{2m^*}{\hbar^2} (V(r) - E) R_{n0}(r) = 0 \quad (4.16)$$

Ou
$$\frac{d^2 G(r)}{dr^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V(r)) G(r) = 0 \quad (4.17)$$

Avec $G(r) = rR_{n0}(r)$, les équations relatives à chaque région sont donc :

$$\begin{cases} r_1 \leq r < r_2 & \frac{d^2 G(r)}{dr^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} E G(r) = 0 \\ r \leq r_1 \text{ ou } r > r_2 & G(r) = 0 \end{cases} \quad (4.18)$$

La solution de ce système d'équations est de la forme $G(r) = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}$ où A et B sont des constantes reliées par la relation $B = -Ae^{2ikr_1}$ imposée par la condition de raccordement $G(r_1) = 0$ à l'interface cœur-coquille. En substituant l'expression $B = -Ae^{2ikr_1}$ dans la solution on obtient :

$$G(r) = 2iAe^{ikr_1} \sin(k(r - r_1)) = C \sin(k(r - r_1)) \quad (4.19)$$

La constante C est déterminée par la condition de normalisation $\int_{-\infty}^{+\infty} r^2 R_{n0}^2(r) dr = 1$, ce qui permet de déterminer la composante radiale et la fonction d'onde des états nS des porteurs de charge non corrélés [140]:

$$R_{n0}(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\Delta r}} \cdot \sin n \frac{\pi}{\Delta r} (r - r_1) \quad (4.20)$$

$$\Psi_{ns}^{e,h}(r, \theta, \varphi) = R_{n0}(r) Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\Delta r}} \cdot \sin n \frac{\pi}{\Delta r} (r - r_1) \quad (4.21)$$

Les états propres associés à ces fonctions d'onde nS sont donnée par la relation (4.22). Cette relation montre que ces énergies suivent la même loi que dans le puit quantique. Les énergies $E_{ns}^{e,h}$ sont inversement proportionnel à l'épaisseur Δr du puit sphérique et augmente au fur et à mesure que l'épaisseur diminue, ce qui qualifie la nanostructure de puit sphérique.

$$E_{ns}^{e,h} = E_{n0} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{e,h}^* \Delta r^2} \quad (4.22)$$

ii) Etude des états np

L'équation régissant la composante radiale dans le cas des états des porteurs de charge np non corrélés est défini par la relation (4.15) donnée précédemment :

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R_{n\ell}(r)) + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V(r)) \right] R_{n\ell}(r) = 0$$

En posant $k^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V(r))$, cette équation prend la forme :

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR_{n\ell}(r)) + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - k^2 \right] R_{n\ell}(r) = 0 \quad (4.23)$$

Avec les changements de variable $R_{n\ell}(r) = \frac{Z(\rho)}{\rho^{1/2}}$ et $\rho = kr$ on a :

$$\frac{d^2 Z}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dZ}{d\rho} + \left[1 - \frac{\ell(+1/2)^2}{\rho^2} \right] Z = 0 \quad (4.24)$$

C'est l'équation génératrice des fonctions de Bessel dont la solution générale est de la forme :

$$Z_{\ell+1/2}(\rho) = AJ_{\ell+1/2}(\rho) + BY_{\ell+1/2}(\rho) \quad \text{où } \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (4.25)$$

Le point quantique inhomogène possède une symétrie sphérique et les fonctions de Bessel sphériques j_ℓ et Y_ℓ sont plus adaptées à leur étude. Ces fonctions sont reliées aux fonctions normale de Bessel définies par les relations:

$$\begin{cases} j_\ell(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{\ell+1/2}(\rho) = \rho^\ell \left(-\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^{(\ell)} \left(\frac{\sin \rho}{\rho} \right) \\ y_\ell(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{\ell+1/2}(\rho) = -\rho^\ell \left(-\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^{(\ell)} \left(\frac{\cos \rho}{\rho} \right) \end{cases} \quad (4.26)$$

Dans le cas de l'état np où $\ell = 1$ ce système est de la forme :

$$\begin{cases} j_1(\rho) = \frac{\sin \rho - \rho \cos \rho}{\rho^2} = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{3/2}(\rho) \\ y_1(\rho) = \frac{\rho \sin \rho + \cos \rho}{\rho^2} = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{3/2}(\rho) \end{cases} \quad (4.27)$$

La solution de l'équation génératrice des fonctions de Bessel est alors :

$$Z_{3/2}(\rho) = Z_{3/2}(kr) = \sqrt{\frac{2}{\pi k^3 r^3}} [A(\sin kr - kr \cos kr) - B(kr \sin kr + \cos kr)] \quad (4.28)$$

En appliquant la condition de raccordement à l'interface cœur-puit en $r = r_1$, cette expression donne la composante radiale de la fonction associée au états np :

$$R_{n1}(r) = \frac{Z_{3/2}(\rho)}{\rho^{1/2}} = A \sqrt{\frac{2}{\pi k r}} [(1 - kr\alpha) \sin kr - (kr + \alpha) \cos kr] \quad (4.29)$$

Où $\alpha = k\Delta r$ et A est la constante déterminée par la condition de normalisation

$\int_{r_1}^{r_2} r^2 R_{n\ell}^2(kr) dr = 1$. Les deux équations de raccordement en (r_1, r_2) sont $Z_{3/2}(kr_1) = 0$ et

$Z_{3/2}(kr_2) = 0$. En effectuant le quotient de ces deux équations on abouti aux relations :

$$\frac{y_1(kr_1)}{j_1(kr_1)} = \frac{y_1(kr_2)}{j_1(kr_2)} \quad \text{ou} \quad \frac{kr_1 \text{tg}(kr_1) + 1}{\text{tg}(kr_1) - 1} = \frac{kr_2 \text{tg}(kr_2) + 1}{\text{tg}(kr_2) - kr_2} \quad (4.30)$$

Le développement de cette expression sous sa deuxième forme donne l'équation de quantification des états énergétiques np: $\frac{tg(\alpha)}{\alpha} = \frac{1}{1 + \alpha^2(m^2 + m)}$ où $\alpha = k\Delta r$

La résolution de cette équation revient à déterminer graphiquement les zéros de la fonction

$$Q_{n1}(\alpha) : \quad Q_{n1}(\alpha) = \frac{tg(\alpha)}{\alpha} - \frac{1}{1 + \alpha^2(m^2 + m)} \quad (4.31)$$

L'équation $Q_{n1}(\alpha) = 0$ est paramétrée par le rapport $m = \frac{r_1}{\Delta r}$ et sa résolution graphique donne un ensemble discret de valeurs $\alpha_n = k_n \Delta r$. La figure 4.5 représente la résolution graphique de cette équation dans le cas $r_1 = 2nm / \Delta r = 5nm$ ($m = 0.4$) et donne les deux premiers zéros α_1 et α_2 de l'équation. Les énergies des états des porteurs de charge non corrélés sont données alors dans le point quantique inhomogène par l'équation (4.32). Ces états énergétiques sont inversement proportionnels à l'épaisseur Δr du matériau puit et la table 4.3 donne les deux premiers zéros α_1 et α_2 pour divers dimensions du point quantique inhomogène.

$$E_{np}^{e,h} = E_{n1}^{e,h} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_{e,h}^*} = \frac{\hbar^2 \alpha_n^2}{2m_{e,h}^* \Delta r^2} \quad (4.32)$$

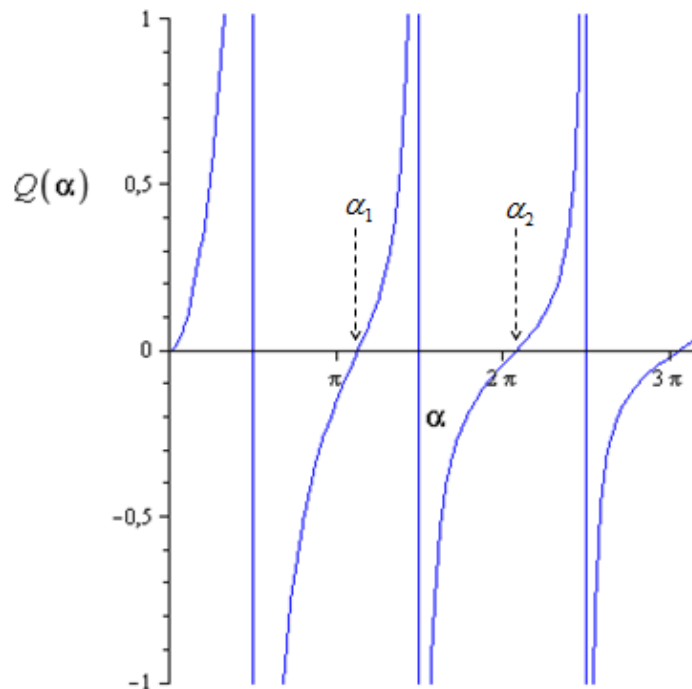


Figure 4.5 : Représentation de l'équation de quantification pour $r = 2nm$ et $\Delta r = 5nm$.

$r_1(nm)$	$\Delta r(nm)$	$m = \frac{r_1}{\Delta r}$	α_1	α_2
5	10	$m < 1$	3,46	6,45
5	5	$m = 1$	3,12	6,29
5	2	$m > 1$	3,18	6,32
5	1	$m > 1$	3,18	6,33
1	10	$m < 1$	4,10	7,11
1	5	$m < 1$	3,83	6,79
1	2	$m < 1$	3,46	6,44
1	1	$m = 1$	3,29	6,37

Table 4.3 : Les premiers zéros des fonctions de quantifications pour différentes valeurs du rayon de cœur et de l'épaisseur du puit.

4.4. Etats excitoniques

Dans l'approche de résolution utilisée, le confinement quantique est prépondérant et l'interaction coulombienne n'est qu'une correction. Les équations (4.22) et (4.24) donnent les énergies E_{ns}^{ex} et E_{np}^{ex} des états excitoniques ns et np [140]:

$$E_{ns}^{ex} = E_g + n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu\Delta r^2} - E_{ex,ns}^{IQD}$$

$$E_{np}^{ex} = E_g + \frac{\alpha_n^2 \hbar^2}{2\mu\Delta r^2} - E_{ex,np}^{IQD} \quad (4.33)$$

E_C^{ns} et E_C^{np} sont les interactions coulombiennes entre l'électron et le trou dans les états respectivement $ns_e - ns_h$ et $np_e - np_h$. $E_{ex,ns}^{IQD} = -E_C^{ns}$ et $E_{ex,np}^{IQD} = -E_C^{np}$ sont leurs énergies de liaison respectives déterminée par un calcul de perturbation au premier ordre. Pour l'exciton $1s_e - 1s_h$, l'énergie de liaison est donnée par l'intégrale :

$$E_{ex}^{IQD} = -E_C^{1s} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\Psi_e^*(\vec{r}_e)\Psi_e(\vec{r}_e)\Psi_h^*(\vec{r}_h)\Psi_h(\vec{r}_h)}{\epsilon(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \cdot \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} (\vec{r}_e) d\vec{r}_e d\vec{r}_h \quad (4.34)$$

En substituant les fonctions d'onde $\Psi_e(\vec{r}_e)$ et $\Psi_h(\vec{r}_h)$ associées à l'électron et le trou non corrélés l'intégrale prend la forme :

$$E_{ex}^{IQD} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{|R_e(r_e)|^2 |R_h(r_h)|^2 |Y_0^0(\theta_e, \varphi_e)|^2 |Y_0^0(\theta_h, \varphi_h)|^2 d\Omega_e d\Omega_h r_e^2 r_h^2}{\epsilon(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \cdot \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} dr_e dr_h$$

Ou

$$E_{ex}^{IQD} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint |Y_0^0(\theta_e, \varphi_e)|^2 |Y_0^0(\theta_h, \varphi_h)|^2 d\Omega_e d\Omega_h \iint \frac{|R_e(r_e)|^2 |R_h(r_h)|^2 r_e^2 r_h^2}{\epsilon(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \cdot \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} dr_e dr_h$$

En supposant que le milieu est isotrope avec une permittivité diélectrique moyenne $\overline{\epsilon(\vec{r}_e, \vec{r}_h)} = \epsilon(puit) = \epsilon$ et en développant le terme $1/\|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|$ en polynômes de Legendre par :

$$\frac{1}{\|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{\zeta}^k}{r_{\gamma}^{k+1}} P_k(\cos \theta_{eh}) \quad \text{où } r_{\zeta} = \min(r_e, r_h) \text{ et } r_{\gamma} = \max(r_e, r_h)$$

Donc

$$\frac{1}{\|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{\zeta}^k}{r_{\gamma}^{k+1}} \sum_{-k}^{+k} \frac{4\pi}{2k+1} Y_{km}^*(\theta_e, \varphi_e) Y_{km}(\theta_h, \varphi_h) = \frac{1}{\sqrt{r_e^2 + r_h^2 - 2r_e r_h \cos \theta_{eh}}}$$

Pour les états S_e et S_h (k) ce développement se réduit donc à :

$$\frac{1}{\|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} = \frac{r_{\zeta}^0}{r_{\gamma}} \frac{4\pi}{1} Y_0^*(\theta_e, \varphi_e) Y_0(\theta_h, \varphi_h) = \frac{1}{r_{\gamma}} = \frac{1}{\max(r_e, r_h)}$$

Par conséquent l'énergie d'interaction coulombienne en (S.I.) est :

$$E_{ex}^{IQD} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \iint \frac{|R_e(r_e)|^2 |R_h(r_h)|^2 r_e^2 r_h^2}{\max(r_e, r_h)} dr_e dr_h$$

En substituant les composantes radiales des fonctions d'onde données par la relation (4.20) on obtient [140]:

$$E_{ex}^{IQD} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \int_{r_1}^{r_2} \frac{2}{\Delta r} \sin^2\left(\frac{\pi}{\Delta r}(r_h - r_1)\right) \left[\int_{r_1}^{r_2} \frac{2}{\Delta r} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\Delta r}(r_h - r_1)\right)}{\max(r_e, r_h)} dr_e \right] dr_h$$

Dans les deux cas $\max(r_e, r_h) = r_e$ ou $\max(r_e, r_h) = r_h$ et avec le changement de variable

$x = \frac{\pi}{\Delta r}(r_e - r_1)$ on obtient :

$$E_{ex}^{IQD} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{2}{\Delta r} \int_0^{\pi} \frac{\sin^2 x}{x + \frac{\pi}{\Delta r} r_1} dx = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{2}{\Delta r} \int_0^{\pi} \frac{\sin^2 x}{x + m\pi} dx \quad (4.35)$$

C'est-à-dire $E_{ex}^{IQD} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{2I(m)}{\Delta r}$ avec $I(m) = \int_0^{\pi} \frac{\sin^2 x}{x + m\pi} dx$ où $m = \frac{r_1}{\Delta r}$

L'énergie de l'état excitonique fondamental est donnée alors par la relation (4.36). Cette expression est composée de trois termes. Le premier terme est l'énergie de gap massif. Le deuxième terme est l'énergie cinétique de la particule relative qui est inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur du matériau puit et qui permet à l'exciton confiné d'acquérir de très grandes valeurs. Le troisième terme exprime l'énergie d'interaction coulombienne.

$$E_{1s}^{ex} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \Delta r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{2}{\Delta r} \cdot \int_0^{\pi} \frac{\sin^2 x}{x + \pi(r_1/\Delta r)} dx \quad (4.36)$$

4.5. Système à deux niveaux

La quasi-totalité des expériences d'optique sur les points quantiques sont réalisées sous excitation non résonnante où le laser d'excitation a une énergie supérieure à celle de la transition optique de l'émission du point quantique. Ce mode d'excitation crée beaucoup de porteurs dans la matrice cristalline environnante à potentiel de barrière fini, qui causent une fluctuation de l'environnement électrostatique au voisinage de la boîte quantique et crée un couplage avec la boîte. Ce couplage limite alors l'isolement du système de niveaux discrets de la boîte et limite par suite la cohérence des photons émis [54][150]. De plus la relaxation de population causée par photo génération ou par effet Auger modifie la population des états discrets du point quantique [150]. Les travaux de I. Magnusdotter [151] montrent que plus l'énergie de confinement est grande moins cette capture est efficace. Dans le cas des nanomatériaux considérés à puit sphérique infini, le très fort confinement réduit la relaxation de population et limite le couplage du puit avec son environnement. Cet isolement protège le nanomatériau contre la perte de cohérence temporelle. Le tableau 4.5 montre que le confinement fort éloigne les niveaux supérieurs des niveaux fondamentaux $1S_e$ et $1S_h$ créant ainsi un système isolé à deux niveaux.

$r_1 (nm)$	$\Delta r (nm)$	$E_{1p}^e - E_{1s}^e$	$E_{2s}^e - E_{1p}^e$	$E_{1p}^h - E_{1s}^h$	$E_{2s}^h - E_{1p}^h$
5	10	0,03	0,29	0,02	0,24
5	5	0,02	1,26	0,01	1,03
5	2	0,24	7,76	0,11	6,39
5	1	0,26	30,96	0,45	25,55
1	10	0,08	0,24	0,06	0,20
1	5	0,20	1,04	0,17	0,87
1	2	0,56	7,25	0,50	6,00
1	1	1,01	30,21	1,04	24,96

Table 4.5 : Les écarts énergétiques en eV entre les premiers niveaux pour HgS en fonction du rayon du cœur r_1 et de l'épaisseur du puit Δr [140].

Nous remarquons sur le tableau 4.5 que les écarts entre les niveaux électroniques et les niveaux de trous sont inversement proportionnels à l'épaisseur Δr du puit et augmentent lorsque l'épaisseur diminue, d'autant plus que r_1 est petit. Lorsque l'épaisseur du puit diminue les niveaux E_{2s}^e, E_{2s}^h s'éloignent très fortement des niveaux E_{1p}^e, E_{1p}^h alors que ces derniers s'éloignent faiblement et restent proches des niveaux E_{1s}^e, E_{1s}^h . Les courbes de la figure 4.6

représentent, pour deux valeurs du rayon du cœur ($r_1 = 1nm$; $r_1 = 5nm$), l'évolution des écarts $E_{2s}^i - E_{1p}^i$ et $E_{1p}^i - E_{1s}^i$ ($i = e, h$) en fonction de l'épaisseur du puit. Pour chaque graphe, la courbe en carreaux représente l'écart $E_{1p}^i - E_{1s}^i$ ($i = e, h$) et la courbe en ronds ou triangle représente l'écart $E_{2s}^i - E_{1p}^i$ ($i = e, h$).

