



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

vb 81681

S/M<sub>3</sub> 95/6

# THESE

présentée  
à l'Université de Metz  
pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de METZ

en PHYSIQUE  
(Physique du solide)

par

El Mahdi ASSAID

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19950105
Cote	S/M <sub>3</sub> 95/6
Loc	Magasin

Etude des propriétés électroniques et optiques  
des complexes ( $D^+$ , X) dans les microcristallites  
de semi-conducteur de forme sphérique

Soutenue le 09 juin 1995 devant la commission d'examen :

C. DAL CAPPELLO	Professeur à l'Université de Metz
C. DELERUE	Chargé de recherches au CNRS ISEN-Lille
J.C. MERLE	Chargé de recherches au CNRS IPCMS-Strasbourg
J.L. ROBERT	Professeur à l'Université de Montpellier II (Rapporteur)
L. STAUFFER	Professeur à l'Université de Mulhouse (Rapporteur)
B. STEBE	Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)

## TABLE DES MATIERES

Table des matières . . . . .	1
<b>Chapitre 1 INTRODUCTION GENERALE . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 2 GENERALITES SUR LE COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS MASSIFS ET CONFINES . . .</b>	<b>23</b>
<b>2.1 EXCITONS ET COMPLEXES EXCITONIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS MASSIFS . . . . .</b>	<b>23</b>
2.1.1. Excitons . . . . .	23
2.1.2. Complexes excitoniques. . . . .	24
2.1.3. Complexe ( $D^+$ , X) . . . . .	25
<b>2.2. COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE DANS LES MILIEUX CONFINES . . . . .</b>	<b>32</b>
2.2.1. Cas limite strictement bidimensionnel . . . . .	33
2.2.2. Complexe ( $D^+$ , X) dans un puits quantique simple à une dimension . . . . .	34

2.2.3. Complexe ( $D^+$ , X) dans une microcristallite de semi-conducteur . . . . .	34
<b>Chapitre 3</b> <b>ENERGIE FONDAMENTALE DU COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR . . . . .</b>	<b>39</b>
3.1. INTRODUCTION . . . . .	39
3.2. EQUATION DE LA MASSE EFFECTIVE . . . . .	41
3.3. CALCUL VARIATIONNEL DE L'ENERGIE FONDAMENTALE . . . . .	48
3.3.1. Choix de la fonction d'onde d'essai . . . . .	48
3.3.2. Energie fondamentale du complexe . . . . .	49
3.3.3. Résultats du calcul variationnel . . . . .	53
3.3.4. Comparaison avec la méthode variationnelle-perturbative . . . . .	61
3.4. CAS LIMITE D'UN COMPLEXE CONFINE DANS UNE MICROSPHERE DE RAYON QUASI NUL . . . . .	63
<b>Chapitre 4</b> <b>STABILITE DU COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR . . . . .</b>	<b>67</b>
4.1. INTRODUCTION . . . . .	67
4.2. STABILITE DU COMPLEXE . . . . .	68

4.2.1. Processus de dissociation du complexe . . . . .	68
4.2.2. Comportement asymptotique des produits de dissociation dans la limite du fort confinement . . . . .	70
4.2.3. Limite du faible confinement . . . . .	73
4.2.4. Domaines de stabilité du complexe . . . . .	74
<b>4.3. EXTENSION SPATIALE DU COMPLEXE . . . . .</b>	<b>77</b>
4.3.1. Incidence du confinement sur l'extension spatiale du complexe . . . . .	78
4.3.2. Distances interparticules dans la limite du fort confinement . . . . .	82
4.3.3. Distances interparticules dans la limite du faible confinement . . . . .	83
<b>4.4. CONCLUSION . . . . .</b>	<b>84</b>
<b>Chapitre 5 PROPRIETES OPTIQUES DU COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE . . . . .</b>	<b>85</b>
<b>5.1. INTRODUCTION . . . . .</b>	<b>85</b>
<b>5.2. RAPPEL DE LA THEORIE DE L'INTERACTION DIPOLAIRE ELECTRIQUE . . . . .</b>	<b>86</b>
5.2.1. Hamiltonien effectif dans un modèle à deux bandes . . . . .	86
5.2.2. Approximation dipolaire électrique . . . . .	89
5.2.3. Absorption directe à un photon . . . . .	90

<b>5.3. ABSORPTION OPTIQUE DU COMPLEXE (D<sup>+</sup>, X) DANS UN SEMI-CONDUCTEUR MASSIF . . . . .</b>	<b>92</b>
5.3.1. Element de matrice des transitions dipolaires électriques . . . . .	92
5.3.2. Calcul des coefficients C(k, k) . . . . .	93
5.3.3. Probabilité de transition . . . . .	95
5.3.4. Coefficient d'absorption du complexe (D <sup>+</sup> , X) dans un semi-conducteur massif . . . . .	95
5.3.5. Expression de l'intégrale optique du complexe (D <sup>+</sup> , X) dans le semi-conducteur massif . . . . .	97
5.3.6. Comparaison avec l'absorption excitonique . . . . .	101
<b>5.4. ABSORPTION OPTIQUE DU COMPLEXE (D<sup>+</sup>, X) DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR . . . . .</b>	<b>103</b>
5.4.1. Intensité d'oscillateur . . . . .	103
5.4.2. Intensité d'oscillateur enveloppe du complexe (D <sup>+</sup> , X) . . . . .	105
5.4.3. Comparaison avec l'absorption excitonique . . . . .	109
5.4.4. Energie de localisation du complexe excitonique . . . . .	115
<b>5.5. CONCLUSION . . . . .</b>	<b>118</b>
<b>CONCLUSION GENERALE . . . . .</b>	<b>119</b>

---

<b>ANNEXE A</b>	<b>EXCITON LIE A UNE IMPURETE DE TYPE DONNEUR IONISE DANS LE SEMI-CONDUCTEUR MASSIF . . . . .</b>	<b>121</b>
<b>A.1.</b>	<b>EQUATION EFFECTIVE DU COMPLEXE . . . . .</b>	<b>121</b>
<b>A.2.</b>	<b>FONCTION D'ONDE D'ESSAI CHOISIE . . . . .</b>	<b>122</b>
<b>A.3.</b>	<b>CALCUL VARIATIONNEL DE L'ENERGIE FONDAMENTALE . . . . .</b>	<b>123</b>
<b>A.3.1.</b>	<b>Elements de matrice <math>H_{m'n'p}^{mnp}</math> . . . . .</b>	<b>124</b>
<b>A.3.2.</b>	<b>Evaluation de l'intégrale <math>G(\lambda, \mu, \nu)</math> . . . . .</b>	<b>124</b>
<b>A.3.3.</b>	<b>Energie et stabilité du complexe à 3D . . . . .</b>	<b>129</b>
<b>A.4.</b>	<b>EXTENSION SPATIALE DU COMPLEXE DANS LE MASSIF . . . . .</b>	<b>133</b>
<b>ANNEXE B</b>	<b>IMPURETE DE TYPE DONNEUR HYDROGENOIDE DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR . . . . .</b>	<b>137</b>
<b>B.1.</b>	<b>HAMILTONIEN EFFECTIF DE L'IMPURETE . . . . .</b>	<b>137</b>
<b>B.2.</b>	<b>RESOLUTION ANALYTIQUE DE L'EQUATION DE SHRODINGER . . . . .</b>	<b>138</b>
<b>B.2.1.</b>	<b>Etats liés : <math>E &lt; 0</math> . . . . .</b>	<b>138</b>
<b>B.2.2.</b>	<b>Etats non liés : <math>E &gt; 0</math> . . . . .</b>	<b>140</b>
<b>B.2.3.</b>	<b>Etat critique : <math>E = 0</math> . . . . .</b>	<b>141</b>

---

<b>B.3. DETERMINATION</b>	
<b>VARIATIONNELLE DE L'ETAT FONDAMENTAL . . . . .</b>	<b>142</b>
B.3.1. Choix de la fonction d'onde . . . . .	142
B.3.2. Energie fondamentale du donneur neutre . . . . .	143
<b>B.4. IMPURETE DE TYPE DONNEUR HYDROGENOIDE</b>	
<b>DANS UNE MICROCRISTALLITE DE RAYON QUASI NUL . . . . .</b>	<b>145</b>
<b>B.5. IMPURETE DE TYPE DONNEUR HYDROGENOIDE</b>	
<b>DANS UNE MICROCRISTALLITE DE RAYON QUASI INFINI. . . . .</b>	<b>146</b>
<b>ANNEXE C    EXCITON LIE A UNE IMPURETE DE TYPE</b>	
<b>DONNEUR IONISE DANS UNE MICROCRISTALLITE</b>	
<b>DE SEMI-CONDUCTEUR DE RAYON QUASI NUL . . . . .</b>	<b>149</b>
<b>C.1. RAPPEL DES RESULTATS DE L'ETUDE GENERALE . . . . .</b>	<b>149</b>
<b>C.2. REGIME DU FORT CONFINEMENT. . . . .</b>	<b>152</b>
<b>C.3. APPROXIMATION DES PARTICULES NON-CORRELEES . . . . .</b>	<b>153</b>
<b>C.4. EVALUATION DES INTEGRALES TRIPLES . . . . .</b>	<b>154</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. . . . .</b>	<b>159</b>

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail est une contribution à l'étude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques du complexe exciton-donneur ionisé dans une microcristallite de semi-conducteur. Lorsque ce travail a été entrepris il n'existait encore aucune étude consacrée à ce type de complexe.

Dans les milieux massifs, le problème des complexes excitoniques localisés est maintenant bien connu et a donné lieu à de nombreuses publications (Dean et Herbert 1979); (Reynolds et Collins 1981). Ce sujet a connu un regain d'intérêt avec l'avènement des hétérostructures et nanostructures de semi-conducteurs. En effet dans ces dernières, par suite du confinement quantique, les excitons et complexes excitoniques deviennent observables même à température ambiante.

Nous pouvons distinguer différents types de nanostructures selon le degré de confinement quantique.

Les structures bidimensionnelles laissent aux porteurs de charge leur liberté de mouvement dans deux directions (2D). La première structure de ce type a été proposée par Esaki et Tsu (1969, 1970). Il s'agissait d'un "super-réseau" constitué par un empilement alterné de couches minces de deux semi-conducteurs A et B, d'épaisseurs comparables à la longueur d'onde de De Broglie des électrons (cf figure (1.1)). Cette structure a donné lieu à des propriétés électroniques et optiques très intéressantes (Esaki et Chang 1974). Les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence restent confinés dans le matériau de plus petit "gap" qui joue le rôle d'un puits de potentiel ( Cas du GaAs dans un système GaAs/GaAlAs ).

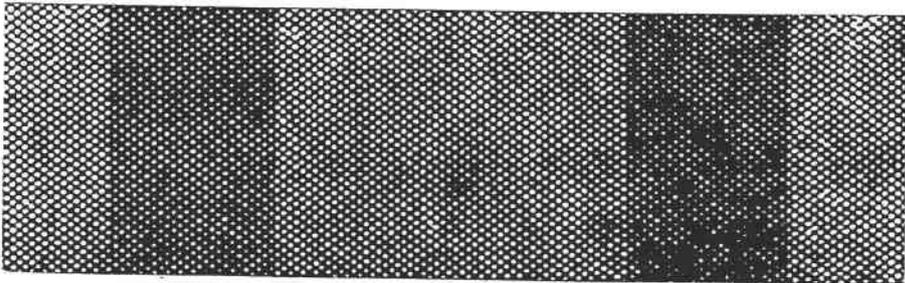


Figure (1.1). Microscopie électronique à haute résolution d'un double puits quantique de GaAs (couche sombre) dans une matrice de GaAlAs (couche claire) (empruntée à Rosencher 1992). (Cliché Thomson-CSF)

En conséquence, le mouvement des porteurs de charge dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance devient quasiment bidimensionnel. Dans la direction normale aux puits, les énergies sont *quantifiées*. La densité d'états s'en trouve *modifiée*, et l'intensité d'oscillateur caractérisant la transition entre l'état fondamental et un état excité est *concentrée* uniquement sur les niveaux accessibles.

Lorsque le confinement quantique affecte deux dimensions, les porteurs de charge n'ont plus que la possibilité de se mouvoir librement dans une seule direction (1D). Nous obtenons ainsi des "fils quantiques" (Quantum Well Wires i.e. QWW); (cf figure (1.2)). La densité d'états qui est en "marches d'escaliers" dans le cas des structures à puits quantiques, comporte maintenant des pics qui sont d'autant plus marqués que la section du fil quantique est faible.

Lorsque la réduction de la dimensionnalité porte sur les trois directions, nous aboutissons à des systèmes (0D), tels les "boîtes quantiques" (Quantum Boxes), les "points quantiques" (Quantum Dots, cf figure (1.3)) ou les cristallites quantiques (Quantum Crystallites). Dans ces systèmes, les porteurs de charge sont "gelés" à l'intérieur de la microstructure. Le spectre des énergies devient complètement discret et la densité d'états se trouve réduite à une série de pics de Dirac.

Toutefois, l'élaboration de "boîtes quantiques" de taille nanométrique n'est pas encore entièrement maîtrisée. Ceci est dû aux difficultés inhérentes aux procédés de fabrication (microlithographie, microgravure). Ces difficultés peuvent être partiellement contournées par l'utilisation de procédés de synthèse chimique qui permettent, pour le moment, d'obtenir des agrégats de taille plus petite que les méthodes micro-électroniques. Un des inconvénients des méthodes de synthèse par voie chimique, est qu'elles donnent naissance à des boîtes quantiques de taille et de forme variables.

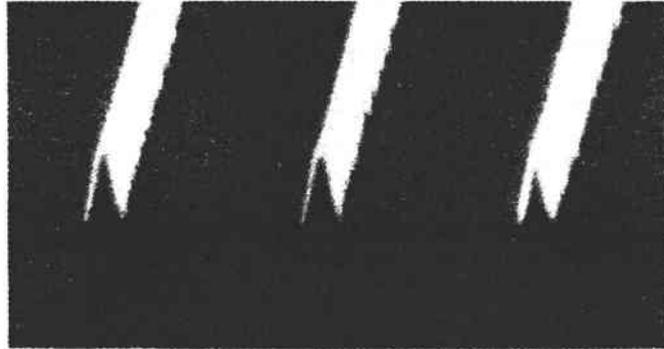


Figure (1.2). Photographie de microscopie électronique de fils quantiques de GaAs d'une largeur au sommet de 30 nm (empruntée à Forchel et al. 1988).

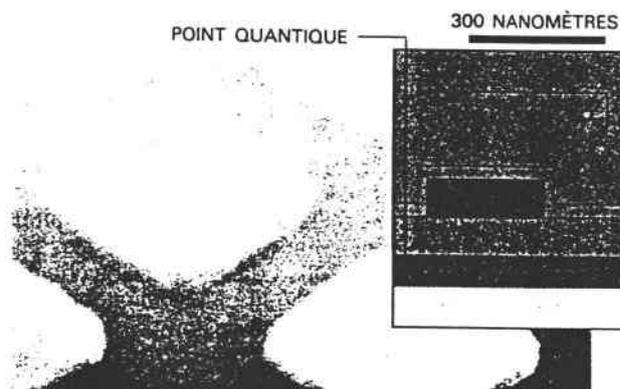


Figure (1.3). Points quantiques quasi parallélépipédiques (empruntée à Corcoran 1991).

Dans le présent mémoire, nous nous intéressons plus particulièrement aux microcristallites de semi-conducteur de forme sphérique.

Ces microstructures peuvent être obtenues par précipitation contrôlée dans une matrice de verre, selon le procédé utilisé depuis longtemps dans la fabrication de verres colorés, utilisés comme filtres optiques. Une solution solide initialement sursaturée de semi-conducteur, est portée à une température supérieure à celle correspondant à la transition vitreuse de manière à diminuer sa viscosité, et à faciliter la diffusion du semi-conducteur dissous. La tendance naturelle des atomes et molécules à s'agglomérer va alors se manifester, et favoriser l'apparition d'amas de semi-conducteur (Ekimov et Onushenko 1981). Ces amas vont continuer de croître jusqu'à l'arrêt total du processus par refroidissement. La forme finale des microcristaux ainsi fabriqués peut être raisonnablement considérée comme sphérique. Leur taille est une fonction de la température et du temps de recuit.

L'étude de la cinétique de croissance des microcristaux dans du verre a été réalisée par Lifshitz et Slezov (1959). Cette étude a montré que la taille des microcristallites n'est pas homogène, et que la dispersion de taille tend asymptotiquement vers la fonction représentée dans la figure (1.4).

Un autre procédé de synthèse de microcristallites, a été mis au point par Brus et ses collaborateurs. Ces derniers ont réalisé des suspensions colloïdales de petits agrégats, en les précipitant à partir de solutions de polymères organiques contenant les éléments constitutifs du semi-conducteur (Rossetti et al. 1984, 1985); (Brus 1991). La croissance des microcristallites peut être poursuivie par additions successives d'ions. Ensuite, les microcristaux sont enveloppés dans un film de polymères organiques en séchant la solution où agrégats et polymères étaient réunis. Les gaines de polymères stabilisent la surface des agrégats, et les empêchent de se fondre les uns aux autres (cf figure (1.5)).

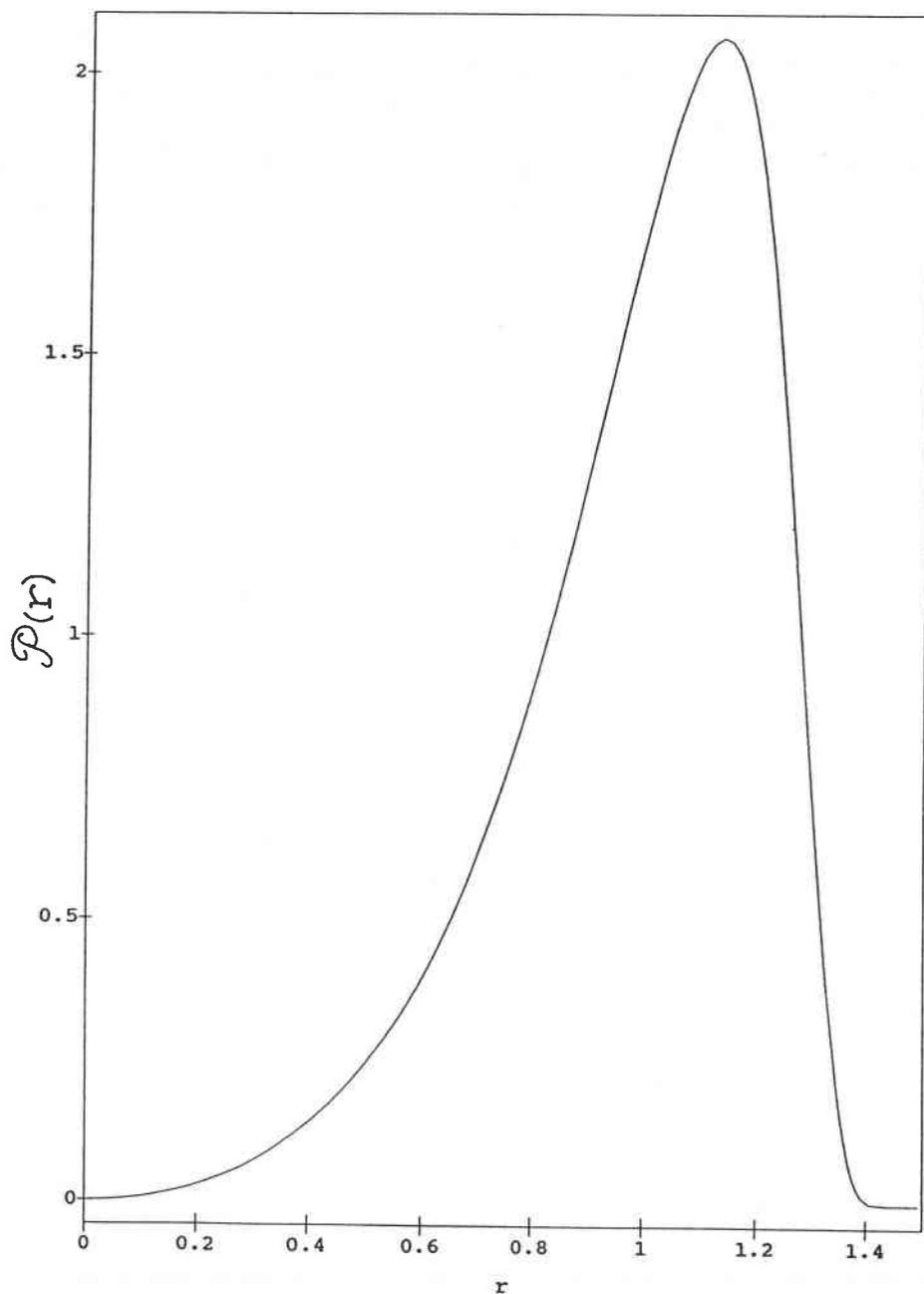
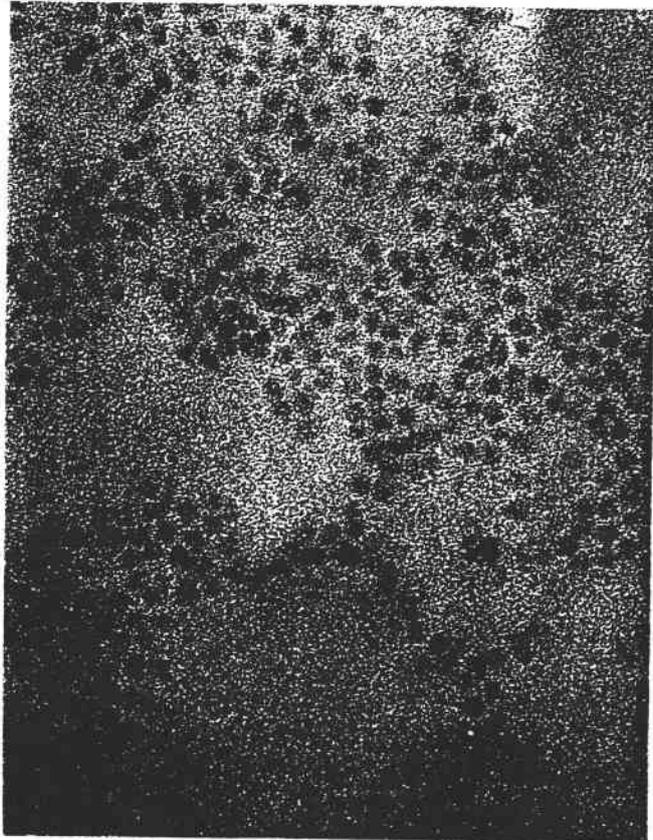


Figure (1.4)

Distribution de taille de Lifshitz (Lifshitz et Slezov 1959).  $r$  est égale à  $R/R_0$ ,  $R_0$  étant le rayon moyen des microcristallites.



**Figure (1.5)**  
**Micrographie de cristallites quantiques de CdSe (empruntée à Brus 1991).**

Les microcristallites ainsi synthétisées, peuvent être considérées comme des systèmes possédant des propriétés intermédiaires entre celles des cristaux massifs et celles des amas atomiques. Leur taille finie, fait que les porteurs de charge créés par voie optique disposent d'un espace plus restreint pour évoluer. Ceci conduit à un accroissement de leur énergie cinétique, et à un déplacement du bord d'absorption principal et des raies excitoniques vers les hautes énergies, déplacement connu sous le nom de "blue shift" (cf figure (1.6)).

Efros et Efros (1982) ont calculé l'énergie de l'exciton confiné en utilisant l'approximation de la masse effective, dans le cadre d'un modèle à deux bandes simples, isotropes et paraboliques, et en modélisant l'effet du confinement par un puits de potentiel infiniment profond. Ils ont ensuite distingué trois régimes de confinement :

- Le régime de faible confinement, caractérisé par un rayon de la microsphère grand devant le rayon de Bohr de l'exciton à 3D (situation correspondant à des microcristallites de CuCl). Dans ce cas, il est raisonnable de traiter l'exciton comme une quasi-particule confinée, ayant des degrés de liberté internes. Son énergie fondamentale est alors égale à l'énergie dans le cristal massif, augmentée d'un terme correctif  $\Delta E = \hbar^2\pi^2/2MR^2$ , où  $M$  désigne la masse totale de la paire électron-trou,  $R$  correspond au rayon de la microsphère.

- Le régime de fort confinement, où le rayon de la microsphère est petit devant les rayons  $a_e = \hbar^2\kappa/m_e^*e^2$  et  $a_h = \hbar^2\kappa/m_h^*e^2$ , où  $\kappa$  désigne la constante diélectrique de la cristallite,  $m_e^*$  et  $m_h^*$  représentent les masses effectives de l'électron et du trou (situation correspondant à des microcristallites de CdS). Dans ce cas, l'énergie cinétique est prépondérante devant l'interaction coulombienne électron-trou qui peut être traitée en perturbation. L'énergie fondamentale de l'exciton, est alors égale à l'énergie cinétique de la paire électron-trou  $\hbar^2\pi^2/2\mu R^2$  ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ), augmentée d'un terme correctif égal à  $-1.786 e^2/\kappa R$ .

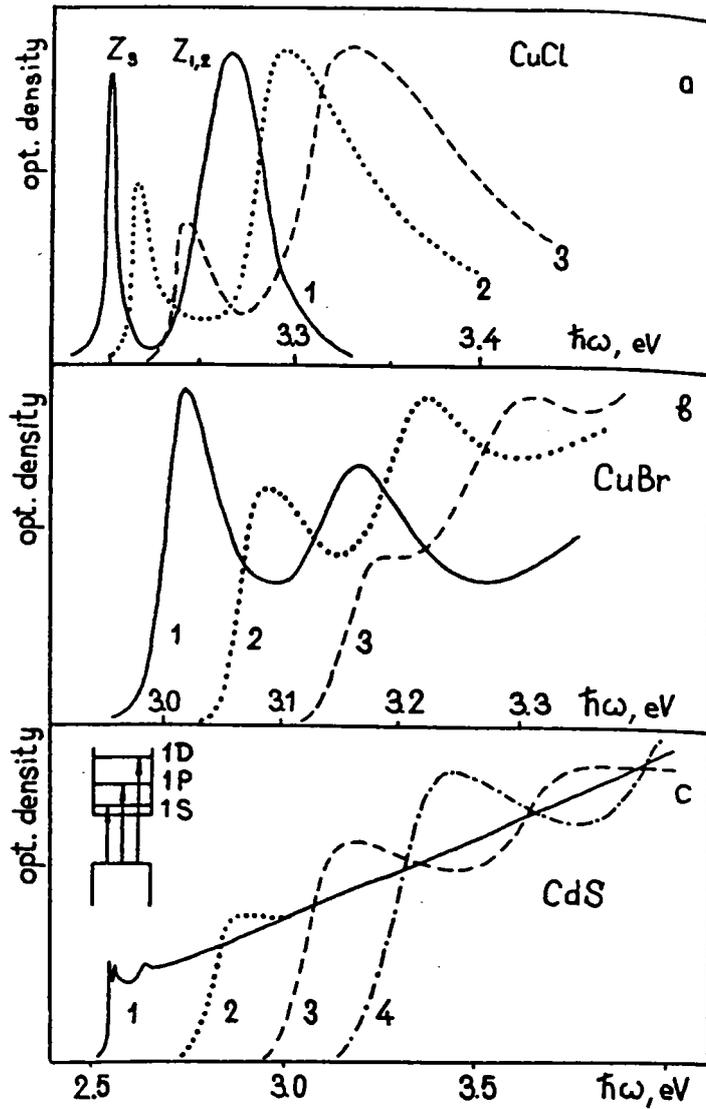


Figure (1.6)

Spectres d'absorption à basse température ( $T = 4.2$  K) de microcristallites de :

- (a) CuCl de rayon égal à 31 nm (1), 2.9 nm (2), 2 nm (3);
- (b) CuBr de rayon égal à 24 nm (1), 3.6 nm (2), 2.3 nm (3);
- (c) CdS de rayon égal à 33 nm (1), 2.3 nm (2), 1.5 nm (3), 1.2 nm (4).

(empruntée à Ekimov 1991)

• Le régime de confinement intermédiaire, où :  $a_h < R < a_e$  (situation correspondant aux semi-conducteurs à gap direct tels les II-VI, où l'énergie de l'exciton est faible et le rayon de Bohr excitonique est assez grand). Dans ce cas, l'électron est plus sensible au confinement quantique car  $m_e^*$  est très inférieure à  $m_h^*$ . Le trou évolue dans le nuage d'un électron fortement confiné. Dans le modèle du pseudo-donneur, l'énergie fondamentale de l'exciton est égale à l'énergie cinétique de l'électron  $\hbar^2\pi^2/2m_e^*R^2$ , augmentée d'un terme correctif égal à  $-2.437 e^2/\kappa R$ , qui traduit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou dans le cadre d'une approximation adiabatique.

Dans une microcristallite de semi-conducteur, un exciton peut se lier à une impureté neutre ou ionisée résultant d'un dopage résiduel ou volontaire, à une lacune atomique ou à une liaison chimique pendante à la surface. Cette liaison, est susceptible de modifier les propriétés optiques de la microcristallite. En effet suite à une excitation optique, le microcristal transite de son état fondamental à un état excité correspondant à un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. L'électron et le trou se lient ensuite à l'impureté en donnant naissance à un complexe exciton-impureté énergétiquement stable. Le spectre de photoluminescence de la microcristallite contient alors, en plus de la raie excitonique, une raie moins énergétique traduisant la recombinaison radiative sur le centre.

Parmi les premières études expérimentales ayant permis l'observation de ces excitons liés, citons l'étude de la photoluminescence stationnaire de microcristallites de sulfure de cadmium CdS (Ekimov et al. 1989[1], 1990); (cf figure (1.7)). Cette étude a révélé la présence de deux raies moins énergétiques que la raie excitonique. La première raie, a été identifiée comme étant la raie  $I_2$  correspondant à un exciton lié à un donneur neutre ( $D^0, X$ ). La seconde, notée ( $D-h$ ), a été imputée à la recombinaison radiative d'un électron localisé sur une impureté, et d'un trou de la bande de valence.

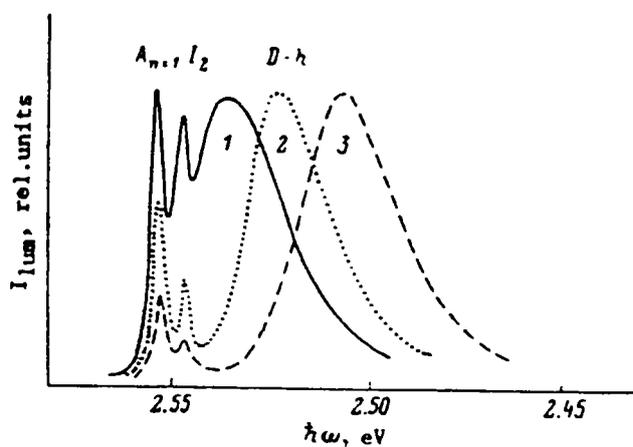


Figure (1.7). Spectres de luminescence de microcristallites de CdS de rayon égal à 70 nm pour des excitations égales à : I (1), 0.002 I (2), 0.0003 I (3) (empruntée à Ekimov et al. 1989[1]).

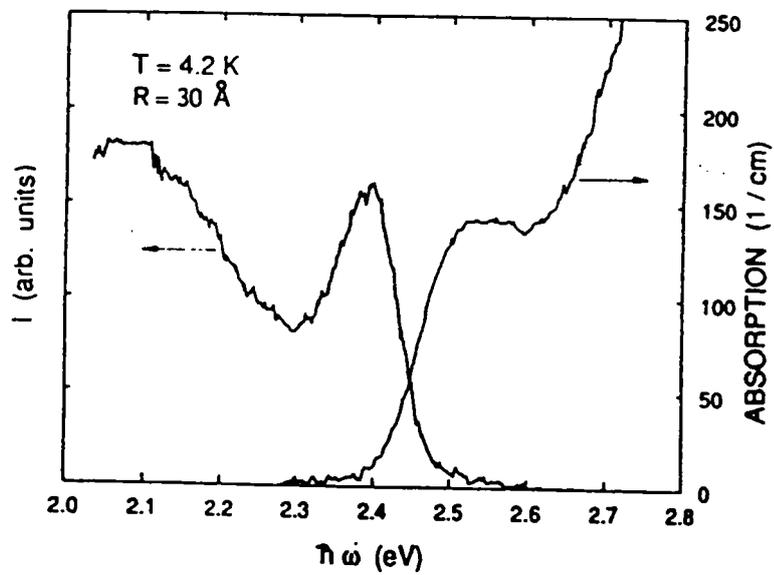


Figure (1.8). Spectres d'absorption linéaire et d'émission de cristallites de  $CdS_{1-x}Se_x$  de rayon égal à 3 nm (empruntée à Uhrig et al. 1990).