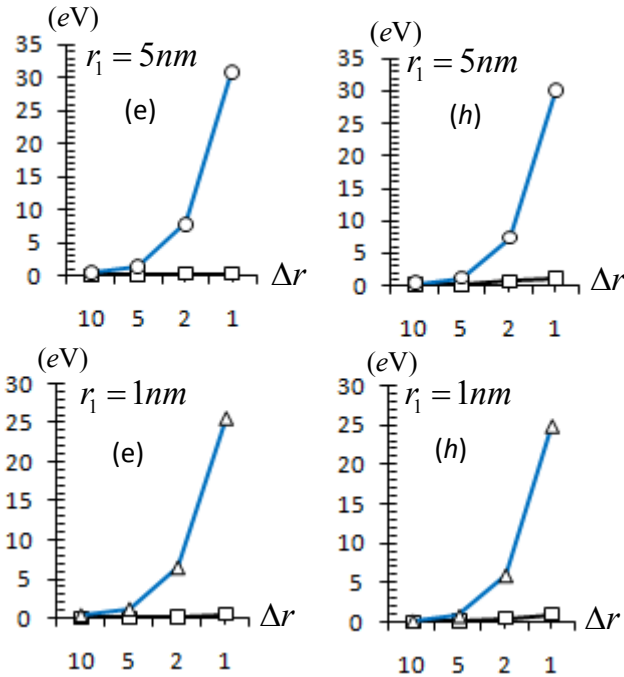


Figure 4.6 : Représentation des écarts $E_{1p}^{e,h} - E_{1s}^{e,h}$ (\square) et $E_{2s}^{e,h} - E_{1p}^{e,h}$ (\circ, Δ) en fonction de l'épaisseur du puit Δr (nm) pour HgS pour les valeurs $r_1 = 5nm$ $r_1 = 1nm$ [140].

Pour appréhender cet effet d'isolement nous avons représenté aussi sur la figure 4.7 l'évolution géométrique des écarts $E_{2s}^i - E_{1p}^i$ et $E_{1p}^i - E_{1s}^i$ ($i = e, h$) en passant d'une épaisseur de puit de $5nm$ à une épaisseur de $2nm$. Il est nettement remarquable que dans le cas d'un point quantique inhomogène de dimensions $r_1 = 1nm$ et $\Delta r = 2nm$, les écarts sont très grands et prennent les valeurs $E_{2s}^e - E_{1p}^e = 7,25eV$ et $E_{2s}^h - E_{1p}^h = 6,00eV$. Cet éloignement isole par conséquent les niveaux les plus bas E_{1s}^i ; E_{1p}^i ($i = e, h$) par rapport aux niveaux supérieurs et qualifie la nanostructure de système à deux niveaux.

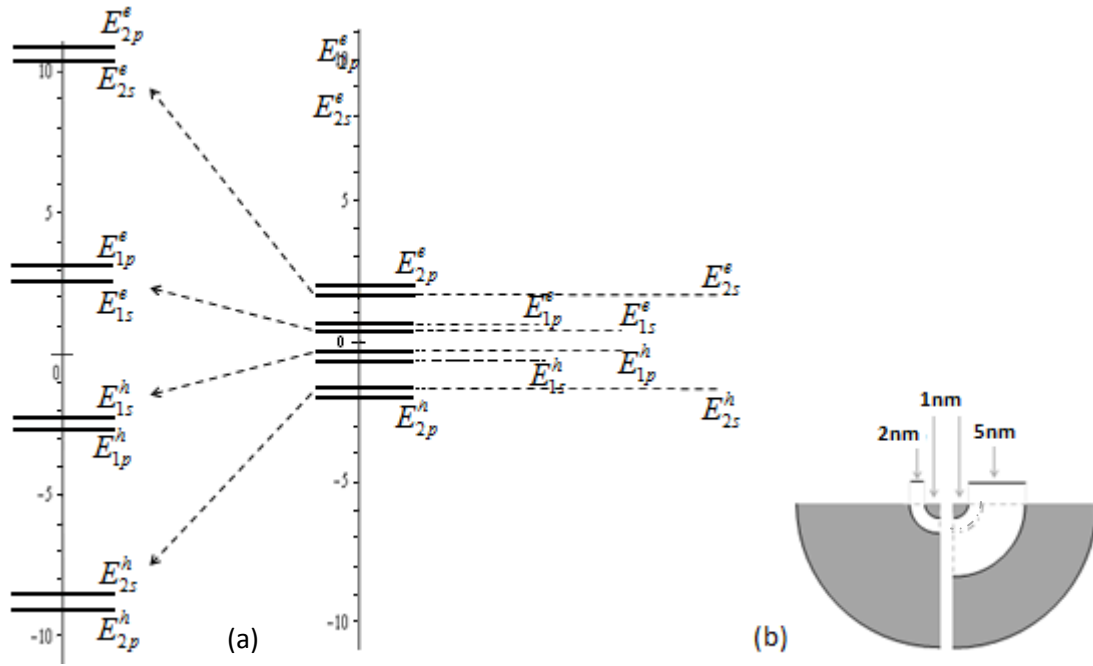


Figure 4.7 : Représentation comparative : **(a)** de l'isolement des premiers niveaux (eV).
 A droite $r_1 = 1nm / \Delta r = 5nm$ et à gauche $r_1 = 1nm / \Delta r = 2nm$ **(b)** des dimensions des deux cas [140].

4.6. Localisation des excitons

La prévision théorique des transitions excitoniques peut être fondée aussi sur le concept de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou $\langle \Psi_e | \Psi_h \rangle$; en effet la probabilité de transition optique est directement proportionnelle à l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde. La figure 4.8 représente la fonction d'onde des porteurs de charge à l'état 1S (4.37), la densité de probabilité radiale et l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde [140].

$$\Psi_{e,h}(r_{e,h}) = \sqrt{\frac{2}{4\pi\Delta r}} \frac{1}{r_{e,h}} \sin\left(\frac{\pi}{\Delta r}(r_{e,h} - r_1)\right) \quad (4.37)$$

$$|\langle \Psi_e | \Psi_h \rangle|^2 = \frac{64\pi^2}{\Delta r^2} \left[\int_{r_1}^{r_1+\Delta r} r \sin\left(\frac{\pi}{\Delta r}(r - r_1)\right) dr \right]^4 \quad (4.38)$$

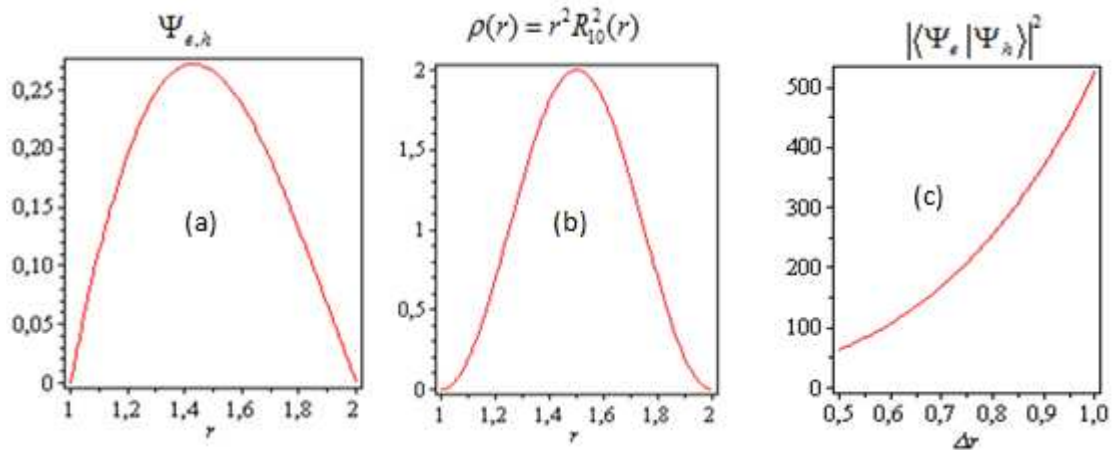


Figure 4.8 : Représentation pour $r_1 = 1nm$ et $\Delta r = 1nm$; (a) de la fonction d’onde (b) de la densité de probabilité radiale ; (c) du recouvrement des fonctions d’état électronique et de trou.

Les parties (a) et (b) du graphe donnant les fonctions d’onde et la densité de probabilité radiale, montrent que les porteurs de charge sont localisés dans le puit. Ce résultat est en accord avec les travaux menés par J. Perez et al [152]. Les auteurs ont utilisé la méthode de liaisons fortes (TB) et ont considéré que les porteurs de charge sont confinés par un premier potentiel fini assuré par CdS et un deuxième potentiel infini assuré par le solvant eau. L’étude aboutit par une étude de densité de probabilité radiale que les porteurs de charge sont fortement localisés à l’intérieur du puit et à proximité de l’interface interne cœur-puit comme indiquée sur la figure 4.9 et non sur l’interface externe.

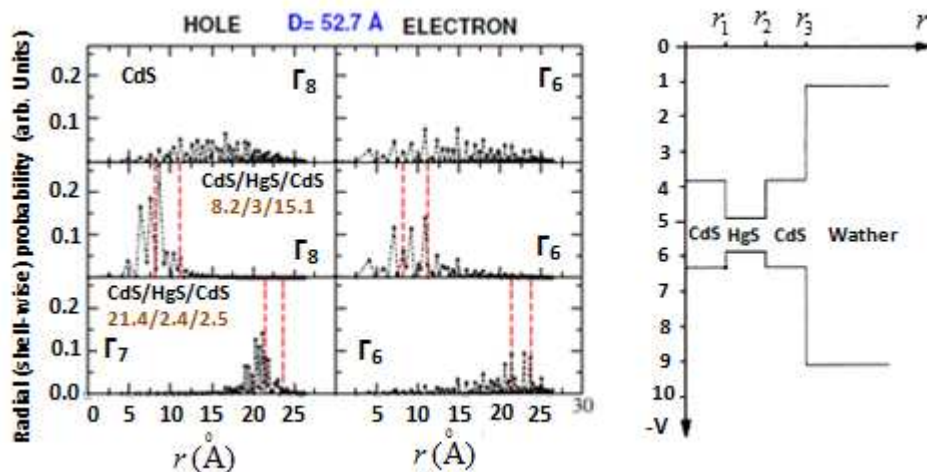


Figure 4.9 : Densité de probabilité radiale pour différentes situations [152].

Les probabilités radiales sont maximales dans le matériau puit (figure 4.8) et l’intégrale de recouvrement qui est proportionnelle à la probabilité de transition y augmente de façon monotone et prend de grande valeur lorsque l’épaisseur du puit Δr augmente.

4.7. Effet du confinement sur l'énergie de liaison de l'exciton et stabilité thermique:

Dans un matériau pur massif les énergies propres $E_n (n=1,2..)$ des états excitoniques sont

données par les relations (3.6-3.7): $E_n = E_g - \frac{E_{ex}^{3D}}{n^2}$ où $E_{ex}^{3D} = R_{ex}^* = \frac{\mu^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon^2} R_H$ et $R_H = 13,6eV$.

E_{ex}^{3D} est l'énergie de liaison de l'état excitonique fondamental $1s \equiv 1s_e - 1s_h$ et R_H est l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. L'énergie E_{ex}^{3D} est beaucoup plus faible que R_H , typiquement 10^3 à 10^4 fois plus faible. Le tableau 4.6 donnent les énergies de liaison de l'exciton $1S$, de quelques semi-conducteurs, notamment InSb, GaSb et HgS qui sont utilisés comme puit dans les points quantiques inhomogènes étudiées dans ce travail. La figure 4.10 représente l'énergie de liaison de l'exciton dans son état fondamental en fonction de l'énergie de gap massif. Ces énergies de liaison sont plus faibles dans le cas des semi-conducteurs de faibles gaps (InSb, InAs, GaSb et HgS...). Ceci peut être expliqué par le fait que ces matériaux possèdent des permittivités diélectrique plus grande ce qui atténue les interactions coulombiennes électron-trou et par suite affaiblie l'énergie de liaison de l'excitons.

SC	type	E_g (eV) à 300K	E_{ex}^{3D} (meV)	SC	type	E_g (eV) à 300K	E_{ex}^{3D} (meV)
InSb	III-V	0,17	0,74	CdS	II-VI	2,52	26,34
InAs	III-V	0,35	1,53	ZnSe	II-VI	2,7	23,36
HgS	III-V	0,5	2,09	ZnO	II-VI	3,3	36,41
GaSb	III-V	0,7	2,06	ZnS	II-VI	3,6	32,62
GaAs	III-V	1,42	4,58	Si	IV-IV	1,11(i)	14,7

Table 4.6 : Energie de liaison de l'exciton libre.

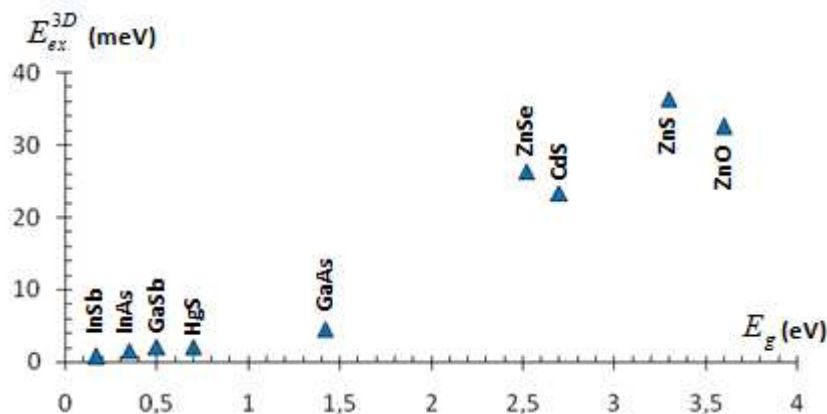


Figure 4.10 : Energie de liaison de l'exciton libre de SC II-VI et III-V à 300K.

Lors du calcul présenté précédemment nous avons montré que pour les points quantiques inhomogènes étudiés dans ce travail l'énergie de liaison de l'exciton 1S est donnée par la relation (4.35) [140]:

$$E_{ex}^{IQD} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{2}{\Delta r} \int_0^\pi \frac{\sin^2 x}{x + \pi \frac{r}{\Delta r_1}} dx \quad (4.39)$$

C'est-à-dire E_{ex}^{IQD} (eV) = 2,88 $\frac{1}{\epsilon \Delta r$ (nm)) $I(m)$ avec $I(m) = \int_0^\pi \frac{\sin^2 x}{x + m\pi} dx$ (4.40)

L'énergie de liaison est donc fonction de la permittivité diélectrique ϵ du matériau puit infini, de son épaisseur Δr et du rayon r_1 du matériau cœur. Le calcul de cette énergie de liaison pour les principaux matériaux utilisés comme puit dans le point quantique inhomogène et pour différentes dimensions a donné les valeurs répertoriées dans le tableau 4.7.

r_1 (nm)	Δr (nm)	$m = \frac{r_1}{\Delta r}$	E_{ex}^{IQD} (meV)		
			HgS	InSb	GaSb
5	10	0.5	13,13	9.50	9.50
5	5	1	17.16	12.42	12.42
5	2	2.5	21.21	15.35	15.36
5	1	5	23.08	16.70	16.71
1	10	0,1	23,67	17.13	17.14
1	5	0,2	39,15	28.32	28.34
1	2	0,5	65,65	47.50	47.53
1	1	1	85,81	62.09	62.13
0,5	1	0.5	131,30	95.01	95.07
0,1	1	0,1	236.73	171.29	171.40

Table 4.7 ; Calcul de l'énergie de liaison de l'exciton 1S dans le matériau puit des IQD pour différentes valeurs du rayon du cœur r_1 et de l'épaisseur du puit Δr [140].

La représentation de l'énergie liaison de l'exciton E_{ex}^{IQD} dans son état fondamental pour le sulfure de Mercure HgS en fonction du rayon du cœur r_1 et de l'épaisseur du puit Δr donne la surface du graphe 4.11 qui montre que cette énergie augmente lorsque Δr diminue et ce d'autant plus que le rayon r_1 est petit. En effet l'exciton dans le puit du point quantique inhomogène est sous deux effet de confinement géométrique : radialement avec la diminution de l'épaisseur Δr du puit et latéralement avec la diminution de la superficie de l'interface sphérique suite à la diminution du rayon r_1 . En effet même à épaisseur Δr du puit fixe, l'énergie

de liaison augmente lorsque le rayon r_1 diminue. Le mouvement relatif est susceptible de se faire dans l'espace délimité par le matériau puit et lorsque l'épaisseur Δr ou le rayon r_1 diminuent cet espace se rétrécit. Les porteurs de charge qui y sont localisés se trouvent plus fortement liés, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie de liaison. Cependant si le rayon r_1 est plus grand et que l'épaisseur Δr diminue, l'interface reste plus grande, donne plus d'espace et le renforcement est moins fort latéralement.

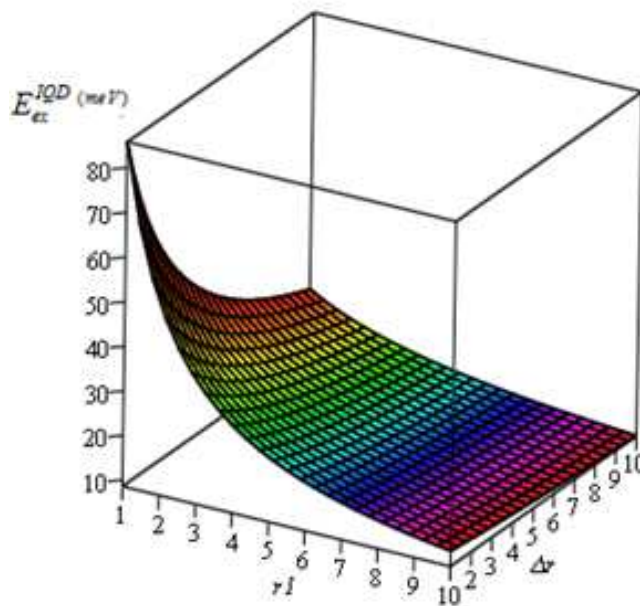


Figure 4.11 : La représentation de l'énergie de liaison de l'exciton en fonction du rayon du coeur et de l'épaisseur de la coquille puit

Pour étudier l'impact de ce double effet de confinement géométrique sur la stabilité de l'exciton dans son état fondamental nous utiliserons les courbes de la figure 4.12 qui représente l'énergie de liaison de l'exciton en fonction du paramètre $m = \frac{r_1}{\Delta r}$. En effet le double confinement est illustré théoriquement par la dépendance de l'énergie de liaison E_{ex}^{IQD} en fonction à la fois de r_1 et de Δr par l'intermédiaire du paramètre m dans l'expression (4.39). L'utilisation de ce paramètre signifie une variation relative de l'épaisseur Δr par rapport au rayon r_1 . Du fait que l'exciton est localisé dans le puit nous prenons, à chaque fois dans cette étude r_1 fixe (courbure fixe) et nous varierons m par variation de Δr . La figure 4.12 montrent que l'énergie augmente de façon monotone lorsque m augmente ou Δr diminue. Cette augmentation est plus marquée si r_1 est petit et elle est plus forte lorsque m est inférieur à 1 ($\Delta r > r_1$).

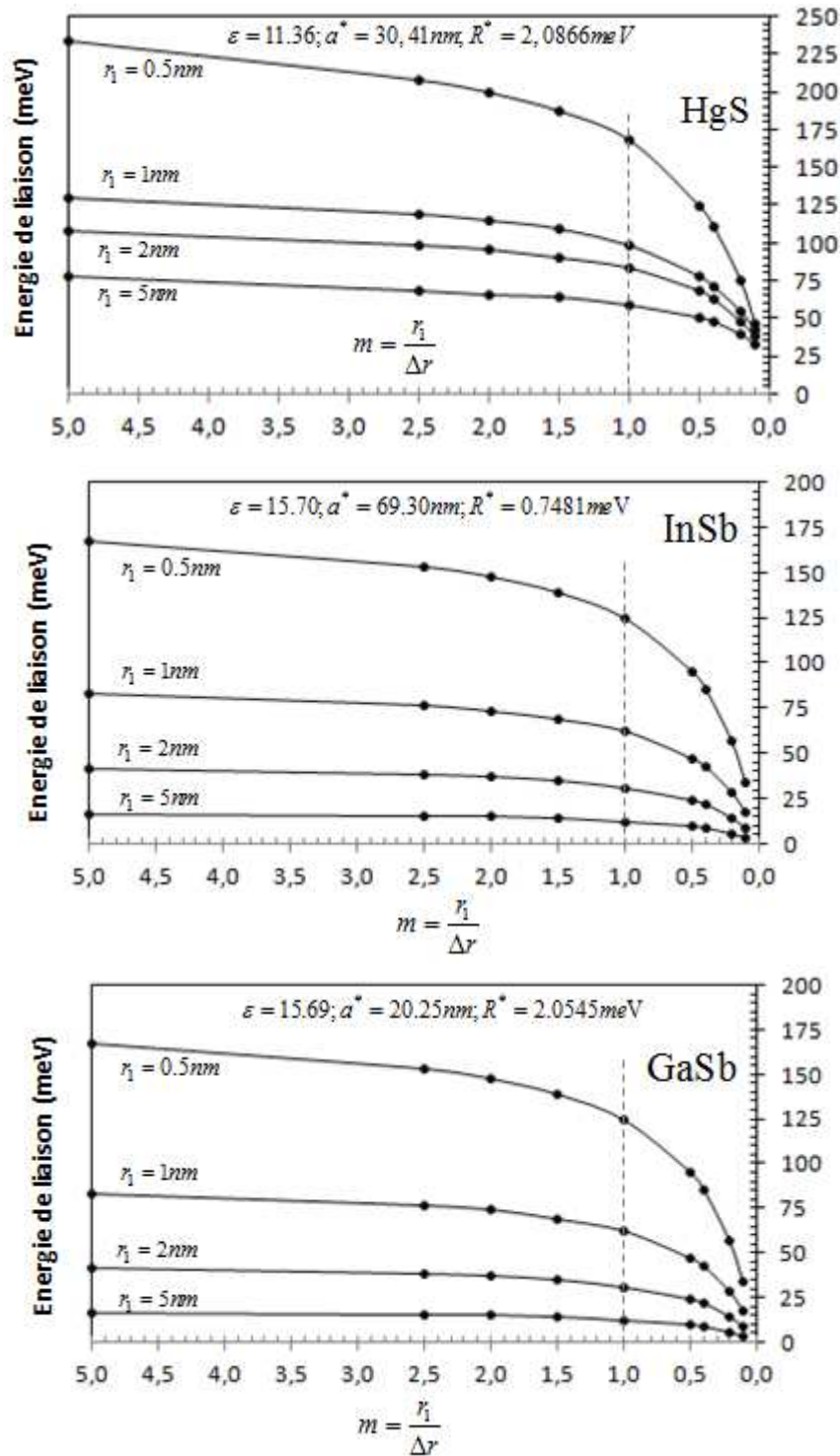


Figure 4.12 : Variation de l'énergie de liaison de l'exciton dans HgS, InSb et GaSb en fonction du paramètre m pour $r_1 = 0.5 \text{ nm}, 1 \text{ nm}, 2 \text{ nm}, 5 \text{ nm}$ [140].

Lorsque Δr diminue, on se trouve alors dans le cas où le confinement augmente sous ses deux effets latéral et radial. Pour les valeurs $r_1 = 0.5 \text{ nm}$ et $\Delta r = 0.5 \text{ nm}$, c'est-à-dire $m = 1$, l'énergie de liaison atteint pour HgS la valeur 170 meV et pour InSb et GaSb la valeur 125 meV, dépassant largement l'énergie d'agitation thermique à température ambiante qui est égale à 25 meV (plus

que 5 fois), ce qui offre une grande stabilité à l'exciton vis-à-vis de la température et rend le point quantique inhomogène très souple vis-à-vis des conditions d'application liées à la température. Cependant lorsque le rayon du cœur est plus grand que l'épaisseur du puit ($m)1$), l'énergie de liaison augmente toujours mais faiblement. En effet on se trouve dans le cas où le mouvement relatif est susceptible de se faire sur une surface plus grande que dans le premier cas et l'exciton ressent un confinement latéral moins fort.

4.8. Stabilité de l'exciton vis-à-vis des propriétés diélectriques

Les excitons dans les points quantiques inhomogènes sont sensibles au degré de réactivité du milieu semi-conducteur aux variations que subit l'environnement électrostatique. Les propriétés électrostatiques diélectriques du milieu, en particulier la permittivité diélectrique, sont responsables de cette réactivité. Pour étudier l'évolution de l'effet de la permittivité sur la stabilité des excitons dans le massif, la figure 4.13 donne l'énergie de liaison de l'exciton dans son état fondamental en fonction de la constante diélectrique ϵ dans le massif pour quelques semi-conducteurs binaire II-VI et III-V. Cette figure montre que pour l'ensemble de ces matériaux massifs l'énergie de liaison de l'exciton dans son état fondamental est largement inférieure à la valeur 25meV qui est l'énergie d'agitation thermique à la température ambiante 300K . Notons aussi que même à basse température et jusqu'à la valeur 25K , l'énergie de liaison, dans les matériaux HgS, InSb, GaSb et InAs, atteint à peine la valeur $2,1\text{meV}$ qui est l'énergie d'agitation thermique. Les excitons y sont donc instable dans ces matériaux et pour y sonder les excitons il faut travailler à très basse température.

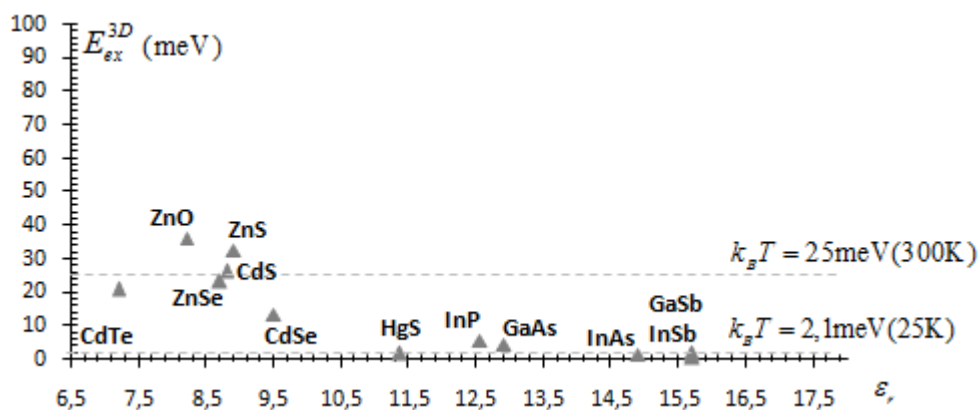


Figure 4.13 : Représentation de l'énergie de liaison de l'exciton 1S de quelques binaires massif en fonction de la permittivité diélectrique ϵ [140].

En général on remarque que les semi-conducteurs de type III-V présentent une énergie de liaison excitonique nettement inférieure à ceux du type II-VI. Leur exciton est donc relativement plus stable vis-à-vis de la température, mais qui reste relativement faible. De ce fait la photoluminescence qui détecte sur les niveaux excitoniques les plus bas d'exciton libre est réalisée à basse température. Expérimentalement un seul pic relatif à l'état fondamental $n = 1$ est observable habituellement [96]. Les transitions des autres états excités sont noyées dans le continuum. La figure 4.14 montre l'effet de la température sur le spectre d'absorption de GaAs. On observe un seul pic très prononcé qui diminue en intensité et s'élargit lorsque la température augmente. L'amplitude, la largeur des raies discrètes sont fortement influencées par la température et la présence d'impuretés ou d'une grande densité de porteurs libres qui jouent un rôle d'écran pour l'interaction coulombienne. A basse température, il y a peuplement de l'état excitonique fondamental mais à température plus grande et en cas particulier ambiante, la liaison électron-trou est cassée et les électrons deviennent délocalisés sur l'ensemble du cristal et participent à la conduction, par suite les niveaux sont vides. Il en résulte en pratique que pour observer les niveaux d'excitons discrets, il faut utiliser des matériaux très purs et opérer à très basse température. La méthode de photoluminescence est bien adaptée à l'étude des propriétés optoélectroniques notamment celle liées aux transitions excitoniques; et ceci pour deux raisons. La première réside dans le fait que l'information ne peut être obtenue que si l'exciton existe où l'électron et le trou sont relié par une interaction coulombienne dans un état stable. La deuxième raison est que l'élargissement des spectres dus aux processus vibroniques est considérablement réduit à basse température.

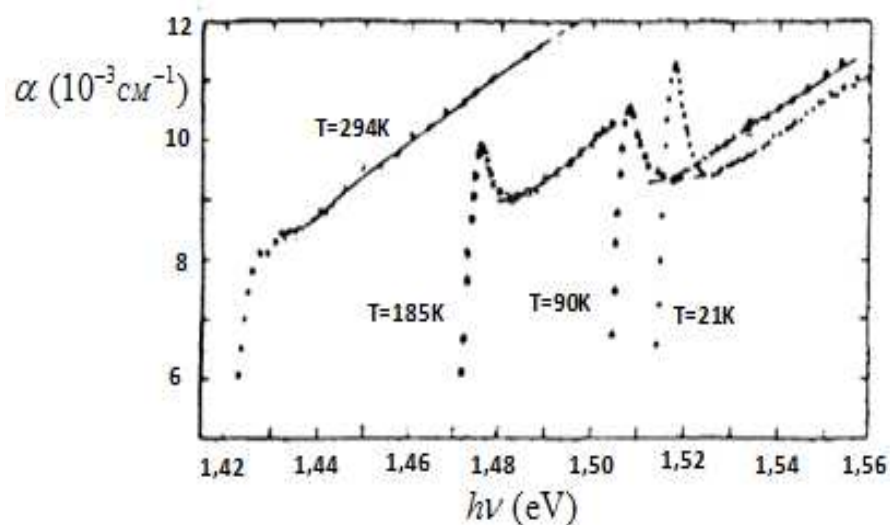


Figure 4.14 : Spectre d'absorption de GaAs pour différentes températures [96].

Le graphe 4.15 représente l'évolution de l'énergie de liaison de l'exciton dans l'état fondamental pour les matériaux HgS et InSb massifs et lorsqu'ils sont utilisés comme puit dans les points quantiques inhomogènes pour les dimensions ((1) : $r_1 = 1nm, \Delta r = 5nm$) et ((2) : $r_1 = 1nm, \Delta r = 1nm$). On remarque que lorsqu'on passe du cas (1) au cas (2), l'énergie de liaison augmente fortement. L'énergie de liaison dépasse 25meV et atteint les valeurs 62meV pour ZnSe/HgS/ZnSe et 85meV pour CdS/InSb/CdS. les excitons 1S deviennent stables à température ambiante, malgré l'effet d'atténuation imposé par de grandes valeurs de permittivités diélectriques des matériaux HgS et InSb et qui affaiblissent les interactions coulombiennes. En effet, l'effet de confinement géométrique l'emporte sur l'effet d'atténuation des interactions coulombiennes. En massif les excitons dans les matériaux HgS, InSb et GaSb sont instables même à basse températures. Pour ces mêmes matériaux utilisés dans les points quantiques inhomogènes, les excitons deviennent stables à température ambiante et un très faible courant d'obscurité est prévu. Ces propriétés qualifient ces points quantiques inhomogènes de réservoirs d'excitons et de flexibilité en conditions d'utilisation et d'application.

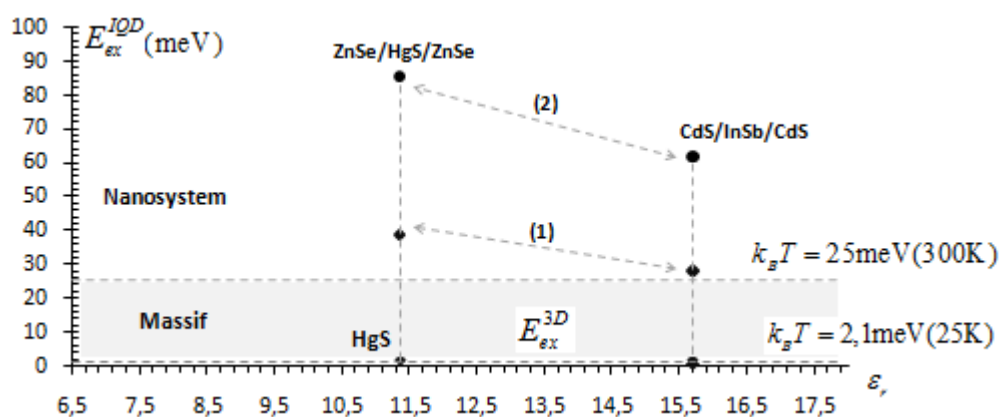


Figure 4.15 : Evolution de l'énergie de liaison de l'exciton 1S en fonction de la permittivité diélectrique ϵ_r de HgS et InSb massif (zone grise) et comme puit dans l'IQD inhomogène pour les cas ((1) : $r_1 = 1nm, \Delta r = 5nm$) et ((2) : $r_1 = 1nm, \Delta r = 1nm$) [140].

4.9. Contrôle optique

4.9.1. Double contrôle de gap

Le gap du nanomatériau point quantique inhomogène à barrière infinie correspond à l'état excitonique fondamental exprimé à partir des équations (4.36) et (4.40) par la relation [140]:

$$E_{gap}^{IQD} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu\Delta r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{2}{\Delta r} \int_0^\pi \frac{\sin^2 x}{x + \pi(r_1/\Delta r)} dx \quad (4.41)$$

C'est-à-dire
$$E_{gap}^{IQD} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu\Delta r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{2I(m)}{\Delta r}$$

Ou
$$E_{gap}^{IQD} = E_g + \hbar\alpha c \cdot \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{r_B}{\epsilon\Delta r^2} - \alpha\hbar c \cdot 2I(m) \cdot \frac{1}{\epsilon\Delta r} ; r_B = \epsilon a_0 \frac{m_e}{\mu} \text{ et } a_0 = \frac{\hbar}{m_e\alpha c} = 0,053nm$$

Par suite
$$E_{gap}^{IQD} \text{ (eV)} = E_g + \frac{2,88}{\epsilon\Delta r \text{ (nm)}} [2,46 \frac{r_B}{\Delta r} - I(m)]$$

On peut aussi exprimer ce gap effectif sous la forme :

$$E_{gap}^{IQD} \text{ (eV)} = E_g + 7,08 \frac{r_B}{\epsilon\Delta r^2 \text{ (nm)}} - 2,88 \frac{I(m)}{\epsilon\Delta r \text{ (nm)}} \quad (4.42)$$

Ce gap effectif dépend, en plus des paramètres du semi-conducteur massif répertorié dans le tableau 4.8, de l'épaisseur du matériau puit Δr et du rayon r_1 du matériau coeur.