D'autres expériences de photoluminescence, cette fois sur des microcristallites de  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ , ont montré l'existence d'une raie large dans la bande interdite du semi-conducteur (Uhrig et al. 1990, 1991); (cf figure (1.8)). Cette raie a été attribuée à l'annihilation d'une paire électron-trou liée à un piège profond, identifié comme étant un site vacant de cadmium.

Récemment Chamarro et al. (1994) ont procédé à l'étude des propriétés optiques de nanocristaux de sulfure de plomb PbS. Les spectres de luminescence à température ambiante d'échantillons ayant un rayon moyen de 2 nm, ont montré l'existence d'une bande large présentant un maximum à environ 704 nm. A basse température, les auteurs ont également observé une bande moins énergétique près de 800 nm. Les spectres de luminescence résolue en temps ont révélé une décroissance à deux composantes, une longue de l'ordre de la nanoseconde et une courte de l'ordre de centaines de picosecondes. L'observation du grand décalage spectral entre le pic d'absorption et la raie d'émission, ainsi que l'existence de durées de vie relativement longues a conduit les auteurs à conclure à une luminescence d'une origine *extrinsèque*, et que cette luminescence est probablement due à des états de surface ou à des impuretés.

Dans une étude récente, Bhargava et al. (1994) ont étudié la photoluminescence de nanostructures de sulfure de zinc dopées au manganèse ZnS:Mn. A température ambiante, le spectre relatif à des nanocristallites de 1.5 nm de rayon comporte une raie large à 265 nm, et une autre raie plus fine située vers 590 nm (cf figure (1.9)). L'analyse du déclin de la luminescence a révélé une extinction à deux composantes ( $\tau_1 \simeq 3.70$  ns et  $\tau_2 \simeq 20.5$  ns), ce qui laisse supposer l'existence de deux centres de recombinaison distincts. Le calcul du rendement quantique de luminescence de la nanostructure dopée  $\eta = \tau_R^{-1}/(\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1})$ , et la comparaison avec celui relatif aux transitions bande à bande dans une nanostructure pure  $\eta_{bb} = \tau_{bb}^{-1}/(\tau_{bb}^{-1} + \tau_{NR}^{-1})$  a permis de montrer que le dopage au manganèse favorisait les transitions radiatives, et désactivait les états de surface.

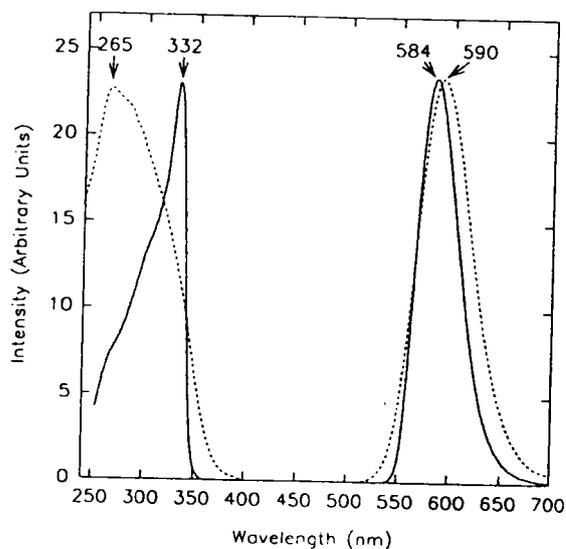


Figure (1.9). Spectres de photoluminescence de ZnS:Mn massif (trait continu) et de nanocristallites de ZnS:Mn de 3 nm de diamètre (points) (empruntée à Bhargava et al. 1994).

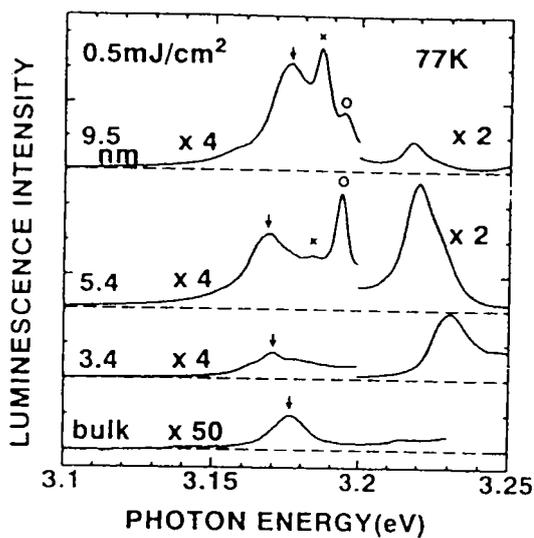


Figure (1.10). Spectres de luminescence de microcristallites de CuCl de tailles différentes. Nous pouvons distinguer la raie du biexciton (flèche), celles du complexe ( $A^0, X$ ) (cercle ouvert) et du complexe ( $D^0, X$ ) (croix) (empruntée à Masumoto et al. 1994).

La dernière étude en date faisant allusion à des états localisés dans une microsphère, est due à Masumoto et al. (1994). Ces derniers ont étudié la luminescence de microcristallites de CuCl imbriquées dans une matrice de NaCl (cf figure (1.10)). Ils ont ainsi observé la présence de deux raies moins énergétiques que la raie excitonique. La première a été attribuée au complexe  $(D^0, X)$ . La seconde a été identifiée comme étant la raie  $I_1$  relative à un exciton lié à un accepteur neutre  $(A^0, X)$ .

Nous avons vu à travers les études expérimentales que nous avons cité ci-dessus, que les spectres de photoluminescence des microcristallites, sont très affectés par la présence d'impuretés dans le semi-conducteur. Ce caractère extrinsèque de la luminescence, est probablement dû au confinement quantique tridimensionnel qui conforte la stabilité des complexes excitoniques, et augmente leur intensité d'oscillateur.

Lorsque nous avons débuté ce travail il n'existait aucune identification expérimentale du complexe  $(D^+, X)$  dans une microcristallite de semi-conducteur de forme sphérique. Ceci peut se comprendre dans la mesure où il était bien connu qu'à 3D ce complexe n'était stable que dans certaines situations bien particulières. Mais, nous avons pensé, que par suite du confinement quantique, ce complexe devrait pouvoir être observé à température ambiante dans les nanostructures de semi-conducteurs. Encore fallait-il établir sa stabilité et étudier ses propriétés optiques.

Dans ce travail nous essayerons de répondre à deux questions essentielles :

- Quel est l'effet du confinement quantique sur la liaison et la stabilité du complexe  $(D^+, X)$  ?.
- Quelle est l'influence du confinement quantique sur l'intensité d'oscillateur du complexe  $(D^+, X)$  ?.

### *Plan du mémoire*

Après l'introduction générale objet du présent chapitre, nous passons en revue, au Chapitre 2, les principales études théoriques qui, depuis les premières prévisions de Lampert (1958), ont été consacrées au complexe exciton-donneur ionisé dans un semi-conducteur massif, dans un puits quantique simple et dans une nanocristallite de semi-conducteur.

Au chapitre 3, nous établissons l'équation de la masse effective du complexe  $(D^+, X)$  confiné dans une microcristallite de semi-conducteur. Nous nous plaçons dans un modèle à deux bandes simples, isotropes et paraboliques. Après avoir modélisé le confinement quantique par un puits de potentiel infiniment profond, et justifié le choix de la fonction d'onde d'essai, nous procédons à la résolution variationnelle de l'équation aux valeurs propres du complexe. Nous étudions ensuite les variations de l'énergie fondamentale en fonction du rayon de la microcristallite, et du rapport des masses effectives de l'électron et du trou.

Au Chapitre 4, nous présentons les deux mécanismes de dissociation du complexe dans une microcristallite, et montrons que le mécanisme le plus probable est celui qui donne naissance à un donneur neutre et à un trou. Ensuite, nous comparons l'énergie de corrélation du complexe à celle du donneur neutre, et déterminons ses domaines de stabilité.

Au dernier chapitre, nous rappelons l'expression de l'Hamiltonien effectif d'interaction rayonnement-matière dans un modèle à deux bandes, et particularisons à l'absorption linéaire à un photon. Nous utilisons cet Hamiltonien pour déterminer les coefficients d'absorption du complexe dans un semi-conducteur massif et dans une microcristallite de semi-conducteur. Puis, nous discutons des effets du confinement quantique et du rapport des masses effectives de l'électron et du trou sur l'intensité d'oscillateur du complexe, et comparons cette dernière avec l'intensité d'oscillateur excitonique. Finalement, nous étudions l'influence du confinement quantique sur l'écart énergétique entre la raie excitonique et la raie associée au complexe.

## CHAPITRE 2

### **GENERALITES SUR LE COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS MASSIFS ET CONFINES**

Dans ce chapitre nous rappelons les principaux travaux théoriques qui, depuis les premières prévisions de Lampert (1958), ont été consacrés au complexe ( $D^+, X$ ) dans les semiconducteurs massifs, ainsi que dans les hétérostructures et nanostructures de semiconducteurs.

#### **2.1. EXCITONS ET COMPLEXES EXCITONIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS MASSIFS**

##### **2.1.1. Excitons**

L'exciton constitue le premier état excité électronique d'un cristal. Selon la nature chimique du matériau, deux descriptions distinctes de l'exciton ont été proposées (Knox 1963). Dans les cristaux moléculaires et quelques cristaux ioniques, caractérisés par une faible constante diélectrique et une faible mobilité, les atomes du solide interagissent faiblement. L'excitation électronique est considérée comme celle d'un seul atome ou d'une seule molécule, elle est localisée dans l'espace direct s'étendant tout au plus sur quelques sites atomiques. Une telle excitation localisée correspond à l'exciton de Frenkel (Frenkel 1931, 1936); (Peierls 1932).

Dans la majorité des cristaux semi-conducteurs et dans les isolants, la liaison chimique a plutôt un caractère covalent. Les interactions entre atomes individuels du

cristal sont assez fortes. L'excitation élémentaire ne peut donc être localisée dans l'espace direct, mais s'étend sur un très grand nombre de sites atomiques. Dans ce cas, le modèle de l'exciton de Frenkel devient inapproprié. L'état excité du cristal consiste alors en une paire électron-trou délocalisée interagissant via le potentiel coulombien. Cette description de l'exciton a été proposée pour la première fois par Wannier (Wannier 1937), et développée ensuite par plusieurs auteurs (Mott 1938); (Dresselhaus 1957) et (Elliott 1957). Les premières observations expérimentales des excitons dans les semi-conducteurs massifs sont dues à Nikitine (1959, 1962 [1][2]) et à Gross (1956 [1][2]), qui ont observé un spectre hydrogénéoïde au voisinage du bord d'absorption principal. Depuis, les excitons ont été identifiés dans tous les matériaux semi-conducteurs.

### 2.1.2. Complexes excitoniques

Par analogie avec certains petits systèmes moléculaires et atomiques stables, Lampert (1958) a prédit l'existence de plusieurs complexes excitoniques dans les semi-conducteurs. Ces derniers peuvent être classés en deux grandes familles : i) les complexes mobiles issus de la liaison d'un exciton avec d'autres quasi-particules neutres ou chargées; ii) les complexes localisés résultant de la liaison d'un exciton avec des impuretés neutres ou ionisées.

Parmi les complexes mobiles, nous citons le biexciton ou molécule excitonique  $X_2$  qui résulte de la liaison entre deux excitons. Les raies d'absorption et d'émission qui lui sont associées sont situées au voisinage de la raie 1s de l'exciton du côté des basses énergies. Les biexcitons ont été identifiés dans plusieurs semi-conducteurs simples dont le Silicium (Haynes 1966); (Benoit à la Guillaume 1969), ainsi que dans des semi-conducteurs composés, tels CuCl (Nikitine 1969) et ZnO (Packard 1967). Les excitons chargés (ou trions excitoniques) résultent de la liaison d'un exciton avec un trou :  $X_2^+$  (e, h, h), ou avec un électron :  $X^-$  (e, e, h). Le calcul variationnel de leur énergie de liaison dans les semi-conducteurs massifs a montré qu'ils sont stables pour toutes les valeurs du rapport  $\sigma$  des masses effectives de l'électron et du trou (Munschy et Stébé 1974); (Stébé et Munschy 1975). Des études expérimentales ultérieures ont permis l'identification des trions excitoniques dans plusieurs semi-conducteurs massifs (Insepov et al. 1976); (Stébé et al. 1978) et (Zhidkov et Pokrovski 1979).

La liaison d'un exciton avec une impureté de type donneur neutre, conduit à un complexe stable localisé ( $D^0, X$ ). Les transitions optiques associées à ce complexe ont été observées pour la première fois par Haynes (1960), dans le spectre de photoluminescence du Silicium dopé à l'Arsenic (Si:As). D'autres études expérimentales ont permis l'observation de ces complexes dans plusieurs semi-conducteurs (Thomas et al. 1962); (Reynolds et al. 1965). Lorsque le rapport  $\sigma = m_e^*/m_h^*$  des masses effectives de l'électron et du trou tend vers zéro, le complexe ( $D^0, X$ ) devient analogue à la molécule d'hydrogène  $H_2$ , dont l'énergie totale est égale à  $-1.175$  u.a. (  $1\text{Rydberg} = 2\text{u.a.}$  ) (Hylleraas 1933). Lorsque  $\sigma$  tend vers l'infini, le complexe ( $D^0, X$ ) se comporte comme l'ion Hydrure  $H^-$  d'énergie totale égale à  $-0.527$  u.a (Rotenberg et Stein 1969). Hopfield (1964), par interpolation entre ces deux limites, a donné une estimation de l'énergie de liaison pour une valeur quelconque de  $\sigma$  et conclu à la stabilité du complexe pour toutes les valeurs de  $\sigma$ . Le premier calcul variationnel de l'énergie de l'état fondamental confirmant ces prévisions est dû à Stébé et Munsch (1980), qui ont utilisé une fonction d'onde à 35 termes similaire à celle introduite par Page et Fraser (1974) pour le calcul de l'énergie de liaison du Positronium Hybride  $PsH (H, e^+, e^-)$ .

### 2.1.3. Complexe ( $D^+$ , X)

Le complexe ( $D^+, X$ ) résulte de la liaison d'un exciton à une impureté de type donneur ionisé. Dans la mesure où il nous intéresse plus particulièrement dans cette étude, nous rappelons ci-dessous les principaux travaux théoriques ayant été consacrés à sa stabilité.

#### 2.1.3.1. Hamiltonien

Nous nous limitons au cas du complexe ( $D^+, X$ ) faiblement lié pour lequel l'approximation de la masse effective est bien adaptée. La fonction d'onde du complexe est alors décrite par le produit d'une fonction enveloppe lentement variable dans l'espace direct par une fonction cristalline produit des fonctions de Bloch des extrema des bandes de valence et de conduction (Dean et Herbert 1979). L'équation effective pour l'énergie  $E$  et la fonction enveloppe  $\psi$  peut alors s'écrire :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h - \frac{e^2}{\kappa r_e} + \frac{e^2}{\kappa r_h} - \frac{e^2}{\kappa r_{eh}} \right\} \psi(r_e, r_h) = E \psi(r_e, r_h), \quad (2.1)$$

où  $m_e^*$  et  $m_h^*$  représentent les masses effectives de l'électron et du trou.  $r_e$  et  $r_h$  désignent respectivement les distances de l'électron et du trou par rapport à l'impureté ionisée,  $r_{eh}$  est la distance électron-trou.  $\kappa$  est une constante diélectrique introduite de manière phénoménologique pour tenir compte des effets dus à la polarisation du réseau.

En utilisant les unités atomiques avec comme unité de longueur le rayon de Bohr effectif du donneur neutre dans le semi-conducteur massif  $a_D = \kappa \hbar^2 / e^2 m_e^*$ , et comme unité d'énergie,  $\hbar^2 / m_e^* a_D^2$ , égale au double de la valeur absolue de l'énergie du donneur neutre à 3D, l'équation (2.1) devient :

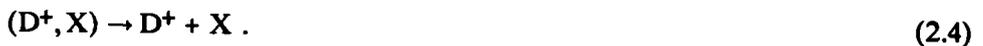
$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{\sigma}{2} \Delta_h - \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_{eh}} \right\} \psi(r_e, r_h) = E \psi(r_e, r_h), \quad (2.2)$$

où  $\sigma$  représente le rapport des masses effectives de l'électron et du trou.

Lorsque  $\sigma$  tend vers zéro, le complexe  $(D^+, X)$  devient analogue à la molécule d'Hydrogène ionisée  $H_2^+$  d'énergie totale égale à  $-0.602$  u.a (Hylleraas 1933). Lorsque  $\sigma$  tend vers l'infini, le complexe  $(D^+, X)$  se réduit au système donneur neutre ( $D^0$ ) plus un trou libre (h).

### 2.1.3.2. Energie et stabilité

Le complexe  $(D^+, X)$  admet deux processus distincts de dissociation qui sont les suivants :



L'énergie totale des produits de dissociation issus du processus (2.3) est égale à  $-0.5$

---

u.a . Celle des produits issus du processus (2.4) est égale à  $-0.5 / (1+\sigma) \geq -0.50$  quelle que soit la valeur de  $\sigma$ . Par conséquent, le produit de dissociation le plus stable correspond à un donneur neutre et à un trou libre, non liés. La condition de stabilité s'écrit donc :

$$\frac{E}{E_D} \geq 1 , \quad (2.5)$$

$E_D$  étant l'énergie totale du donneur neutre. L'application du théorème de Hellmann-Feynman permet d'écrire (Levy-Leblond 1969) :

$$\frac{\partial E}{\partial \sigma} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \sigma} \right\rangle = T_h \geq 0 \quad \forall \sigma . \quad (2.6)$$

L'énergie totale du complexe est donc une fonction strictement croissante de  $\sigma$ . Nous pouvons en conclure qu'il existe une valeur critique  $\sigma_c$  pour laquelle l'énergie du (D<sup>+</sup>, X) est égale à  $-0.50$  u.a . Pour les valeurs de  $\sigma$  supérieures à  $\sigma_c$ , le complexe cesse d'être stable et se dissocie selon le processus (2.3).

Différents auteurs ont évalué le domaine de stabilité du complexe en déterminant son énergie de liaison par différentes méthodes.

En utilisant un potentiel d'interaction entre le donneur neutre et le trou variant en  $1/r^4$  (Teller 1930); (Landau et Lifchitz III 1975, p 395), Hopfield (1964) a montré que le complexe (D<sup>+</sup>, X) reste stable tant que  $\sigma < 0.71$ . Sharma et Rodriguez (1967) ont utilisé la similitude entre le complexe excitonique (D<sup>+</sup>, X) et la molécule d'Hydrogène ionisée H<sub>2</sub><sup>+</sup> et déterminé l'énergie du complexe par la méthode adiabatique seulement bien adaptée pour de très petites valeurs de  $\sigma$ . Leur fonction d'onde variationnelle s'exprime sous la forme du produit d'une fonction "électronique" g et d'une fonction "nucléaire" f :

$$\psi = f(\mathbf{r}_h) g(\mu, \nu, \phi) , \quad (2.7)$$

dans un système de coordonnées elliptiques :

$$\mu = \frac{r_e + r_{eh}}{r_h}, \quad \nu = \frac{r_e - r_{eh}}{r_h}. \quad (2.8)$$

$g$  est la fonction de James (1935) normée à l'unité :

$$g(\mu, \nu, \phi) = \exp(-\delta\mu)(1+c\nu^2), \quad (2.9)$$

$\delta$  et  $c$  sont deux paramètres variationnels.

La fonction "nucléaire"  $f$  est donnée par :

$$f(r_h) = \sqrt{r_h} F(r_h). \quad (2.10)$$

Finalement, Sharma et Rodriguez ont conclu à la stabilité du complexe  $(D^+, X)$  lorsque le rapport  $\sigma$  est inférieur à 0.20. La méthode adiabatique, suppose que le trou est nettement plus massif que l'électron. Lorsque cette condition n'est plus vérifiée, l'énergie obtenue est supérieure à l'énergie réelle du complexe, d'où une sous-estimation de la valeur critique du rapport des masses effectives  $\sigma_c$ .

La première étude variationnelle non adiabatique est due à Suffczynski, Gorzkowski et Kowalczyk (1967). Leur fonction d'onde tient compte des trois corrélations spatiales interparticules :

$$\psi = r_h^p \sum_{i=1}^3 X_i \exp [-(A_i r_e + B_i r_{eh} + C_i r_h)], \quad (2.11)$$

où  $X_i$ ,  $A_i$ ,  $B_i$ , et  $C_i$  sont des paramètres variationnels. Les auteurs ont montré que le complexe  $(D^+, X)$  restait stable pour  $\sigma < 0.333$ . Cette valeur critique améliore sensiblement celle trouvée par Sharma et Rodriguez.

Rotenberg et Stein (1969) ont étudié la stabilité du système atomique  $(H-e^+)$  similaire au complexe  $(D^+, X)$  en fonction du rapport  $\sigma$  des masses de l'électron et du positron. Leur fonction d'onde d'essai contient un terme (tail function) qui décrit le comportement asymptotique du complexe quand  $\sigma$  tend vers  $\sigma_c$  par valeurs inférieures.

Cette fonction d'onde s'écrit :

$$\psi = \frac{D}{\pi\sqrt{8}} \exp(-A_1 r_1 - A_2 r_2 - A_{12} r_{12}) \sum_i a_i r_1^{n_i} r_2^{l_i} r_{12}^{m_i} + \frac{D}{2\pi} \exp(-r_1) \frac{\exp(-\alpha r_2) - \exp(-\beta r_2)}{r_2}, \quad n_i + l_i + m_i \leq N. \quad (2.12)$$

$r_1$  et  $r_2$  sont respectivement les distances de l'électron et du positron par rapport au proton supposé infiniment lourd.  $D$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_{12}$ ,  $a_i$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres variationnels.  $n_i$ ,  $l_i$  et  $m_i$  sont des entiers positifs ou nuls. Le premier terme de l'équation (2.12) traduit les trois corrélations spatiales qui peuvent exister au coeur du système (H-e<sup>+</sup>), il décrit le complexe quand le rapport des masses  $\sigma = m_{e^-} / m_{e^+}$  tend vers zéro, (H-e<sup>+</sup>) peut alors être assimilé à l'ion H<sub>2</sub><sup>+</sup>. Le second terme décrit le complexe lorsque  $\sigma$  tend vers  $\sigma_c$ . En effet, dans cette limite l'énergie de liaison du système (H-e<sup>+</sup>) tend vers zéro. Le système se décompose en un atome d'Hydrogène plus un positron libre. L'atome d'Hydrogène subit alors l'action d'un champ électrique extérieur  $F$  d'intensité  $1/(r_2^2)$  créé par le positron (Effet quadratique). En prenant  $N = 6$ , Rotenberg et Stein ont montré que le système atomique (H-e<sup>+</sup>) est stable quand le rapport des masses  $\sigma$  est compris entre 0 et 0.454.

Skettrup et al. (1971) ont ensuite étudié la stabilité du complexe (D<sup>+</sup>, X) en utilisant la fonction d'essai suivante :

$$\psi = r_h^p \sum_{i=1}^N X_i \exp(-(A_i r_e + B_i r_h + C_i r_h)) + X_{N+1} \exp(-r_e) \frac{\exp(-C_0 r_h) - \exp(-C r_h)}{r_h}. \quad (2.13)$$

Le premier terme de cette fonction est identique à la fonction d'onde de Suffczynski et al. (1967). Le second terme est semblable à celui introduit par Rotenberg et Stein (1969) pour décrire le comportement asymptotique du complexe lorsque  $\sigma$  tend vers  $\sigma_c$  (tail function).  $X_i$ ,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $C_0$ , et  $C$  sont des paramètres variationnels. En prenant

$N = 4$ , Skettrup et al. ont montré que le complexe est stable pour les valeurs de  $\sigma$  inférieures à 0.426.

Les méthodes que nous venons d'exposer plus haut nous donnent la gamme de stabilité du complexe, ainsi que les énergies totale et de liaison pour les semi-conducteurs dont le rapport  $\sigma$  est compris entre 0 et  $\sigma_c$ . Cependant, Il ne faut pas oublier que le modèle de travail qui a aboutit à l'Hamiltonien (2.1) est simple, et omet plusieurs effets. Certains de ces effets peuvent parfois se révéler importants, et conduire à des disparités lors de la confrontation des résultats théoriques et expérimentaux. Pour remédier à ce problème, et réduire l'écart entre résultats théoriques et expérimentaux il est impératif d'apporter quelques corrections.

### *2.1.3.3. Correction due aux effets de la polarisation*

Le mouvement d'un électron ou d'un trou dans un cristal semi-conducteur provoque un déplacement en sens opposé des charges positives et négatives, et entraîne une polarisation du réseau. Cette polarisation a pour effet de réduire les interactions coulombiennes entre porteurs de charge. Elle est traduite généralement par une constante diélectrique  $\kappa > 0$ , introduite d'une manière phénoménologique dans le potentiel coulombien pour tenir compte de l'effet d'écran. Dans le cas d'un semi-conducteur covalent, la polarisation induite n'est due qu'aux électrons. Dans les semi-conducteurs à caractère ionique très prononcé, les ions et les électrons interagissent fortement. Par leurs mouvements respectifs, électrons et trous provoquent une polarisation des électrons de valence, ainsi qu'une polarisation des ions du réseau. Chacune des quasi-particules est accompagnée dans son déplacement par un nuage de phonons virtuels à travers lequel elle va interagir (Petelenz et Smith 1981). Le potentiel d'interaction interparticules n'est plus purement coulombien. Les masses effectives doivent être remplacées par les masses des polarons de l'électron et du trou pour tenir compte de la déformation du réseau.

Elkomoss (1971), a calculé l'énergie du complexe  $(D^+, X)$  en utilisant la méthode de Pekeris (1962), et en modélisant la polarisation ionique par le potentiel effectif approché de Haken (1956) :

$$\frac{1}{\kappa(r_{12})} = \frac{1}{\kappa_{\infty}} + \left( \frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa_{\infty}} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} (\exp(-\epsilon_e r_{12}) + \exp(-\epsilon_h r_{12})) \right\}. \quad (2.14)$$

$\kappa_{\infty}$  désigne la constante diélectrique optique (hautes fréquences).  $\kappa_0$  est la constante diélectrique statique (basses fréquences).  $\epsilon_e$  et  $\epsilon_h$  sont donnés par :

$$\epsilon_e = \sqrt{4\pi m_e^* \omega / h}, \quad \epsilon_h = \sqrt{4\pi m_h^* \omega / h}. \quad (2.15)$$

$\epsilon_e$  et  $\epsilon_h$  désignent les inverses des rayons des polarons de l'électron et du trou.  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont les masses effectives de l'électron et du trou (masses des bandes).  $\omega$  est la pulsation des phonons longitudinaux optiques (LO). Elkomoss a montré que la valeur critique du rapport des masses effectives est non seulement sensible à la fonction d'onde choisie, mais aussi dépendante de l'extension spatiale du complexe, et des paramètres du matériau : constantes diélectriques statique et optique, masses effectives de l'électron et du trou, et pulsation des phonons (LO). Elkomoss a aussi confronté ses résultats théoriques aux valeurs expérimentales correspondant à plusieurs semi-conducteurs tels CdS, CdTe, ZnSe, ZnTe et ZnO, et a trouvé un assez bon accord entre la théorie et l'expérience.

Petelenz et Smith ont calculé l'énergie du complexe (D<sup>+</sup>, X) et de l'exciton (X) dans les semi-conducteurs polaires, caractérisés par une forte interaction électron-phonon. Pour traduire la polarisation du réseau, ils ont utilisé la fonction d'écrantage de Pollmann et Büttner (1975) qui s'écrit en unités atomiques :

$$V_{PB} = V_H + \frac{\kappa}{2\Gamma} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} (\exp(-\epsilon_e r_e) - \exp(-\epsilon_h r_h)). \quad (2.16)$$

$V_H$  représente la fonction d'écrantage de Haken.  $\kappa$  dépend des constantes diélectriques statique et optique :

$$\kappa = \kappa_0 \left( \frac{1}{\kappa_{\infty}} - \frac{1}{\kappa_0} \right). \quad (2.17)$$

Dans le cas de CdS, la valeur critique  $\sigma_c$  égale à 0.618 est largement supérieure à celle obtenue avec des interactions purement coulombiennes. Notons que pour ce composé,

l'énergie de liaison de l'exciton est supérieure à l'énergie de liaison du donneur neutre quand  $\sigma$  est compris entre 0 et 0.2. Dans cet intervalle, Le processus de dissociation le plus favorable est celui qui donne naissance à un exciton (cf (2.4)). En conséquence, l'énergie de liaison du complexe doit être calculée par rapport à l'exciton et non par rapport au donneur neutre.

### *2.1.3.4. Influence de l'anisotropie du cristal*

En pratique, beaucoup de semi-conducteurs présentent une anisotropie plus ou moins marquée. Les tenseurs masses effectives et constantes diélectrique doivent alors refléter les propriétés de symétrie du cristal.

Pour étudier l'influence de l'anisotropie sur l'énergie de liaison du complexe  $(D^+, X)$ , L. Stauffer et G. Munsch (1982) ont considéré le cas d'un cristal présentant un axe d'anisotropie principal Oz (Cas correspondant aux semi-conducteurs qui cristallisent dans la structure Wurtzite). Ils ont introduit les composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe Oz des tenseurs masses effectives :  $m_{e\parallel}$  et  $m_{e\perp}$  pour l'électron,  $m_{h\parallel}$  et  $m_{h\perp}$  pour le trou, ainsi que les composantes du tenseur diélectrique  $\kappa_{\parallel}$  et  $\kappa_{\perp}$ .

Ils ont montré que la valeur absolue de l'énergie du complexe, est une fonction strictement croissante du paramètre d'anisotropie de l'électron, et que par conséquent la liaison du complexe  $(D^+, X)$  est renforcée par l'anisotropie de la bande de conduction. En revanche, cette énergie est quasi insensible aux variations du paramètre d'anisotropie du trou.

## 2.2. COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE DANS LES MILIEUX CONFINES

Dans un semi-conducteur massif, l'énergie de liaison des complexes excitoniques est de l'ordre du meV. Elle est proche de l'énergie  $k_B T \simeq 26$  meV caractérisant l'agitation thermique à température ambiante. En conséquence, l'observation des transitions optiques associées à des complexes excitoniques ne peut donc être possible qu'à très basse température.

Dans les structures semi-conductrices à dimensions réduites, les porteurs de charge sont confinés dans un espace plus restreint, ce qui accentue le recouvrement entre fonctions d'onde d'électrons et de trous. De ce fait on peut s'attendre à ce qu'en valeur absolue, les énergies des excitons et des complexes excitoniques soient plus élevées dans les milieux confinés. Dans la mesure où l'énergie de corrélation (i.e. la différence entre l'énergie totale et celle du produit de dissociation) augmente également avec le confinement, on peut s'attendre à ce que leur observation expérimentale devienne possible à des températures plus élevées.

### 2.2.1. Cas limite strictement bidimensionnel

Durant les deux dernières décennies, la majorité des travaux théoriques dans le domaine des structures de basse dimensionnalité a été consacrée à l'étude de l'exciton (X). Seules quelques rares études ont traité le problème des complexes excitoniques.

Les premiers travaux voués à l'étude du complexe (D<sup>+</sup>, X) dans un milieu bidimensionnel (2D) sont dus à B. Stébé et L. Stauffer (Stébé et Stauffer 1989; Stauffer et Stébé 1989) qui ont utilisé une procédure variationnelle pour le calcul de l'énergie totale du complexe. Ils ont utilisé une fonction d'onde à 55 termes de type Hylleraas (1929) :

$$\psi(s, t, u) = \phi(ks, kt, ku) , \quad (2.18.a)$$

$$\phi(s, t, u) = \sum_{lmn} C_{lmn} \exp(-s/2) s^l u^m t^n . \quad (2.18.b)$$

s, t et u représentent les coordonnées elliptiques. l, m et n sont des entiers positifs ou nuls. k est un facteur d'échelle. Il est à remarquer que cette fonction est originale dans la mesure où les corrélations prises en compte dans l'exponentielle, sont relatives à des coordonnées centrées sur l'électron contrairement aux études antérieures. Cette fonction d'onde bien que plus simple, conduit à des résultats satisfaisant à 3D ( $\sigma_c = 0.365$ ). Elle a permis aux auteurs de montrer que le passage du semi-conducteur massif (3D) au semi-conducteur bidimensionnel (2D), renforce d'une manière notable la liaison du

complexe et que la valeur critique du rapport des masses effectives à 2D est égale à 0.88. Cette valeur est nettement supérieure à  $\sigma_c^{3D}$ .

### 2.2.2. Complexe ( $D^+$ , X) dans un puits quantique simple à une dimension

L'exciton lié à une impureté de type donneur ionisé dans un puits quantique simple fini a été étudié du point de vue théorique par Stauffer et Stébé (Stauffer et Stébé 1991; Stébé et al. 1993) dans le cadre de l'approximation de la masse effective. Les calculs numériques ont été particularisés au cas d'un puits quantique de type GaAs/Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As. La fonction d'onde utilisée est de la forme :

$$\psi = f_e(z_e) f_h(z_h) (1 + z_e z_h) \exp(-s/2) \sum_{lmn} C_{lmn} s^l u^m t^n . \quad (2.19)$$

Les auteurs ont montré que l'énergie ainsi que la stabilité du complexe sont renforcées comparativement au cas 3D, et que la stabilité du complexe est maximale pour une largeur du puits de GaAs voisine de 50 Angströms.

### 2.2.3. Complexe ( $D^+$ , X) dans une microcristallite de semi-conducteur

Aucun travail théorique n'avait été consacré à l'étude du complexe ( $D^+$ , X) dans une microsphère lorsque nous avons abordé son étude en 1991. La seule publication relative à ce sujet, et parue à ce jour (1995), est due à Ping et Dalal (1992). Dans le but de pouvoir ultérieurement comparer leur résultats au nôtres, nous résumons ci-dessous l'essentiel de leur étude.

Partant de l'hypothèse que le confinement quantique joue le rôle essentiel, Ping et Dalal traitent l'interaction coulombienne électron-trou en perturbation dans le cadre d'une méthode de type variation-perturbation. La validité de cette méthode est donc, *à priori*, limitée au cas des microsphères de rayons petits.

Rappelons tout d'abord le principe de la méthode variationnelle-perturbative, bien connue en chimie quantique. Partant d'une équation aux valeurs propres de la forme :

$$(H_1 + H_2) \psi = E \psi , \quad (2.20)$$

nous pouvons toujours ajouter et retrancher à  $H_1$  un opérateur  $\lambda H$  judicieusement choisi :

$$((H_1 + \lambda H) + (H_2 - \lambda H)) \psi = E \psi , \quad (2.21)$$

de telle sorte que l'équation suivante :

$$(H_1 + \lambda H) \psi_0 = H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0 , \quad (2.22)$$

ait une solution analytique.  $\lambda$  est un paramètre variationnel. Dans la mesure où  $H'(\lambda) = (H_2 - \lambda H)$  joue le rôle d'une perturbation, l'énergie fondamentale  $E(\lambda)$  est donnée par :

$$E(\lambda) = E_0(\lambda) + \Delta E(\lambda) , \quad (2.23)$$

où :

$$\Delta E(\lambda) = \Delta E^{(1)}(\lambda) + \Delta E^{(2)}(\lambda) + \dots . \quad (2.24)$$

$E_0(\lambda)$  est l'énergie fondamentale de l'Hamiltonien  $H_0$ .  $\Delta E^{(1)}(\lambda)$  et  $\Delta E^{(2)}(\lambda)$  sont les corrections au premier et au second ordre dues à la perturbation  $H'(\lambda)$ . Il est à remarquer que le paramètre  $\lambda$  est optimisé de manière à rendre minimal le rapport

$$\Xi = \left| \frac{\Delta E(\lambda)}{E_0(\lambda)} \right| \quad (2.25)$$

et non l'énergie totale.

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, et dans un modèle à deux bandes simples, isotropes et paraboliques, l'Hamiltonien effectif du complexe (D<sup>+</sup>, X) confiné dans une microcristallite s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h - \frac{e^2}{\kappa|r_e-a|} + \frac{e^2}{\kappa|r_h-a|} - \frac{e^2}{\kappa|r_e-r_h|} + V_w, \quad (2.26)$$

où  $a$  désigne le vecteur position de la charge ponctuelle (+e).  $V_w$  représente le potentiel total de confinement de la paire électron-trou :

$$V_w = V_{w_e} + V_{w_h}, \quad (2.27)$$

avec :

$$V_{w_i} = 0 \quad \text{si } r_i < R$$

$$V_{0i} \quad \text{si } r_i \geq R, \quad i=e,h. \quad (2.28)$$

$V_{0e}$  et  $V_{0h}$  sont les hauteurs de barrière de confinement de l'électron et du trou.

L'approximation de Ping et Dalal consiste à traiter le terme :

$$H'(\lambda) = \frac{e^2}{\kappa} \left\{ \frac{1}{|r_h-a|} - \frac{\lambda}{|r_h|} - \frac{1}{|r_e-a|} + \frac{\lambda}{|r_e|} - \frac{1}{|r_e-r_h|} \right\} \quad (2.29)$$

en perturbation. L'énergie fondamentale de l'Hamiltonien H est alors donnée par :

$$E = E_e + E_h + \langle \psi_e \psi_h | H'(\lambda) | \psi_e \psi_h \rangle. \quad (2.30)$$

Dans le cas particulier de microcristallites de CdS, Ping et Dallal ont montré que le confinement renforce la liaison du complexe (+e,X) quel que soit la valeur du rapport  $a/R$ , et que pour un rayon R donné, l'énergie totale de la paire électron-trou en présence de la charge ponctuelle localisée est une fonction strictement croissante du rapport  $a/R$  variant entre 0 et 1. Ainsi, l'énergie de la paire est minimale quand la charge fixe est placée au centre. En revanche, elle est maximale lorsque la charge fixe est placée à la frontière du domaine de confinement. Une dispersion énergétique due à la position de la charge est alors possible même en l'absence de dispersion de taille des microsphères.

Ces conclusions sont toutefois limitées au domaine de validité de la méthode, c'est à dire au régime du fort confinement i.e.  $R < a_D$ . Pour les régimes de confinement intermédiaire et faible i.e.  $R > a_D$ , l'énergie potentielle d'interaction  $V_{eh}$  est du même ordre de grandeur que l'énergie cinétique totale. La méthode variation-perturbation devient alors inappropriée et son utilisation conduit à une surestimation de l'énergie totale du système (+e, X).



## CHAPITRE 3

### **ENERGIE FONDAMENTALE DU COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR**

#### **3.1. INTRODUCTION**

Dans le présent chapitre, nous étudions l'état fondamental du complexe  $(D^+, X)$  issu de la liaison entre un exciton  $(X)$  et une impureté peu profonde de type donneur ionisé  $(D^+)$ , placée au centre d'une microcristallite de semi-conducteur noyée dans une matrice d'un matériau isolant.

Au paragraphe (3.2) nous donnons l'équation de Schrödinger effective du système dans le cadre de l'approximation de la fonction enveloppe, et précisons son domaine de validité. Au paragraphe (3.3) nous résolvons cette équation pour l'état fondamental en utilisant la méthode variationnelle. Nous déterminons l'énergie totale du complexe en fonction du rayon  $R$  de la microsphère et du rapport des masses effectives  $\sigma$ . Nous particularisons nos calculs numériques à deux valeurs de  $\sigma$  situées de part et d'autre de  $\sigma_c^{3D}$  :  $\sigma = 0.2$  et  $\sigma = 0.8$ . Les énergies obtenues, nous permettront, au Chapitre 4, de discuter de la stabilité du complexe. Les fonctions d'onde d'essai associées, seront utilisées au Chapitre 5 pour l'étude de ses propriétés optiques. Dans le dernier paragraphe, nous traitons le cas limite d'un complexe  $(D^+, X)$  confiné dans une microcristallite de rayon quasi nul. En utilisant un développement limité à l'ordre un de notre fonction d'onde, nous donnons les expressions asymptotiques des énergies potentielle, cinétique, totale et de corrélation du complexe, ainsi que les paramètres variationnels optimaux correspondant à ce régime de confinement.

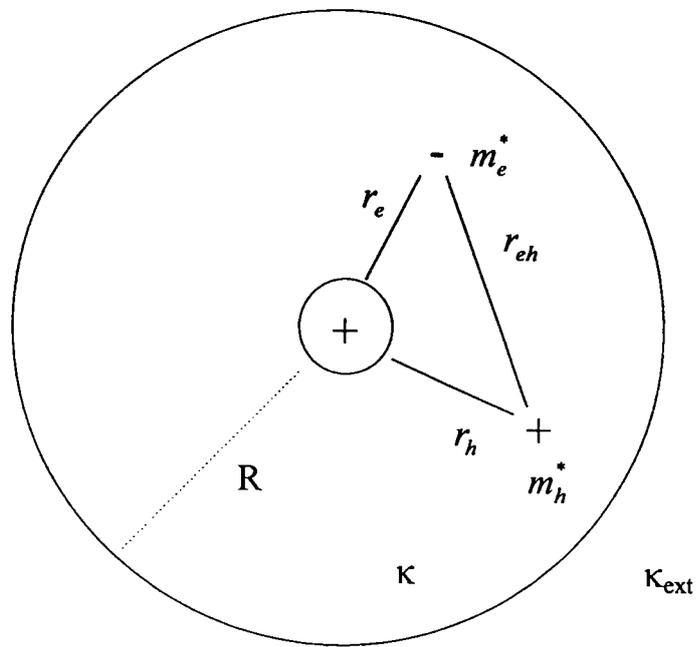


Figure (3.1)  
Complexe exciton-donneur ionisé  
confiné dans une microcristallite de semi-conducteur.

### 3.2. EQUATION DE LA MASSE EFFECTIVE

Nous considérons un complexe (D<sup>+</sup>, X) confiné dans une microcristallite de semi-conducteur de forme sphérique, noyée dans une matrice isolante dont la nature dépend du procédé de synthèse des microsphères (cf figure (3.1)). Nous nous proposons de calculer l'énergie du complexe, et d'étudier l'incidence du confinement quantique sur sa liaison.

Nous admettons par ailleurs que le rapport volume/surface des microsphères est grand devant le rayon de Bohr effectif du donneur neutre à 3D. La structure cristalline du semi-conducteur massif n'est donc pas altérée. Ce qui nous permet d'étendre l'application de l'approximation de la masse effective au cas de la microcristallite. Dans le cas contraire, i.e.  $R \rightarrow 0$ , il y aurait réarrangement des atomes selon une structure très différente de la structure cristalline du massif (Wang et al. 1987); (Wang et Herron 1990). L'approximation de la masse effective deviendrait inappropriée. Il serait alors adéquat d'utiliser d'autres approches microscopiques, telles que la méthode des liaisons fortes (Lippens et Lannoo 1989), ou encore la méthode des pseudopotentiels empiriques (Rama Krichna et Friesner 1991 [1],[2]).

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, et dans un modèle à deux bandes simples, isotropes et paraboliques, et pour un cristal semi-conducteur à gap direct, l'équation aux valeurs propres du complexe (D<sup>+</sup>, X) confiné dans la microsphère s'écrit :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h - \frac{e^2}{\kappa r_e} + \frac{e^2}{\kappa r_h} - \frac{e^2}{\kappa r_{eh}} + V_{w_e} + V_{w_h} \right\} \psi(r_e, r_h) = (\epsilon - \epsilon_g) \psi(r_e, r_h) = E \psi(r_e, r_h) . \quad (3.1)$$

$m_e^*$  et  $m_h^*$  sont les masses effectives de l'électron et du trou.  $r_e$  et  $r_h$  désignent respectivement les distances de l'électron et du trou par rapport à l'impureté ionisée désormais placée à l'origine,  $r_{eh}$  est la distance électron-trou.

---

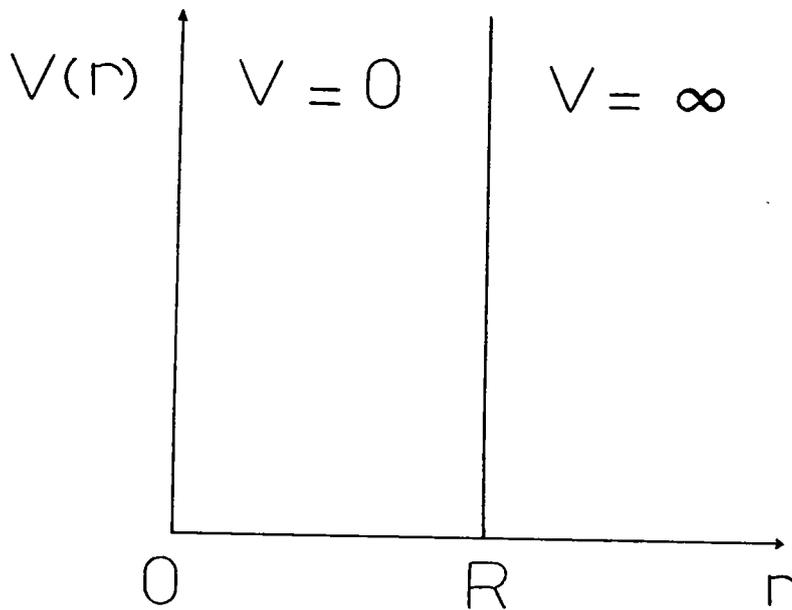


Figure (3.2)  
Puits de potentiel modélisant  
le confinement quantique à l'intérieur d'une microcristallite.

$\kappa$  est une constante diélectrique introduite de manière phénoménologique pour tenir compte de l'effet d'écran de l'ensemble des électrons du cristal, ainsi que de la polarisation des ions.  $\psi(r_e, r_h)$  et  $\epsilon$  désignent respectivement la fonction d'onde enveloppe et l'énergie totale du complexe,  $\epsilon_g$  correspond à la bande interdite du semi-conducteur massif.  $V_{w_e}$  et  $V_{w_h}$  représentent les potentiels de confinement de l'électron et du trou. L'équation ci-dessus se simplifie en utilisant un système d'unités "atomiques", avec comme unité de longueur le rayon de Bohr effectif du donneur neutre dans le semi-conducteur massif,  $a_D = \kappa \hbar^2 / e^2 m_e^*$ , et comme unité d'énergie le double de l'énergie du donneur neutre à 3D,  $\hbar^2 / m_e^* a_D^2$ . Dans ces conditions, l'équation aux valeurs propres du complexe se réécrit :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{\sigma}{2} \Delta_h - \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_{eh}} + V_{w_e} + V_{w_h} \right\} \psi(r_e, r_h) = E \psi(r_e, r_h) . \quad (3.2)$$

$\sigma$  représente le rapport des masses effectives de l'électron et du trou.

L'interface entre la microcristallite et le milieu extérieur, est caractérisée par une différence appréciable de gap, se traduisant par une barrière de potentiel quasi infranchissable pour les porteurs de charge. Ces derniers se retrouvent confinés à l'intérieur de la microsphère. Le profil exact de cette barrière de potentiel est mal connu, et peut être compliqué, en tout état de cause. Cependant, pour simplifier, nous supposons que la jonction entre le semi-conducteur et le milieu environnant est *abrupte*, et que le potentiel est *infini* à l'extérieur de la microcristallite (cf figure (3.2)). Le potentiel total de confinement s'écrit alors :

$$V_w = V_{w_e} + V_{w_h} , \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} V_{w_i} &= 0 & \text{si } r_i < R \\ &\infty & \text{si } r_i \geq R \quad i=e,h . \end{aligned} \quad (3.4)$$

L'introduction de ce potentiel perturbateur brise l'invariance par translation de l'Hamiltonien effectif du complexe de sorte que l'énergie totale dépend de la position de l'impureté à l'intérieur de la microcristallite.

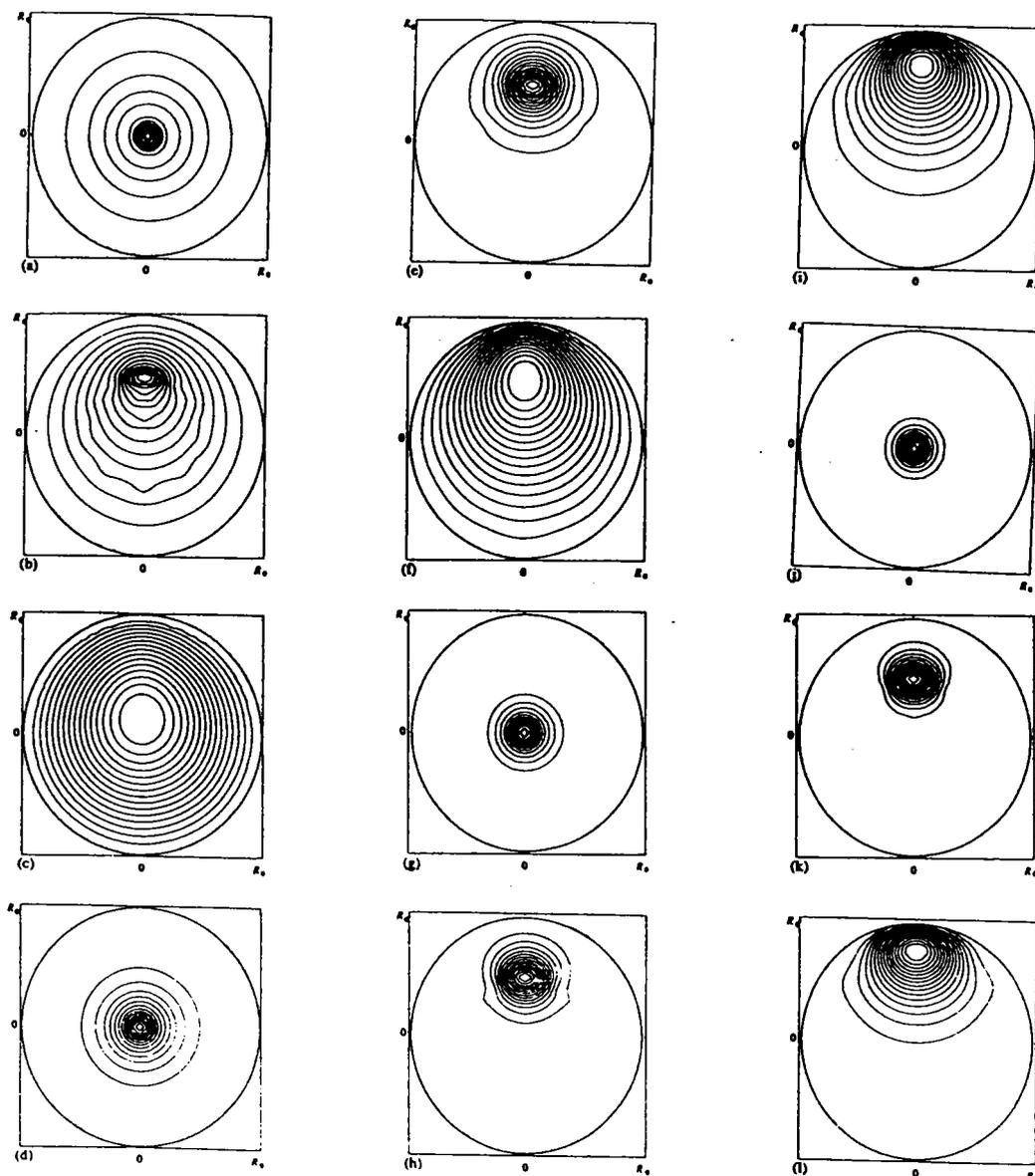


Figure (3.3)

Racine carrée de la densité électronique de l'état fondamental du donneur neutre, confiné dans une microcristallite de CdSe de rayon  $R_0 = 50$  angström, la position de l'impureté étant donnée par (a)  $r_2 = 0$ , (b)  $R_0/2$ , (c)  $R_0$ . Pour un rayon  $R_0 = 200$  angström, la position de l'impureté étant donnée par (d)  $r_2 = 0$ , (e)  $R_0/2$ , (f)  $R_0$ . Pour un rayon  $R_0 = 350$  angström avec (g)  $r_2 = 0$ , (h)  $R_0/2$ , (i)  $R_0$ . Pour un rayon  $R_0 = 500$  angström avec (j)  $r_2 = 0$ , (k)  $R_0/2$ , (l)  $R_0$ . La séparation entre deux contours successifs est égale à  $1/16$  de la valeur maximale de la densité (empruntée à Nomura et Kobayashi 1994).

Dans le cas d'un donneur neutre ( $D^0$ ), confiné dans une microcristallite de rayon  $R$  en puits infini, les études antérieures (Ekimov et al. 1989 [1], 1990); (Nomura et Kobayashi 1994) ont bien montré que, pour l'état fondamental ( $1s$ ), la position centrale correspond à l'énergie totale la plus basse et à l'état du donneur le plus lié. Au contraire, lorsque l'impureté est localisée à la surface, l'énergie totale est la plus élevée, ce qui correspond à l'état le moins lié. Ce résultat s'explique de la manière suivante : la position centrale engendre un encombrement propre minimal du donneur neutre, conservant ainsi la symétrie sphérique ( $1s$ ) de l'état fondamental (cf figure (3.3)). A contrario, la position frontalière est génératrice d'un encombrement maximal. Dans ce cas, la symétrie sphérique est rompue. La valeur absolue de l'énergie totale du donneur neutre est alors diminuée et sa liaison est affaiblie. Entre ces deux cas limites, l'énergie totale croît d'une manière monotone. D'autre part, au fur et à mesure que le rayon  $R$  de la microsphère devient grand par rapport au rayon de Bohr effectif  $a_D$ , l'effet de la position de l'impureté sur l'énergie totale du complexe diminue, et finit par s'estomper dans la limite  $R \rightarrow \infty$  où l'invariance par translation est retrouvée. Nous pouvons étendre au complexe ( $D^+$ , X) cette discussion relative au donneur neutre ( $D^0$ ). Il apparaît alors que pour un rayon  $R$  donné, la position centrale de l'impureté correspond à l'énergie la plus basse et à l'état le plus lié. Cette conclusion est en accord avec l'étude de Ping et Dalal (1992), (cf figure (3.4)).

Dans l'expression de l'opérateur énergie potentielle coulombienne (cf (3.2)), nous n'avons pas tenu compte des effets de polarisation dus à la différence entre les constantes diélectriques du semi-conducteur et du milieu environnant. Ces effets peuvent devenir importants et affecter l'énergie totale du complexe quand il s'agit de microcristallites de petite taille, et d'une interface fortement hétérogène du point de vue diélectrique (Brus 1983, 1984). L'opérateur énergie potentielle totale s'écrit dans ce cas :

$$V_p = V_{ep} + V_{hp} + V_{ehp} \quad (3.5)$$

$V_{ep}$  et  $V_{hp}$  sont donnés par (Xia 1989) :

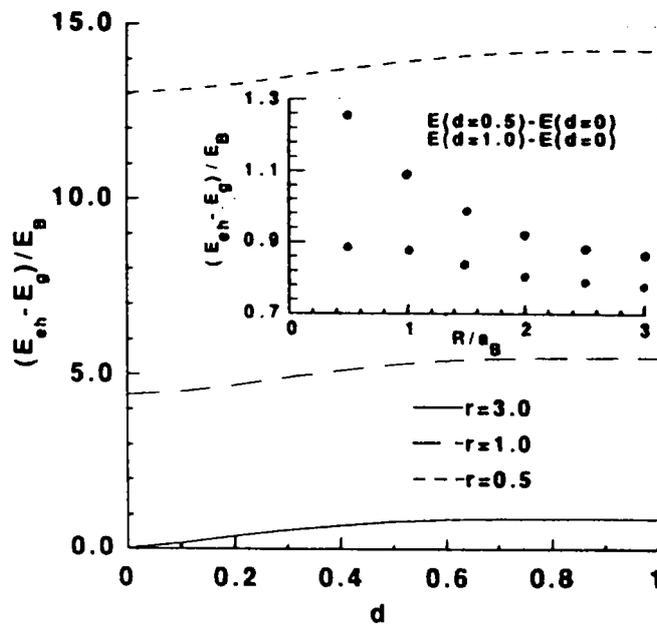


Figure (3.4)

Energie du complexe (+e, X) confiné à l'intérieur d'une microcristallite de CdS en fonction du rapport  $d = a/r$ .  $a$  désigne la position de la charge fixe par rapport au centre de la microsphère.  $r$  est le rayon de la microcristallite. La figure interne représente les variations de la différence énergétique  $\Delta E = E(d_1) - E(d_2)$  en fonction du rayon de la microcristallite (empruntée à Ping et Dalal 1992).

$$V_{ep} = -\frac{1}{r_e} + \frac{1}{2R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r_e}{R}\right)^{2n}, \quad (3.6)$$

$$V_{hp} = +\frac{1}{r_h} + \frac{2\alpha_0}{R} + \frac{1}{2R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r_e}{R}\right)^{2n}. \quad (3.7)$$

$V_{ehp}$  a pour expression (Brus 1984) :

$$\begin{aligned} V_{ehp} = & -\frac{1}{r_{eh}} + \frac{1}{2R} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r_e}{R}\right)^{2n} + \frac{1}{2R} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r_h}{R}\right)^{2n} \\ & - \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \frac{r_e^n r_h^n}{R^{2n+1}} P_n(\cos\theta), \end{aligned} \quad (3.8)$$

avec :

$$\alpha_n = \frac{(\epsilon-1)(n+1)}{\epsilon n+n+1}, \quad (3.9)$$

$$\epsilon = \frac{\kappa}{\kappa_{ext}}, \quad (3.10)$$

$P_n$  est le polynôme de Legendre de degré  $n$ ,  $\theta$  est l'angle entre  $r_e$  et  $r_h$ .

Lorsque le rayon  $R$  de la microcristallite de semi-conducteur devient assez grand devant le rayon de Bohr effectif  $a_D$ , ou bien lorsque le rapport  $\epsilon = \kappa/\kappa_{ext}$  tend vers l'unité (interface diélectriquement homogène), la contribution des effets de polarisation diélectrique devient négligeable,  $V_{ep} \rightarrow -1/r_e$ ,  $V_{hp} \rightarrow 1/r_h$ , et  $V_{ehp} \rightarrow -1/r_{eh}$ . Dans ce qui suit, nous admettons que cette condition est réalisée.

### 3.3. CALCUL VARIATIONNEL DE L'ENERGIE FONDAMENTALE

Du fait de la présence du potentiel d'interaction coulombienne entre l'électron et le trou  $V_{eh}$ , l'équation effective du complexe n'admet pas de solutions analytiques. Aussi, seule une méthode d'approximation permet-elle la résolution du problème. Nous avons opté pour la méthode variationnelle de Ritz, qui fournit une valeur approchée par excès de l'énergie fondamentale.

#### 3.3.1. Choix de la fonction d'onde d'essai

La description de la configuration du complexe nécessite en principe six coordonnées indépendantes. Compte tenu de la symétrie du problème, et de l'importance de l'interaction coulombienne électron-trou, nous avons opté pour les coordonnées utilisées par Hylleraas (1929) pour l'étude de l'atome d'Helium :  $(r_e, \theta_e, \phi_e, r_h, r_{eh}, \phi_h)$ .

Pour décrire l'état fondamental, nous avons choisi la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi = \sum_{mnp} C_{mnp} |mnp\rangle, \quad m+n+p \leq \omega, \quad (3.11)$$

où :

$$|mnp\rangle = r_e^m r_h^n r_{eh}^p \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R). \quad (3.12)$$

Cette fonction généralise celles utilisées par Stébé et al. (1989, 1993), pour l'étude du complexe  $(D^+, X)$  dans le semi-conducteur massif, bidimensionnel et dans un puits quantique simple (cf Chapitre 2). Le produit  $j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R)$  correspond à l'état fondamental d'une paire électron-trou confinée et non-corrélée. Sa présence tient compte de l'importance du confinement quantique dans le cas des petits rayons, et annule  $\psi$  à la surface de la sphère, en accord avec les conditions aux limites liées à

l'utilisation d'un puits de potentiel infini. Le facteur  $\exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh})$  traduit les corrélations coulombiennes attractives existant au sein du complexe. Il est à remarquer qu'un facteur exponentiel ne dépendant que des coordonnées  $r_e$  et  $r_h$  conduirait à une bien moins bonne énergie. Les entiers  $m$ ,  $n$  et  $p$  sont positifs ou nuls. Les coefficients  $C_{mnp}$  ainsi que les paramètres variationnels  $\alpha$  et  $\beta$  sont déterminés de manière à rendre l'énergie :

$$E(\alpha, \beta) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3.13)$$

minimale.  $\omega$  est un entier positif ou nul, il fixe le nombre de termes contenus dans la somme (3.11) selon la relation  $m+n+p \leq \omega$ . Dans le tableau suivant, nous donnons les dix triplets  $(m, n, p)$  satisfaisant à la condition  $m+n+p \leq 2$ , et que nous avons utilisé dans nos calculs.

$\omega$	$m$	$n$	$p$
0	0	0	0
1	0	0	1
	0	1	0
	1	0	0
2	1	1	0
	1	0	1
	0	1	1
	0	0	2
	0	2	0
2	0	0	0

Tableau (3.1). Triplets  $(m, n, p)$  qui obéissent à la condition  $m+n+p \leq 2$ .

### 3.3.2. Energie fondamentale du complexe

L'Hamiltonien effectif du complexe s'écrit :

$$H = T_e + \sigma T_h + V. \quad (3.14)$$

Dans notre système de coordonnées, on peut vérifier que les opérateurs énergies cinétiques  $T_e$  et  $T_h$  s'écrivent respectivement (Frost 1964) :

$$T_e = -\frac{1}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_e^2} - \frac{1}{r_{eh}} \frac{\partial}{\partial r_{eh}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{eh}^2} - \frac{r_e^2 - r_h^2 + r_{eh}^2}{2 r_e r_{eh}} \frac{\partial^2}{\partial r_e \partial r_{eh}}. \quad (3.15)$$

$$T_h = -\frac{1}{r_h} \frac{\partial}{\partial r_h} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_h^2} - \frac{1}{r_{eh}} \frac{\partial}{\partial r_{eh}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{eh}^2} - \frac{r_h^2 - r_e^2 + r_{eh}^2}{2 r_h r_{eh}} \frac{\partial^2}{\partial r_h \partial r_{eh}}. \quad (3.16)$$

L'opérateur énergie potentielle totale  $V$  s'écrit :

$$V = -\frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_{eh}}. \quad (3.17)$$

L'énergie totale moyenne dans l'état  $|\psi\rangle$  a pour expression :

$$\langle E(\alpha, \beta) \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} H_{mnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}}. \quad (3.18)$$

$$H_{mnp}^{m'n'p'} = T_{mnp}^{m'n'p'} + V_{mnp}^{m'n'p'}. \quad (3.19)$$

$$T_{mnp}^{m'n'p'} = T_e^{m'n'p'} + \sigma T_h^{m'n'p'}. \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} T_e^{m'n'p'} &= \frac{\pi^2}{2R^2} I(0,0,0) - \frac{m(m-1)}{2} I(-2,0,0) - \frac{p(p+m)}{2} I(0,0,-2) \\ &+ \frac{\alpha(2m+p)}{2} I(-1,0,0) + \frac{\beta(2p+m+1)}{2} I(0,0,-1) - \frac{\alpha^2 R^2 + \beta^2 R^2}{2R^2} I(0,0,0) - \frac{\beta\alpha}{2} I(-1,0,1) \\ &- \frac{\beta\alpha}{2} I(1,0,-1) + \frac{\beta\alpha}{2} I(-1,2,-1) + \frac{\alpha p}{2} I(1,0,-2) - \frac{\alpha p}{2} I(-1,2,-2) - \frac{mp}{2} I(-2,0,0) \\ &+ \frac{mp}{2} I(-2,2,-2) + \frac{m\beta}{2} I(-2,0,1) - \frac{m\beta}{2} I(-2,2,-1) - \frac{m\pi}{R} K(-1,0,0) + \frac{\alpha\pi}{R} K(0,0,0) \\ &- \frac{p\pi}{2R} K(1,0,-2) + \frac{\beta\pi}{2R} K(1,0,-1) - \frac{p}{2} M(0,0,0) + \frac{p}{2} M(0,2,-2) + \frac{\beta}{2} M(0,0,1) \\ &- \frac{\beta}{2} M(0,2,-1). \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}
 T_h^{m'n'p'} &= \frac{\pi^2}{2R^2} I(0,0,0) - \frac{n(n-1)}{2} I(0,-2,0) - \frac{p(p+n)}{2} I(0,0,-2) \\
 &+ \frac{\beta(2p+n+1)}{2} I(0,0,-1) - \frac{\beta^2 R^2}{2R^2} I(0,0,0) - \frac{n\beta}{2} I(0,-2,0) + \frac{n\beta}{2} I(2,-2,-2) \\
 &+ \frac{n\beta}{2} I(0,-2,1) - \frac{n\beta}{2} I(2,-2,-1) - \frac{n\pi}{R} J(0,-1,0) - \frac{p\pi}{2R} J(0,1,-2) + \frac{\beta\pi}{2R} J(0,1,-1) \\
 &- \frac{p}{2} L(0,0,0) + \frac{p}{2} L(2,0,-2) + \frac{\beta}{2} L(0,0,1) - \frac{\beta}{2} L(2,0,-1) .
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

$$V_{mnp}^{m'n'p'} = -I(-1,0,0) + I(0,-1,0) - I(0,0,-1) . \tag{3.23}$$

$$S_{mnp}^{m'n'p'} = I(0,0,0) . \tag{3.24}$$

Tous les éléments de matrice s'expriment en fonction des intégrales triples I, J, K, L et M définies par :

$$\begin{aligned}
 I &= I_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e-r_h|}^{r_e+r_h} dr_{eh} j_0^2(\pi r_e/R) j_0^2(\pi r_h/R) \\
 &\exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda+1} r_h^{n+n'+\mu+1} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} .
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

$$\begin{aligned}
 J &= J_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e-r_h|}^{r_e+r_h} dr_{eh} j_0^2(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R) \\
 &\cos(\pi r_h/R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda+1} r_h^{n+n'+\mu} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} .
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

$$\begin{aligned}
 K &= K_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e-r_h|}^{r_e+r_h} dr_{eh} j_0(\pi r_e/R) j_0^2(\pi r_h/R) \\
 &\cos(\pi r_e/R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda} r_h^{n+n'+\mu+1} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} .
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

$$\begin{aligned}
 L &= L_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e-r_h|}^{r_e+r_h} dr_{eh} j_0^2(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R) \\
 &j_1(\pi r_h/R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda+1} r_h^{n+n'+\mu} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} .
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

$$M = M_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} j_0(\pi r_e/R) j_0^2(\pi r_h/R) j_1(\pi r_e/R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda} r_h^{n+n'+\mu+1} r_{eh}^{p+p'+\nu+1}. \quad (3.29)$$

$j_0(x)$  et  $j_1(x)$  sont les fonctions de Bessel sphériques de premier type d'ordre 0 et 1 (Abramovitz et Stegun, p 438) :

$$j_0(x) = \frac{\sin(x)}{x}, \quad (3.30.a)$$

$$j_1(x) = \frac{\sin(x)}{x^2} - \frac{\cos(x)}{x}. \quad (3.30.b)$$

Dans le calcul des intégrales I, J, K, L, et M, l'intégration sur  $r_{eh}$  est effectuée analytiquement en utilisant la relation :

$$\int x^n e^{\gamma x} dx = e^{\gamma x} \sum_{i=1}^{n+1} (-1)^{i+1} \frac{n!}{(n+1-i)!} \frac{x^{n+1-i}}{\gamma^i}. \quad (3.31)$$

Ainsi :

$$\int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} \exp(-2\beta r_{eh}) = \sum_{i=1}^{p+p'+\nu+2} -\frac{(p+p'+\nu+1)!}{(p+p'+\nu+2-i)!} \frac{1}{(2\beta)^i} \{ (r_e + r_h)^{(p+p'+\nu+2-i)} e^{-2\beta(r_e + r_h)} - |r_e - r_h|^{(p+p'+\nu+2-i)} e^{-2\beta|r_e - r_h|} \}. \quad (3.32)$$

En revanche, les intégrations sur  $r_e$  et sur  $r_h$  sont effectuées numériquement.