S.C	Type	E_g (300K)	m_e^* / m_e	m_h^* / m_e	ϵ_r	r_B^{3D} (nm)
ZnO	II-VI	3,30	0,26	0,6	8,2	2,4
ZnSe	II-VI	2,70	0,157	0,75	8,7	3,6
ZnS	II-VI	3,60	0,28	0,61	8,9	2,5
CdS	II-VI	2,52	0,2	0,7	8,8	3,0
CdSe	II-VI	1,76	0,12	0,45	9,5	5,3
CdTe	II-VI	1,45	0,1	0,4	7,2	4,8
HgS	III-V	0,5	0,036	0,044	11,36	30,41
GaAs	III-V	1,42	0,063	0,5	12,9	12,2
InP	III-V	1,34	0,075	0,64	12,56	9,9
InAs	III-V	0,35	0,027	0,41	14,9	31,2
InSb	III-V	0,17	0,014	0,43	15,7	69,3
GaSb	III-V	0,68	0,041	0,4	15,69	20,25

Table 4.8 : Paramètres de quelques semi conducteurs [153,154] et la valeur calculée du rayon effectif de Bohr de l'exciton

Le gap effectif dans ce point quantique inhomogène est doublement contrôlé et augmente si l'épaisseur Δr diminue. Ce résultat est en accord avec les résultats de Well et al [153]. Les auteurs montrent que l'énergie de photoluminescence ou le seuil d'absorption augmentent lorsque l'épaisseur de HgS diminue dans la structure CdS/HgS/CdS, ce résultat est représenté sur les spectres de la figure 4.16.

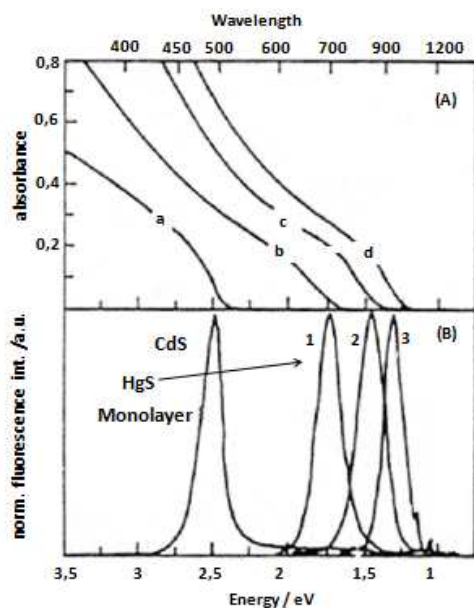


Figure 4.16 : (A) Absorption et (B) fluorescence. Spectres de CdS et CdS/HgS/CdS (QDQW) avec une coquille interne HgS dans le cas monocouche, bicouche et tricouche [153].

Le gap effectif peut prendre de grandes valeurs pour de petites épaisseurs et une large gamme de gaps est couverte. Les courbes dans la figure 4.17 représentent les gaps de plusieurs semi-conducteurs dans le point quantique inhomogène. On note que les gaps effectifs des matériaux InSb, HgS, InAs acquièrent de plus grandes valeurs lorsque les épaisseurs sont faibles.

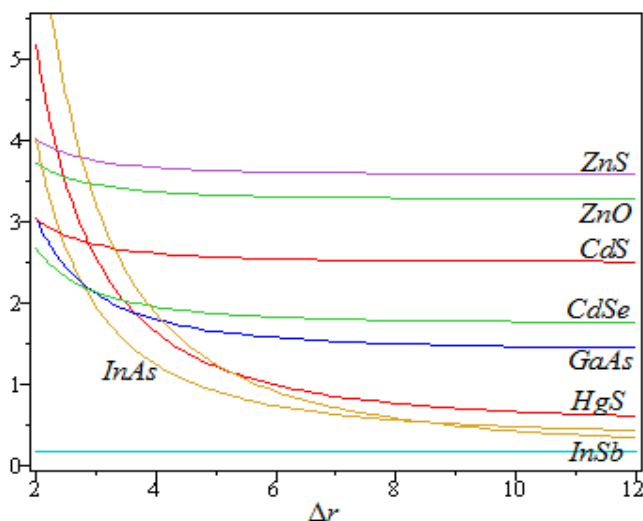


Figure 4.17 : Schéma donnant les variations des gap (eV) des QDI en fonction de l'épaisseur du puit (nm) pour $r_1 = 1\text{nm}$ et pour différent semi conducteur constituant le puit [140].

4.9.2. Cas limites et solutions asymptotiques:

Nous allons examiner dans ce paragraphe les cas limites de la solution par perturbation retrouvée dans le travail de ce mémoire. Le gap effectif est donné par la relation (4.42). Lorsque le rayon du matériau cœur tend vers zéro ($r_1 \rightarrow 0$) alors l'épaisseur du matériau puit tend vers r_2 ($\Delta r \rightarrow r_2$ et $m \rightarrow 0$) et le matériau forme le cœur. Il s'agit alors d'une boîte quantique homogène à matériau SC correspondant à celui du puit et on obtient l'expression limite du gap :

$$E_{gap}^{QD}(\text{eV}) = E_g + 7.08 \frac{r_B}{\epsilon r_2^2 (\text{nm})} - 2.88 \frac{I(m)}{\epsilon r_2 (\text{nm})} \quad (4.43)$$

$$E_{gap}^{QD}(\text{eV}) = E_g + \frac{2.6}{\epsilon r_2 (\text{nm})} [2.7 \frac{r_B}{r_2} - 1.35] \quad (4.44)$$

Ce résultat est très comparable à celui de la boîte quantique homogène retrouvé par Brus où le gap est de la forme (4.44) :

$$E_{gap}^{QD}(\text{eV}) = E_g + \frac{2.6}{\epsilon r_2 (\text{nm})} [2.7 \frac{r_B}{r_2} - 1]$$

La différence du terme d'interaction coulombienne 1.35 au lieu de 1 revient au fait qu'il s'agit ici dans ce cas limite d'une BQH directement à potentiel infini, alors que dans le modèle de Brus, le potentiel de CdS est fini et le potentiel infini n'est imposé qu'à partir du solvant. Le confinement est alors senti plus fort par l'exciton dans notre cas ce qui exalte l'interaction coulombienne.

- Si $r_2 \rightarrow \infty$ alors $\Delta r = r_2 - r_1 \rightarrow \infty$ il s'agit du cas du semi conducteur massif et l'expression du gap est

$$E_{gap}(\text{eV}) = E_g^b = E_g^{\text{massif}}$$

- Si $r_1 \rightarrow \infty$, $r_2 \rightarrow \infty$ et Δr limité (confinement faible) alors le gap est déterminé par la limite dans l'équation 4.42 . Il prend l'expression dans la relation (4.45) et le problème est analogue à celui de porteurs libres dans un puit, mais sphérique.

$$E_{gap}(\text{eV}) \approx E_g^b + 2.6.2.7 \frac{r_B}{\epsilon \Delta r^2} \quad (4.45)$$

4.10. Transitions excitoniques et spectre de luminescence

4.10.1. Nanosources mono-couleurs

La résolution graphique de l'équation (4.31) de quantification $Q_{n1}(\alpha) = 0$ a montré que les zéros

α_n sont bornés par l'intervalle $\left[n\pi, n\pi + \frac{\pi}{2} \right]$.

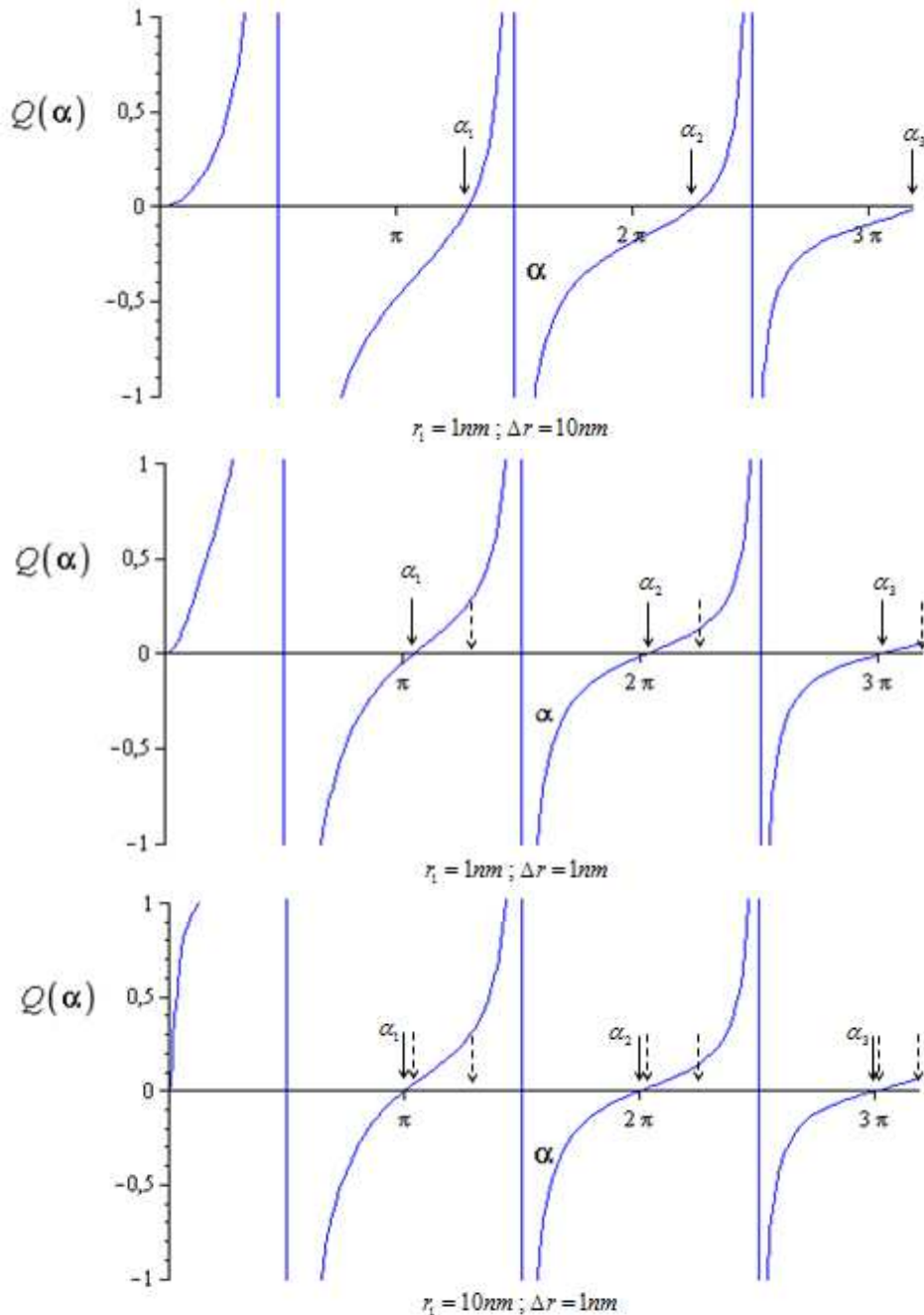


Figure 4.18 : Variation des zéros de l'équation de quantification $Q_{n1}(\alpha) = 0$ dans le cas du haut $m = 0$, 1 du milieu $m = 1$ du bas $m = 10$

La figure 4.18 appréhende ce résultat, on remarque qu'en balayant le paramètre de quantification par passage d'une valeur $m \ll 1$ à la valeur $m = 1$ ensuite à une valeur $m \gg 1$ les zéros varient alors dans l'intervalle $[n\pi, n\pi + \pi/2]$. Quand $m = \frac{r_1}{\Delta r} \gg 1$ les zéros α_n tendent vers $n\pi$ ($\alpha_n \rightarrow n\pi$ ou $k_n \rightarrow n\pi / \Delta r$) et les niveaux E_{np}^i tendent vers E_{ns}^i . Par conséquent les énergies des états des porteurs de charge des orbitales ns et np vérifient [140]:

$$E_{ns} < E_{np} < E_{(n+1)s} \quad n = 1, 2, 3... \quad (4.46)$$

La table 4.9 représente les énergies des premiers états d'énergie électronique et de trou $E_{1s}, E_{1p}, E_{2s}, E_{2p}$.

$r_1 (nm)$	$\Delta r (nm)$	α_1	α_2	E_{1s}^e	E_{1p}^e	E_{2s}^e	E_{2p}^e	E_{1s}^h	E_{1p}^h	E_{2s}^h	E_{2p}^h
5	10	3,46	6,45	0,10	0,13	0,42	0,44	0,08	0,10	0,34	0,36
5	5	3,12	6,29	0,40	0,42	1,68	1,67	0,32	0,33	1,36	1,37
5	2	3,18	6,32	2,50	2,74	10,5	10,56	2,00	2,11	8,50	8,64
5	1	3,18	6,33	10,41	10,67	41,63	42,38	8,00	8,45	34,00	34,67
1	10	4,10	7,11	0,10	0,18	0,42	0,53	0,08	0,14	0,34	0,44
1	5	3,83	6,79	0,42	0,62	1,66	1,95	0,34	0,51	1,36	1,59
1	2	3,46	6,44	2,60	3,16	10,41	10,94	2,13	2,58	8,51	8,95
1	1	3,29	6,37	10,41	11,42	41,63	42,83	8,51	9,35	34,06	35,04

Table 4.9 : Les énergies en eV des états électroniques et de trou pour HgS et pour différentes valeurs du rayon de cœur et de l'épaisseur du puit [140]

L'équation (4.46) montre que les énergies des orbitales sont arrangé selon l'ordre $1s, 1p, \dots, 2s, 2p, \dots, 3s, 3p, \dots$. Ce résultat n'est pas général pour les points quantiques inhomogènes. En effet Mehmet et al [26] ont montré qu'un réarrangement peut être réalisé et que dans le cas de la structure CdSe/ZnS/CdSe/ZnS de dimensions précises les $2s$ et $1p$ sont invertis et les niveaux sont arrangé selon l'ordre $1s, 2s, 1p, \dots$. L'arrangement $1s, 1p, \dots, 2s, 2p, \dots, 3s, 3p, \dots$ fait des points quantiques inhomogènes à barrière infinie des nanosources monocouleurs. Une excitation $1p_h - 1p_e$ est suivie d'une relaxation $E_{np}^i \rightarrow E_{ns}^i$ ($i = e, h$) d'autant plus facile que le rapport $m = \frac{r_1}{\Delta r}$ est faible, puis d'une d'émission radiative $1s_e - 1s_h$. Différemment du cas de la structure CdSe/ZnS/CdSe/ZnS qui peut donner une transition $2s_e - 2s_h$ ou une transition $1s_e - 1s_h$ [155].

4.10.2. Gamme spectrale de photoluminescence

La première transition excitonique est donnée par l'équation [140]:

$$\hbar\omega(\text{eV}) = E_g^b + \frac{2,88}{\varepsilon_r \Delta r(\text{nm})} \left[2,46 \frac{r_B}{\Delta r} - I(m) \right] \quad (4.47)$$

Avec une excitation appropriée (par exemple UV à 3,1eV) et avec un même semi conducteur une large gamme d'énergie de gap est couverte ce qui correspond à une large gamme spectrale allant du proche ultraviolet PUV au proche infrarouge PIR et qui peut aller jusqu'au moyen infrarouge MR ou au lointain infrarouge LIR. Pour une valeur $r_1 = 1\text{nm}$ du rayon du cœur, une augmentation de l'épaisseur Δr se traduit par un décalage vers le bleu et une large gamme est balayée comme le montre le tableau ci-dessus. Si r_1 prend une valeur supérieure alors un très léger décalage vers les hautes longueurs d'onde est enregistré (ne dépassant pas 6nm pour HgS).

S.C	$r_1(\text{nm})$	$\Delta r(\text{nm})$	$E_g(\text{eV})$	$\lambda(\text{nm})$	Couleur
InSb	1	2,00	8,27	149,92	UV-C
		2,70	4,75	261,02	UV-C
		3,00	3,94	314,68	UV-B
		3,50	3,02	410,54	Violet
		4,00	2,42	512,33	vert
		5,00	1,72	720,83	IR-A
		10,00	0,79	1569,42	IR-B
HgS	1	2,00	5,17	239,80	UV
		2,70	3,045	407,17	Violet
		3,00	2,55	486,20	vert
		3,50	2,00	620,20	rouge
		4,00	1,64	756,00	IR-A
		5,00	1,22	1016,26	IR-A
		10,00	0,66	1867,46	IR-B




Table 4.10 : Tableau donnant la gamme de gap couverte et celle du spectre d'émission De la BQI à potentiel de puit infini pour trois semi conducteur à gap étroit [140].

Les semi-conducteurs de gap étroit sont utilisés dans plusieurs applications, potentiellement en détection infrarouge et en imagerie et marquage et cette structure à potentiel de puit infini les rend d'avantage plus efficaces en rendement quantique et en photo-stabilité. En effet au lieu d'une luminescence dans l'infrarouge du semi conducteur massif, ce dernier devient luminescent jusqu'au proche UV. Son rayonnement est en effet lié à sa taille : il émet à $(r_1 = 1\text{nm}, \Delta r = 3\text{nm})$ dans le violet et à $(r_1 = 1\text{nm}, \Delta r = 5\text{nm})$ dans l'infrarouge.

Cette large gamme spectrale donnée par cette nanostructure point quantique inhomogène à puit infini élargie alors son champ d'application. De plus, dans les BQH, à cause de la fluctuation de taille, il y a élargissement inhomogène des raies d'absorption ce qui influence sur l'aspect discret des états et par suite sur les pics [153]. Or le procédé de synthèse chimique des boîtes quantiques inhomogène sphériques donne un système mono dispersé jusqu'à 5% par conséquent ces nanomatériaux présentent un apport très appréciable sur les largeurs des pics.