Notons que la somme des deux premiers termes de  $T_e$  et de  $\sigma T_h$  fait apparaître l'énergie de la paire électron-trou confinée et non-corrélée  $E_p = \pi^2(1+\sigma)/2R^2$ , qui ne dépend ni de  $\alpha$  ni de  $\beta$ . Ceci montre qu'il est équivalent de procéder à la minimisation de l'énergie totale  $E$  ou à la minimisation de l'énergie de *corrélation* :

$$E^c = E - E_p, \quad (3.33)$$

qui traduit la cohésion du complexe confiné. Nous avons choisi d'appeler cette grandeur "énergie de corrélation" et non "énergie de liaison", terme réservé à la différence entre l'énergie totale et celle du produit de dissociation le plus stable pour un système purement coulombien.

### 3.3.3. Résultats du calcul variationnel

Pour deux valeurs distinctes de  $\sigma$  :  $\sigma = 0.2 < \sigma_c^{3D}$  et  $\sigma = 0.8 > \sigma_c^{3D}$ , nous déterminons l'énergie fondamentale du complexe en fonction du rayon R de la microcristallite. Nous utilisons une fonction d'onde d'essai à 10 termes ( $m+n+p \leq 2$ ), qui garantit une bonne précision sans pour autant rallonger le temps de calcul.

La figure (3.5) indique les variations de l'énergie de la paire  $E_p$ , et des énergies totale E, potentielle V, cinétique T, et de corrélation  $E^c$  du complexe en fonction du rayon R de la microcristallite pour un rapport des masses effectives  $\sigma = 0.2$ . Dans la limite  $R \rightarrow 0$ , les énergies potentielle V et de corrélation  $E^c$  varient en  $-1/R$ , les énergies cinétique T et totale E varient en  $+1/R^2$ . Ce comportement est étroitement lié à l'hypothèse de départ qui considère que les porteurs de charge sont complètement confinés à l'intérieur de la microsphère, et qui interdit tout effet tunnel. Lorsque  $R \rightarrow \infty$ ,  $E^c$  et E tendent vers une limite commune égale à  $-0.51$ ,  $T \rightarrow +0.51$ ,  $V \rightarrow -1.02$ , et  $E_p \rightarrow 0$ , valeurs limites qui sont en très bon accord avec les résultats du calcul, que nous avons effectué pour un complexe (D<sup>+</sup>, X) dans le semi-conducteur massif en utilisant la fonction d'essai suivante :

$$\psi_{3D} = \sum_{mnp} C_{mnp} |mnp\rangle, \quad m+n+p \leq 2, \quad (3.34)$$

où :

$$|mnp\rangle = r_e^m r_h^n r_{eh}^p \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}). \quad (3.35)$$

Cette fonction constitue la limite de la fonction (3.11,12) quand le rayon R de la microcristallite devient infini.

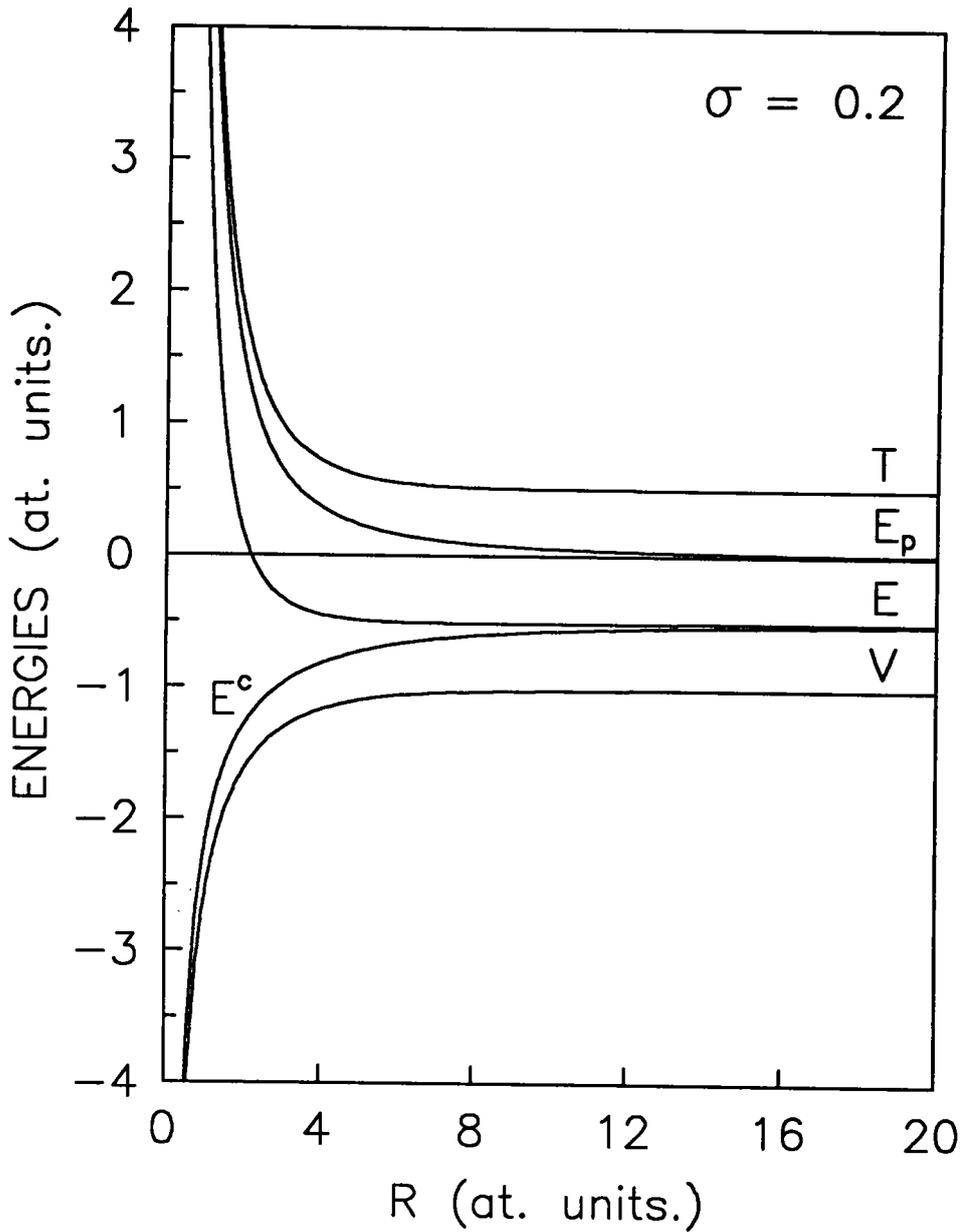


Figure (3.5)

Energies totale  $E$ , de corrélation  $E^c$ , cinétique  $T$  et potentielle  $V$  du complexe  $(D^+, X)$  tracées en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite pour un rapport des masses effectives  $\sigma$  égal à 0.2.  $E_p$  est l'énergie de la paire électron-trou confinée et non-corrélée.

Dans la limite  $R \rightarrow \infty$ , l'action du potentiel de confinement  $V_w$  s'estompe, seule l'action du potentiel coulombien subsiste, et la relation  $2E = -2T = V$ , traduit le théorème du viriel pour un système de particules avec interactions coulombiennes (Bethe et Salpeter, page 165).

La figure (3.6) traduit les variations des énergies potentielles  $V_e$ ,  $V_h$  et  $V_{eh}$  en fonction du rayon  $R$  pour un rapport des masses effectives  $\sigma = 0.2$ . Cette figure illustre très bien la compétition existant entre les potentiels coulombien et de confinement. En effet, dans la limite  $R \rightarrow 0$ , l'effet du confinement quantique prévaut.  $V_e$  est sensiblement égale à  $-2.43/R$ ,  $V_h$  et  $V_{eh}$  varient respectivement comme  $+2.43/R$  et  $-1.78/R$  (cf paragraphe 3.4.). Lorsque  $R$  tend vers l'infini, l'effet du confinement quantique disparaît au profit de l'interaction coulombienne,  $V_e \rightarrow -0.89$ ,  $V_h \rightarrow +0.30$ , et  $V_{eh} \rightarrow -0.43$  en accord avec les résultats du cas limite 3D.

La figure (3.7) représente les variations de l'énergie de la paire  $E_p$ , et des énergies totale  $E$ , potentielle  $V$ , cinétique  $T$ , et de corrélation  $E^c$  du complexe en fonction du rayon  $R$  pour un rapport des masses  $\sigma = 0.8$ . Lorsque  $R$  tend vers zéro, nous retrouvons les conclusions relatives au cas  $\sigma = 0.2$ . En revanche, dans la limite  $R \rightarrow \infty$   $E$  et  $E^c$  tendent vers  $-0.50$ ,  $T \rightarrow +0.50$ ,  $V \rightarrow -1$ , valeurs qui correspondent aux énergies d'un donneur neutre dans le semi-conducteur massif. En d'autres termes, dans cette limite le complexe cesse d'être stable. Il se décompose en donnant naissance à un donneur neutre et à un trou, qui n'interagit ni avec l'électron ni avec l'impureté ionisée placée au centre (Skettrup et al. 1971). Ceci est bien visible dans la figure (3.8) dans la mesure où  $V_h$  et  $V_{eh}$  tendent vers zéro.

La figure (3.9) traduit les variations des énergies totale  $E$ , et de corrélation  $E^c$  du complexe en fonction du rapport  $\sigma$ , pour un rayon  $R$  égal à 20 u. a. Nous remarquons que l'énergie totale est une fonction strictement croissante de  $\sigma$ . D'autre part, dans la limite des grands rayons, et pour un  $\sigma \geq \sigma_c^{3D}$ , l'énergie est une fonction linéaire de  $\sigma$ . Ces comportements découlent des propriétés de l'Hamiltonien (3.2).

La monotonie de l'énergie totale est une conséquence du théorème de Hellmann-Feynman (Levy-Leblond 1969) qui reste valable pour un complexe confiné dans une microcristallite.

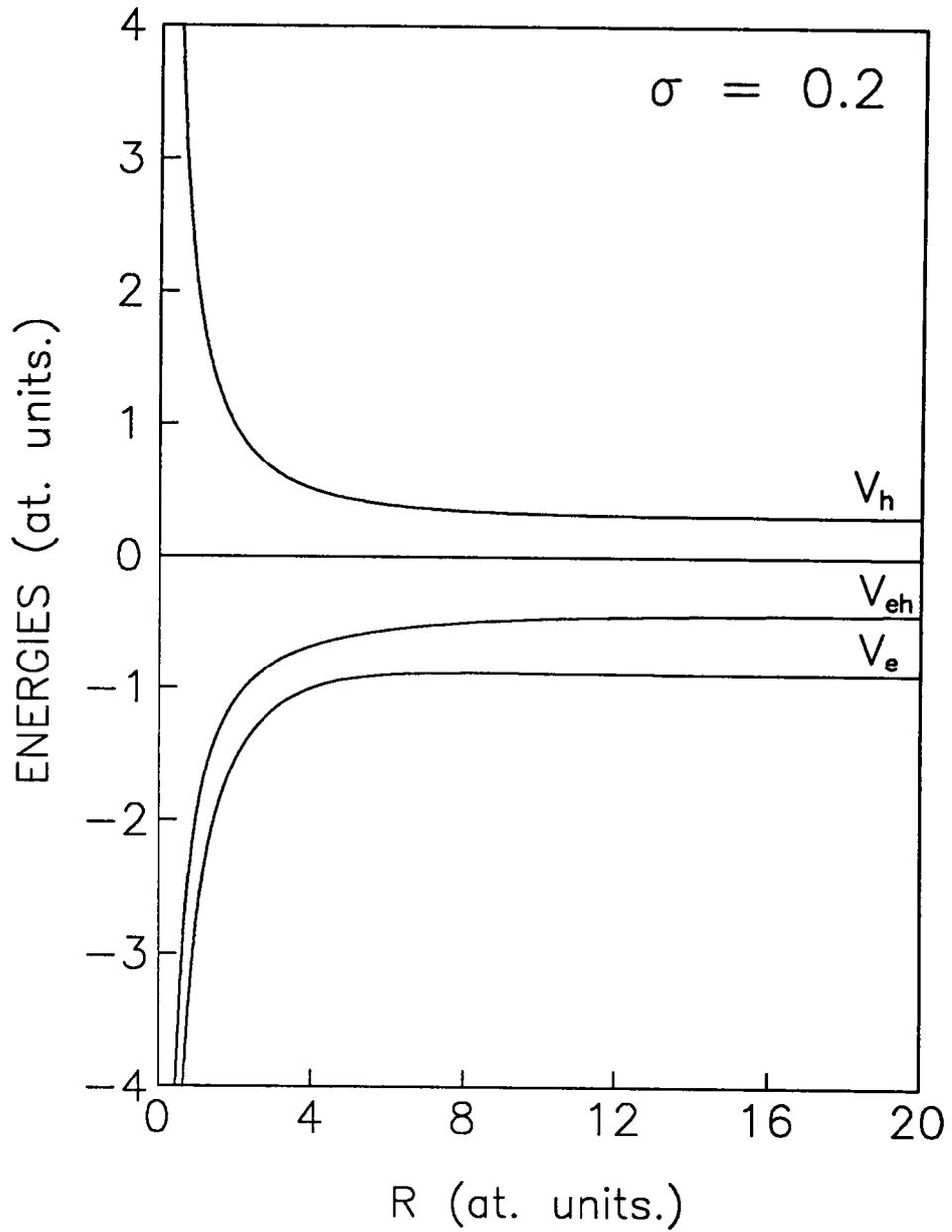


Figure (3.6)

Energies potentielles  $V_e$ ,  $V_h$  et  $V_{eh}$  tracées en fonction du rayon R de la microcristallite pour un rapport des masses effectives  $\sigma$  égal à 0.2.

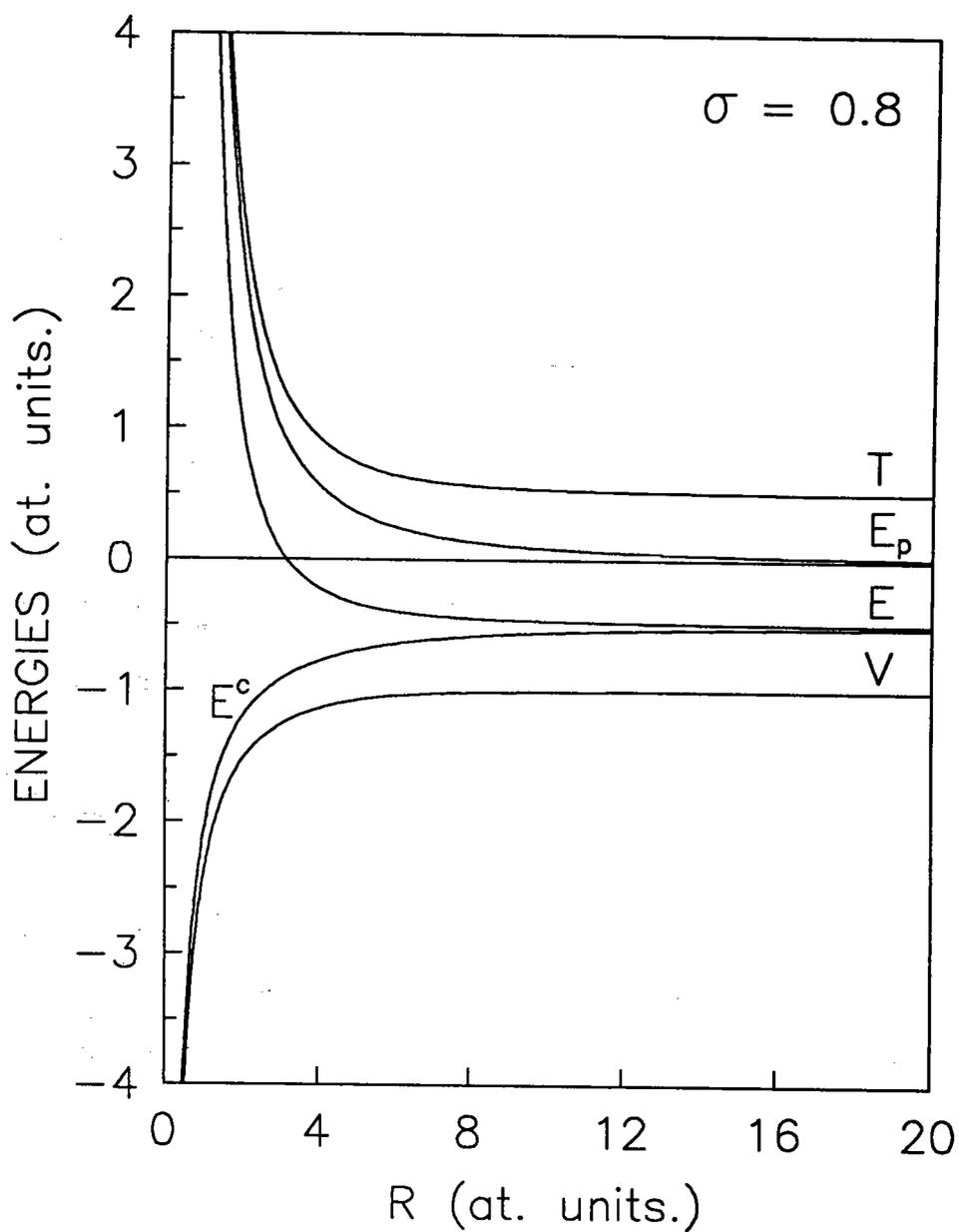


Figure (3.7)

Energies totale E, de corrélation E<sup>c</sup>, cinétique T et potentielle V du complexe (D<sup>+</sup>, X) tracées en fonction du rayon R de la microcristallite pour un rapport des masses effectives  $\sigma$  égal à 0.8.

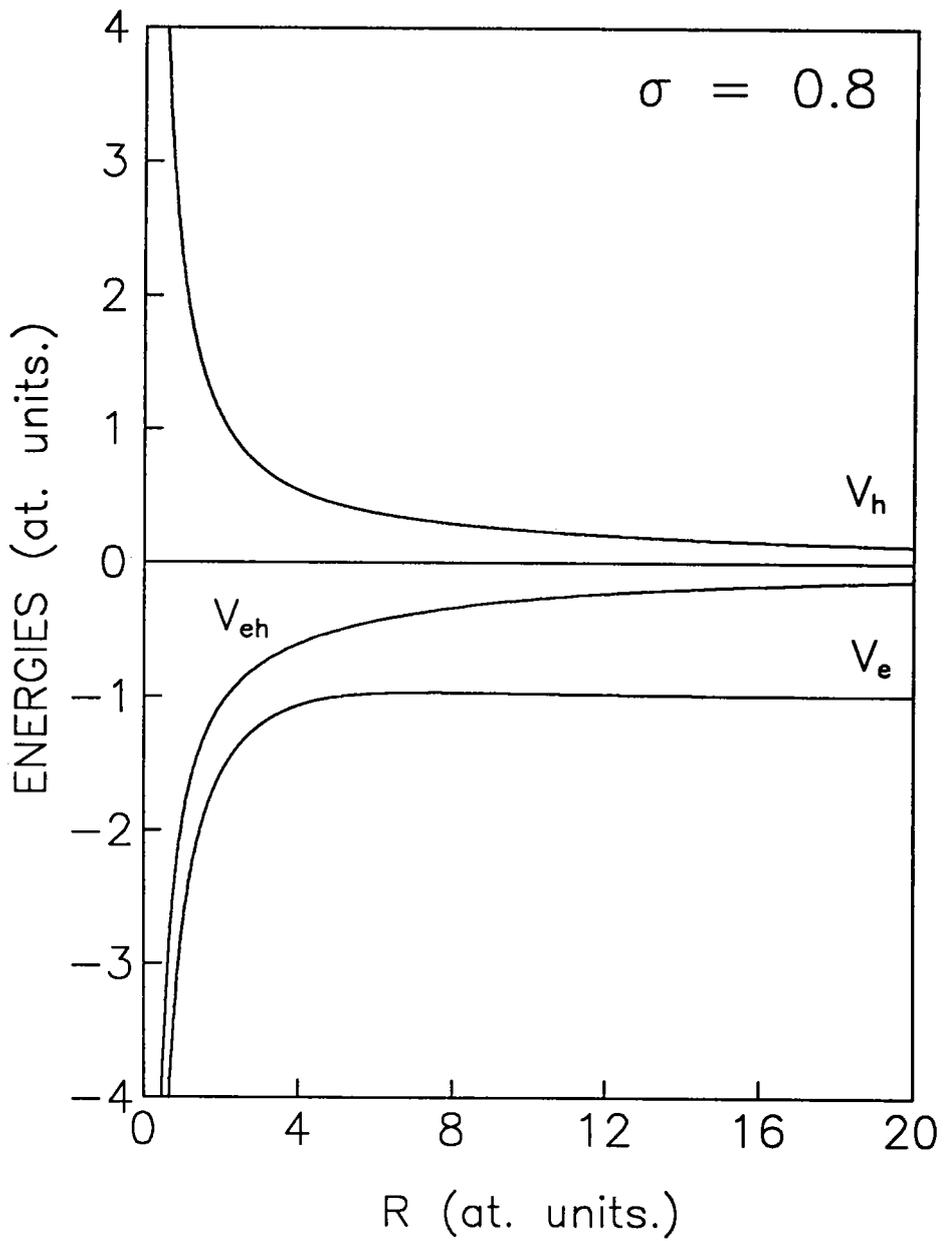


Figure (3.8)

Energies potentielles  $V_e$ ,  $V_h$  et  $V_{eh}$  tracées en fonction du rayon R de la microcristallite pour un rapport des masses effectives  $\sigma$  égal à 0.8 (notons que  $V_h$  et  $V_{eh}$  tendent vers zéro).

En effet, dans l'expression de l'Hamiltonien (3.2), seul l'opérateur énergie cinétique du trou dépend de  $\sigma$ . Le potentiel de confinement  $V_w$  quant à lui ne dépend que de R. En fixant le rayon de la microcristallite nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial E}{\partial \sigma} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \sigma} \right\rangle = T_h > 0 \quad \forall \quad \sigma . \quad (3.36)$$

Par ailleurs, dans la limite des grands rayons et pour des valeurs de  $\sigma$  supérieures à la valeur critique à 3D, le trou est faiblement lié et est très éloigné de l'impureté. Dans ces conditions l'Hamiltonien peut être approché par la somme des Hamiltoniens du donneur neutre et du trou libre confiné :

$$H = - \frac{1}{2} \Delta_e - \frac{\sigma}{2} \Delta_h - \frac{1}{r_e} + V_{w_e} + V_{w_h} . \quad (3.37)$$

La fonction d'onde enveloppe décrivant l'état fondamental du donneur neutre est donnée par (Hsiao 1992; Annexe B) :

$$\psi_D = \exp(-r_e/\sqrt{-2E_D}) M(1-1/\sqrt{-2E_D}, 2, 2r_e/\sqrt{-2E_D}) . \quad (3.38)$$

$M(a, b, z)$  est la fonction hypergéométrique confluyente (Abramovitz et Stegun, p 504).  $E_D$  est l'énergie fondamentale du donneur neutre, dans la limite du faible confinement elle a pour expression (Kayanuma 1988) :

$$E_D = - \frac{1}{2} + 4R^2 \exp(-2R) . \quad (3.39)$$

L'Hamiltonien relatif au trou confiné dans une microsphère (FlüggeI 1994, p 156) est donné par :

$$H_h = - \frac{\sigma}{2} \Delta_h + V_{w_h} . \quad (3.40)$$

L'état fondamental et l'énergie correspondante sont donnés par :

$$\psi_h = j_0(\pi r_h/R) . \quad (3.41)$$

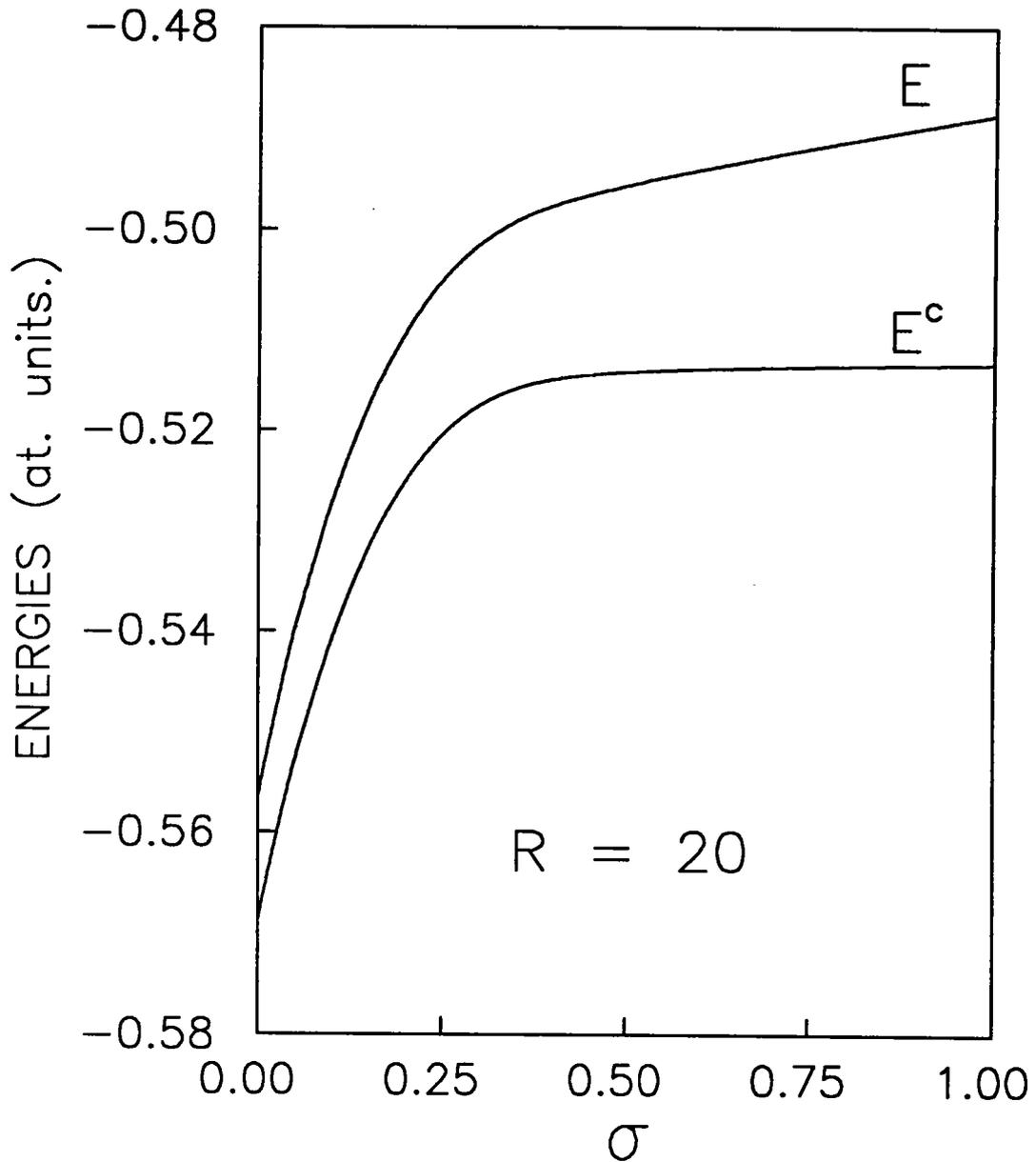


Figure (3.9)

Energies totale  $E$  et de corrélation  $E^c$  du complexe tracées en fonction du rapport des masses effectives  $\sigma$ , pour un rayon  $R$  de la microcristallite égal à 20 unités atomiques.

$$E_h = \frac{\sigma\pi^2}{2R^2} . \quad (3.42)$$

Finalement, l'énergie totale du complexe s'écrit :

$$E = -\frac{1}{2} + 4R^2\exp(-2R) + \frac{\sigma\pi^2}{2R^2} . \quad (3.43)$$

Il en découle que pour des microcristallites de grands rayons, et pour les valeurs de  $\sigma$  supérieures à  $\sigma_c^{3D}$ , l'énergie totale est une fonction linéaire du rapport  $\sigma$ .

### 3.3.4. Comparaison avec la méthode variationnelle-perturbative

Il est intéressant de tenter de comparer nos résultats, avec ceux obtenus par Ping et Dalal (1992) en utilisant la méthode variationnelle-perturbative décrite au Chapitre 2. En tout état de cause, cette comparaison n'a de signification que dans la limite des grands rayons, dans la mesure où ces auteurs se sont placés dans l'hypothèse de puits de confinement finis, alors que nous nous sommes limités au cas de puits de potentiel infinis.

Dans la figure (3.10) nous comparons les énergies totales obtenues par les deux méthodes pour un rapport des masses effectives  $\sigma = 0.174$ . Pour des microcristallites de petite taille ( $R < 1$  u.a.), l'énergie variationnelle-perturbative est inférieure à la nôtre. Ceci résulte du fait que Ping et Dalal considèrent que les barrières de potentiel sont finies ( $V_{0e}$  et  $V_{0h}$  étant respectivement égales à 1.08 et 0.81 eV). Dans ce cas il y a compétition entre le confinement quantique et l'effet tunnel, ce dernier l'emportant lorsque  $R \rightarrow 0$ . Au contraire, pour un régime de confinement faible ou intermédiaire ( $R > 1$  u.a.), notre méthode variationnelle conduit à un résultat nettement meilleur. Cela était prévisible puisque, comme nous l'avons discuté au Chapitre 2, Ping et Dalal traitent l'interaction coulombienne électron-trou en perturbation, de sorte que leur méthode n'est valable que pour le régime du fort confinement, c'est à dire pour des microcristallites de petits rayons.

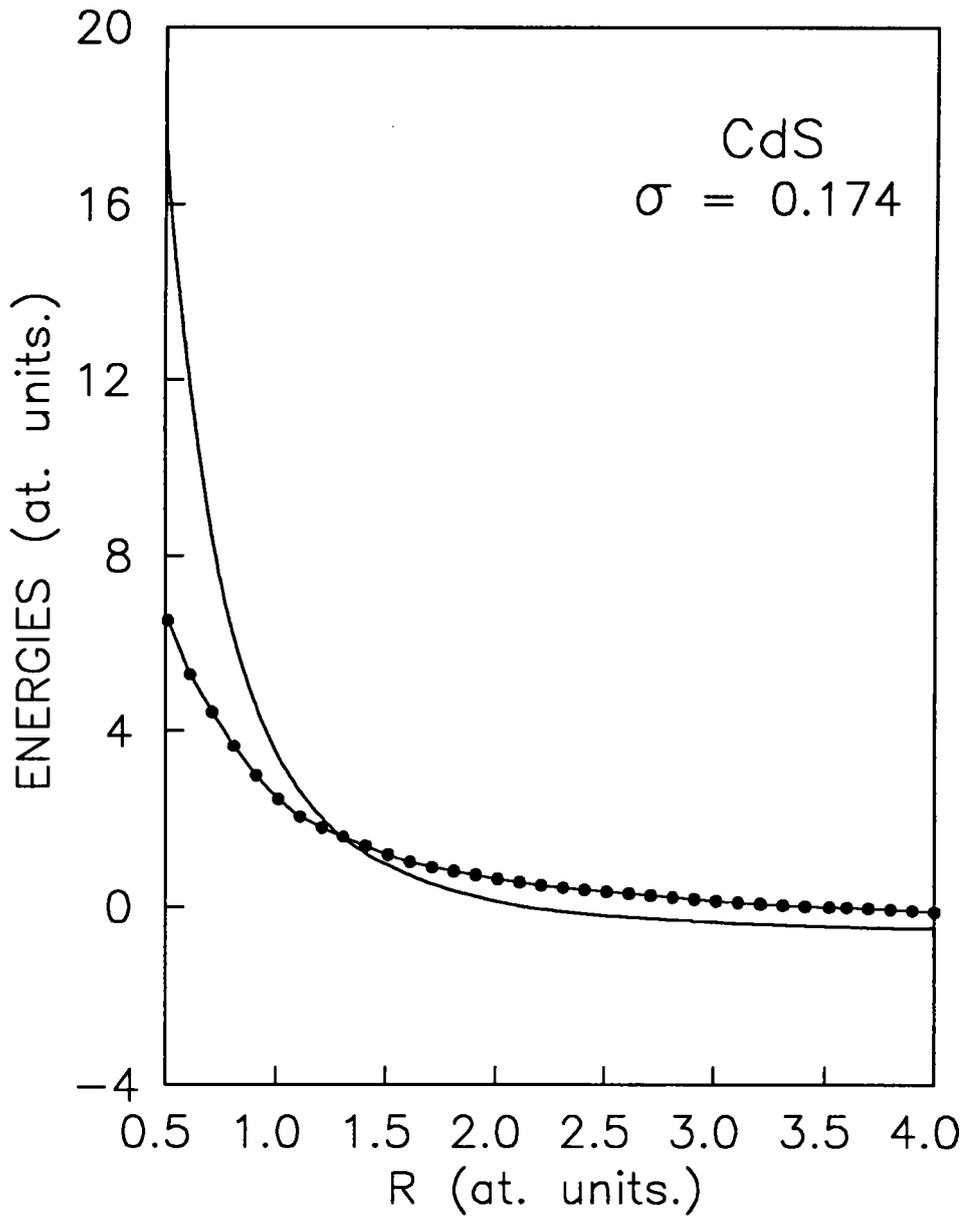


Figure (3.10)

Energies variationnelle et variationnelle-perturbative (points) tracées en fonction du rayon R de la microcristallite pour un rapport des masses effectives  $\sigma = 0.174$ .

### 3.4. CAS LIMITE D'UN COMPLEXE CONFINE DANS UNE MICROSPHERE DE RAYON QUASI NUL

Lorsque le rayon R tend vers zéro, le confinement quantique est prépondérant par rapport aux interactions coulombiennes interparticules. Une approximation grossière consiste à négliger les termes d'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien (3.2). L'énergie totale se réduit alors à l'énergie de la paire électron-trou confinée et non-corrélée :  $E = E_p = \pi^2(1+\sigma)/2R^2$ .

En réalité, l'énergie potentielle est non seulement non nulle, mais tend vers l'infini lorsque R tend vers zéro.

Nous pouvons estimer le comportement asymptotique de l'énergie totale lorsque  $R \rightarrow 0$ , sans négliger les interactions coulombiennes interparticules, en utilisant l'expression asymptotique de notre fonction d'onde (3.11). En effet, dans cette limite, les termes de la somme (3.11) correspondants à  $m+n+p \neq 0$  apportent une contribution négligeable au calcul de l'énergie totale du complexe. La fonction d'onde se réduit alors au premier terme correspondant à  $m+n+p = 0$  :

$$\psi = \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R) . \quad (3.44)$$

De plus nous ne retiendrons que les termes d'ordre zéro et un du développement de l'exponentielle au voisinage de zéro. A cet effet, dans un premier temps, nous tenons compte du fait que les entiers m, m', n, n', p et p' sont nuls dans les expressions des éléments de matrices  $T_{emnp}^{m'n'p'}$ ,  $T_{hmnp}^{m'n'p'}$  et  $V_{mnp}^{m'n'p'}$ , ainsi que dans les expressions des intégrales I, J, K, L et M. Ensuite, nous procédons à un développement limité à l'ordre un du facteur de corrélation présent dans chacune de ces dernières intégrales :

$$\exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) = 1 - 2\alpha r_e - 2\beta r_{eh} + O(\alpha r_e + \beta r_{eh}) . \quad (3.45)$$

Nous obtenons ainsi les expressions des énergies cinétique T, potentielle V et totale E valables pour le régime du fort confinement. (Pour le détail du calcul voir Annexe C).

La valeur moyenne de l'énergie cinétique du complexe s'écrit :

$$T = \frac{\pi^2(1+\sigma)}{2R^2} + \frac{\beta^2(1+\sigma)}{2} + \frac{\alpha^2}{2} + C_1\alpha\beta . \quad (3.46)$$

Le premier terme traduit l'énergie de la paire électron-trou confinée et non-corrélée. Le second et le troisième sont respectivement les contributions à l'énergie cinétique des corrélations spatiales électron-trou et électron-impureté. Le dernier terme est une contribution émanant du couplage entre les corrélations spatiales citées ci-dessus.

La valeur moyenne de l'énergie d'interaction coulombienne entre l'électron et l'impureté est donnée par :

$$V_e = - \frac{C_2}{R} - C_3\beta - C_4\alpha . \quad (3.47)$$

Le premier terme qui dépend du rayon de la microcristallite, est la contribution prépondérante due au potentiel de confinement. Le second et le troisième terme sont les contributions minimales, certes, mais non nulles des corrélations spatiales électron-trou et électron-impureté.

La valeur moyenne de l'énergie d'interaction coulombienne entre le trou et l'impureté ionisée prend la forme :

$$V_h = + \frac{C_2}{R} + C_3\beta . \quad (3.48)$$

Le potentiel d'interaction coulombienne électron-trou est exprimé par :

$$V_{eh} = - \frac{C_5}{R} - C_6\beta - C_7\alpha . \quad (3.49)$$

Finalement, l'expression de l'énergie totale dans la limite du fort confinement est donnée par :

$$E(\alpha, \beta) = \frac{\pi^2(1+\sigma)}{2R^2} + \frac{\beta^2(1+\sigma)}{2} + \frac{\alpha^2}{2} + C_1\alpha\beta - \frac{C_5}{R} - C_6\beta - (C_4+C_7)\alpha . \quad (3.50)$$

Les constantes  $C_i$  sont déterminées numériquement (cf. Annexe C). Nous obtenons :

$$\begin{aligned} C_1 &= 0.6408, \quad C_2 = 2.4376, \quad C_3 = 0.2533, \quad C_4 = 0.4376 \\ C_5 &= 1.7860, \quad C_6 = 0.4980, \quad C_7 = 0.1179. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Les valeurs optimales  $\alpha_0$  et  $\beta_0$  des paramètres variationnels  $\alpha$  et  $\beta$  rendant l'énergie  $E(\alpha, \beta)$  minimale sont obtenues en écrivant :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} E(\alpha, \beta) = 0 , \quad (3.52)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial \beta} E(\alpha, \beta) = 0 . \quad (3.53)$$

Nous obtenons un système de deux équations à deux inconnues, ayant un déterminant non nul et dont les solutions ont pour expressions :

$$\alpha_0 = \frac{(C_4+C_7)(1+\sigma)-C_1C_6}{(1+\sigma)-C_1^2} \quad \beta_0 = \frac{C_6-C_1(C_4+C_7)}{(1+\sigma)-C_1^2} . \quad (3.54)$$

Pour un rapport des masses effectives égal à 0.2, les valeurs optimales sont :  $\alpha_0 = 0.44$  et  $\beta_0 = 0.18$ , tandis que pour  $\sigma = 0.8$  nous obtenons :  $\alpha_0 = 0.49$  et  $\beta_0 = 0.10$ .

Dans l'expression (3.50), l'énergie cinétique qui varie en  $1/R^2$  est prépondérante devant l'énergie potentielle variant en  $-1/R$ . Ainsi le confinement occulte les interactions coulombiennes entre les différentes particules. L'énergie totale du complexe est proche de l'énergie d'une paire confinée et non-corrélée, ce qui, nous le verrons au Chapitre 4, aura une incidence non négligeable sur la stabilité du complexe. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que comme  $\alpha_0$  et  $\beta_0$  sont différents de zéro, les corrélations résiduelles entre les particules ne peuvent être systématiquement prises égales à zéro (Kayanuma 1986). Nos conclusions rejoignent celles obtenues par S. Le Goff (1992) dans l'étude de l'exciton dans des boîtes quantiques de forme cylindrique.



## CHAPITRE 4

### STABILITE DU COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR

#### 4.1. INTRODUCTION

Au chapitre précédent, nous avons calculé l'énergie du complexe  $(D^+, X)$ , et étudié l'incidence du confinement sur sa liaison. Nous avons également établi une expression asymptotique de son énergie totale dans la limite du fort confinement.

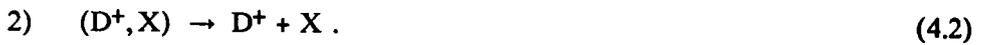
Dans le présent chapitre, nous nous proposons d'étudier l'influence du confinement quantique sur la stabilité du complexe  $(D^+, X)$ . A cet effet nous présentons ses deux mécanismes de dissociation possibles. Nous montrons que le mécanisme le plus probable est celui qui donne naissance à une impureté neutre ( $D^0$ ) et à un trou (h). Pour deux valeurs de  $\sigma$ :  $0.2 < \sigma_c^{3D}$  et  $0.8 > \sigma_c^{3D}$ , nous comparons l'énergie totale du complexe à celle des produits de dissociation issus du mécanisme le plus favorable, et en déduisons les domaines de stabilité.

Le dernier paragraphe, est consacré à l'étude de l'extension spatiale du complexe en fonction de la taille de la microcristallite. Nous montrons que les distances moyennes électron-centre de la sphère  $\langle r_e \rangle$ , trou-centre de la sphère  $\langle r_h \rangle$  et électron-trou  $\langle r_{eh} \rangle$  varient de manière quasi linéaire dans la limite du fort confinement. Lorsque  $R \rightarrow \infty$ , nous distinguons deux comportements suivant le rapport des masses effectives  $\sigma$ . Dans les semi-conducteurs tels que  $\sigma < \sigma_c^{3D}$ ,  $\langle r_e \rangle$ ,  $\langle r_h \rangle$  et  $\langle r_{eh} \rangle$  tendent vers les valeurs limites correspondant à l'extension spatiale du complexe dans le semi-conducteur massif. En revanche, lorsque  $\sigma \geq \sigma_c^{3D}$ ,  $\langle r_e \rangle$  tend vers la valeur 3/2 qui correspond à l'extension spatiale du donneur neutre à 3D.  $\langle r_h \rangle$  et  $\langle r_{eh} \rangle$  sont alors voisines de  $R/2$ .

## 4.2. STABILITE DU COMPLEXE

### 4.2.1. Processus de dissociation du complexe

Le complexe  $(D^+, X)$  peut se dissocier de deux manières différentes :



Les conditions de stabilité du complexe par rapport aux produits de dissociation, s'écrivent :

$$1) \quad E \leq E_D + E_h \Leftrightarrow E^c \leq E_D^c \quad (4.3)$$

$$2) \quad E \leq E_X \quad \Leftrightarrow E^c \leq E_X^c , \quad (4.4)$$

où l'énergie de l'exciton  $E_X = E_X^c + E_e + E_h$ , et celle du donneur neutre  $E_D = E_D^c + E_e$  sont exprimées en fonction des énergies de corrélation  $E_X^c$  et  $E_D^c$  de l'exciton et du donneur neutre, ainsi que des énergies de confinement de l'électron et du trou  $E_e$  et  $E_h$ . Pour connaître le processus de dissociation le plus probable, il suffit de comparer les énergies de corrélation de l'exciton,  $E_X^c$ , et du donneur neutre,  $E_D^c$ .

Nous représentons dans la figure (4.1) les variations du rapport  $P = E_D^c/E_X^c$  en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite pour différentes valeurs de  $\sigma$  comprises entre 0 et 1. Nous remarquons que, quelle que soit la valeur de  $\sigma$ , ce rapport est toujours supérieur à l'unité. De ce fait, nous pouvons affirmer qu'en se décomposant, le complexe  $(D^+, X)$  donne naissance à une impureté neutre ( $D^0$ ) et à un trou ( $h$ ).

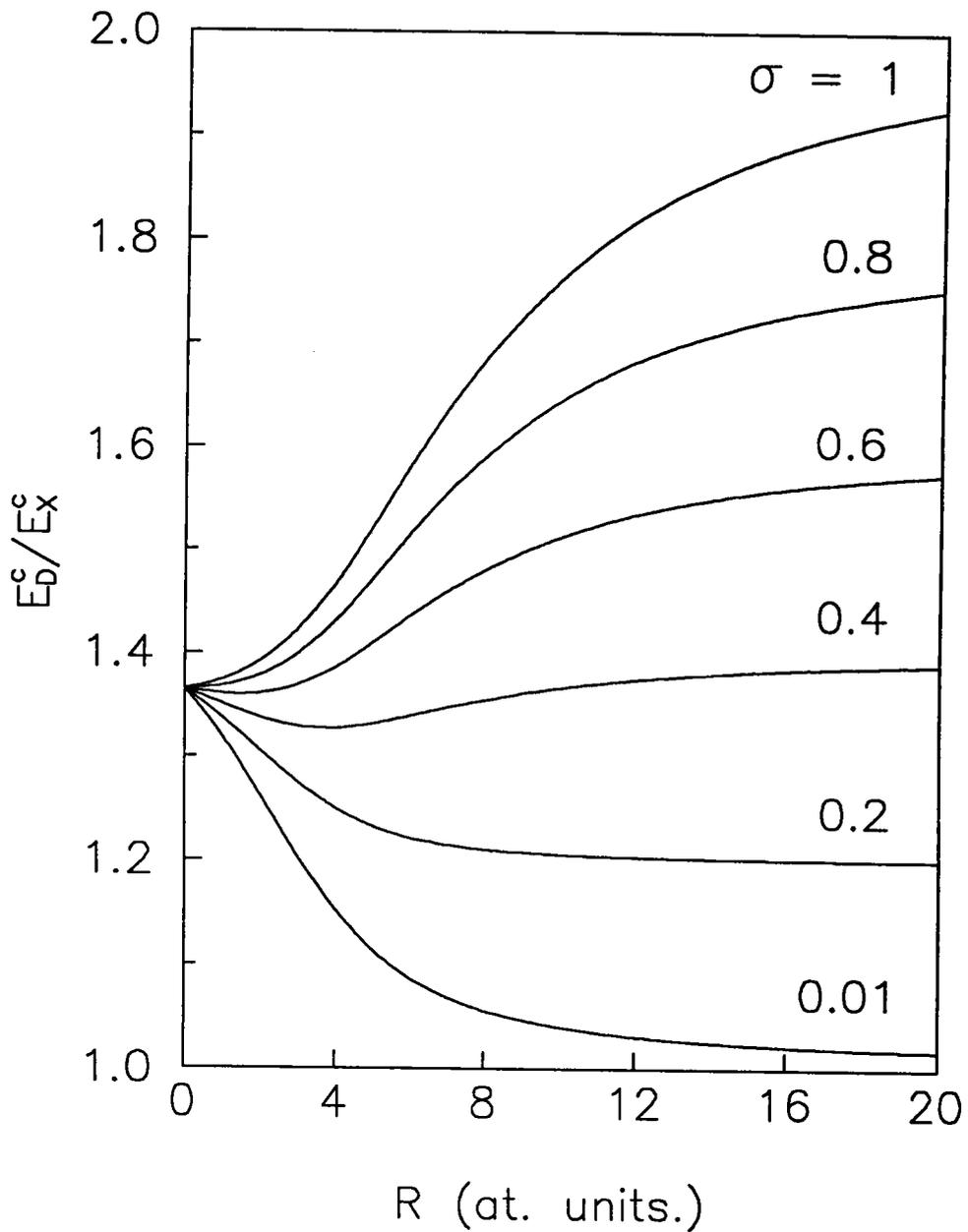


Figure (4.1)

Rapport des énergies de corrélation du donneur neutre  $E_D^c$  et de l'exciton  $E_X^c$  tracé en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite, pour plusieurs valeurs du rapport des masses effectives  $\sigma$  comprises entre 0 et 1.

Nous constatons par ailleurs que lorsque  $\sigma$  tend vers zéro, le rapport  $P$  décroît rapidement et tend vers l'unité. Dans le cas d'un trou infiniment lourd, le modèle du pseudodonneur est en effet bien adapté à l'étude de l'exciton confiné dans une microsphère (Ekimov et al. 1989 [2]). Nous remarquons aussi que, dans la limite  $R \rightarrow 0$ , le rapport  $P$  converge vers la valeur  $P_0 = 1.3648$  indépendamment de la valeur du rapport des masses  $\sigma$ . D'autre part, lorsque  $R$  devient très grand,  $P$  tend vers  $P_\infty(\sigma) = (1+\sigma)$ . Nous pouvons démontrer ces résultats en étudiant les comportements asymptotiques des produits de dissociation dans les limites  $R \rightarrow 0$  et  $R \rightarrow \infty$ .

### 4.2.2. Comportement asymptotique des produits de dissociation dans la limite du fort confinement

Dans le cadre de l'approximation de la fonction enveloppe, l'Hamiltonien du donneur neutre placé au centre d'une microcristallite s'écrit :

$$H_D = -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{1}{r_e} + V_{w_e} , \quad (4.5.a)$$

où  $V_{w_e}$  représente le potentiel de confinement de l'électron. Son expression est donnée par l'équation (3.4). L'état fondamental du donneur neutre peut être décrit par la fonction d'onde d'essai (Ekimov et al. 1989[2]) :

$$\psi_D = \exp(-\gamma r_e) j_0(\pi r_e / R) . \quad (4.5.b)$$

Dans la limite du fort confinement, nous procédons à un développement limité au premier ordre de l'exponentielle traduisant la corrélation coulombienne entre l'électron et l'impureté. La fonction d'onde se réduit alors à :

$$\psi_D = (1-\gamma r_e) j_0(\pi r_e / R) . \quad (4.6)$$

Par souci de cohérence avec le chapitre précédent, nous exprimerons les énergies totale et de corrélation du donneur neutre et de l'exciton en fonction des constantes  $C_i$  introduites au paragraphe (3.4). Dans l'état  $|\psi_D\rangle$ , l'énergie totale  $E_D$  s'écrit :

$$E_D = \frac{\pi^2}{2R^2} - \frac{C_2}{R} + \frac{\gamma^2}{2} + \gamma(2-C_2). \quad (4.7)$$

L'énergie de corrélation se déduit aisément de l'énergie totale, par soustraction de l'énergie de confinement de l'électron :

$$E_D^c = -\frac{C_2}{R} + \frac{\gamma^2}{2} + \gamma(2-C_2). \quad (4.8)$$

La valeur optimale du paramètre variationnel  $\gamma$  pour ce régime de confinement est donnée par :

$$\gamma_0 = -(2-C_2) = 0.4376. \quad (4.9)$$

L'Hamiltonien de l'exciton confiné dans une microcristallite s'écrit, avec les mêmes approximations et dans le même système d'unités :

$$H_X = -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{\sigma}{2} \Delta_h - \frac{1}{r_{eh}} + V_w, \quad (4.10.a)$$

où  $V_w$  représente le potentiel de confinement total de l'électron et du trou. Son expression est donnée par les équations (3.3) et (3.4). L'état fondamental de l'exciton confiné peut être décrit par la fonction test (Kayanuma 1986) :

$$\psi_X = \exp(-\delta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R). \quad (4.10.b)$$

Pour des microsphères de petite taille, cette fonction d'onde est approchée par (Kayanuma 1988) :

$$\psi_X = (1-\delta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R). \quad (4.11)$$

L'énergie totale de l'exciton dans l'état  $|\psi_X\rangle$  s'écrit, dans cette limite :

$$E_X = \frac{\pi^2(1+\sigma)}{2R^2} - \frac{C_6}{R} + \frac{\delta^2(1+\sigma)}{2} - C_6\delta. \quad (4.12)$$

En retranchant l'énergie de la paire électron-trou confinée et non-corrélée, nous obtenons l'énergie de corrélation de l'exciton :

$$E_X^c = -\frac{C_5}{R} + \frac{\delta^2(1+\sigma)}{2} - C_6\delta . \quad (4.13)$$

La valeur optimale du paramètre variationnel  $\delta$  dépend uniquement du rapport des masses effectives  $\sigma$  :

$$\delta_0 = \frac{C_6}{1+\sigma} = \frac{0.4980}{1+\sigma} . \quad (4.14)$$

Dans la limite du fort confinement, le rapport des énergies de corrélation du donneur neutre et de l'exciton peut alors s'écrire :

$$P(R,\sigma) = \frac{-2C_2 + \gamma_0^2 R + 2\gamma_0 R(2-C_2)}{-2C_5 + \delta_0^2(1+\sigma) - 2\delta_0 C_6 R} . \quad (4.15)$$

Quand  $R$  devient petit, le rapport  $P$  tend vers une valeur finie indépendante de la valeur de  $\sigma$  :

$$P_0 = \frac{C_2}{C_5} = 1.3648 . \quad (4.16)$$

Il est à noter que même en choisissant des fonctions d'onde non-corrélées pour le donneur neutre et l'exciton, le rapport  $P$  tend vers la valeur 1.3648 quand  $R$  tend vers zéro. Cette valeur limite est en fait inhérente à la forme des Hamiltoniens (4.5.a) et (4.10.a), et à la géométrie du confinement. Elle ne dépend en aucun cas de la corrélation spatiale entre particules de charges opposées

#### 4.2.3. Limite du faible confinement

L'énergie totale du donneur neutre dans l'état fondamental, décrit par la fonction d'onde (4.5.b) s'écrit de manière générale (Ekimov et al. 1989 [2]) :

$$E_D = \frac{\pi^2}{2R^2} + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{4\gamma}{\pi R} \frac{R^2\gamma^2 + \pi^2}{\exp(-2\gamma R) - 1} \int_0^R \frac{\sin^2(\pi r/R)}{\pi r/R} \exp(-2\gamma r) dr . \quad (4.17)$$

Lorsque R devient grand, cette expression se réduit à (cf Annexe B) :

$$E_D = \frac{\pi^2}{2R^2} + \frac{\gamma^2}{2} - \gamma . \quad (4.18)$$

Le paramètre variationnel  $\gamma$  tend ici vers la valeur limite :

$$\gamma_\infty = 1 . \quad (4.19)$$

L'énergie de corrélation du donneur neutre est alors sensiblement égale à :

$$E_D^c = \frac{\gamma^2}{2} - \gamma < \frac{1}{2} . \quad (4.20)$$

Lorsque R tend vers l'infini,  $E_D^c$  tend vers une valeur limite égale à -0.50 u.a.

Dans le régime du faible confinement, la taille de la microcristallite est grande par rapport à l'extension spatiale de l'exciton. Par conséquent, le mouvement du centre de masse de l'exciton peut être *approximativement* séparé du mouvement relatif (Stoltz, *Asymptotik des Grundzustands von Quantenmechanischen N-Teilchen-Systemen in Kugeln* 1989). Nous pouvons alors admettre que le mouvement relatif n'est guère affecté par le confinement quantique et que seul le centre de masse est confiné dans la microsphère. De ce fait, il suffit d'imposer au centre de masse, les conditions aux limites liées au confinement quantique (Efros et al. 1982); (Kayanuma 1988). En unités atomiques du donneur, l'énergie de l'exciton s'écrit alors :

$$E_X = -\frac{1}{2(1+\sigma)} + \frac{\sigma}{2(1+\sigma)} \frac{\pi^2}{R^2}. \quad (4.21)$$

L'énergie de corrélation de l'exciton  $E_X^c$  s'obtient en soustrayant à  $E_X$  l'énergie d'un électron et d'un trou confinés dans une sphère :

$$E_X^c = -\frac{1}{2(1+\sigma)} - \frac{\pi^2}{2R^2} \frac{1+\sigma^2}{1+\sigma}. \quad (4.22)$$

Pour les grandes sphères, le rapport des énergies de corrélation de l'électron et du trou  $P$  tend vers la valeur limite :

$$P_\infty = (1+\sigma). \quad (4.23)$$

### 4.2.4. Domaines de stabilité du complexe

Pour discuter de la stabilité du complexe ( $D^+, X$ ), nous devons comparer son énergie de corrélation  $E^c$  à celle du produit de dissociation le plus stable : le donneur neutre ( $D^0$ ).

Nous représentons sur la figure (4.2) les variations du rapport  $S$  des énergies de corrélation du complexe et du donneur neutre en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite pour deux valeurs distinctes du rapport des masses  $\sigma$ , situées de part et d'autre de  $\sigma_c^{3D}$  :  $\sigma = 0.2$  et  $\sigma = 0.8$ . Nous constatons que lorsque  $\sigma < \sigma_c^{3D}$ , le complexe est stable pour des rayons de la microcristallite  $R$  tels que  $R > R_1(\sigma)$ . Par contre, dans le cas où  $\sigma \geq \sigma_c^{3D}$ , la stabilité n'est obtenue que dans le domaine  $R_1(\sigma) < R < R_2(\sigma)$ ,  $R_1(\sigma)$  et  $R_2(\sigma)$  étant respectivement les rayons critiques inférieur et supérieur.

Ce résultat est important dans la mesure où nous montrons que ce comportement est totalement différent de celui observé dans les semi-conducteurs massifs, où le complexe est stable uniquement dans les composés pour lesquels  $\sigma < \sigma_c^{3D}$ .

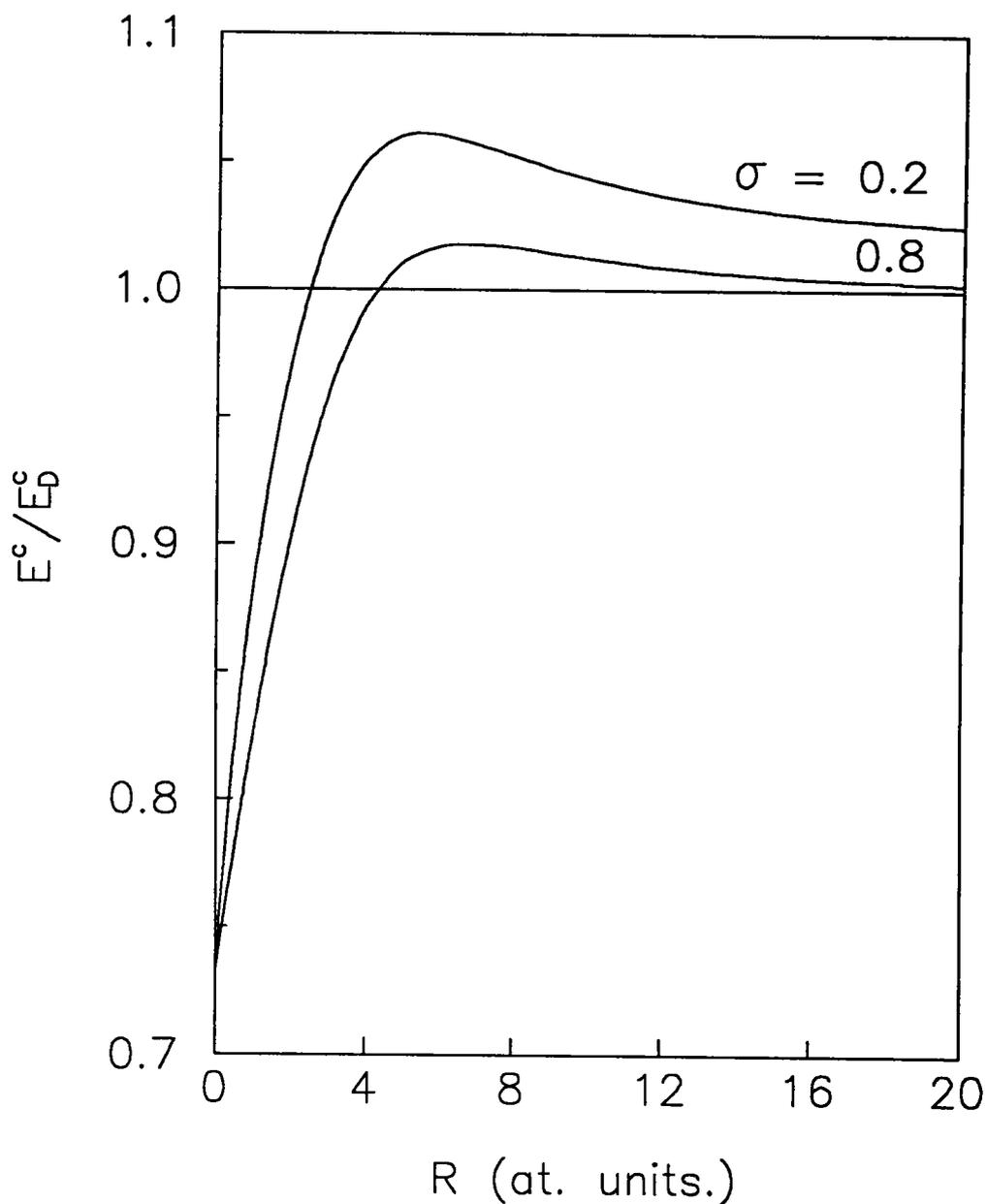


Figure (4.2)

Rapport des énergies de corrélation du complexe ( $D^+$ , X) et du donneur neutre ( $D^0$ ) tracé en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite, pour deux valeurs du rapport des masses effectives  $\sigma$  situées de part et d'autre de  $\sigma_c^{3D}$ . A noter l'existence d'un rayon optimal pour lequel la stabilité du complexe est maximale.

L'instabilité du complexe dans les microsphères de rayon  $R$  inférieur au rayon critique  $R_1(\sigma)$  s'explique de la manière suivante : en régime de confinement fort, et dans l'hypothèse d'un puits de potentiel infini, les énergies potentielles  $V_e$  et  $V_h$  s'annihilent mutuellement (cf (3.47) et (3.48)). L'énergie totale du complexe est alors peu différente de celle de l'exciton, lequel est moins stable que le donneur neutre.

Enfin nous remarquons, que dans la limite du fort confinement, le rapport  $S$  tend vers une valeur finie  $S_0$  indépendante du rapport des masses effectives  $\sigma$  :

$$S_0 = \frac{C_6}{C_2} = 0.7327 . \quad (4.24)$$

### 4.3. EXTENSION SPATIALE DU COMPLEXE

L'étude de l'extension spatiale est doublement intéressante. Elle permet d'expliquer en partie l'absence de stabilité du complexe pour les forts confinements. D'autre part, elle nous renseigne sur la limite de validité de l'approximation de la masse effective. Cette dernière devient sujette à caution lorsque les particules sont très proches les unes des autres.

Les distances interparticulaires moyennes du complexe dans l'état fondamental, décrit par la fonction d'onde d'essai (3.11, 12), sont données par :

$$\langle r_e \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{e\ mnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} \quad (4.25)$$

$$\langle r_h \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{h\ mnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} \quad (4.26)$$

$$\langle r_{eh} \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{eh\ mnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} \quad (4.27)$$

où :

$$r_{e\ mnp}^{m'n'p'} = I(+1, 0, 0) . \quad (4.28)$$

$$r_{h\ mnp}^{m'n'p'} = I(0, +1, 0) . \quad (4.29)$$

$$r_{eh\ mnp}^{m'n'p'} = I(0, 0, +1) . \quad (4.30)$$

$$S_{mnp}^{m'n'p'} = I(0, 0, 0) . \quad (4.31)$$

I est l'intégrale triple donnée par l'expression (3.25).