4.11. Calcul de l'énergie de liaison par la méthode variationnelle :

4.11.1. Formalisme de calcul

Nous allons dans ce paragraphe utiliser la méthode variationnelle de Ritz pour résoudre le problème de l'exciton dans les points quantiques inhomogènes ZnSe/HgS/ZnSe; CdS/GaSb/CdS; ZnS/HgS/ZnS and CdS/InSb/CdS. Dans cette étude théorique nous considérons le cas isotropique, parabolique non dégénéré et sous approximation de masse effective. L'Hamiltonien de l'exciton est donné par:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r_{eh}} + V^e + V^h \quad (4.48)$$

Le terme $-\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla^2$ ($i = e, h$) est l'énergie cinétique de la particule électron ou trou, le terme

$-e^2 / \varepsilon r_{eh}$ représente l'interaction coulombienne électron-trou ($r_{eh} = \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\| = r$) et ε est la permittivité diélectrique du matériau puit. Le potentiel $V^i = V^i(\vec{r}_i)$ constitue le potentiel de

confinement donné par :

$$V^i(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_1 < r < r_2 \\ \infty & \text{si } r < r_1 \text{ ou } r > r_2 \end{cases}$$

En utilisant le rayon effectif de Bohr $a^* = \varepsilon \hbar^2 / \mu^* e^2$ et le Rydberg effectif $R^* = \mu^* e^4 / 2\varepsilon^2 \hbar^2$ comme unités de longueur et d'énergie, le facteur $\gamma = m_e^* / (m_e^* + m_h^*)$ et la masse de la particule relative $\mu^* = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$, l'Hamiltonien peut s'écrire:

$$H = \left[-\gamma \nabla_e^2 - (1-\gamma) \nabla_h^2 - \frac{2}{r} \right] + V^e + V^h \quad (4.49)$$

Le problème possède la symétrie sphérique ce qui permet d'adopter un système de coordonnées triangulaire (r_e, r_h, r) avec origine au centre du point quantique. L'opérateur Laplacien est donné par l'expression :

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{r_i^2 - r_j^2 + r^2}{r_i r} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (i, j = e, h \text{ et } i \neq j) \quad (4.50)$$

L'Hamiltonien devient alors :

$$H = \gamma \frac{2m_e^*}{\hbar^2} H_0^e + (1-\gamma) \frac{2m_h^*}{\hbar^2} H_0^h + \gamma H_1^e + (1-\gamma) H_1^h + H_2 \quad (4.51)$$

Où H_0^e , H_0^h , H_1^e , H_1^h et H_2 representent les opérateurs suivants :

$$\begin{cases} H_0^i = -\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \left[\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \right] + V^i \\ H_1^i = -\left[\frac{r_i^2 - r_j^2 + r^2}{r_i r} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r} \right] \\ H_2 = -\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] - \frac{2}{r} \quad i, j = e, h \quad (i \neq j) \end{cases} \quad (4.52)$$

L'énergie et la fonction envelope de l'exciton sont déterminés en résolvant l'équation de Schrodinger en coordonnées sphériques : $H\Psi(r_e, r_h, r) = E\Psi(r_e, r_h, r)$ (4.53)

Cette equation de Schrodinger n'est pas résolvable analytiquement. Nous utiliserons alors la méthode variationnelle de Ritz pour déterminer l'énergie de l'exciton dans son état fondamental et son énergie de liaison en adoptant la fonction d'essai donnée par la relation suivante

[140][156]:
$$\Psi(r_e, r_h, r) = \varphi(r_e)\varphi(r_h)e^{-\alpha r} \quad (4.54)$$

Le terme exponentiel $e^{-\alpha r}$ prend en considération l'interaction electron-trou; avec α le paramètre variationnel et $\varphi(r_i)$ ($i = e, h$) la fonction d'onde de la particule libre (électron ou trou)

donnée par **[140]:**
$$\begin{cases} \varphi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{r_i} \sqrt{\frac{2}{\Delta r}} \sin(k(r_i - r_1)) \\ i = e, h \quad \Delta r = r_2 - r_1 \text{ et } k = \frac{\pi}{\Delta r} \end{cases} \quad (4.55)$$

L'énergie de l'état fondamental de l'exciton est obtenue en minimisant la valeur moyenne de

l'Hamiltonien relativement à l'état $\Psi(r_e, r_h, r)$:
$$E_f = \min_{\alpha} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4.56)$$

L'énergie de liaison E_{ℓ}^V de l'exciton dans son état fondamental est la différence entre l'énergie des deux particules électron-trou non corrélés dans leurs états fondamentaux et l'énergie de

l'état fondamental de l'exciton :
$$E_{\ell}^V = (E_e + E_h) - \min_{\alpha} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4.57)$$

Le calcul de E_f et E_ℓ aboutit aux équations (4.58):

$$\begin{cases} E_f = \min_{\alpha} \left[k^2 - \alpha^2 + 2(\alpha - 1) \frac{I_2(\alpha)}{I_1(\alpha)} - \frac{I_3(\alpha)}{I_1(\alpha)} \right] \\ E_\ell^V = k^2 - \min_{\alpha} \left[k^2 - \alpha^2 + 2(\alpha - 1) \frac{I_2(\alpha)}{I_1(\alpha)} - \frac{I_3(\alpha)}{I_1(\alpha)} \right] \end{cases} \quad (4.58)$$

Les intégrales $I_i(\alpha)$ ($i = 1, 2, 3$) sont définies par les expressions suivantes :

$$I_1(\alpha) = \int_{r_1}^{r_2} dr_e \int_{r_1}^{r_2} dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} F(r_1, r_e, r_h) r e^{-2\alpha r} dr \quad (4.59)$$

$$I_2(\alpha) = \int_{r_1}^{r_2} dr_e \int_{r_1}^{r_2} dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} F(r_1, r_e, r_h) e^{-2\alpha r} dr \quad (4.60)$$

$$I_3(\alpha) = \int_{r_1}^{r_2} dr_e \int_{r_1}^{r_2} dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} \alpha r_h (r_h^2 - r_e^2 - r^2) G(r_1, r_e, r_h) e^{-2\alpha r} dr \quad (4.61)$$

$$F(r_1, r_e, r_h) = \frac{\sin^2 k(r_e - r_1)}{r_e} \frac{\sin^2 k(r_h - r_1)}{r_h} \quad (4.62)$$

$$G(r_1, r_e, r_h) = \left[k \frac{\cos k(r_e - r_1)}{r_e} - \frac{\sin k(r_e - r_1)}{r_e^2} \right] \times \frac{\sin k(r_e - r_1)}{r_e} \frac{\sin^2 k(r_h - r_1)}{r_h^2} \quad (4.63)$$

4.11.2. Résultats et discussions

Dans ce paragraphe nous nous intéresserons à l'énergie de liaison E_ℓ^V de l'exciton dans son état fondamental pour les divers régimes de confinement, fort, intermédiaire et faible. Nous considérerons le cas des points quantiques à matériaux puits HgS et GaSb pour différentes valeurs du rayon du matériau coeur, réalisants les différents régimes $r_1 = 0,033a^*$; $0,165a^*$; $0,5a^*$; $0,8a^*$; $1a^*$; $2a^*$; $5a^*$ et $10a^*$. Les figures 4.19, 4.20 et 4.21 représentent à gauche l'énergie de liaison en fonction du paramètre $m = \frac{r_1}{\Delta r}$ et à droite un élargissement de la courbe de gauche dans le voisinage de zéro. Théoriquement le paramètre m , les valeurs du rayon du coeur r_1 et de la largeur Δr du puit peuvent varier entre 0 et l'infini et plusieurs cas asymptotiques peuvent être discutés. Le tableau 4.11 classifit ces différents cas limites. Dans notre étude le paramètre m varit entre les valeurs "0" et "2" et le rayon du coeur r_1 verifit $r_1 \geq 0,033a^*$, par suite seul le troisième cas limite s'impose où m tend vers "0" et le nanosysteme équivaut un matériau HgS massif.

$(r_1, \Delta r)$	$m = \frac{r_1}{\Delta r}$	IQD équivalent
r_1 tend vers 0 et Δr prend une valeur finie	0	HQD
r_1 tend vers 0 et Δr prend une très grande valeur	0	SC. Massif
r_1 prend une petite valeur finie et Δr prend une très grande valeur	0	SC. Massif
r_1 prend une très grande valeur et Δr prend une petite valeur finie	∞	QW sphérique

Table 4.11 : Les limites asymptotiques qui peuvent être discutées dans le cas générale.

Les courbes continues sur les figures 4.19 et 4.20 représentent l'énergie de liaison de l'exciton E_ℓ^V dans son état fondamental, respectivement dans HgS et GaSb en fonction du paramètre m et pour les différentes valeurs du rayon du matériau coeur suivantes $r_1 = 0.033a^*$, $0.165a^*$, $0.5a^*$, $0.8a^*$ réalisants le confinement fort et le début de confinement intermédiaire. Les courbes discontinues sont celles retrouvées, pour les mêmes valeurs, par la méthode de perturbation via la relation (4.40) [140]. Ces courbes montrent que l'énergie de liaison varie avec le rayon du coeur r_1 et avec l'épaisseur du puit Δr . Les nanostructures étudiées peuvent donc subir un double contrôle par le biais du couple $(r_1, \Delta r)$. L'énergie de liaison augmente de façon monotone, lorsque Δr diminue ou m augmente. Cette augmentation est plus prononcée lorsque r_1 est petit. Le degré de variation de l'énergie de liaison avant la valeur $m = 1$ est différente de sa variation après cette valeur. En effet elle est plus forte pour $m \leq 1$ ($\Delta r \geq r_1$) et plus faible pour $m > 1$. On s'attendait théoriquement à ce que la grande valeur de la permittivité diélectrique optique affaiblirait l'interaction coulombienne et entrainerait une instabilité des excitons et en suite un dépeuplement excitonique de la nanostructure. La photoluminescence de la nanostructure diminuerait alors sous cet effet. Cependant le fort confinement géométrique assuré par la barrière de potentiel prédomine cet effet de diminution et assure une importante stabilité même à température ambiante garantissant ainsi une flexibilité vis à vis des condition d'utilisation et d'application. Les courbes sur les figures 4.19 et 4.20 montrent qu'en confinement fort les résultats de la méthode de Ritz et ceux de la méthode de perturbation [140] sont en bon accord. Toutefois il y a une légère différence lorsque le paramètre m est petit. En effet dans cette zone le confinement n'est pas fort mais intermédiaire et la méthode de perturbation est invalide dans cette situation. Le tableau 4.12 donne pour HgS les écarts δE_ℓ entre l'énergie E_ℓ^V calculée par la méthode de Ritz et celle E_ℓ^P calculée par perturbation

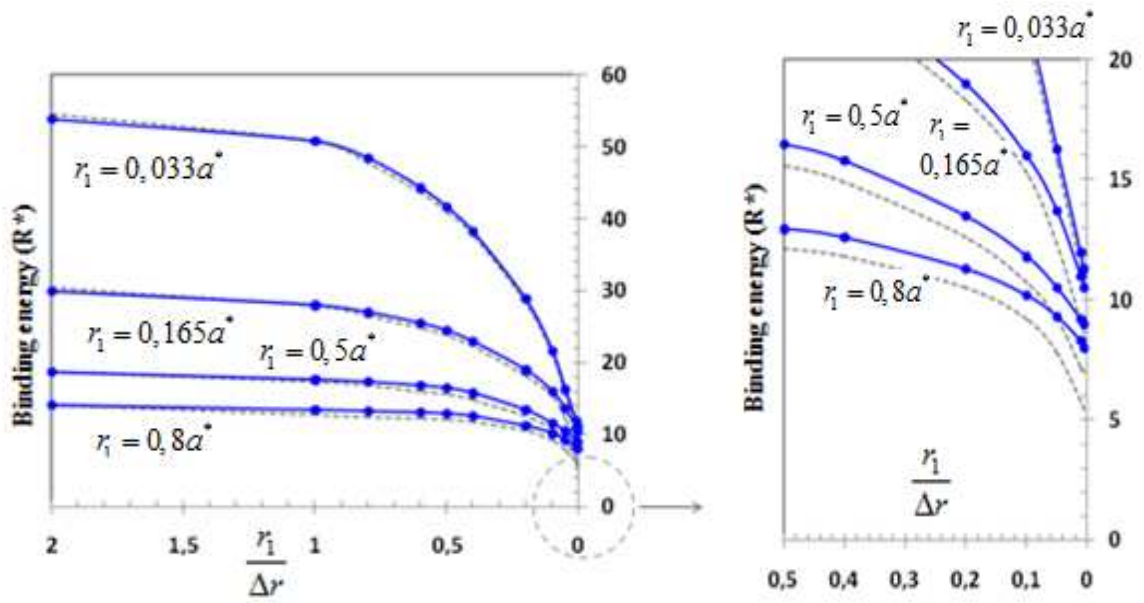


Figure 4.19 : Pour HgS, à gauche variation de l'énergie de liaison de l'exciton dans son état fondamental en fonction du paramètre m pour $r_1 = 0,033; 0,165; 0,5; 0,8(a^*)$. Les lignes continues obtenues par la méthode de Ritz et celles discontinues par la méthode de perturbation. A droite le graphe représente un élargissement des courbes de gauche à l'origine [157]. La courbe $r_1 = 0,033a^*$ correspond au cas $r_1 = 1nm$ sur la courbe 4.12 et la corbe $r_1 = 0,165a^*$ à celle où $r_1 = 5nm$.

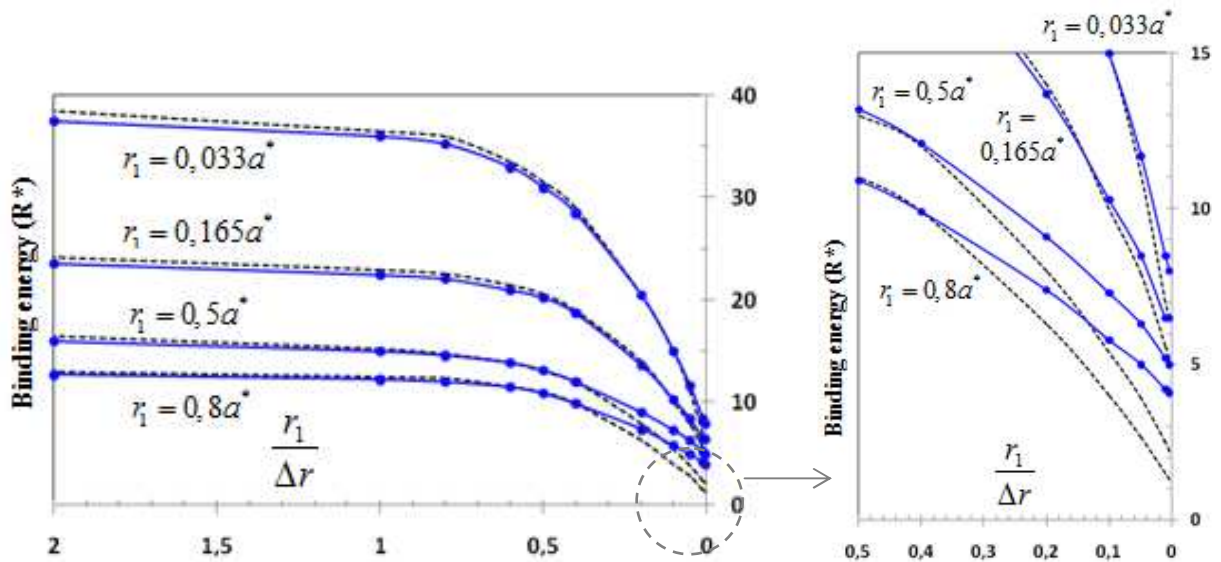


Figure 4.20 : Pour GaSb, à gauche, variation de l'énergie de liaison de l'exciton dans son état fondamental en fonction du paramètre m pour $r_1 = 0,033; 0,165; 0,5; 0,8(a^*)$. Les lignes continues sont données par la méthode de Ritz et celles discontinues par la méthode de perturbation. A droite le graphe représente un élargissement des courbes de gauche à l'origine [157].

$r_1(a^*)$	$r_1 = 0.033$			$r_1 = 0.165$			$r_1 = 0.5$			$r_1 = 0.8$		
m	E_b^V	E_b^P	δE_b	E_b^V	E_b^P	δE_b	E_b^V	E_b^P	δE_b	E_b^V	E_b^P	δE_b
0,005	10,70	11,34	0,64	8,60	10,50	1,90	7,00	9,00	2,00	5,40	8,00	2,60
0,01	11,40	11,99	0,59	9,10	10,90	1,80	7,20	9,20	2,00	5,80	8,30	2,50
0,05	15,70	16,30	0,60	12,30	13,70	1,40	9,20	10,50	1,30	7,80	9,30	1,50
0,1	21,01	21,66	0,65	15,30	16,10	0,80	10,70	11,80	1,10	9,20	10,20	1,00
0,2	28,40	29,00	0,60	18,30	19,05	0,75	12,60	13,60	1,00	10,50	11,38	0,88
0,4	37,73	38,33	0,60	22,30	23,00	0,70	14,90	15,78	0,88	11,80	12,63	0,83
0,5	41,05	41,68	0,63	23,80	24,49	0,69	15,60	16,50	0,90	12,15	12,95	0,80
0,6	43,68	44,28	0,60	24,80	25,50	0,70	16,00	16,89	0,89	12,30	13,09	0,79
0,8	47,81	48,38	0,57	26,30	26,95	0,65	16,50	17,31	0,81	12,47	13,26	0,79
1	50,20	50,80	0,60	27,30	27,90	0,60	16,74	17,53	0,79	12,73	13,51	0,78
2	53,30	53,91	0,61	29,60	30,00	0,40	18,25	18,71	0,46	14,10	14,19	0,09

Table 4.12: Pour HgS, les énergies E_ℓ^V et E_ℓ^P et les écarts δE_b dans les cas des valeurs $r_1 = 0.033; 0.165; 0.5; 0.8 (a^*)$.

A fin d'illustrer et d'expliquer le comportement des courbes précédentes au voisinage de l'origine nous avons représenté des élargissements à cette zone à droite de chaque courbe. Les courbes continues s'éloignent de celles discontinues lorsque m tend vers 0. Pour un rayon du matériau coeur vérifiant la valeur $r_1 \leq 0,5a^*$ l'énergie de liaison dépasse l'énergie thermique ambiante égale à $25meV$ à 300 K pour atteindre la valeur de $112.67meV$ pour le sulfure de Mercure HgS et de $79.09meV$ pour l'Antimoniure de Galium GaSb. Dans les semiconducteurs massifs HgS ou GaSb l'exciton est instable à la temperature ambiante et à peine stable à 25K avec une énergie de $2.1meV$. Cependant lorsque ces mêmes semi-conducteurs sont utilisés, comme puits, dans le point quantique inhomogène étudié, l'exciton devient très stable même à temperature ambiante. Cette stabilité est plus forte lorsque l'épaisseur Δr du matériau puit est petite. La figure 4.21 représente aussi l'énergie de liaison excitonique à l'état fondamental pour HgS en fonction du paramètre m pour les valeurs $r_1 = 1a^*; 2a^*; 5a^*; 10a^*$. Les lignes continues s'éloignent de celles discontinues lorsque r_1 augmente et plus fortement pour la valeur $r_1 = 10a^*$. En effet le confinement dans ce cas est faible et la méthode de perturbation [140] est inappropriée à l'étude.