### 4.3.1. Incidence du confinement sur l'extension spatiale du complexe

#### 4.3.1.1. Cas où $\sigma < \sigma_c^{3D}$

Nous présentons sur la figure (4.3) les variations des distances moyennes  $\langle r_e \rangle$ ,  $\langle r_h \rangle$  et  $\langle r_{eh} \rangle$  en fonction du rayon R de la microcristallite pour une valeur de  $\sigma = 0.2$ . Comme nous pouvions le prévoir, ces valeurs moyennes s'annulent lorsque R tend vers zéro. Ce phénomène est étroitement lié à notre hypothèse d'un puits infiniment profond. Les distances moyennes  $\langle r_e \rangle$ ,  $\langle r_h \rangle$  et  $\langle r_{eh} \rangle$  augmentent avec la taille pour converger vers les valeurs limites 1.76, 4.05 et 3.68, qui correspondent aux distances interparticules du complexe  $(D^+, X)$  dans le cristal massif. Notons que les deux courbes de  $\langle r_h \rangle$  et de  $\langle r_{eh} \rangle$  se croisent pour une valeur de R voisine de 3.5 u.a, et que  $\langle r_h \rangle$  est légèrement inférieure à  $\langle r_{eh} \rangle$  lorsque  $R < R_0(\sigma)$  (cf paragraphe 4.3.2.). Ceci confirme l'explication que nous avons avancé dans le paragraphe (4.2), à propos de l'instabilité du complexe pour les microsphères de petite taille.

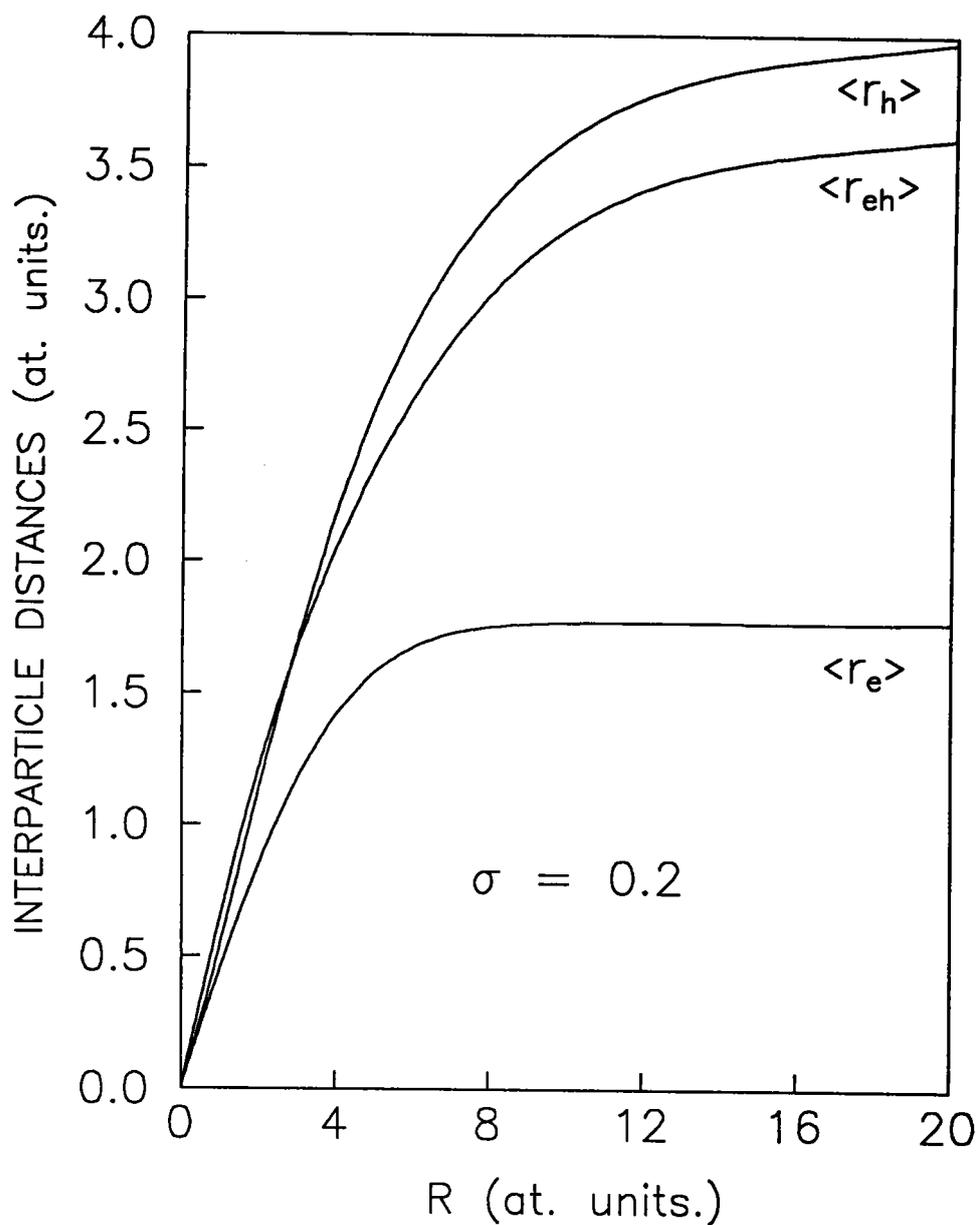


Figure (4.3)

Distances interparticules moyennes tracées en fonction du rayon R de la microcristallite pour une valeur du rapport des masses effectives  $\sigma$  égale à 0.2.

### 4.3.1.2. Cas où $\sigma \geq \sigma_c^{3D}$

La figure (4.4) représente les variations de  $\langle r_e \rangle$ ,  $\langle r_h \rangle$  et de  $\langle r_{eh} \rangle$  en fonction de  $R$  pour une valeur de  $\sigma = 0.8$ . Lorsque  $R$  tend vers zéro, nos conclusions sont identiques aux précédentes relatives au cas  $\sigma = 0.2$ . Le comportement est cependant bien différent dans les sphères de grande taille. En effet,  $\langle r_e \rangle$  tend vers 1.50 u.a., valeur qui correspond à l'extension spatiale du donneur neutre dans le semi-conducteur massif, alors que  $\langle r_h \rangle$  et  $\langle r_{eh} \rangle$  varient d'une manière quasi linéaire (cf paragraphe 4.3.3). Le trou moins lourd, et donc plus mobile, est éjecté par le centre répulsif. Du fait que la somme des énergies potentielles  $V_h$  et  $V_{eh}$  tend vers zéro (cf figure (3.8)), nous pouvons déduire que la liaison trou-donneur neutre est considérablement affaiblie et que le trou se comporte comme une particule "libre" confinée dans une microsphère. Cela signifie que dans la limite  $R \rightarrow \infty$ , le complexe n'est plus stable et se décompose en un donneur neutre et un trou. Ces résultats sont en accord avec ceux que nous avons obtenus lors de la discussion de la stabilité du complexe.

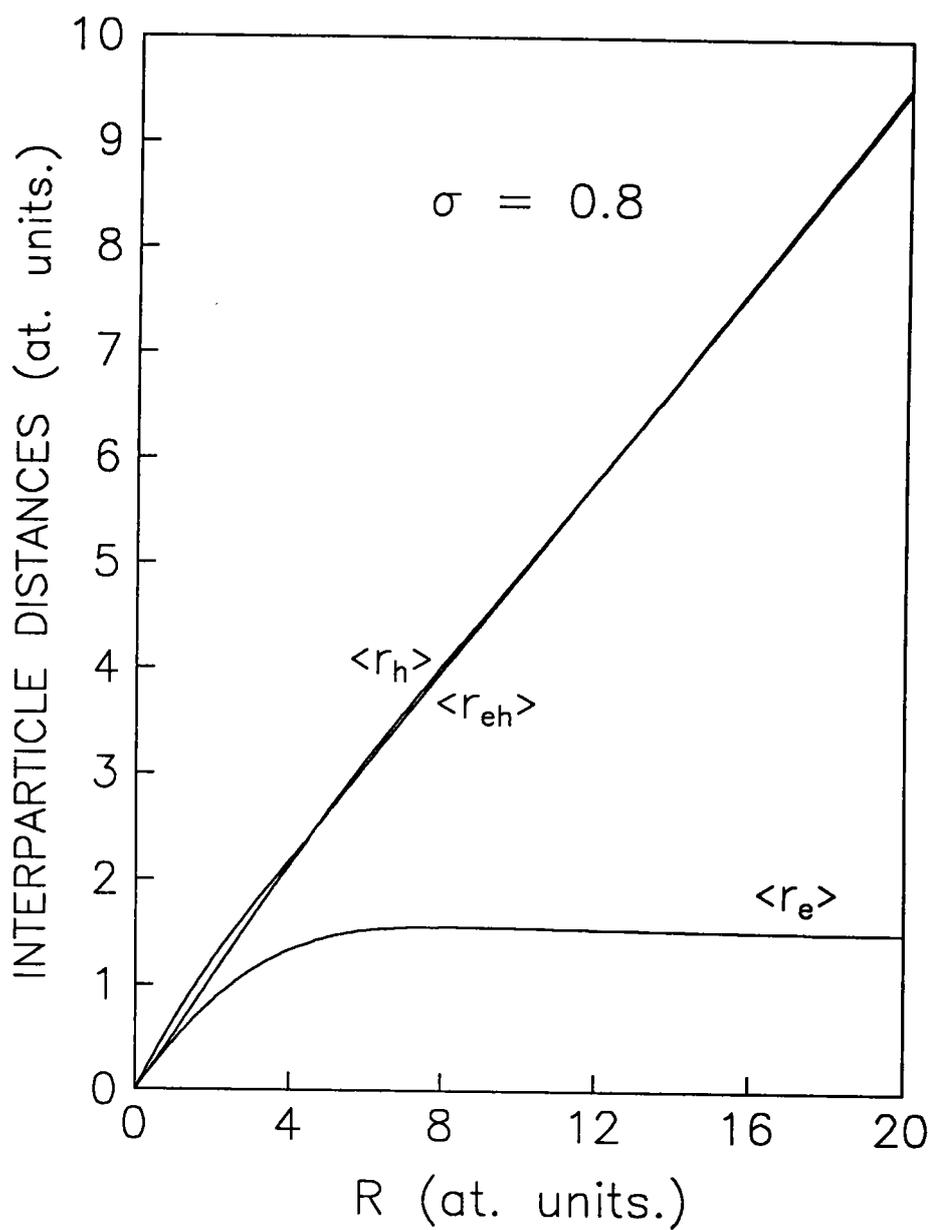


Figure (4.4)

Distances interparticules moyennes tracées en fonction du rayon R de la microcristallite pour une valeur du rapport des masses effectives  $\sigma$  égale à 0.8.

### 4.3.2. Distances interparticules dans la limite du fort confinement

Dans la limite  $R \rightarrow 0$ , nous pouvons, dans une approximation d'ordre zéro, décrire l'état fondamental du complexe par une fonction d'onde dépourvue du facteur de corrélation. Les distances interparticules s'écrivent alors :

$$\langle r_e \rangle = \frac{R}{2}, \quad (4.32)$$

$$\langle r_h \rangle = \frac{R}{2}, \quad (4.33)$$

et

$$\langle r_{eh} \rangle = 0.6993R. \quad (4.34)$$

Les expressions (4.32) et (4.33) donnent la position d'une particule enfermée dans une microsphère de rayon  $R$  (FlüggeI 1994, p 156). L'expression (4.34) traduit la distance moyenne entre deux particules non interagissantes, confinées dans un puits de potentiel sphérique infiniment profond (Kayanuma 1986). En utilisant un développement limité à l'ordre un de la fonction d'onde d'essai (3.44), les distances interparticules peuvent se réécrire :

$$\langle r_e \rangle = C_8 R - C_9 \beta_0 R^2 - C_{10} \alpha_0 R^2, \quad (4.35)$$

$$\langle r_h \rangle = C_8 R - C_9 \beta_0 R^2, \quad (4.36)$$

$$\langle r_{eh} \rangle = C_{11} R - C_{12} \beta_0 R^2 - C_{13} \alpha_0 R^2, \quad (4.37)$$

où :

$$\begin{aligned} C_8 &= 0.5000 & C_9 &= 0.0423 & C_{10} &= 0.0653 & C_{11} &= 0.6993 \\ C_{12} &= 0.1654 & C_{13} &= 0.0514. \end{aligned} \quad (4.38)$$

$\alpha_0$  et  $\beta_0$  sont donnés par (3.54), ils correspondent aux paramètres non linéaires qui

---

minimisent l'énergie totale du complexe dans le régime du fort confinement.

### 4.3.3. Distances interparticules dans la limite du faible confinement

#### 4.3.3.1. Cas du complexe instable à 3D

Dans la limite  $R \rightarrow \infty$ , et pour un  $\sigma \geq \sigma_c^{3D}$ , l'électron est piégé par l'impureté ionisée. Le trou se libère du donneur neutre et la fonction d'onde de l'ensemble peut être approchée par :

$$\psi(r_e, r_h) = e^{-\alpha r_e} j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R). \quad (4.39)$$

Les distances interparticules moyennes sont alors données par :

$$\langle r_e \rangle = \frac{3}{2} - \frac{\pi^2}{R^2}, \quad (4.40)$$

$$\langle r_h \rangle = \frac{R}{2}, \quad (4.41)$$

et :

$$\langle r_{eh} \rangle = \langle r_h \rangle = \frac{R}{2}. \quad (4.42)$$

#### 4.3.3.2. Cas du complexe stable à 3D

Lorsque  $\sigma < \sigma_c^{3D}$ , les distances interparticulaires tendent vers celles correspondant au complexe (D<sup>+</sup>, X) dans un semi-conducteur massif (Skettrup et al. 1971); (cf Annexe A).

### 4.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la stabilité du complexe  $(D^+, X)$  confiné en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite, et du rapport  $\sigma$  des masses effectives de l'électron et du trou.

Dans l'hypothèse d'un puits de potentiel infiniment profond, nous avons montré que lorsque  $\sigma \geq \sigma_c^{3D}$ , le complexe  $(D^+, X)$  est stable pour des rayons  $R$  tels que  $R_1(\sigma) < R < R_2(\sigma)$ . En revanche, lorsque  $\sigma < \sigma_c^{3D}$ , la stabilité du complexe est obtenue pour des microsphères telles que  $R > R_1(\sigma)$ .  $R_1(\sigma)$  et  $R_2(\sigma)$  sont les rayons critiques inférieur et supérieur. Ce résultat est nettement différent de celui relatif au cas 3D, où le complexe est stable uniquement pour les cristaux tels que  $\sigma < \sigma_c^{3D}$ .

Nous avons aussi montré que pour une valeur quelconque du rapport  $\sigma$ , il existe une taille *optimale* de la microcristallite pour laquelle la stabilité du complexe  $(D^+, X)$  est *maximale*. Pour un rapport  $\sigma$  égal à 0.2, cette taille correspond à un rayon de la microcristallite égal à 5 u.a (cf figure (4.2)). Lorsque  $\sigma$  est égal à 0.8, le rayon optimal devient égal à 6 u.a.

Ainsi, le complexe  $(D^+, X)$  est à priori observable dans des microcristallites de semi-conducteur de tailles voisines de la taille optimale. Aussi nous reste-il à calculer son intensité d'oscillateur, ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

## CHAPITRE 5

### **PROPRIETES OPTIQUES DU COMPLEXE EXCITON-DONNEUR IONISE**

#### **5.1. INTRODUCTION**

Dans le présent chapitre, nous étudions les propriétés optiques d'un exciton lié à une impureté ionisée placée au centre d'une microcristallite de semi-conducteur.

Au paragraphe (5.2), nous rappelons, dans un premier temps, l'expression de l'Hamiltonien effectif d'interaction rayonnement-matière dans un modèle à deux bandes. Puis nous particularisons à l'absorption linéaire monophotonique.

Dans le paragraphe (5.3), nous utilisons cet Hamiltonien pour déterminer le coefficient d'absorption du complexe  $(D^+, X)$  dans un semiconducteur massif. A cet effet, nous utilisons la limite lorsque  $R$  devient très grand de la fonction d'onde enveloppe introduite au Chapitre 3. Cette étude préliminaire constitue le cas limite d'une microsphère lorsque son rayon  $R$  tend vers l'infini.

Au paragraphe (5.4), nous déterminons le coefficient d'absorption d'un exciton lié à une impureté ionisée placée au centre d'une microcristallite de semi-conducteur. Nous discutons des effets du confinement et du rapport  $\sigma$  des masses effectives de l'électron et du trou sur l'intensité d'oscillateur du complexe. Nous comparons l'intensité d'oscillateur du complexe à celle de l'exciton confiné. Enfin, nous évaluons l'écart énergétique  $\Delta h\nu$  entre la raie excitonique et la raie associée au complexe  $(D^+, X)$ .

## 5.2. RAPPEL DE LA THEORIE DE L'INTERACTION DIPOLAIRE ELECTRIQUE

Dans le but de clarifier nos hypothèses, nous rappelons dans ce paragraphe la théorie de l'absorption dipolaire électrique d'une onde électromagnétique par un système électron-trou dans un modèle à deux bandes (Haken 1976, Stébé 1977, Feddi 1987). Nous nous limitons aux transitions à un photon et négligeons toute contribution d'origine non linéaire.

### 5.2.1. Hamiltonien effectif dans un modèle à deux bandes

En présence d'un rayonnement électromagnétique, l'Hamiltonien électronique du cristal s'écrit, en deuxième quantification :

$$\begin{aligned}
 H = & \int d^3r \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left\{ \frac{1}{2m} \left[ \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right]^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}) \\
 & + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Psi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}), \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

où les opérateurs champs de fermions  $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$  et  $\Psi(\mathbf{r})$  correspondent respectivement à la création et la destruction d'un électron au point  $\mathbf{r}$ .  $\mathbf{A}$  désigne le potentiel vecteur qui décrit l'onde électromagnétique en représentation de Schrödinger. Il s'écrit (Denisov et Makarov 1973) :

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{c}{n} \left( \frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{q}, \lambda} \Omega_\infty} \right)^{\frac{1}{2}} ( \epsilon_\lambda b_{\mathbf{q}, \lambda} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + \epsilon_\lambda^* b_{\mathbf{q}, \lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} ). \quad (5.2)$$

- c est la célérité de la lumière dans le vide.
- n est l'indice de refraction du semi-conducteur considéré.
- $\epsilon_\lambda$  est le vecteur unitaire caractérisant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente telque  $\epsilon_\lambda \cdot \mathbf{q} = 0$ .
- $\lambda$  est une étiquette caractérisant la polarisation.
- $\mathbf{q}$  est le vecteur d'onde du photon.
- $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$  est la pulsation du photon.
- $\Omega_\infty$  est le volume de l'échantillon étudié.
- $b_{\mathbf{q},\lambda}$  est l'opérateur création d'un photon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et de pulsation  $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$ .

En développant l'expression (5.1), l'Hamiltonien total peut se réécrire sous la forme :

$$H = H^{\text{el}} + H^{\text{el-tr}} + H_1^{\text{el-ray}} + H_2^{\text{el-ray}}, \quad (5.3)$$

où :

$$H^{\text{el}} = \int d^3r \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}), \quad (5.4)$$

désigne la somme des énergies des électrons du cristal sans interaction.

$$H^{\text{el-tr}} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Psi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}), \quad (5.5)$$

décrit l'interaction coulombienne entre électrons de la bande de conduction et trous de la bande de valence.

$$H_1^{\text{el-ray}} = \int d^3r \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \Psi(\mathbf{r}), \quad (5.6)$$

représente le terme d'interaction rayonnement-matière linéaire.

$$H_2^{\text{el-ray}} = \int d^3r \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \Psi(\mathbf{r}), \quad (5.7)$$

est le terme d'interaction rayonnement-matière quadratique. Il traduit l'énergie d'interaction mutuelle des différents modes due au couplage de l'électron avec le champ. Ce terme intervient principalement dans les effets d'optique non linéaire, effets dont nous faisons abstraction dans cette étude.

Dans un modèle à deux bandes, les opérateurs champs de fermions ont pour expressions :

$$\Psi^\dagger(\mathbf{r}) = \Psi_e^\dagger(\mathbf{r}) + \Psi_h(\mathbf{r}),$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{r}) + \Psi_h^\dagger(\mathbf{r}). \quad (5.8)$$

Nous reportons ces deux équations dans l'expression (5.6). D'où :

$$H^{\text{el-ray}} = \frac{e}{mc} \int d^3r \left\{ \Psi_h(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \Psi_h^\dagger(\mathbf{r}) + \Psi_h(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \Psi_e(\mathbf{r}) + \Psi_e^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \Psi_h^\dagger(\mathbf{r}) + \Psi_e^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \Psi_e(\mathbf{r}) \right\}. \quad (5.9)$$

En omettant les termes correspondant à la création (destruction) suivie de la destruction (création) d'une même particule dans une même bande, nous obtenons :

$$H^{\text{el-ray}} = \frac{e}{mc} \int d^3r \left\{ \Psi_e^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \Psi_h^\dagger(\mathbf{r}) + \Psi_h(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \Psi_e(\mathbf{r}) \right\}. \quad (5.10)$$

Soit, en développant les opérateurs champ de fermions :

$$\begin{aligned}
 H^{\text{el-ray}} = & \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \{ a_{\mathbf{k}}^{\dagger} d_{\mathbf{k}'}^{\dagger} \int d^3r \phi_{\mathbf{e}\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left[ \frac{e\hbar}{imc} \nabla \cdot \mathbf{A} \right] \phi_{\mathbf{h}\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \\
 & + d_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} \int d^3r \phi_{\mathbf{h}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \left[ \frac{e\hbar}{imc} \nabla \cdot \mathbf{A} \right] \phi_{\mathbf{e}\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \} . \quad (5.11)
 \end{aligned}$$

Le premier terme correspond à l'absorption d'un photon suivie de la création d'une paire électron-trou. Le second terme traduit l'annihilation d'une paire électron-trou suivie de l'émission d'un photon. Les fonctions d'onde  $\phi(\mathbf{r})$  peuvent s'écrire sous la forme d'un produit d'une partie cristalline par une partie enveloppe :

$$\begin{aligned}
 \phi_{\mathbf{e}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= c(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} , \\
 \phi_{\mathbf{h}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= v^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} . \quad (5.12)
 \end{aligned}$$

Les parties cristallines  $c(\mathbf{r})$  et  $v(\mathbf{r})$  correspondent aux développements limités au premier ordre au voisinage du centre de la zone de Brillouin, des parties périodiques des fonctions de Bloch des bandes de conduction et de valence. L'Hamiltonien  $H^{\text{el-ray}}$  peut alors se réécrire :

$$\begin{aligned}
 H^{\text{el-ray}} = & \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \{ a_{\mathbf{k}}^{\dagger} d_{\mathbf{k}'}^{\dagger} \int d^3r c^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[ \frac{e\hbar}{imc} \nabla \cdot \mathbf{A} \right] v(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \\
 & + d_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} \int d^3r v^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[ \frac{e\hbar}{imc} \nabla \cdot \mathbf{A} \right] c(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \} . \quad (5.13)
 \end{aligned}$$

### 5.2.2. Approximation dipolaire électrique

Nous supposons que nous avons affaire à des transitions bande à bande dans le domaine optique i.e.  $\|\mathbf{q}\| = 2\pi/\lambda_0$  est très petit devant les dimensions de la zone de Brillouin qui sont de l'ordre de  $2\pi/a_0$ ,  $\lambda_0$  et  $a_0$  sont respectivement la longueur d'onde de la lumière incidente et le paramètre de maille du semi-conducteur considéré. Le

développement de  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$  au voisinage de zéro est donné par :

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + O(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}), \quad (5.14)$$

l'approximation dipolaire électrique consiste à se restreindre au premier terme. Les termes d'ordres supérieurs donnant lieu à des corrections multipolaires sont négligés. Le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  a alors pour expression :

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{q},\lambda} \frac{c}{n} \left( \frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{q},\lambda}\Omega_{\infty}} \right)^{\frac{1}{2}} (\epsilon_{\lambda} b_{\mathbf{q},\lambda} + \epsilon_{\lambda}^* b_{\mathbf{q},\lambda}^{\dagger}). \quad (5.15)$$

### 5.2.3. Absorption directe à un photon

Dans cette étude nous nous limitons au cas des semi-conducteurs à transitions dipolaires directes permises. Nous tenons compte uniquement de l'absorption d'un seul photon de pulsation  $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$ , de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , et de vecteur polarisation  $\epsilon_{\lambda}$ . La conservation de l'impulsion totale du système implique :

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{0}. \quad (5.16)$$

Comme  $\mathbf{q}$  est négligeable par rapport aux vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  de la zone de Brillouin, l'équation (5.16) peut se réduire tout simplement à  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ , les transitions sont alors dites *verticales*. L'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière devient :

$$H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}} = \frac{e\hbar}{imc} \frac{c}{n} \left( \frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{q},\lambda}\Omega_{\infty}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} d_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{q},\lambda} \epsilon_{\lambda} \cdot \int d^3r c^*(\mathbf{r}) \nabla v(\mathbf{r}). \quad (5.17)$$

En allégeant l'écriture, l'Hamiltonien  $H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}}$  se met sous la forme :

---

$$H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}} = \frac{1}{mn} \left( \frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{q},\lambda} \Omega_{\infty}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} d_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{q},\lambda} \epsilon_{\lambda} \cdot \mathbf{D}^* , \quad (5.18)$$

où :

$$\mathbf{D}^* = \int d^3r \mathbf{c}^*(\mathbf{r}) \text{ ep } \mathbf{v}(\mathbf{r}) . \quad (5.19)$$

En l'absence du couplage matière-rayonnement, les états du cristal sont stationnaires, les énergies correspondantes ne varient pas au cours du temps. Les états propres du système électron-photon se mettent sous la forme d'un produit d'états électroniques par des états photoniques :

$$|\Phi_{\text{système}}\rangle = |\Phi_{\text{électron}}\rangle \otimes |\Phi_{\text{photon}}\rangle . \quad (5.20)$$

Le couplage matière-rayonnement induit des probabilités de transition entre les différents niveaux (5.20). A l'issue du processus d'absorption d'un photon d'énergie  $\hbar\omega$ , le cristal passe d'un état électronique  $|\Phi_i\rangle$  d'énergie  $\mathcal{E}_i$  à un état électronique  $|\Phi_f\rangle$  d'énergie  $\mathcal{E}_f$ , le nombre total de photons est diminué d'une unité. La probabilité de transition par unité de temps est donnée par :

$$W_{\text{abs}}^{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}} | i \rangle \right|^2 \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i - \hbar\omega) , \quad (5.21)$$

où :

$$|i\rangle = \{ \dots N_{\mathbf{q},\lambda} \dots \}; \Phi_i \rangle = | \dots N_{\mathbf{q},\lambda} \dots \rangle \otimes |\Phi_i\rangle , \quad (5.22)$$

$$|f\rangle = \{ \dots N_{\mathbf{q},\lambda} - 1 \dots \}; \Phi_f \rangle = | \dots N_{\mathbf{q},\lambda} - 1 \dots \rangle \otimes |\Phi_f\rangle . \quad (5.23)$$

Or nous avons :

$$b_{\mathbf{q},\lambda} | \dots N_{\mathbf{q},\lambda} \dots \rangle = \sqrt{N_{\mathbf{q},\lambda}} | \dots N_{\mathbf{q},\lambda}-1 \dots \rangle . \quad (5.24)$$

L'élément de matrice  $\langle f | H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}} | i \rangle$  devient alors égal à :

$$\langle f | H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}} | i \rangle = \frac{1}{mn} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{q},\lambda}\Omega_{\infty}}} \sqrt{N_{\mathbf{q},\lambda}} \langle \Phi_f | \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} d_{\mathbf{k}}^{\dagger} | \Phi_i \rangle \epsilon_{\lambda} \cdot \mathbf{D}^* . \quad (5.25)$$

### 5.3. ABSORPTION OPTIQUE DU COMPLEXE $(D^+, X)$ DANS UN SEMI-CONDUCTEUR MASSIF

Le problème de l'absorption optique d'un complexe  $(D^+, X)$  dans un semi-conducteur massif a fait l'objet de plusieurs études théoriques (Trlifaj 1965); (Skettrup et al. 1971); et (Stauffer et al. 1983) etc... Dans le présent paragraphe, nous déterminons l'intensité optique  $I_{(D^+, X)}^{3D}$  à l'aide d'une fonction test correspondant à la limite de la fonction (3.11, 12) lorsque  $R$  tend vers l'infini.  $I_{(D^+, X)}^{3D}$  sera comparée dans le paragraphe (5.4) à l'intensité optique d'un complexe  $(D^+, X)$  confiné dans une microcristallite.

#### 5.3.1. Élément de matrice des transitions dipolaires électriques

Nous restreignons notre étude à l'absorption directe de photons d'énergie légèrement inférieure à la largeur de la bande interdite. L'état initial du cristal s'écrit :

$$|\Phi_i \rangle = |\Phi_0 \rangle . \quad (5.26)$$

$|\Phi_0 \rangle$  est l'état d'énergie  $\mathcal{E}_0$  correspondant à une bande de valence pleine et une bande de conduction vide. L'état final correspond à une paire électron-trou localisée autour d'une impureté de type donneur ionisé :

$$|\Phi_f\rangle = |\Phi_{(D^+, X)}\rangle = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} C(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) a_{\mathbf{k}_1}^\dagger d_{\mathbf{k}_2}^\dagger |\Phi_0\rangle . \quad (5.27)$$

L'élément de matrice de transition dipolaire électrique peut alors se mettre sous la forme :

$$H_{\text{abs}}^{\text{if}} = \langle f | H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}} | i \rangle = \frac{1}{mn} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{q}, \lambda} \Omega_\infty}} \sqrt{N_{\mathbf{q}, \lambda}} \\ \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} C^*(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \langle \Phi_0 | d_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}}^\dagger d_{\mathbf{k}}^\dagger | \Phi_0 \rangle \epsilon_\lambda \cdot \mathbf{D}^* . \quad (5.28)$$

En utilisant les relations de commutation relatives aux opérateurs de création et d'annihilation,  $H_{\text{abs}}^{\text{if}}$  se réduit à :

$$H_{\text{abs}}^{\text{if}} = \frac{1}{mn} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{q}, \lambda} \Omega_\infty}} \sqrt{N_{\mathbf{q}, \lambda}} \epsilon_\lambda \cdot \mathbf{D}^* \sum_{\mathbf{k}} C^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}) . \quad (5.29)$$

### 5.3.2. Calcul des coefficients C(k, k)

En représentation de Schrödinger, l'état final  $|\Phi_{(D^+, X)}\rangle$  a pour expression (Stauffer 1984) :

$$|\Phi_{(D^+, X)}\rangle = \int_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \in \text{cristal}} d^3r_1 d^3r_2 F_{(D^+, X)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_e^\dagger(\mathbf{r}_1) \Psi_h^\dagger(\mathbf{r}_2) |\Phi_0\rangle , \quad (5.30)$$

où  $F_{(D^+, X)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est la fonction d'onde du complexe (D<sup>+</sup>, X), elle est donnée par :

$$F_{(D^+, X)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} C(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \phi_{e\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{h\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) . \quad (5.31)$$

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, la fonction d'onde du complexe  $F_{(D^+,X)}$  peut se mettre sous la forme d'une fonction d'onde enveloppe  $\psi_{(D^+,X)}$  lentement variable dans l'espace direct, modulée par une fonction cristalline  $f_{(D^+,X)}$  qui n'est autre que le produit des fonctions de Bloch de conduction et de valence au centre de la zone de Brillouin :

$$F_{(D^+,X)}(r_1, r_2) = \Omega_\infty \psi_{(D^+,X)} f_{(D^+,X)} . \quad (5.32)$$

$$\psi_{(D^+,X)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\Omega_\infty} \sum_{k_1, k_2} C(k_1, k_2) e^{i(k_1 \cdot r_1 - k_2 \cdot r_2)} . \quad (5.33)$$

et :

$$f_{(D^+,X)} = c(r_1) v^*(r_2) . \quad (5.34)$$

$C(k_e, k_h)$  est obtenu en multipliant  $\psi_{(D^+,X)}(r_1, r_2)$  par  $\frac{1}{\Omega_\infty} e^{-i(k_e \cdot r_1 - k_h \cdot r_2)}$ , et en intégrant sur  $r_1$  et sur  $r_2$  :

$$C(k_e, k_h) = \frac{1}{\Omega_\infty} \int_{r_1, r_2 \in \text{cristal}} d^3r_1 d^3r_2 \psi_{(D^+,X)}(r_1, r_2) e^{-i(k_e \cdot r_1 - k_h \cdot r_2)} . \quad (5.35)$$

Nous en déduisons :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} C(\mathbf{k}, \mathbf{k}) &= \int_{r_1, r_2 \in \text{cristal}} d^3r_1 d^3r_2 \delta(r_1 - r_2) \psi_{(D^+,X)}(r_1, r_2) \\ &= \int_{\mathbf{r} \in \text{cristal}} d^3r \psi_{(D^+,X)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (5.36)$$

Dans le but d'alléger l'écriture, nous allons adopter la notation suivante :

$$I_{(D^+,X)}^{3D} = \left| \int_{\mathbf{r} \in \text{cristal}} d^3r \psi_{(D^+,X)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \right|^2 . \quad (5.37)$$

$I_{(D^+,X)}^{3D}$  est l'intégrale optique du complexe à 3D, appelée aussi intensité optique, ou encore intensité d'oscillateur "enveloppe" puisqu'elle traduit la contribution de la fonction d'onde enveloppe à l'intensité d'oscillateur  $f_{(D^+,X)}$ . Elle est égale au carré de l'amplitude de probabilité de trouver l'électron et le trou au même endroit.

### 5.3.3. Probabilité de transition

La probabilité de transition par unité de temps entre l'état  $|\Phi_0\rangle$  et l'état  $|\Phi_{(D^+,X)}\rangle$ , suite à l'absorption d'un photon d'énergie  $\hbar\omega$  a pour expression :

$$W_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Phi_{(D^+,X)} | H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}} | \Phi_0 \rangle \right|^2 \delta(\mathcal{E}_{(D^+,X)} - \mathcal{E}_0 - \hbar\omega). \quad (5.38)$$

L'expression (5.28) donne une première évaluation de l'élément de matrice

$\langle \Phi_{(D^+,X)} | H_{\text{abs}}^{\text{el-ray}} | \Phi_0 \rangle$  en fonction de  $\sum_{\mathbf{k}} C^*(\mathbf{k}, \mathbf{k})$ . En utilisant (5.36) et (5.37)

$W_{\text{abs}}$  peut alors se réécrire :

$$W_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2}{n^2 m^2 \omega_{\mathbf{q},\lambda} \Omega_\infty} N_{\mathbf{q},\lambda} |\epsilon_\lambda \cdot \mathbf{D}^*|^2 I_{(D^+,X)}^{3D} \delta(\mathcal{E}_{(D^+,X)} - \mathcal{E}_0 - \hbar\omega). \quad (5.39)$$

### 5.3.4. Coefficient d'absorption du complexe (D<sup>+</sup>, X) dans un semi-conducteur massif

Dans ce paragraphe, nous établissons l'expression du coefficient d'absorption dans le cas d'une onde électromagnétique rigoureusement monochromatique de pulsation  $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$ . Nous considérons une transition entre l'état initial  $|\Phi_0\rangle$  et l'état final  $|\Phi_{(D^+,X)}\rangle$ .

Le coefficient d'absorption peut être défini comme étant le rapport de la puissance absorbée par unité de volume par la puissance incidente par unité de surface (Knox 1963). La puissance incidente par unité de surface est égale à la norme du vecteur de Pointing  $\Pi$  :

$$\Pi = \frac{c}{n} \mathbf{u} \cdot \mathbf{e} , \quad (5.40)$$

où :

- $\mathbf{e}$  désigne le vecteur unitaire de la direction de propagation.
- $\mathbf{u} = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\lambda} N_{\mathbf{q},\lambda}}{\Omega_{\infty}}$  est la densité volumique d'énergie électromagnétique.
- $c/n$  est la vitesse de la lumière dans le matériau semi-conducteur étudié.

La puissance incidente par unité de surface s'écrit :

$$||\Pi|| = \frac{c\hbar\omega_{\mathbf{q},\lambda} N_{\mathbf{q},\lambda}}{n\Omega_{\infty}} . \quad (5.41)$$

La probabilité d'absorption par élément de volume a pour expression :

$$d\mathcal{P}_{\text{abs}} = W_{\text{abs}} N_{D^+}(\mathbf{r}) d^3r . \quad (5.42)$$

où nous avons introduit la distribution des donneurs ionisés  $N_{D^+}(\mathbf{r})$ .  $d\mathcal{P}_{\text{abs}}$  représente le nombre moyen de photons absorbés par unité de temps et par élément de volume. Le nombre moyen de photons absorbés par unité de temps dans tout le cristal est donné par :

$$\mathcal{P}_{\text{abs}} = W_{\text{abs}} \int N_{D^+}(\mathbf{r}) d^3r . \quad (5.43)$$

Le coefficient d'absorption s'écrit finalement :

$$\alpha_{(D^+,X)} = \mathcal{P}_{\text{abs}} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\lambda}}{\Omega_{\infty}} \frac{n\Omega_{\infty}}{c\hbar\omega_{\mathbf{q},\lambda} N_{\mathbf{q},\lambda}} , \quad (5.44)$$

soit en utilisant les relations (5.39) et (5.43) :

$$\alpha_{(D^+,X)} = \frac{4\pi^2}{ncm^2\omega_{q,\lambda}\Omega_\infty} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 I_{(D^+,X)}^{3D} \delta(\mathcal{E}_{(D^+,X)} - \mathcal{E}_0 - \hbar\omega) \cdot \int N_{D^+}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (5.45)$$

Nous remarquons que pour un semi-conducteur non dopé ( $N_{D^+}(\mathbf{r}) \equiv 0$ ), le coefficient d'absorption  $\alpha_{(D^+,X)}$  est nul. Dans le cas d'une seule impureté ionisée placée à l'origine, la distribution des impuretés de type donneur est donnée par :

$$N_{D^+}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}). \quad (5.46)$$

Le coefficient d'absorption correspondant a alors pour expression :

$$\alpha_{(D^+,X)} = \frac{4\pi^2}{ncm^2\omega_{q,\lambda}\Omega_\infty} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 I_{(D^+,X)}^{3D} \delta(\mathcal{E}_{(D^+,X)} - \mathcal{E}_0 - \hbar\omega). \quad (5.47)$$

### 5.3.5. Expression de l'intégrale optique du complexe (D<sup>+</sup>, X) dans le semi-conducteur massif

Nous distinguons deux cas de figures selon que le complexe est stable ou non.

#### 5.3.5.1. Cas d'un complexe stable ( $\sigma < \sigma_c^{3D}$ )

Nous avons déterminé l'énergie fondamentale du complexe (D<sup>+</sup>, X) par la méthode variationnelle à l'aide de la fonction d'essai (cf Annexe A) :

$$\psi_{(D^+,X)}^{3D}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \mathcal{N}_{(D^+,X)}^{3D} \sum_{mnp} C_{mnp} |mnp\rangle, \quad m+n+p \leq 2, \quad (5.48)$$

où :

$$|mnp\rangle = r_e^m r_h^n r_{eh}^p \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}), \quad (5.49)$$

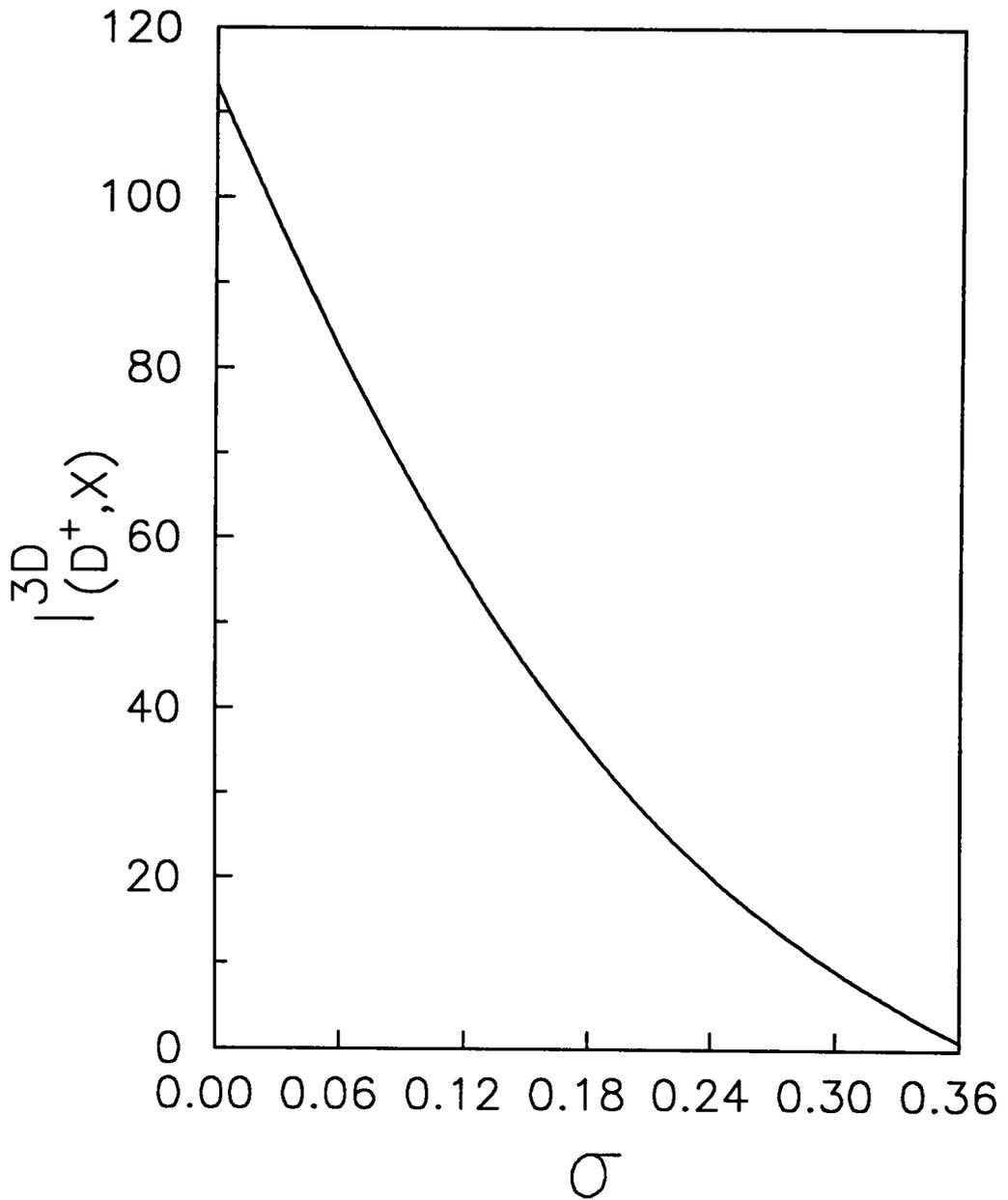


Figure (5.1)

Intégrale optique du complexe  $(D^+, X)$  dans le semi-conducteur massif tracée en fonction du rapport des masses effectives  $\sigma$ .

$$\mathcal{N}_{(D^+, X)}^{3D} = \left[ \sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} \langle m'n'p' | mnp \rangle \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.50)$$

$\mathcal{N}_{(D^+, X)}^{3D}$  est la constante de normation. Les  $C_{mnp}$  sont les composantes de l'état fondamental dans la base de fonctions  $|mnp\rangle$ .  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres variationnels. Nous rappelons ici que nous avons travaillé avec une fonction à 10 termes ( $m+n+p \leq 2$ ), et que nous avons obtenu une stabilité du complexe pour un rapport des masses effectives de l'électron et du trou compris entre 0 et 0.36. En utilisant la relation (5.37), et en remplaçant  $\psi_{(D^+, X)}(r_e, r_h)$  par son expression explicite, nous obtenons :

$$I_{(D^+, X)}^{3D} = \left| \mathcal{N}_{(D^+, X)}^{3D} \int_{\mathbf{r} \in \text{cristal}} d^3r \sum_{m, n, p=0} C_{mnp} r^{m+n} \exp(-\alpha r) \right|^2 \quad (5.51)$$

En intervertissant la somme et l'intégrale, nous obtenons :

$$I_{(D^+, X)}^{3D} = \left| 4\pi \mathcal{N}_{(D^+, X)}^{3D} \sum_{m, n, p=0} C_{mnp} \frac{(m+n+2)!}{\alpha^{m+n+3}} \right|^2. \quad (5.52)$$

Nous représentons dans la figure (5.1) les variations de  $I_{(D^+, X)}^{3D}$  en fonction du rapport des masses effectives  $\sigma$ .

Lorsque  $\sigma$  tend vers zéro, le trou est infiniment lourd, et seul l'électron reste mobile. Le complexe (D<sup>+</sup>, X) est alors analogue à la molécule d'Hydrogène ionisée (H<sub>2</sub><sup>+</sup>). L'intégrale optique traduisant la probabilité de trouver l'électron et le trou au même endroit est alors maximale.

Lorsque  $\sigma$  augmente, le trou devient moins massif, donc plus mobile, et l'électron devient plus localisé autour de l'impureté. La probabilité de recombinaison de la paire électron-trou est plus faible de sorte que l'intégrale optique  $I_{(D^+, X)}^{3D}$  diminue.

Lorsque  $\sigma \geq \sigma_c^{3D}$ , le complexe  $(D^+, X)$  cesse d'être lié et se réduit à un donneur neutre  $(D^0)$  plus un trou  $(h)$  "libre".

### 5.3.5.2. Cas d'un complexe instable ( $\sigma \geq \sigma_c^{3D}$ )

Dans ce cas, la fonction d'onde enveloppe décrivant l'état fondamental peut s'écrire :

$$\psi_{D^0, h}^{3D}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \psi_{D^0}^{3D}(\mathbf{r}_e) \otimes \psi_h^{3D}(\mathbf{r}_h). \quad (5.53)$$

$\psi_{D^0}^{3D}(\mathbf{r}_e)$  n'est autre que la fonction d'onde correspondant à l'état  $1s$  de l'atome d'Hydrogène.  $\psi_h^{3D}(\mathbf{r}_h)$  est la fonction d'onde enveloppe associée à un trou "libre" :

$$\psi_h^{3D}(\mathbf{r}_h) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_\infty}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_h}. \quad (5.54)$$

Dans nos unités atomiques,  $\psi_{D^0, h}^{3D}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  s'écrit :

$$\psi_{D^0, h}^{3D}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{1}{\sqrt{\pi\Omega_\infty}} e^{-r_e} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_h}. \quad (5.55)$$

Suite à l'absorption d'un photon, le cristal passe de l'état initial  $|\Phi_0\rangle$  à l'état final  $|\Phi_{D^0, h}\rangle$ . L'énergie d'excitation électronique de l'état final s'écrit :

$$\mathcal{E}_{D^0, h} = \mathcal{E}_0 + \epsilon_g + E_D - \epsilon_v(\mathbf{k}). \quad (5.56)$$

où  $\mathcal{E}_0$  désigne l'énergie électronique fondamentale du cristal.  $\epsilon_g$  est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.  $E_D$  est l'énergie totale du donneur neutre.  $\epsilon_v(\mathbf{k})$  est l'énergie d'un trou de la bande de valence de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . L'intégrale optique s'écrit dans ce cas :

$$I_{D^0, h}^{3D}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\pi\Omega_\infty} \left| \int d^3r e^{-r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 = \frac{64\pi}{\Omega_\infty(k^2+1)^4}, \quad (5.57)$$

de sorte que le coefficient d'absorption devient :

$$\alpha_{D^0,h}(k) = \frac{4\pi^2}{ncm^2\omega_{q,\lambda}\Omega_\infty} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 \frac{64\pi}{\Omega_\infty(k^2+1)^4} \delta \left( \epsilon_g + E_D + \frac{\sigma}{2} k^2 - \hbar\omega \right). \quad (5.58)$$

Pour obtenir le coefficient d'absorption total, il suffit d'effectuer une sommation sur tous les états finaux i.e. sur tous les états  $k$  :

$$\alpha_{D^0,h} = \int \alpha_{D^0,h}(k) 4\pi k^2 g(k) dk. \quad (5.59)$$

$g(k)$  est la densité d'états dans l'espace réciproque. Pour évaluer l'intégrale (5.59), nous utilisons une des propriétés de la fonction delta de Dirac :

$$\int_a^b h(x) \delta(f(x)) dx = \sum_{x_0} h(x_0) \left| \frac{dx}{df} \right|_{x=x_0}. \quad (5.60)$$

$x_0$  est un des zéros de la fonction  $f(x)$  compris entre  $a$  et  $b$ . Le coefficient d'absorption total s'écrit alors sous la forme :

$$\alpha_{D^0,h} = \frac{4\pi^2}{ncm^2\omega_{q,\lambda}\Omega_\infty} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 \frac{32}{\pi} \sqrt{\sigma^5} \frac{\sqrt{2(\hbar\omega - \epsilon_g - E_D)}}{(2(\hbar\omega - \epsilon_g - E_D) + \sigma)^4}. \quad (5.61)$$

En conclusion, nous remarquons que le coefficient d'absorption est proportionnel à  $\sqrt{\hbar\omega - \epsilon_g - E_D}$ . Par conséquent, la raie correspondante est *moins intense* que celle obtenue dans le cas  $\sigma < \sigma_c^{3D}$  où le complexe était stable.

### 5.3.6. Comparaison avec l'absorption excitonique

En reprenant les mêmes hypothèses que pour le complexe (D<sup>+</sup>, X), le coefficient d'absorption des excitons ls peut s'écrire :

$$\alpha_X = \frac{4\pi^2}{ncm^2\omega_{q,\lambda}\Omega_\infty} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 I_X^{3D} \delta (\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_0 - \hbar\omega). \quad (5.62)$$

La fonction enveloppe correspondant à l'état fondamental de l'exciton est égale au produit d'une fonction  $1s$  décrivant le mouvement relatif, par une onde plane traduisant le mouvement du centre de masse :

$$\psi_X^{1s}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_X^3}} \exp\left(-\frac{\|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h\|}{a_X}\right) \frac{1}{\sqrt{\Omega_\infty}} \exp\left[i\mathbf{K} \cdot \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h}\right], \quad (5.63)$$

$a_X$  étant le rayon de Bohr de l'exciton à 3D. L'intégrale optique  $I_X^{3D}$  a pour expressions :

$$\begin{aligned} I_X^{3D} &= \frac{\Omega_\infty}{\pi a_X^3} \text{ si } \mathbf{K} = \mathbf{0}, \\ I_X^{3D} &= 0 \quad \text{si } \mathbf{K} \neq \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (5.64)$$

Ce qui veut dire que seuls les excitons dont le centre de masse est immobile ( $\mathbf{K}=\mathbf{0}$ ) sont optiquement accessibles. Le coefficient d'absorption peut alors se réécrire :

$$\alpha_X = \frac{4\pi}{ncm^2 \omega_{q,\lambda} a_X^3} |\epsilon_\lambda \cdot \mathbf{D}^*|^2 \delta(\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_0 - \hbar\omega). \quad (5.65)$$

Contrairement au coefficient d'absorption des complexes ( $D^+, X$ ) qui dépend de la concentration en impuretés dans le cristal, le coefficient d'absorption excitonique est une grandeur *intrinsèque* au semi-conducteur. Pour pouvoir comparer ces deux processus d'absorption optique, nous introduisons la notion d'intensité d'oscillateur d'une transition entre un état  $|i\rangle$  et un état  $|j\rangle$  :

$$f_{(i,j)} = \frac{2}{m\hbar\omega_{ij}} \left| \langle j | \epsilon_\lambda \cdot \mathbf{e}_p | i \rangle \right|^2. \quad (5.66)$$

L'intensité d'oscillateur excitonique *par cellule élémentaire*, s'écrit :

$$f_X = \frac{2}{m\hbar\omega_X} |\epsilon_\lambda \cdot \mathbf{D}^*|^2 \frac{\Omega_0}{\pi(1+\sigma)^3}, \quad (5.67)$$

$\Omega_0$  étant le volume de la cellule élémentaire du semi-conducteur. L'intensité d'oscillateur du complexe (D<sup>+</sup>, X) *par centre d'impureté* est donnée par :

$$f_{(D^+,X)} = \frac{2}{m\hbar\omega_{(D^+,X)}} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 I_{(D^+,X)}^{3D} \quad (5.68)$$

Le rapport de ces deux intensités d'oscillateur s'écrit :

$$\frac{f_{(D^+,X)}}{f_X} = \frac{\omega_X}{\omega_{(D^+,X)}} \frac{\pi(1+\sigma)^3}{\Omega_0} I_{(D^+,X)}^{3D} \quad (5.69)$$

$\omega_X$  et  $\omega_{(D^+,X)}$  sont respectivement les fréquences de résonance relatives aux transitions associées à l'exciton et au complexe. Le facteur  $(1+\sigma)^3 / \Omega_0$  indique le nombre de cellules élémentaires contenues dans le nuage électronique de l'exciton (Rashba 1975). Pour un complexe (D<sup>+</sup>, X) stable,  $\sigma$  est compris entre 0 et 0.36,  $I_{(D^+,X)}^{3D}$  est alors de l'ordre de 10 ce qui conduit à un rapport des intensités d'oscillateur de l'ordre de 10<sup>5</sup> (Skettrup et al. 1971), d'où l'appellation : *intensité d'oscillateur géante* pour un exciton lié à une impureté ionisée (Rashba et al. 1962). La capture de l'exciton par l'impureté ionisée accentue la localisation de la fonction d'onde dans l'espace direct de sorte que la probabilité de recombinaison de la paire électron-trou devient plus grande. La durée de vie des porteurs de charge s'en trouve alors écourtée (Henry et al. 1970).

#### 5.4. ABSORPTION OPTIQUE DU COMPLEXE (D<sup>+</sup>, X) DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR

##### 5.4.1. Intensité d'oscillateur

Nous considérons maintenant l'absorption optique d'un photon par un échantillon de volume  $\Omega_\infty$ , assimilé au volume de normation, comprenant  $N_m$  microsphères semi-conductrices, identiques, de volume  $\Omega_m$ , immergées dans une matrice supposée transparente dans le domaine spectral étudié  $\Delta\omega$ . Nous admettons que l'hétérogénéité diélectrique du milieu est sans effet notable sur le champ

électromagnétique de l'onde incidente.

Nous supposons que seulement une fraction  $\tau$  ( $0 \leq \tau \leq 1$ ) des microsphères est dopée, et qu'une microsphère dopée ne contient qu'une seule impureté placée au centre. Nous pouvons vérifier que cette hypothèse d'une seule impureté par microsphère est réaliste dans le cas des dopages courants (Bhargava et al. 1994). A cet effet nous pouvons estimer le rayon moyen  $R_D$  de la microsphère contenant une seule impureté, à partir de la concentration  $n_D$  d'impuretés dans le semi-conducteur :  $R_D = (3/4\pi n_D)^{1/3}$ . Dans le cas d'un dopage fort de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , ce rayon est égal à 6.2 nm. Dans le cas d'un dopage plus faible, de l'ordre de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $R_D$  devient égal à 133.6 nm. Ces valeurs correspondent à des microsphères de grands rayons, pour lesquelles le confinement quantique est faible. Notre hypothèse est donc parfaitement justifiée pour les microcristallites de tailles courantes.

De façon générale, l'intensité d'oscillateur totale pour tout l'échantillon peut être définie en fonction du coefficient d'absorption total (Stauffer et al. 1983) :

$$f(\omega, \lambda) = \frac{\Omega_\infty c n m}{2\pi^2} \int_{\Delta\omega} \alpha(\omega', \lambda) d\omega' . \quad (5.70)$$

$\Delta\omega$  correspond à un intervalle de fréquences situé autour de la fréquence de la transition considérée. Le coefficient d'absorption total :

$$\alpha = \tau N_m \alpha_m \quad (5.71)$$

est exprimé en fonction du coefficient d'absorption  $\alpha_m$  relatif à une seule microsphère :

$$\alpha_m = \frac{4\pi^2}{n c m^2 \omega_{q,\lambda} \Omega_\infty} \frac{\Omega_m}{\Omega_\infty} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 I_{(D^+, X)}^{0D} \delta(\mathcal{E}_{(D^+, X)} - \mathcal{E}_0 - \hbar\omega) . \quad (5.72)$$

L'intégrale optique  $I_{(D^+, X)}^{0D}$  désigne l'intensité d'oscillateur "enveloppe" du complexe  $(D^+, X)$  confiné. Nous remarquons que  $\alpha$  est proportionnel à  $N_m \Omega_m / \Omega_\infty$  qui désigne la

---

fraction active de l'échantillon vis à vis de l'absorption. Dans le cas limite où le rayon des microsphères tend vers l'infini,  $N_m$  ainsi que  $\Omega_m/\Omega_\infty$  tendent vers l'unité de telle sorte que le coefficient d'absorption total devient identique à celui du semiconducteur massif (5.47). D'autre part, lorsque le rayon R tend vers zéro,  $\Omega_m/\Omega_\infty$  tend vers zéro pour toute valeur de  $N_m$  finie, et le coefficient d'absorption total tend vers zéro. Ceci est compatible avec notre hypothèse d'une matrice n'absorbant pas la lumière dans le domaine spectral considéré.

Nous pouvons introduire l'intensité d'oscillateur  $f_{(D^+,X)}^{0D}$  par microsphère dopée à partir du coefficient d'absorption intégré :

$$\int_{\Delta\omega} \alpha(\omega', \lambda) d\omega' = \tau N_m \frac{\Omega_m}{\Omega_\infty} \frac{2\pi^2}{\Omega_\infty c n m} f^{0D}(\omega, \lambda). \quad (5.73)$$

Nous pouvons vérifier que :

$$f_{(D^+,X)}^{0D} = \frac{2}{m\hbar\omega_{if}} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 I_{(D^+,X)}^{0D}, \quad (5.74)$$

où  $\omega_{if}$  désigne la pulsation de la transition considérée.  $(\epsilon_\lambda \cdot D^*)$  est l'élément de matrice des transitions bandes à bandes au centre de la zone de Brillouin. Nous signalons au passage que nous n'avons pas tenu compte d'éventuelles dégénérescences dues au spin ainsi qu'au couplage spin-orbite (Stauffer et al. 1983). L'intégrale optique  $I_{(D^+,X)}^{0D}$  a une expression analogue à celle relative au cas du semi-conducteur massif :

$$I_{(D^+,X)}^{0D} = \left| \int_{\text{sphère}} d^3r \psi_{(D^+,X)}^{0D}(r, r) \right|^2. \quad (5.75)$$

#### 5.4.2. Intensité d'oscillateur enveloppe du complexe (D<sup>+</sup>, X)

L'énergie fondamentale du complexe confiné dans une microcristallite a été déterminée par la méthode variationnelle moyennant la fonction d'essai suivante (cf Chapitre 3) :

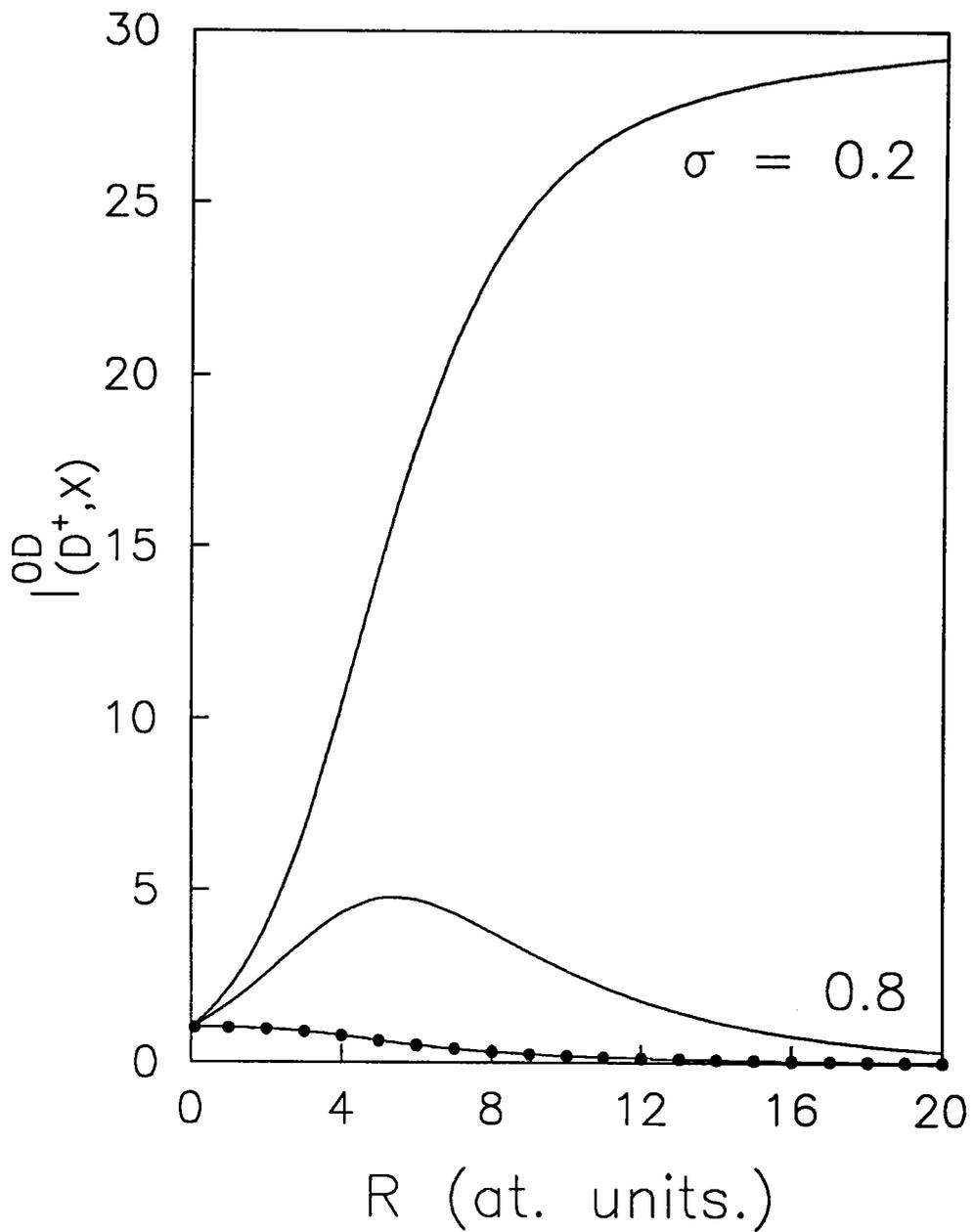


Figure (5.2)

Intensité d'oscillateur enveloppe du complexe  $(D^+, X)$  confiné tracée en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite, pour deux valeurs du rapport des masses effectives  $\sigma$  situées de part et d'autre de  $\sigma_c^{3D}$ . Les points représentent l'intensité d'oscillateur enveloppe de l'ensemble  $D^0-h$ .

$$\psi_{(D^+, X)}^{0D}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \mathcal{N}_{(D^+, X)}^{0D} \sum_{mnp} C_{mnp} |mnp\rangle, \quad m+n+p \leq 2, \quad (5.76)$$

où :

$$|mnp\rangle = r_e^m r_h^n r_{eh}^p \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R). \quad (5.77)$$

$\mathcal{N}_{(D^+, X)}^{0D}$  est la constante de normation :

$$\mathcal{N}_{(D^+, X)}^{0D} = \left[ \sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} \langle m'n'p' | mnp \rangle \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.78)$$

En reportant l'expression de  $\psi_{(D^+, X)}^{0D}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$  dans la relation (5.75), et en intégrant sur  $\theta$  et  $\phi$  nous aboutissons à l'intégrale optique  $I_{(D^+, X)}^{0D}$  :

$$I_{(D^+, X)}^{0D} = \left| \frac{4\pi^3}{R^2} \mathcal{N}_{(D^+, X)}^{0D} \sum_{m, n, p=0} C_{mn0} \int_0^R dr r^{m+n+2} \exp(-\alpha r) j_0^2(\pi r/R) \right|^2 \quad (5.79)$$

Dans la figure (5.2), nous traçons les variations de  $I_{(D^+, X)}^{0D}$  en fonction du rayon de la microcristallite R pour deux valeurs distinctes de  $\sigma$  ( $\sigma = 0.2 < \sigma_c^{3D}$  et  $\sigma = 0.8 > \sigma_c^{3D}$ ). Lorsque R tend vers zéro, le potentiel de confinement prévaut sur le potentiel coulombien.  $I_{(D^+, X)}^{0D}$  tend quelque soit  $\sigma$  vers une valeur limite qui coïncide avec l'intégrale optique d'une paire électron-trou confinée et non-corrélée.

Pour  $\sigma = 0.2$ , cas où le complexe est stable à 3D,  $I_{(D^+, X)}^{0D}(R)$  est une fonction strictement croissante. En effet, au fur et à mesure que le rayon R augmente, le volume accessible au complexe devient plus important, et les corrélations coulombiennes entre particules sont moins masquées par le confinement. Lorsque le rayon R tend vers l'infini, l'intégrale optique tend vers la valeur limite correspondant au semi-conducteur massif (Skettrup et al. 1971); (cf figure (5.1)).

Pour  $\sigma = 0.8$ , cas où le complexe est instable à 3D,  $I_{(D^+, X)}^{0D}(R)$  présente un maximum pour un rayon intermédiaire voisin de 5 unités atomiques.

Ceci témoigne de l'existence de deux tendances antagonistes : la première agissant lorsque le confinement quantique est fort, la seconde opérant quand ce même confinement est faible. Pour un régime de confinement fort, lorsque le rayon  $R$  de la microsphère augmente, c'est l'effet du volume accessible au complexe qui l'emporte, et l'intégrale optique croît, exactement de la même manière que pour le complexe stable à 3D. En revanche, pour un régime de confinement faible, le fait d'augmenter les dimensions de la microcristallite diminue la corrélation coulombienne électron-trou ( $\langle r_{eh} \rangle \simeq R/2$ ). L'intégrale optique est alors inversement proportionnelle au volume (cf (5.57)).