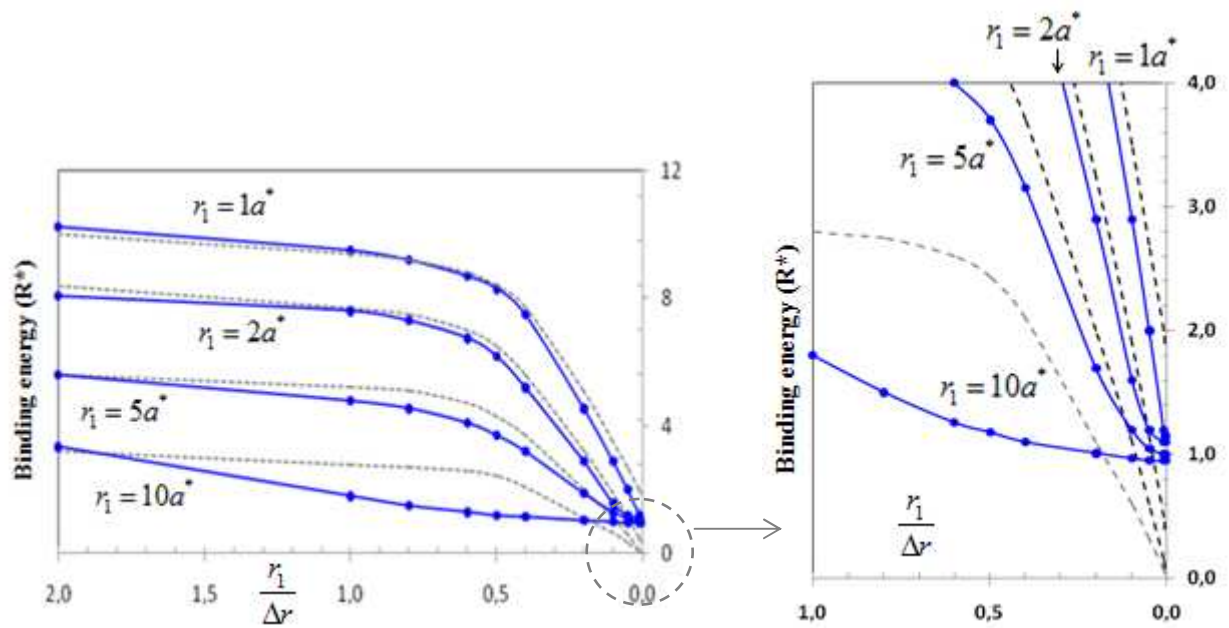


Figure 4.21 : Pour HgS, à gauche la variation de l'énergie de liaison en fonction de de m pour différentes valeurs du rayon du coeur $r_1 = 1; 2; 5; 10(a^*)$. A droite, un élargissement de la zone à l'origine [157].

La figure 4.21 fait apparaître un point d'inflexion où les courbes changent de concavité approximativement à la valeur $m = 0.2$ ($r_1 = 0.2\Delta r$). Ce changement s'accroît en passant de la valeur $r_1 = 2a^*$ à la valeur $r_1 = 10a^*$. Lorsque m tend vers 0, toutes les courbes continues représentant l'énergie de liaison tendent approximativement vers une même valeur limite $1R^*$ qui n'est autre que l'énergie de liaison de l'exciton à l'état fondamental dans le même semiconducteur en massif. Nous nous retrouvons dans ce point dans la troisième limite asymptotique du semi-conducteur massif donnée dans le tableau 4.11 précédent. Le terme R^* constitue le Rydberg effectif relatif au matériau semiconducteur puit dont les valeurs pour HgS, InSb et GaSb sont donnés dans le tableau 4.12 suivant.

Core/Well/Shell	R^* (meV) Well
ZnSe/HgS/ZnSe	2.0866
ZnS/HgS/ZnS	2.0866
CdS/InSb/CdS	0.7481
ZnSe/GaSb/ZnSe	2.0545
CdS/GaSb/CdS	2.0545

Table 4.12 : The effectif Rydberg of semiconductors used as well in the IQD at 300K.

4.12. Conclusion

L'investigation des transitions excitoniques dans les points quantiques inhomogènes sphériques à puit de gap étroit et à grand potentiel de barrière, modélisé par une barrière infinie donne d'importantes propriétés électroniques et optiques. En plus de l'efficacité qu'offre en général les points quantiques inhomogènes en rendement quantique et en photo-stabilité; ces nanostructures sont caractérisées par un grand rayon effectif de Bohr. La résolution de l'équation de Schrödinger relative aux états électroniques et de trous n_s et n_p donne un système de niveaux discrets dans le puit qui conservent l'arrangement des énergies des orbitales $1s$, $1p$., $2s$, $2p$., $3s$, $3p$.. Pour des dimensions appropriées du rayon du cœur et de l'épaisseur du puit les niveaux $1s_e$, $1p_e$, $1s_h$, $1p_h$ sont isolés des autres niveaux supérieurs et le très fort confinement assuré par un grand gap du semi conducteur de cœur et de la barrière, limite le couplage du puit avec l'environnement électrostatique; ce qui qualifie cette nanostructure de système à deux niveaux, isolé, plus cohérent temporellement et luminescent en mono-couleur. Le calcul de l'énergie de liaison excitonique à l'état fondamental montre qu'en régime de fort confinement les méthodes de calcul de perturbation et de Ritz sont en bon accord alors qu'en régime de faible confinement elles divergent. En effet la méthode de perturbation est invalide à l'étude dans ce cas. Les deux méthodes montrent que l'énergie de liaison de l'exciton dans son état fondamental est fonction du rayon r_1 du cœur et de l'épaisseur Δr du puit. Cette énergie de liaison augmente si ces deux grandeurs diminuent et l'exciton est plus stable même à température ambiante. Cette propriété favorise le peuplement des états excitoniques; ce qui favorise les recombinaisons radiatives, améliore le rendement quantique et augmente la photoluminescence du point quantique inhomogène. L'étude par la méthode de Ritz fait apparaître remarquablement la limite asymptotique du semi-conducteur massif où l'énergie de liaison de l'exciton approche approximativement de la valeur $1R^*$ lorsque $m = r_1 / \Delta r$ tend vers 0.

D'autre part le calcul du gap par la méthode de perturbation montre qu'il est doublement contrôlé par le rayon du cœur et l'épaisseur du puit et peut prendre de grandes valeurs pour de petites épaisseurs et une large gamme de gaps est couverte. Il s'ensuit une large gamme spectrale balayée allant du proche Infrarouge au proche ultraviolet, alors que le même semi conducteur en massif est luminescent en infrarouge seulement. Pour une valeur $r_1 = 1nm$ du rayon du cœur, une augmentation de l'épaisseur Δr se traduit par un décalage vers le rouge et une large gamme est balayée.

Conclusion générale et perspectives

Le confinement donne pour les points quantiques des conséquences fascinantes. L'impact des dimensions sur les propriétés électroniques et optiques est important sur les spectres de luminescence. La diminution ainsi de la taille est traduite par un décalage vers le bleu. L'élaboration des structures cœur/coquille ou cœur/double-coquilles ou en général points quantiques inhomogènes, par association de semi-conducteurs respectant un petit désaccord de maille et un alignement de gap confinant, améliore le rendement quantique de fluorescence et augmente la photo-stabilité. En général les points quantiques inhomogènes ont prouvé une grande stabilité au photo-blanchiment. L'utilisation de ces nanosystèmes, couplés à des ligands bifonctionnels permet de les solubiliser en solution aqueuse et de les fonctionnaliser pour diverses utilisations. La méthode de synthèse par voie de chimie douce est d'une importance sur le contrôle de taille, et par suite sur la mono-dispersité qui influence sur la finesse du spectre de photoluminescence.

L'investigation des transitions excitoniques du point quantique inhomogène sphérique à puit de gap étroit et à grand potentiel de barrière, modélisé par une barrière infinie donne d'importantes propriétés électroniques et optiques. En plus de l'efficacité qu'offrent en général les points quantiques inhomogènes en rendement quantique et en photo-stabilité, ces nanostructures sont caractérisées par un grand rayon effectif de Bohr réalisant ainsi un confinement fort. La résolution de l'équation de Schrödinger relative aux états électronique et de trou ns et np donne un système de niveaux discrets dans le matériau puit qui conservent l'arrangement des énergies des orbitales 1s, 1p...2s, 2p...3s, 3p.... Pour des dimensions choisies du rayon du cœur et de l'épaisseur du puit les niveaux $1s_e$, $1p_e$, $1s_h$, $1p_h$ sont isolés des autres niveaux supérieurs. Le confinement renforcé réduit considérablement la relaxation de population et limite le couplage du puit avec l'environnement électrostatique; ce qui qualifie cette nanostructure de système à deux niveaux, isolé, plus cohérent temporellement et luminescent en monocouleur.

Les deux méthodes de calcul de Ritz et de perturbation mettent le point sur un double effet de confinement géométrique. En effet ces calculs montrent que l'énergie de liaison de l'exciton est fonction du rayon r_1 du matériau cœur et de l'épaisseur Δr du matériau puit. Cette énergie de

liaison augmente si ces deux grandeurs diminuent et l'exciton est plus stable. Cette stabilité peuple ainsi les états excitoniques et augmente le rendement de photoluminescence. D'autre part le calcul du gap montre qu'il est doublement contrôlé par ces deux paramètres dimensionnels et peut prendre de grandes valeurs pour de petites épaisseurs et une large gamme de gap est couverte correspondant à une large gamme spectrale allant du proche ultraviolet PUV au proche infrarouge PIR. Cependant le même semi conducteur en massif est luminescent en infrarouge seulement. Pour une valeur $r_1 = 1nm$ du rayon du cœur, une augmentation de l'épaisseur Δr du puit se traduit par un décalage vers le rouge, et une diminution par un décalage vers le bleu. Une large gamme spectrale est balayée.

En perspectives et afin d'approfondir l'investigation des points quantiques inhomogènes une étude est prévue avec un point quantique inhomogène à double puit pour une luminescence à double couleurs. En effet la production de doubles couleurs constituera une source de production de lumière blanche. Aussi une investigation de l'effet d'impureté est prévue.

Limite supérieure colloïdale

1. Modèle et théorie

Il s'agit d'un nanosystème sous forme de particule sphérique hétérogène de masse

$$m = m_C + m_W + m_S + m_L \quad (\text{A } 1)$$

Où m_C , m_W , m_S et m_L les masses respectivement du cœur, de la 1^{ère} coquille, de la 2^{ème} coquille et du ligand.

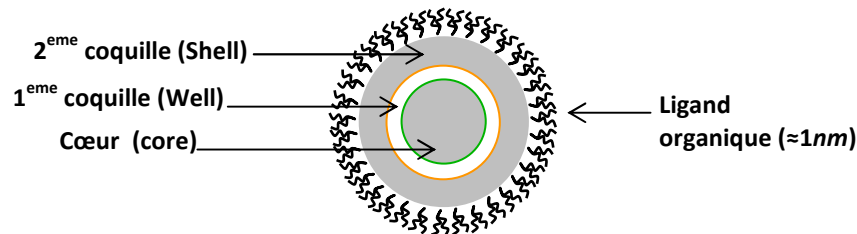


Figure 1 : représentation schématique du système colloïdale

La masse du ligand organique formant la couche externe m_L est négligeable par conséquent

$$m \approx m_C + m_W + m_S \quad (\text{A } 2)$$

Où

$$\begin{cases} m_C = \rho_c \frac{4}{3} \pi r_1^3 \\ m_W = \rho_w \frac{4}{3} \pi (r_2^3 - r_1^3) \\ m_S = \rho_s \frac{4}{3} \pi (r_3^3 - r_2^3) \end{cases} \quad (\text{A } 3)$$

ρ_c , ρ_w et $\rho_s = \rho_c$ sont respectivement les masses volumiques du matériau cœur, du matériau puit et du matériau coquille. r_1 , r_2 et r_3 sont respectivement les rayons du cœur du puit et de la coquille. Le mouvement de la nanoparticule est régi d'une part par le mouvement Brownien causé par l'agitation thermique et d'autre part par la sédimentation due aux effets de la gravitation et du solvant dans lequel se trouve la particule. La vitesse v_s causée par le

mouvement Brownien est déterminée en appliquant la théorie cinétique des gaz

$$\frac{1}{2}m\overline{v_t^2} = \frac{3}{2}k_B T \quad (k_B \text{ est la constante de Boltzmann et } T \text{ est la température}).$$

$$\text{Donc} \quad \overline{v_t^2} = \frac{3k_B T}{m} = \frac{9k_B T}{4\pi} \frac{1}{(\rho_c - \rho_w)r_1^3 + (\rho_w - \rho_c)r_2^3 + \rho_c r_3^3} \quad (\text{A } 4)$$

$$\text{Qu'on pose} \quad \overline{v_t^2} = \delta \frac{1}{-\alpha r_1^3 + \alpha r_2^3 + \rho_c r_3^3} \quad \text{Avec } \alpha = \rho_w - \rho_c \text{ et } \delta = \frac{9k_B T}{4\pi} \quad (\text{A } 5)$$

La vitesse de sédimentation v_s est déterminée par application de l'équation d'équilibre de la particule sous l'effet de la force de gravitation \vec{F}_g , de la force d'Archimède \vec{F}_A et de la force de Stokes causée par le solvant \vec{F}_S .

- La force de gravitation :

$$F_g = mg = (m_c + m_w + m_s)g \quad (g \text{ est le champ de gravitation}) \quad (\text{A } 6)$$

$$F_g = mg = \rho_c g \frac{4}{3} \pi r_1^3 + \rho_w g \frac{4}{3} \pi (r_2^3 - r_1^3) + \rho_c g \frac{4}{3} \pi (r_3^3 - r_2^3) \quad (\text{A } 7)$$

- La force d'Archimède :

$$F_A = \Delta mg = \rho_s \frac{4}{3} \pi r_3^3 g \quad (\text{A } 8)$$

Δm est la masse du solvant de volume équivalent à celui de la particule.

- La force de Stokes :

La loi de Stokes donnant la force de frottement du solvant sur la particule sphérique dans l'approximation d'un écoulement rampant est $F_S = 6\pi\eta r_3 v_s$ où η est la viscosité du solvant.

Par conséquent l'équation d'équilibre $\vec{F}_g + \vec{F}_A + \vec{F}_S = \vec{0}$ projetée sur l'axe verticale donne

$$F_A + F_S = F_g$$

$$\text{Ce qui donne} \quad v_s = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta} \left[\frac{(\rho_c - \rho_w)r_1^3}{r_3} + \frac{(\rho_w - \rho_c)r_2^3}{r_3} + (\rho_c - \rho_s)r_3^2 \right] \quad (\text{A } 9)$$

$$v_s = \gamma \left[-\frac{\alpha r_1^3}{r_3} + \frac{\alpha r_2^3}{r_3} + \beta r_3^2 \right]$$

Avec $\alpha = \rho_w - \rho_c$ (positif pour les nano-systèmes étudiés); $\beta = \rho_c - \rho_s$ et $\gamma = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta}$. Une

dispersion colloïdale de nanoparticules est réalisée s'il n'y a pas sédimentation c'est dire si $v_s \leq v_t$

$$\gamma^2 \left[-\frac{\alpha r_1^3}{r_3} + \frac{\alpha r_2^3}{r_3} + \beta r_3^2 \right]^2 \leq \delta \frac{1}{-\alpha r_1^3 + \alpha r_2^3 + \rho_c r_3^3} \quad (\text{A } 10)$$

$$\left[-\frac{\alpha r_1^3}{r_3} + \frac{\alpha r_2^3}{r_3} + \beta r_3^2 \right]^2 \left[-\alpha r_1^3 + \alpha r_2^3 + \rho_c r_3^3 \right] \leq \frac{\delta}{\gamma^2} \quad \text{avec} \quad \frac{\delta}{\gamma^2} = 45,5 \times \frac{k_B T \eta^2}{\pi g^2} \quad (\text{A } 11)$$

Après développement

$$\frac{\delta}{\gamma^2} \geq \rho_c \beta^2 r_3^7 + \alpha \beta (\beta + 2\rho_c) [r_2^3 - r_1^3] r_3^4 + \alpha^2 (2\beta + \rho_c) [r_2^3 - r_1^3]^2 r_3 + \alpha^3 \frac{(r_2^3 - r_1^3)^3}{r_3^2}$$

$$\frac{\delta}{\gamma^2 r_3^7} \geq \rho_c \beta^2 + \alpha \beta (\beta + 2\rho_c) \frac{[r_2^3 - r_1^3]}{r_3^3} + \alpha^2 (2\beta + \rho_c) \frac{[r_2^3 - r_1^3]^2}{r_3^6} + \alpha^3 \frac{(r_2^3 - r_1^3)^3}{r_3^9} \quad (\text{A } 12)$$

Or pour les nanostructures considérées

$$\alpha = \rho_w - \rho_c > 0 ; \beta = \rho_c - \rho_s > 0 ; 2\beta + \rho_c > 0 ; \beta + 2\rho_c > 0 \text{ et } \alpha \beta (\beta + 2\rho_c) > 0 \quad (\text{A } 13)$$

Donc

$$\rho_c \beta^2 + \alpha \beta (\beta + 2\rho_c) \frac{[r_2^3 - r_1^3]}{r_3^3} + \alpha^2 (2\beta + \rho_c) \frac{[r_2^3 - r_1^3]^2}{r_3^6} + \alpha^3 \frac{(r_2^3 - r_1^3)^3}{r_3^9} \leq \rho_c \beta^2 + \alpha \beta (\beta + 2\rho_c) + \alpha^2 (2\beta + \rho_c) + \alpha^3 \quad (\text{A } 14)$$

Il suffit donc pour réaliser une dispersion colloïdale de prendre

$$\frac{\delta}{\gamma^2 r_3^7} \leq \rho_c \beta^2 + (2\beta + \rho_c) \alpha^2 + \alpha \beta (\beta + 2\rho_c) + \alpha^3$$

Ou

$$r_3 \leq R_{\text{lim}} = \left[\frac{\delta}{\gamma^2 \rho_c \beta^2 + (2\beta + \rho_c) \alpha^2 + \alpha \beta (\beta + 2\rho_c) + \alpha^3} \right]^{1/7} \quad (\text{A } 15)$$

En remplaçant α , β , γ et δ par leurs expressions en fonction de ρ_c , ρ_w et ρ_s cette limite prend la forme suivante :

$$R_{\text{lim}} = \left[45,5 \frac{k_B T \eta^2}{\pi g^2} \times \frac{1}{\rho_c (\rho_c - \rho_s)^2 + (3\rho_c - 2\rho_s)(\rho_w - \rho_c)^2 + (\rho_w - \rho_c)(\rho_c - \rho_s)(3\rho_c - \rho_s) + (\rho_w - \rho_c)^3} \right]^{1/7} \quad (\text{A } 16)$$

2. Ordre de grandeurs

L'équation ci-dessus définit une limite supérieure colloïdale R_{lim} pour le rayon de la nanoparticule pour laquelle le calcul a donné un ordre de l'Angstrom pour les nanostructures concernées dans le travail de cette thèse et dans le cas de l'eau prise comme solvant. Le tableau suivant donne un ordre de grandeurs de cette limite pour quelques nanostructures.

	Désaccord de maille	Différence Gap (eV)	Viscosité Solvant (Pa.s)	Densité cœur (kg/m ³)	Densité puit (kg/m ³)	Densité solvant Eau (kg/m ³)	Rayon limite (μm)
CdS/HgS/CdS	0,34	1,99	0,001	4826	8100	1000	2,830
ZnSe/HgS/ZnSe	3,14	2,19	0,001	5270	8100	1000	2,830
ZnS/HgS/ZnS	7,56	3,11	0,001	4090	8100	1000	2,830
ZnSe/GaSb/ZnSe	7,02	2,01	0,001	5270	5614	1000	3,373
CdS/InSb/CdS	9,9	2,32	0,001	4826	5775	1000	3,327
CdS/GaSb/CdS	4,32	1,81	0,001	4826	5614	1000	3,373
GaN/HgS/GaN	11,39	2,94	0,001	6150	8100	1000	2,830

Table B.1 : Ordre de grandeur du rayon limite de quelques points quantiques inhomogènes dans le cas de l'eau comme solvant.

Les mêmes ordres de grandeurs sont donnés si le solvant est le sang avec une viscosité moyenne de 0.006 Pa.s.

	Désaccord de maille	Différence Gap (eV)	Viscosité Solvant (Pa.s)	Densité cœur (kg/m ³)	Densité puit (kg/m ³)	Densité solvant sang (kg/m ³)	Rayon limite (μm)
CdS/HgS/CdS	0,34	1,99	0,006	4826	8100	1066	4,735
ZnSe/HgS/ZnSe	3,14	2,19	0,006	5270	8100	1066	4,735
ZnS/HgS/ZnS	7,56	3,11	0,006	4090	8100	1066	4,735
ZnSe/GaSb/ZnSe	7,02	2,01	0,006	5270	5614	1066	5,652
CdS/InSb/CdS	9,9	2,32	0,006	4826	5775	1066	5,573
CdS/GaSb/CdS	4,32	1,81	0,006	4826	5614	1066	5,652
GaN/HgS/GaN	11,39	2,94	0,006	6150	8100	1066	4,735

Table B.2 : Ordre de grandeur du rayon limite de quelques points quantiques inhomogènes dans le cas du sang comme solvant.

Résumé

Le travail de ce mémoire est une investigation théorique sur l'effet de confinement de l'exciton, les états et les transitions excitoniques dans les points quantiques sphériques inhomogènes IQDs où le cœur est enveloppé par deux coquilles. La coquille interne est un semi-conducteur caractérisé par un petit gap alors que le cœur et la coquille externe constituent le même semi-conducteur caractérisé par un large gap. Il résulte alors un fort décalage de niveaux d'énergie créant un profond puit où les excitons sont localisés et fortement confinés. Ce confinement limite le couplage entre le puit et son environnement électrostatique. Les IQDs étudiées dans ce mémoire sont ZnSe/HgS/ZnSe; CdS/GaSb/CdS; ZnS/HgS/ZnS et CdS/InSb/CdS modélisés par un puit sphérique à potentiel de barrière infini. Dans cette étude nous avons calculé les états d'énergie excitoniques n_s et n_p , les gaps effectifs et l'énergie de liaison excitonique de l'état fondamental $1s_e-1s_h$. Les différents calculs analytiques et numériques ont été effectués en adoptant respectivement la méthode de perturbation et celle de Ritz. Celle de Ritz a été utilisée en régimes de confinement fort, intermédiaire et faible et les résultats ont montré qu'en confinement fort les deux méthodes sont en accord. Il y a un double effet de confinement et un double contrôle optique. L'énergie de liaison excitonique de l'état fondamental augmente de manière significative, donnant ainsi aux excitons une plus grande stabilité à température ambiante. La méthode de perturbation montre que le degré élevé de confinement dans le puit conserve l'ordre des états $1s_e$, $1p_e$, $2s_e$ ou $1s_h$, $1p_h$, $2s_h$, garantit les transitions excitoniques et isole l'état fondamental excitonique $1s_e-1s_h$ avec un grand décalage entre $1p_e$ et $2s_e$ ($1p_h$ et $2s_h$) qui peut dépasser 6eV. Ces résultats qualifient la nanostructure de nanosource monocolor et de système à deux niveaux. La méthode de Ritz permet de vérifier la limite asymptotique du semiconducteur massif. En effet lorsque l'épaisseur prend des valeurs importantes, l'énergie de liaison tend vers une limite égale au Rydberg R^* qui n'est autre que l'énergie de liaison excitonique de l'état fondamental en massif. Les matériaux puits dans ces nanostructures deviennent luminescents sous double contrôle, cœur-puit, dans une large gamme spectrale allant du proche ultraviolet au proche et lointain infrarouge. Ces propriétés optiques ont enrichi le champ des IQDs qui possèdent généralement un grand rendement quantique et une forte photo-stabilité. Ils sont prometteurs dans plusieurs applications: l'éclairage, les LEDs, le laser QD, la détection, l'étiquetage biologique et l'informatique quantique.

Abstract

This work is an investigation of the confinement effect of exciton, the excitonic states and transitions in new spherical nanosystems also called inhomogeneous quantum dots IQDs where the spherical core is enveloped by two shells. The inner shell is a semiconductor characterized by a small band-gap. The core and the outer shell are the same semiconductor characterized by a large band-gap. So there is a significant gap-offset creating a deep potential well where the excitons are localized and strongly confined. The strong confinement provided by the infinite barrier, reduces the population relaxation and limit the coupling between the well and the electrostatic environment. The IQDs presented are made out off ZnSe/HgS/ZnSe; CdS/GaSb/CdS; ZnS/HgS/ZnS and CdS/InSb/CdS (Core/well/shell) modeled by a spherical well with infinite potential. In this study we use the perturbation and the Ritz variational methods respectively for to calculate analytically and numerically the excitonic energy states n_s and n_p , the effective gaps and the binding energy of ground state $1s_e-1s_h$.

The Ritz variational method was done in in the strong, moderate and low confinement regimes where the results showed that, in strong confinement, this method is in good agreement with perturbation method. There is a double confinement effect and dual optic control core-well. The excitonic binding energy of ground state increases significantly, Thus giving the excitons greater stability at room temperature. The perturbation method shows that this high degree of confinement in the well retains the order of states $1s_e, 1p_e, 2s_e$ or $1s_h, 1p_h, 2s_h$, guarantees the excitonic transitions and isolates the excitonic ground state $1s_e-1s_h$ with a large shift between $1p_e$ and $2s_e$ and between $1p_h$ and $2s_h$ wich can exceed 6eV ($E_{2s}^{e,h} - E_{1p}^{e,h} = 6\text{eV}$). These results qualify the nanostructure as a monocolour nanosource and as a system of two levels. The Ritz variational method allows to verify the limit of the bulk semiconductor. Indeed when the thickness takes very large values, the binding energy tend to the effective Rydberg R^* giving the excitonic binding energy of ground state in bulk semiconductor and the nanostructure is equivalent to the bulk material. The well-semiconductors in these nanostructures become luminescent under dual control, core-well, in a wide spectral range from near UV to the near and medium infrared IR. These optical properties enriched the field of IQDs which generally have a high quantum efficiency and high photostability. They are promising in several applications: lighting, LED, QD Laser, detection, biological labeling and quantum computing.

Références bibliographiques

- [1] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture *Nano Lett.* 2001, 1(4), 207-211.
- [2] W.W. Yu, L.H. Qu, W.Z. Guo, X.G. Peng, Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals, *chem. Mater.* 15(2003)2854-2860.
- [3] De Melle Donega, C. Hickey, S.G. Wuister, S.F. Vanmaekelbergh, D. Meijerink, A. Single-Step synthesis to control the photoluminescence quantum yield and dispersion of CdSe nanocrystals. *Journal of physical chemistry B* 2003, 107(2), 489-496.
- [4] Qu, L.; Peng, X. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth J. Am. *Chem. Soc.* 2002, 124, 2049-2055
- [5] Sapra, S. Rogach, A.L. Feldmann, J. Phosphine-free synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals in olive oil. *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16(33), 3391-3395.
- [6] Song, Q. Ai. X. Topuria, T. Rice, P.M. Alharbi, F.H. Bgabas, A. Bahattab, M. Bass, J. D. Kim, H.C. Scott, J.C. Miller, R.D. Microwave-assisted synthesis of monodispersed CdTe nanocrystals. *Chemical Communications* 2010, 46(27), 4971-4973.
- [7] Y. Arakawa et H. Sakaki *Applied Physics Letters* 40(11), 939-41 (1982).
- [8] P. G. Eliseev, H. Li, T. Liu, T.C. Newell, L.F. Lester, et K.J. Mallory IEEE *Journal of Selected Topics Quantum Electronics* 7(2), 135-42 (2001).
- [9] S. Maimon, E. Finkman, G. Bahir, S.E. Schacham, J.M. Garcia et P.M. Petroff *Applied Physics Letters* 73(14), 2003-5 (1998).
- [10] E. Finkman, S. Maimon, V. Immer, G. Bahir, S. E. Schacham, O. Gauthier-Lafaye, S. Herriot, F.H. Julien, M. Gendry et J. Brault. *Physica E7*(1-2), 139-45 (2000).
- [11] H.C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z.R. Wasilewski et S. Fafard. *Applied Physics Letters* 78(1), 79-81 (2001).
- [12] G. Bastar, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, HALSTED Press, (1998).
- [13] V. Ryzhii. *Semiconductor Science and Technology* 11(5), 759-65 (1996).
- [14] N. Charvet, P. Reiss, A. Roget, A. Dupuis, D. Grunwald, S. Carayon, F. Chandezon, and T. Livache. Biotinylated CdSe/ZnSe nanocrystals for specific fluorescent labeling. *J. Mater. Chem.* 14, 2638 (2004).
- [15] S. Simmons, R. M. Brown, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H. J. Pohl, M. L. W. Thewalt, K. M. Itoh, et J. J. L. Morton, « Entanglement in a solid-state spin ensemble », *Nature*, 470,69–72 (2011)
- [16] P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko, J. Wrachtrup, « Multipartite Entanglement Among Single Spins in Diamond » *Science*, 320, 5881, pp. 1326-1329 (2008).
- [17] M. D. Shulman, O. E. Dial, S. P. Harvey, H. Bluhm , V. Umansky, A. Yacoby, « Demonstration of Entanglement of Electrostatically Coupled Singlet-Triplet Qubits », *Science*, Vol. 336, Issue 6078, pp. 202-205 (2012) [1.1] Qu, L.; Peng, X. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth J. Am. *Chem. Soc.* 2002, 124, 2049-2055
- [18] Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X. Formation and Stability of Size-,Shape-, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals: Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals *Chem. Mater.* 2003, 15(22), 4300-4308.
- [19] Vossmeier T., Katsikas, L., Giersig M., Popovic I. G., Diesner K., Chemseddine A., Eychmueller A., Weller H., CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift *J. Phys. Chem.* 1994, 98(31), 7665-7673.
- [20] Mohamed, M. B.; Tonti, D.; Al-Salman, A.; Chemseddine, A.; Chergui, M. Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109(21), 10533-10537.
- [21] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz, " *Properties of the thirty-two points groups* ", *Massachusetts Institute of Technology* (1969).
- [22] Yu et al 2005 : W.W. Yu, L.H. Qu, W.Z. Guo, X.G. Peng, Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2854-2860.
- [23] P. Reiss, M. Protiere, and Liang Li " Core/Shell Semiconductor Nanocrystals" *Interscience small* 2009, 5, No. 2, 154–168.
- [24] Kothiyal, G.P. and Ghosh, B. On conductivity in lead chalcogenides. *Prog. Cryst. Growth Charact.* 20(1990), p.313.
- [25] F. Tinjoux "Mécanisme de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques", *Université Josef Fourier Grenoble I* (2003).
- [26] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79, 5566, 921 (1985).
- [27] Brus, L.E. Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State *J. Chem. Phys.* 1984, 80(9), 4403-4409.
- [28] Reiss, P.; Chandezon, F. Les Nanocristaux Semiconducteurs Fluorescents - *des Nanoparticules aux Applications Multiples Techniques l'Ingénieur* 2004, RE22, 1-15.

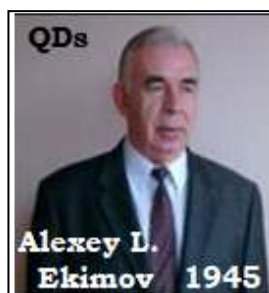
- [29] A.L.Efros, M.Rosen, M.Kuno, M. Nirmal, D.J.Norris, and M.Bawendi. Bandedge exciton in QD of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B* 54, 4843, (1996).
- [30] Afsset (2006) Les nanomatériaux-Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement pp.248.
- [31] P. M. Chassaing, thèse " Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO" *Université Toulouse III – Paul Sabatier*, (2009).
- [32] H. S. Nguyen, " Contrôle optique de l'émission résonnante de BQ semiconductrices", *U. Paris VI* (2011).
- [33] J.Pérez Conde, A.K. Bhattacharjee ; CdS/HgS/CdS quantum dot quantum well : Tight-binding study, Université publica navara, pamplona, spain ; *Université paris sud, Orsey*, France 2002.
- [34] Peng, X. Green Chemical Approaches toward High-Quality Semiconductor Nanocrystals *Chem. Eur. J.* 2002, 8(2), 334-339.
- [35] A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko, *JETP.Lett.* 40, 1137 (1984).
- [36] A. Eychmuller, A. Mews, H. Weller "A DQW : CdS/HgS/CdS", *Chem. Phys. Lett.* 1993, 208, 59–62.
- [37] J.Th.G. Overbeek, «Colloidal dispersions», édité par J.W. Goodwin, *The Royal Society of Chemistry* (1982)
- [38] K. Rahmani, I. Zorkani et A. Jorio "Diamagnetic susceptibility of confined donor in inhomogeneous quantum dots" ; *Université Dhar Lmahraz, Fès*, Maroc(2011).
- [39] K.Rahmani, I. Zorkani "Magnetic and electric field effects on the binding energy of a shallow donor in quantum dot quantum well", *Faculté Dhar Lmahraz de Fès*, Mroc (2009)
- [40] Figen Karaca Boz, Saban Aktas, Abdullah Bilekkaya, Sevket Erol Okan " Geometric effects on energy states of hydrogenic impurity in multilayered spherical quantum dot"; Trakya Université Edirne, Turquie ; *Applied Surface Science* (2009).
- [41] J. W. Haus, H. S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama, *Physical Review B* 47(3), 1359(1993).
- [42] K. Chang, J.B. Xia "Spatially excitons in QDQW structures" Institut des semiconducteurs, *Beijing , China* ; 1997.
- [43] V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith, M. Ishikawa "Semiconductor QD and metal nanoparticles : syntheses, optical properties, and biological applications" *Anal Bioanal Chem (Springer)* 391 : 2469-2495 (2008).
- [44] De Mello Donega, C.; Hickey, S. G.; Wuister, S. F.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. Single-Step Synthesis to Control the Photoluminescence Quantum Yield and Size Dispersion of CdSe Nanocrystals *J. Phys. Chem. B* 2003, 107(2), 489-496.
- [45] Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion *Nano Lett.* 2002, 2(7), 781-784.
- [46] J. Bleuse, S. Carayon et E. Delamadeleine, *Brevet numéro DD2805* : Méthode de mesure relative du rendement quantique de fluorescence de colorants en solution, B14837/PM (2004).
- [47] Steckel, J. S.; Zimmer, J. P.; Coe-Sullivan, S.; Stott, N. E.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G. Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43(16), 2154-2158.
- [48] Battaglia, D.; Li, J. J.; Wang, Y.; Peng, X. Colloidal Two-Dimensional Systems: CdSe Quantum Shells and Wells *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42(41), 5035-5039.
- [49] Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites *J. Phys. Chem. B.* 1997, 101(46), 9463-9475.
- [50] Mews, A.; Eychmuller, A.; Giersig, M.; Schooss, D.; Weller, H. Preparation, Characterization, and Photophysics of the Quantum Dot Quantum Well System Cadmium Sulfide/Mercury Sulfide/Cadmium Sulfide *J. Phys. Chem.* 1994, 98(3), 934-941.
- [51] Dorfs, D.; Eychmuller, A. A Series of Double Well Semiconductor QD *Nano Lett.* 2001, 1(11), 663-665.
- [52] Braun, M.; Burda, C.; El-Sayed, M. A. Variation of the Thickness and Number of Wells in the CdS/HgS/CdS Quantum Dot Quantum Well System *J. Phys. Chem. A* 2001, 105(23), 5548-5551.
- [53] Zhong, X.; Xie, R.; Zhang, Y.; Basche, T.; Knoll, W. High-Quality Violet- to Red-Emitting ZnSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals *Chem. Mater.* 2005, 17(16), 4038-4042.
- [54] Xie, R.; Zhong, X.; Basche, T. Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Type-II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals with ZnTe Cores *Adv. Mater.* 2005, 17, 2741-2745.
- [55] Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125(38), 11466-11467.
- [56] Chen, C.-Y.; Cheng, C.-T.; Yu, J.-K.; Pu, S.-C.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T.; Chou, Y.-H.; Chiu, H.-T. Spectroscopy and Femtosecond Dynamics of Type-II CdSe/ZnTe Core-Shell Semiconductor Synthesized via the CdO Precursor *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108(30), 10687-10691.
- [57] J. Bleuse, S. Crayon et P. Reiss, Optical properties of core/multishell CdSe/Zn(S,Se) nanocrystals, *Physica E* 21,331, (2004).
- [58] Talapin, D. V.; Mekis, I.; Gotzinger, S.; Kornowski, A.; Benson, O.; Weller, H. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108(49), 18826-18831.
- [59] Reiss, P.; Carayon, S.; Bleuse, J., Pron, A. Low Polydispersity Core/Shell Nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS Type: Preparation and Optical Studies *Synth. Met.* 2003, 139, 649-652.
- [60] Jun, S.; Jang, E.; Lim, J.E. Synthesis of Multi-Shell Nanocrystals by a Single Step Coating Process Nanotechnology 2006, 17, 3892-3896.

- [61] D. Battaglia, B. Blackman, X. G. Peng, J. *Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10889–10897.
- [62] Derjaguin et al. 1941, Verwey et al. 1948.
- [63] A. Swami, A. Kumar, M. Sastry, *Langmuir*, 2003, 19, 1168-1172
- [64] N. Lala, A.G. Chittiboyina, S.P. Chavan, M. Sastry, *Langmuir*, 2001, 17, 3766-3768
- [65] Y. Wang, J.F. Wong, X. Teng, X.Z. Lin, H. Yang, *Nano Lett.*, 2003, 3, 11, 1555-1559
- [66] D. M. Willard, L. L. Carillo, J. Jung, and A. V. Orden. CdSe-ZnS quantum dots as resonance energy transfer donors in a model protein-protein binding assay. *Nano Lett.* 1, 469 (2001).
- [67] X.Wu, H.Liu, J Liu, K.N.Haley, J.A.Treadway, J.P. Larson, N. Ge, F. Peale, M.P. Bruchez, *Nature Biotechnol.*, 2003, 21 (4), 41-46
- [68] Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D. Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features *Chem. Rev.* 1999, 99(7), 1801-1822.
- [69] Kastner, M. A. Artificial Atoms *Physics Today* 1993, 46(1), 24-31.
- [70] Petroff, P. M. Epitaxial Growth and Electronic Structure of Self-Assembled Quantum Dots Topics in Applied Physics 2003, 90 (Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications and New Concepts), 147-183.
- [71] Petroff, P. M.; Lorke, A.; Imamoglu, A. Epitaxially Self-Assembled QDots *Physics Today* 2001, 54(5), 46-53.
- [72] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109 (19), 5649-5655.
- [73] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus ; Quantum size effects in the redox potentials resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution *J. Chem. Phys.* 1983, 79 (2), 1086-1088.
- [74] M. P. Pileni, T. Zemb, C. Petit, Solubilization by reverse micelles : Solute localization and structure perturbation *Chem. Phys. Lett.* 1985, 118 (4), 414-420. P. LIANOS, J. K. THOMAS, Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles *Chem. Phys. Lett.* 1986, 125 (3), 299-302.
- [75] M. Protiere, thèse : "Synthèse des nanocristaux fluorescents de semiconducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse", *Université Josef Fourier, Grenoble I* (2007).
- [76] Z. Deng, L. Cao, F. Tang, and B. Zou. A new route to zinc-blende CdSe nanocrystals : Mechanism and synthesis. *J. Phys. Chem. B*, 109(35) : 16671-16675, 2005.
- [77] R.G. Xie, U. Kolb, J.X. Li, T. Bashe, and A. Mews, Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/Zn0.5CdS0.5S/ZnS multishell nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 127(20) :7480-7488,2005.
- [78] C. Querner, thèse « synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architecture π -conjuguées et de nanocristaux II-VI » *Université Josef Fourier Grenoble I* (2003).
- [79] J.J.Li, Y.A.Wang, W.Z.Guo, J.C. Keaty, T.D. Mishima, M.B. Johnson, and X.G. Peng, Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(41) : 12567-12575, 2003.
- [80] J. Taylor, T. Kippeny, S. Rosenthal, Surface Stoichiometry of CdSe Nanocrystals Determined by Rutherford Backscattering Spectroscopy *J. Cluster Science* 2001, 12 (4), 571-582.
- [81] G. KALYUZHNY, R. W. MURRAY, Ligand Effects on Optical Properties of CdSe Nanocrystals *J. Phys. Chem. B* 2005, 109 (15), 7012-7021.
- [82] P. Reiss, J. Bleuse, Adam Pron, Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion *Nano Lett.* 2002, 2(7), 781-784.
- [83] F. A. Kauffer «Synthèse, stabilité et toxicité de quantum dots à coeur CdSe », *Univ. de Lorraine* (2014).
- [84] L. Banyai, S.W. Koch Semiconductor quantum dots chapitre 2 pp 21-24 (édition World Scientific 1993)
- [85] Gispert 2008, Camassel *et al.* 1991, Yu *et al.* 2003.
- [86] R. Leon, P. M. Petroff, D. Leonard et S. Fafard, Spatially resolved visible luminescence of self-assembled semiconductor quantum dots, *Science* 267, 1966 (1995).
- [87] V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kümmell, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonardi et D. Hommel, Fine structure of biexciton emission in symmetric and asymmetric CdSe/ZnSe single quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1780 (1999).
- [88] J. Y. Marzin, A. Izrael, L. Birotheau, Optical properties of etched GaAs/GaAlAs quantum wires and dots, *Solid State Elec.* 37, 1091 (1994).
- [89] D. Hessman, P. Castrillo, M.-E. Pistol, C. Pryor et L. Samuelson, Excited states of individual quantum dots studied by photoluminescence spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 69, 749 (1996).
- [90] M. Notomi, T. Furuta, H. Kamada, J. Temmyo et T. Tamamura, Microscopic excitation spectroscopy for zero-dimensional quantized states of individual In_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As quantum dots, *Phys. Rev. B* 53, 15 743 (1996).
- [91] L. Landin, M. S. Miller, M.-E. Pistol, C. E. Pryor et L. Samuelson, Optical studies of individual InAs quantum dots in GaAs: Few-particle effects, *Science* 280, 262 (1998).
- [92] Press et al Numerical Recipes in C, *The art of scientific computing* (édition Cambridge University Press 1988)
- [93] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer et D. Park, Homogeneous linewidths in the optical spectrum of a single Gallium Arsenide quantum dot, *Science* 273, 87 (1996).

- [94] S. Mitsuru *Semiconductors and semimetals* 60 Self Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots chapitre 4 pp 192-196 (edition Academic Press 1999)
- [95] S. Mitsuru *Semiconductors and semimetals* 60 Self Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots chapitre 4 pp 200-207 (1999)
- [96] D. Leonard, K. Pond et P. M. Petroff, Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs, *Phys. Rev. B* 50, 11687 (1994).
- [97] M. Notomi, T. Furuta, H. Kamada, J. Temmyo et T. Tamamura, Microscopic excitation spectroscopy for zero-dimensional quantized states of individual $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ quantum dots, *Phys. Rev. B* 53, 15 743 (1996).
- [98] S. Fafard, Z. R. Wasilewski, C. N. Allen, D. Picard, P. G. Piva et J. P. McCaffrey, Selfassembled quantum dots: five years later, *Superlatt. & Microstruc.* 25, 87 (1999).
- [99] M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller*[‡] and Ute R. Genger, Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots, *Anal. Chem.*, 2009, 81 (15), pp 6285–6294.
- [100] A. Kronenberger, P. Pringsheim, *Z. Phys.* 40, 75 (1926).
- [101] I.V. Obreimov, W.J. de Haas, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 31, 353 (1928).
- [102] J. Frenkel, *Physical Review* 37, 17 (1931).
- [103] Ya.I. Frenkel, *Phys. Z. Soviet Union* 9, 158 (1936).
- [104] L. Apker and E. Taft, *Physical Review*, 79, 964 (1950).
- [105] G.H. Wannier, *Phys. Rev.* 52, 191 (1937); N. F. Mott: Trans. *Faraday Soc.* 34, 500 (1938).
- [106] P. Harrison. Quantum Wells, Wires and Dots. *Wiley*, 2005.
- [107] A. Di Carlo, et al., *Phys. Rev.* B57, 9770 (1998)..
- [108] T. Barisien, L. Legrand, M. Zhao, S. Hameau, Excitonic linewidth quantum wires generated in reduced dimensionality matrices, *PCCP :Physical chemistry chemical physics*, 2016, 18(18), pp.12928-12937.
- [109] I.Zorkani "Propriétés optiques et électroniques des nanomatériaux", Université Sidi Mohammed Ibn Abdellah, *faculté des sciences Dhar Lmahraz*, 2008
- [110] C.F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles (**Wiley, New York**, 1983).
- [111] A.I. Ekinov et al., *Solide State Comm.*, 69, 565, (1989).
- [112] P. Lelong, O. Heller et G. Bastard, Coulomb interactions in small InAs quantum dots, *Solid-State Elec.* 42, 1251 (1998).
- [113] M. Grundmann, O. Stier et D. Bimberg, InAs/GaAs pyramidal quantum dots: strain distribution, optical phonons, and electronic structure, *Phys. Rev. B* 52, 11969 (1995).
- [114] O. Stier, M. Grundmann et D. Bimberg, Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band k.p theory, *Phys. Rev. B* 59, 5688 (1999).
- [115] R.Ferreira and G.Bastard. Phonon-assisted capture and intradot Auger relaxation in quantum dots. *Applied Physics Letters*, 74 :2818, 1999. [83] I.Magnusdottir, A.V.Uskov, S.Bischoff, B.Tromborg, and J.Mork. Oneand two-phonon capture processes in quantum dots. *Physical Review B*, 92 :5982, 2002.
- [116] I.Magnusdottir, A.V.Uskov, S.Bischoff, B.Tromborg, and J.Mork. Oneand two-phonon capture processes in quantum dots. *Physical Review B*, 92 :5982, 2002.
- [117] I.Magnusdottir, S.Bischoff, A.V.Uskov, and J.Mork. Geometry dependence of Auger carrier capture rates into cone-shaped self-assembled quantum dots. *Physical Review B*, 67 :205326, 2003.
- [118] A.V.Uskov, J.McInerney, F.Adler, H.Schweizer, and M.H.Pilkuhn. Auger carrier capture kinetics in self-assembled quantum dot structures. *Applied Physics Letters*, 72 :58, 1998.
- [119] N. PERRET « Propriétés optiques et mécanismes de relaxation de l'énergie des porteurs dans des boîtes quantiques », DP Faculté des sciences Université de Sherbrooke, *Sherbrooke (Québec)*, 2001.
- [120] G.M.Matutano, J.Gomisa, B.Alén, J.M.Pastora, L.Seravallí, P. Frigeric, and S. Franchi. Exciton, biexciton and trion recombination dynamics in a single QD under selective optical pumping. *Physica E*, 40 :2100, 2008.
- [121] J. R. Hynes, *Phys. Rev. Lett.* 4, 361 (1960)
- [122] D. G. Thomas et J.J. Hopfield, *Phys. Rev.* 128, 2135 (1962)
- [123] D. C. Reynolds C.W. Litton et T. C. Collins, *Phys. Rev.* 156, 881 (1967)
- [124] S-Y. Shiau, M. Combescot, Y-C. Chang, *Annals of physics*, *Elsevier Masson*, 2013,336, pp309-330.
- [125] C. B. Benoit à la Guillaume, J. Debever et F. Solvan, *Phys. Rev.* 177, 567 (1969)
- [126] S. Nikitine, « Optical Properties of solids », Nudelman et Mitra, Plenum Press.
- [127] I. R. Packard, D.A. Campel et W.C. Tait, *J. Appl. Phys.* 38, 5255 (1967)
- [128] Z.A. Insepov et G.E. Norman, *Sov. Phys. JETP* 42, 679 (1975)
- [129] T. Kawabata, K. Muro, S. Narita, *Solid State Comm.* 23, 267 (1977).
- [130] B. Stebe, T. Sader, M. et C. Comte, *Solid State Comm*, 26, 637 (1978).
- [131] S-Y. Shiau, M. Combescot, Y-C. Chang, Trion ground state, excited states, and absorption spectrum using electron-exciton basis, *Physical Review B : Condensed Matter and materials physics*, 2012, 86(11).
- [132] A.E. Zhidkov et Ya. E. Pokrovski, *JETP Lett.* 30, 468 (19..)
- [133] Stebe B, Feddi E. et Munsch G. (1986).*J. Phys. C.* 19 , 699.8.

- [134] Stebe B, Feddi E. et Munsch C. (1987). *Phys. Rev.* B35, 4331
- [135] S. Munnix and E. Kartheuser, *Phys. Rev. B* 26, 6776 (1982).
- [136] Georges Rakotonahary, thèse " Spectroscopie des transitions excitoniques dans des puits quantiques GaN/AlGaN ", Université Blaise Pascal-Clermont II (*U.F.R Sciences et Technologies*), (2011).
- [137] H.S.Nguyen, " Contrôle optique de l'émission résonnante de BQ semiconductrices", *U. Paris VI* (2011).
- [138] R.Kostic et D.Stojanovski ; "Multicolor emission in QDQW semiconductor heteronanocrystals" ; Université de Belgrade, *Institut de physique de l'état solide et de nouveaux matériaux ; Serbia* ;(2009).
- [139] S. Nizamoglu et H. V. Demir ; "Onion like CdSe/ZnS/CdSe/ZnS quantum dot quantum well hetero--nanocrystals for investigation of multicolor emission", *Université de Bilkent, Ankara, Turquie* ; (2008).
- [140] F. Benhaddou, I. Zorkani, A. Jorio et A. Feddi, *Physica B* 477 (2015) 100–104
- [141] D Battaglia, B. Blackman, X. Peng, J. Am. *Chem. Soc.* 127 (2005) 10889.
- [142] J. Perez Codé, A.K. Bhattacharjee, « CdS/HgS/CdS QDQW, A Tight-binding» *NavarraSpain*, Orsay-France, 2002
- [143] H. Weller, *Chem. Int. Ed. Engl.*, 32(1) (1993) 41-53.
- [144] P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano Lett.* 2(7) (2002) 781-784.
- [145] P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, A. Pron, *Synth. Met.*, 139 (2003) 649-652.
- [146] J. Bleuse, S. Carayon et E. Delamadeleine, Brevet numéro DD2805, B14837/PM (2004).
- [147] P. Reiss, S. Carayon et J. Bleuse, *Physica. E* 17, 95 (2003).
- [148] Weller, Phil. Trans. R. *Soc. Lond.A*, 1996.
- [149] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki, J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2859-2865.
- [150] J. M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Alleyson, R. Langer, G. Feuillet, "CdTe/MgTe heterostructures : Growth by atomic layer epitaxy and determination of MgTe parameters", *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 6257-6265.
- [151] Wei, S.H.; Zhang, S.B.; Zunger, A. "First-Principles Calculation of Band Offsets, Optical Bowings, and Defects in CdS, CdSe, CdTe, and Their Alloys" *J. Appl. Phys.* 2000, 87(3), 1304-1311 .
- [152] J. Perez Codé, A.K. Bhattacharjee, « CdS/HgS/CdS QDQW, A Tight-binding» NavarraSpain, Orsay-France, 2002
- [153] Weller, Phil. Trans. R. *Soc. Lond.A*, 1996.
- [154] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki, J.K. Furdyna, "Optical properties of epitaxial ZnMnTe and ZnMgTe films for a wide range of alloy compositions", *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2859-2865.
- [155] D.J. Norris and M.G. Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B* 53, 16338, 1996.
- [156] J. El Khamkhami, E. Feddi, E. Assaid, F. Dujardin, B. Stébé et J. Diouri, *Physica E* 15(2002) 99-106.
- [157] F. BENHADDOU, I. ZORKANI, A. JORIO, « Confinement effect in spherical inhomogeneous quantum dots and stability of exciton », *AIP ADVANCES* 7, 065112 (2017).

Les fondateurs des domaines des boîtes quantiques et du concept d'exciton



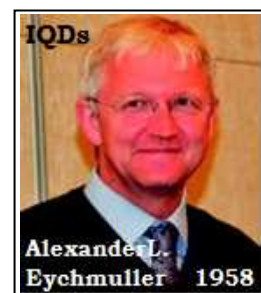
Physicien russe
En 1981 découvre les QDs dans une matrice de vert.



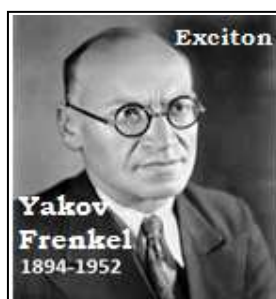
Chimiste Américain.
En 1985 découvre les QDs en solution Colloïdale.



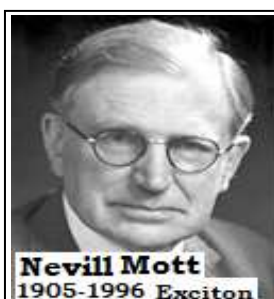
Physicien russe



Physicien Allemand.
Découvre les IQDs,1990



physicien russe



physicien britannique



physicien suisse