Rashba (Haken et Nikitine 1975, p 150) stipule que l'intensité d'oscillateur d'un complexe issu de la liaison entre un exciton et une impureté, est proportionnelle au volume couvert par la fonction enveloppe du complexe, ou encore à  $1/\sqrt{E^3}$ ,  $E$  étant l'énergie de liaison du complexe. Dans le cas d'un complexe confiné dans une microcristallite de semi-conducteur en puits infini, et pour le régime du fort confinement, l'énergie totale du complexe est proportionnelle à  $1/R^2$ . En appliquant la proposition de Rashba, nous pouvons dire que lorsque les dimensions de la microsphère sont inférieures au rayon de Bohr du donneur à 3D, l'intensité d'oscillateur est proportionnelle à  $R^3$ , soit au volume de la microsphère. Ce qui ne fait qu'étayer l'explication que nous avons donné auparavant, à propos de la croissance de  $I_{(D^+,X)}^{0D}$  lorsque le confinement est fort.

Dans la figure (5.2), nous donnons aussi les variations de  $I_{D^0,h}^{0D}(R)$  (points), qui correspond à l'intensité optique de la transition entre l'état initial du microcristal, et l'état final correspondant à un électron lié à une impureté au centre, et un trou de la bande de valence confiné à l'intérieur de la microcristallite.  $I_{D^0,h}^{0D}(R)$  a pour expression analytique :

$$I_{D^0,h}^{0D}(R) = \frac{-32\pi^2 (R^2\gamma^2 + \pi^2) (e^{-\gamma R} - 1)^2}{R\gamma (e^{-2\gamma R} - 1) (R^2\gamma^2 + 4\pi^2)^2}, \quad (5.80)$$

$\gamma$  est le paramètre variationnel présent dans le facteur de corrélation de la fonction (4.5.b).  $I_{D^0,h}^{0D}(R)$  est une fonction strictement décroissante, son comportement n'est affecté que par la distance électron-trou dès lors que par hypothèse nous avons considéré que la paire électron-trou est non-corrélée.

---

Ce qui est important à signaler ici, c'est que quelle que soit la valeur du rapport des masses  $\sigma$ ,  $I_{(D^+,X)}^{0D}$  est supérieure à  $I_{D^0,h}^{0D}$  pour un rayon de la microsphère donné. Autrement dit, dans son domaine de stabilité, le complexe (D<sup>+</sup>, X) a plus de chance de participer à l'absorption optique, et surtout à la photoluminescence des microcristallites de semi-conducteur de forme sphérique.

Nous pouvons comparer nos résultats avec ceux obtenus par Ping et Dalal (1992). Ces derniers aboutissent à une intensité optique  $I_{(D^+,X)}^{0D}$  strictement décroissante en fonction du rayon R de la microcristallite, et qui ne tend pas vers la limite attendue lorsque R tend vers l'infini. Ce comportement est analogue à celui de l'intégrale optique  $I_{D^0,h}^{3D}$  que nous avons discuté ci-dessus. Ceci est dû au fait que les auteurs ont traité l'interaction électron-trou en perturbation, ce qui n'est justifié que pour les très petits rayons.

#### 5.4.3. Comparaison avec l'absorption excitonique

Le problème de l'absorption excitonique d'une microcristallite de semi-conducteur a été traité du point de vue théorique par plusieurs auteurs. Kayanuma (1988) a montré que pour les faibles confinements,  $I_X^{0D}$  est proportionnelle à  $R^3$ . Ce comportement est comparable à celui des excitons dans le massif ( $I_X^{3D} = \Omega_\infty / \pi a_X^3$ ). En revanche, lorsque le rayon de la microsphère tend vers zéro, le confinement quantique occulte l'interaction coulombienne électron-trou et l'intégrale optique tend vers une limite asymptotique égale à l'unité. Nair (1989) a calculé l'intégrale optique d'un exciton confiné dans une sphère avec une fonction d'onde d'essai non symétrique, et a spécifié son étude aux cas de CuCl et de CdS. D'un point de vue qualitatif, ses conclusions sont les mêmes que celles de Kayanuma.

En adoptant les hypothèses citées au paragraphe 5.4.1, nous obtenons une expression de l'intensité d'oscillateur excitonique par microsphère, analogue à celle déjà définie pour le complexe :

$$f_X^{0D} = \frac{2}{m\hbar\omega_{if}} |\epsilon_\lambda \cdot D^*|^2 I_X^{0D} . \quad (5.81)$$

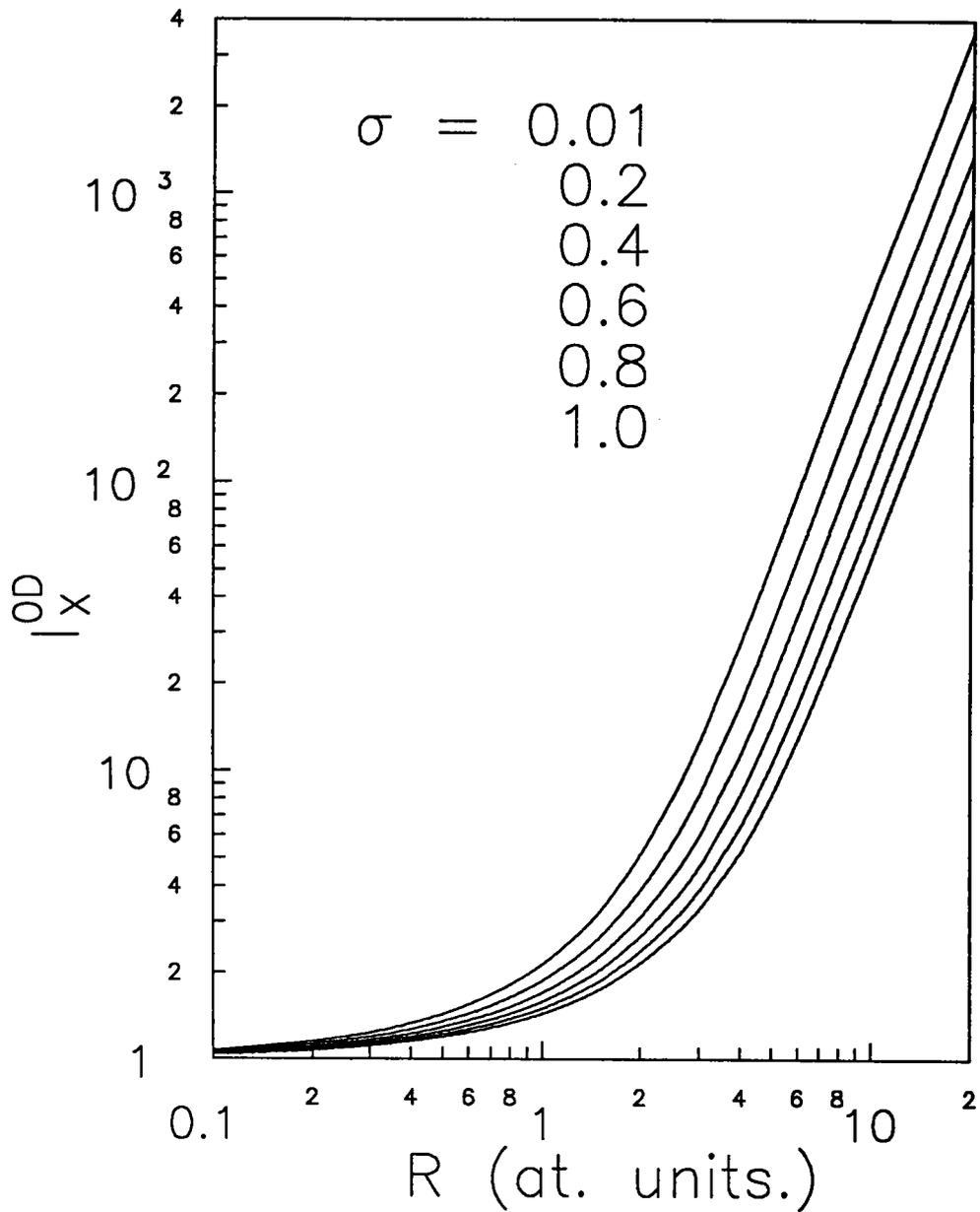


Figure (5.3)

Intégrale optique excitonique tracée en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite, pour plusieurs valeurs du rapport des masses effectives  $\sigma$  comprises entre 0 et 1. Lorsque  $R$  devient très grand,  $I_X^{OD}$  est sensiblement égale à  $\Omega_m/\pi(1+\sigma)^3$ .

Dans le but de pouvoir comparer les facteurs  $f$  du complexe et de l'exciton, nous avons recalculé l'intégrale optique  $I_X^{0D}$  en utilisant la fonction d'onde introduite par Kayanuma (Kayanuma 1986, 1988); (cf (4.10.b)) :

$$\psi_X^{0D} = \mathcal{N}_X^{0D} \exp(-\delta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R) . \quad (5.82)$$

L'intégrale optique excitonique s'écrit :

$$I_X^{0D} = (2\pi \mathcal{N}_X^{0D} R)^2 . \quad (5.83)$$

La figure (5.3) traduit les variations de  $I_X^{0D}$  en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite, pour plusieurs valeurs du rapport  $\sigma$  comprises entre zéro et un. Nous vérifions que  $I_X^{0D}$  tend bien vers la valeur limite  $\Omega_\infty/\pi(1+\sigma)^3$  lorsque le rayon  $R$  tend vers l'infini.

Il est possible d'éliminer le facteur  $|\epsilon_\lambda \cdot \mathbf{D}^*|^2$  dans (5.74) et (5.81) en évaluant le rapport des intensités d'oscillateur du complexe et de l'exciton :

$$\frac{f_{(D^+,X)}^{0D}}{f_X^{0D}} = \frac{I_{(D^+,X)}^{0D}}{I_X^{0D}} \frac{\omega_X}{\omega_{(D^+,X)}} . \quad (5.84)$$

Nous pouvons admettre que le rapport des pulsations des deux transitions est proche de l'unité.

Dans le cas d'un semi-conducteur massif uniformément dopé, contenant  $N_D$  impuretés ionisées, nous pouvons vérifier que le rapport des intensités d'oscillateur du complexe et de l'exciton, définies à partir des coefficients d'absorption intégrés  $f_{(D^+,X)}^{3D}/f_X^{3D}$  s'écrit :

$$\frac{f_{(D^+,X)}^{3D}}{f_X^{3D}} = N_D \frac{I_{(D^+,X)}^{3D}}{N \Omega_0} \pi a_X^3 \frac{\omega_X}{\omega_{(D^+,X)}} . \quad (5.85)$$

$N\Omega_0 = \Omega_\infty$  correspond au volume total de l'échantillon semi-conducteur.

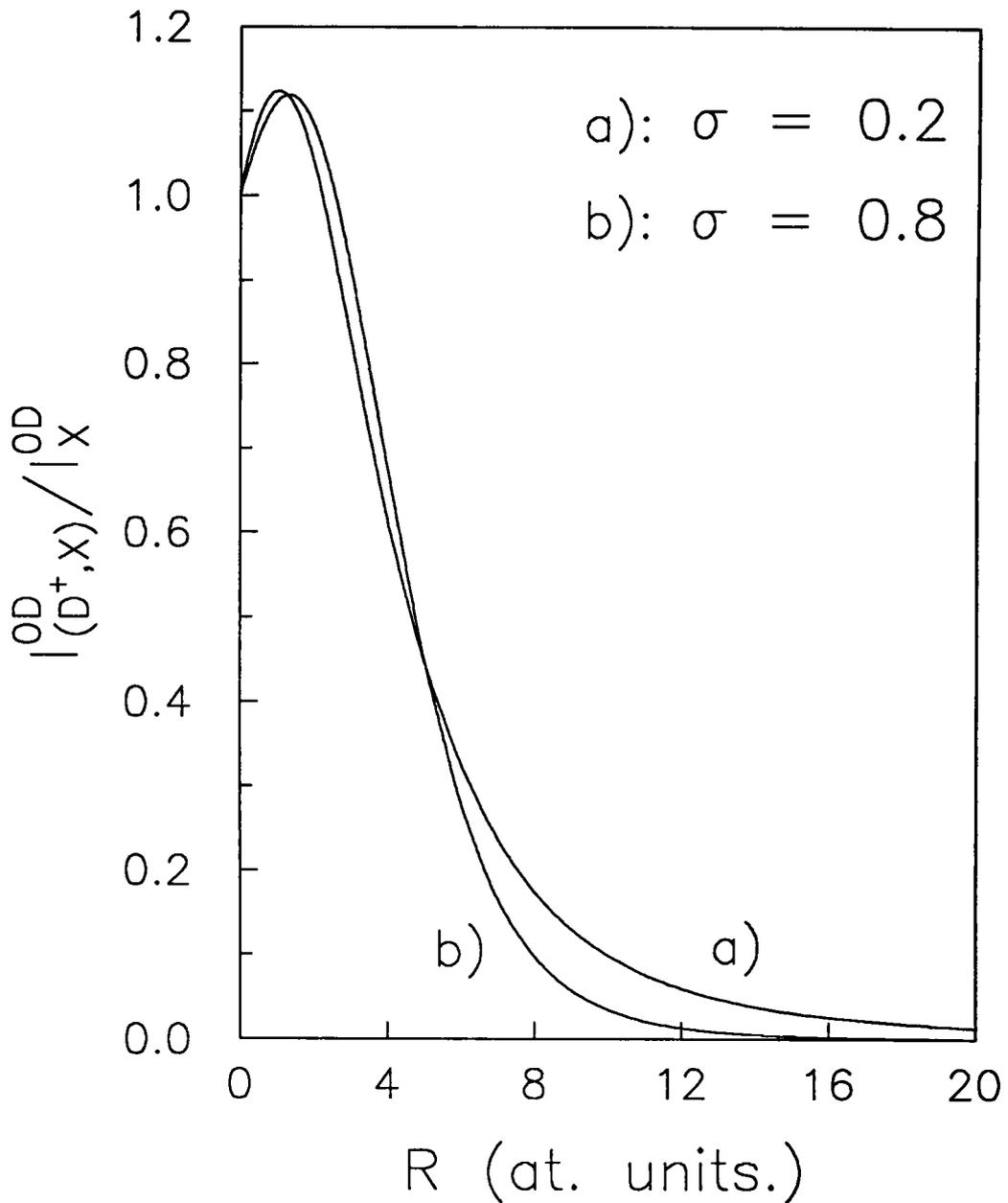


Figure (5.4)

Rapport des intensités d'oscillateur enveloppes du complexe  $(D^+,X)$  et de l'exciton tracé en fonction du rayon de la microcristallite, pour deux valeurs du rapport des masses effectives  $\sigma$ . A noter que l'intensité d'oscillateur du complexe est nettement supérieure à l'intensité d'oscillateur excitonique pour des microcristallites de taille voisine de la taille excitonique.

Nous remarquons toutefois que dans le cadre de notre formalisme relatif à la microsphère,  $N_D$  est égal à un lorsque  $R$  tend vers l'infini, puisque nous nous sommes dès le début placés dans l'hypothèse d'une seule impureté par microsphère.

En discutant du rapport (5.85), Rashba (1961) a introduit la notion d'*intensité d'oscillateur géante* pour les complexes excitoniques, comparée à celle caractérisant les excitons. Il apparaît clairement que cette affirmation n'est justifiée que dans le cas où le nombre total d'impuretés  $N_D$  est du même ordre de grandeur que le nombre  $N$  de cellules élémentaires, et où le rayon excitonique est grand comparativement à la distance interatomique.

Nous reportons dans la figure (5.4) le rapport  $I_{(D^+, X)}^{0D} / I_X^{0D}$  en fonction du rayon  $R$  pour deux valeurs du rapport des masses effectives  $\sigma$ . Nous constatons que les comportements sont analogues pour les deux valeurs de  $\sigma$ . Lorsque  $R$  est grand, l'observation du complexe  $(D^+, X)$  est moins favorable que celle de l'exciton. Au contraire lorsque  $R$  est de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr du donneur, l'observation du complexe devient plus favorable. Enfin, lorsque  $R$  tend vers zéro, les deux intensités d'oscillateur deviennent comparables.

Ce comportement s'explique de la manière suivante :

Lorsque  $R$  tend vers l'infini, comme nous avons supposé l'existence d'une seule impureté placée au centre ( $N_D = 1$ ), nous n'observons pas d'*intensité d'oscillateur géante*. L'absorption optique du complexe disparaît au profit de l'absorption excitonique. Ceci est dû au fait que  $I_X^{0D}$  devient proportionnelle au volume de la microsphère, alors que  $I_{(D^+, X)}^{0D}$  d'un seul complexe tend vers une valeur finie.

Au contraire, lorsque  $R$  est de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr excitonique ( $R = \sqrt[3]{3(1+\sigma)^3/4}$ ), l'intensité d'oscillateur du complexe est plus élevée que celle de l'exciton. Cet effet est dû uniquement à l'effet du confinement quantique sur l'interaction coulombienne, plus important dans le cas du complexe que dans celui de l'exciton.

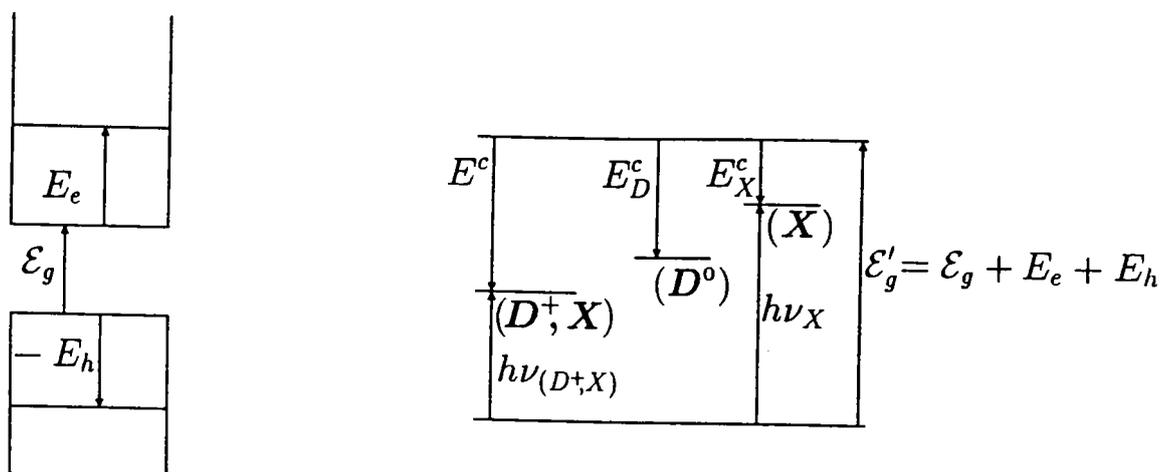


Figure (5.5)

Diagramme représentant les transitions radiatives qui peuvent avoir lieu dans une microcristallite de semi-conducteur contenant une impureté de type donneur ionisé.

Lorsque R tend vers zéro, l'effet du confinement quantique sur l'interaction coulombienne devient négligeable devant les effets de confinement quantique intrinsèques. Les intensités d'oscillateur de l'exciton et du complexe deviennent alors identiques.

En résumé de cette discussion, il apparaît que pour les microsphères de grande taille, l'observation de l'exciton est plus favorable que celle du complexe, alors que pour les petites microcristallites, la raie du complexe est légèrement plus intense que la raie excitonique.

#### 5.4.4. Energie de localisation du complexe (D<sup>+</sup>, X)

En vue de faciliter la comparaison théorie-expérience, il est utile de préciser la position spectrale de la raie du complexe par rapport à celle de la raie excitonique. A cet effet, nous définissons l'énergie de *localisation* du complexe :

$$\Delta h\nu = h\nu_X - h\nu_{(D^+,X)} , \quad (5.86)$$

où  $h\nu_X$  et  $h\nu_{(D^+,X)}$  désignent respectivement les énergies des transitions associées à l'exciton et au complexe.

Le diagramme énergétique de la figure (5.5) précise les mécanismes des transitions considérées. Nous en déduisons que :

$$h\nu_{(D^+,X)} = \epsilon_g + E_e + E_h + E^c , \quad (5.87)$$

$$h\nu_X = \epsilon_g + E_e + E_h + E_X^c , \quad (5.88)$$

où  $\epsilon_g$  est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur massif.  $(E_e + E_h)$  est l'énergie d'une paire électron-trou non-corrélée et confinée dans un puits de potentiel sphérique infiniment profond.  $E^c$  et  $E_X^c$  sont respectivement les énergies de corrélation du complexe et de l'exciton dans une microcristallite. L'énergie de *localisation* s'écrit donc :

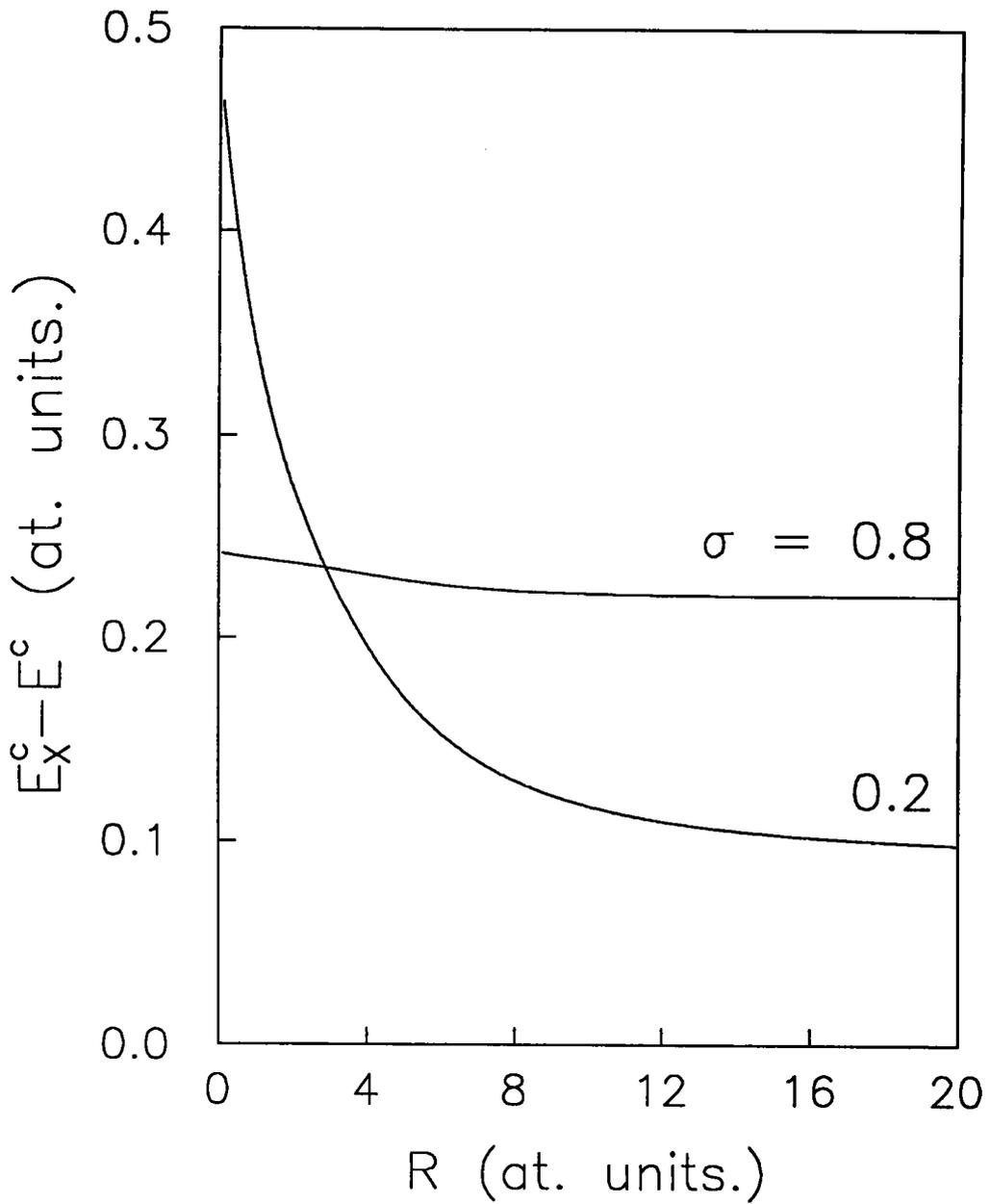


Figure (5.6)

Ecart énergétique  $\Delta h\nu$  entre la raie du complexe et la raie excitonique tracé en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite, pour deux valeurs du rapport des masses effectives  $\sigma$  situées de part et d'autre de  $\sigma_c^{3D}$ .

$$\Delta h\nu = h\nu_X - h\nu_{(D^+, X)} = E_X^c - E^c . \quad (5.89)$$

Nous représentons sur la figure (5.6) les variations de  $\Delta h\nu$  en fonction du rayon  $R$  pour deux valeurs distinctes de  $\sigma$ . Nous remarquons que le confinement quantique augmente l'écart énergétique entre les deux raies, et que cet écart est d'autant plus grand que le rapport des masses effectives  $\sigma$  est petit.

En conséquence, il apparaît que les raies excitonique et du complexe devraient être plus facilement discernables dans une microcristallite que dans un semi-conducteur massif. Nous espérons que la présente étude puisse contribuer à faciliter l'identification du complexe  $(D^+, X)$  dans les microcristallites de semi-conducteurs.

### 5.5. CONCLUSION

Dans ce Chapitre, nous avons montré que le confinement quantique augmente l'intensité d'oscillateur du complexe ( $D^+, X$ ) par rapport à l'intensité d'oscillateur excitonique. Pour les microsphères de grande taille, l'observation de l'exciton est plus favorable que celle du complexe, alors que pour les petites microcristallites, la raie du complexe est légèrement plus intense que la raie excitonique. De plus, il apparaît que les raies excitonique et du complexe sont plus facilement discernables dans une microcristallite que dans un semi-conducteur massif.

Néanmoins, il ne faut pas perdre de vue que le modèle que nous avons utilisé est relativement simple, et qu'il existe d'autres effets qui pourraient être de nature à modifier légèrement nos résultats s'ils sont pris en considération. En particulier, nous pouvons citer :

#### 1) L'effet de la dispersion de taille

En effet les rayons des microcristallites dispersées dans une matrice d'un milieu hôte ne sont jamais les mêmes, mais fluctuent autour d'une valeur moyenne  $R_0$ . Il en résulte que les raies des spectres d'absorption ou de photoluminescence ne sont pas aussi fines que le prédit le calcul théorique, mais d'autant plus larges que la dispersion de taille est importante.

#### 2) L'effet du confinement incomplet

Dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique de profondeur finie, la probabilité d'existence des porteurs de charge dans la barrière n'est plus nulle. Il y a alors compétition entre le confinement quantique et l'effet tunnel. Ce dernier l'emporte lorsque les dimensions de la boîte quantique tendent vers zéro. L'énergie du complexe étudié est alors bornée et n'admet plus de singularité à l'origine, ce qui modifie les conclusions relatives à ce régime de confinement.

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'état fondamental du complexe excitonique ( $D^+, X$ ) dans une microcristallite de semi-conducteur de forme sphérique.

Après une introduction générale faisant l'objet du Chapitre 1, nous avons présenté au Chapitre 2 les principaux travaux théoriques, qui ont été voués à l'étude du complexe exciton-donneur ionisé dans le semi-conducteur massif, ainsi que dans les hétérostructures et nanostructures de semi-conducteur.

Dans le troisième chapitre, nous avons donné l'équation effective du complexe ( $D^+, X$ ) confiné dans une microcristallite de semi-conducteur de forme sphérique. Ensuite, nous avons modélisé le confinement quantique à l'intérieur de la microsphère par un puits de potentiel infiniment profond, et construit une fonction d'onde d'essai obéissant aux conditions aux limites à la frontière du domaine de confinement. Par une approche variationnelle, nous avons déterminé l'énergie fondamentale du complexe ( $D^+, X$ ), et étudié ses variations en fonction du rayon  $R$  de la microcristallite et du rapport  $\sigma$  des masses effectives de l'électron et du trou. Nous avons aussi examiné le cas limite  $R \rightarrow 0$ , et donné une expression asymptotique de l'énergie totale du complexe relative au régime du fort confinement.

Au quatrième chapitre, nous avons étudié la stabilité du complexe ( $D^+, X$ ) dans une microcristallite. Nous avons commencé par exposer les deux mécanismes de dissociation du complexe, puis nous avons comparé les énergies de corrélation des produits finaux auxquels ils donnent naissance. Cette étude préliminaire nous a permis d'affirmer que le processus de dissociation le plus probable, est celui qui donne

naissance à un donneur neutre ( $D^0$ ) et à un trou (h). Nous avons ensuite comparé l'énergie de corrélation du complexe ( $D^+, X$ ) à celle du donneur neutre, et montré que lorsque  $\sigma > \sigma_c^{3D}$ , la stabilité du complexe est obtenue pour des rayons  $R$  de la microsphère tels que  $R_1(\sigma) < R < R_2(\sigma)$ . En revanche, lorsque  $\sigma < \sigma_c^{3D}$ , la stabilité du complexe est obtenue pour des microsphères telles que  $R > R_1(\sigma)$ ,  $R_1(\sigma)$  et  $R_2(\sigma)$  sont les rayons critiques inférieur et supérieur. Ce résultat contraste avec celui relatif au semi-conducteur massif, où le complexe est stable uniquement lorsque  $\sigma < \sigma_c^{3D}$ .

La conclusion *essentielle* de ce chapitre est que pour chaque valeur de  $\sigma$ , il existe une *taille optimale* de la microcristallite pour laquelle la *stabilité est maximale*. Pour des microcristallites de CuCl par exemple, cette taille correspond à un rayon de 5 unités atomiques, soit à peu près à 3 nm.

Au dernier chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques du complexe ( $D^+, X$ ) confiné dans une microsphère. Nous avons commencé par rappeler l'expression de l'Hamiltonien effectif d'interaction rayonnement-matière dans un modèle à deux bandes. Nous avons utilisé cet Hamiltonien pour étudier l'absorption linéaire à un photon, et calculer les coefficients d'absorption du complexe ( $D^+, X$ ) dans le massif et dans une microcristallite de semi-conducteur. Nous avons ensuite comparé l'intensité d'oscillateur du complexe ( $D^+, X$ ) confiné, à celle correspondant à la recombinaison radiative donneur neutre-trou d'une part, et à l'intensité d'oscillateur excitonique de l'autre. Cette comparaison a montré que le confinement quantique privilégie l'absorption du complexe ( $D^+, X$ ), au détriment des absorptions de l'exciton ( $X$ ) et de l'ensemble  $D^0$ -h.

Le résultat *principal* du dernier chapitre est que pour des microcristallites de *taille comparable à la taille excitonique*, l'intensité d'oscillateur du complexe ( $D^+, X$ ) est nettement *supérieure* à l'intensité d'oscillateur excitonique.

Finalement, nous espérons que la confrontation des résultats théoriques de cette étude avec les résultats expérimentaux, puisse contribuer à la mise en évidence et à l'identification du complexe ( $D^+, X$ ) dans les microcristallites de semi-conducteur de forme sphérique.

## ANNEXE A

### EXCITON LIE A UNE IMPURETE DE TYPE DONNEUR IONISE DANS LE SEMI-CONDUCTEUR MASSIF

#### A.1. EQUATION EFFECTIVE DU COMPLEXE

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, et dans un modèle à deux bandes simples, isotropes et paraboliques, l'équation qui régit le mouvement du complexe dans le semi-conducteur massif est une équation à deux particules de masses  $m_e^*$  et  $m_h^*$ , et de charges opposées  $-e$  et  $+e$  soumises toutes les deux au potentiel dû à une charge positive fixe placée à l'origine :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h - \frac{1}{\kappa r_e} + \frac{1}{\kappa r_h} - \frac{1}{\kappa r_{eh}} \right\} \psi(r_e, r_h) = E \psi(r_e, r_h). \quad (\text{A.1})$$

En prenant comme unité de longueur le rayon de Bohr effectif du donneur neutre dans le semi-conducteur massif  $a_D = \kappa \hbar^2 / m_e^* e^2$ , et comme unité d'énergie le double de la valeur absolue de l'énergie fondamentale du donneur neutre dans le massif  $\hbar^2 / m_e^* a_D^2$ , l'équation (A.1) peut alors se réécrire :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{\sigma}{2} \Delta_h - \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_{eh}} \right\} \psi(r_e, r_h) = E \psi(r_e, r_h). \quad (\text{A.2})$$

$\sigma$  est le rapport des masses effectives de l'électron et du trou.  $r_e$  et  $r_h$  sont les distances de l'électron et du trou par rapport au centre chargé positivement ( $D^+$ ).  $r_{eh}$  est la distance électron-trou.  $E$  et  $\psi(r_e, r_h)$  désignent respectivement l'énergie fondamentale et la fonction d'onde enveloppe du complexe dans le semiconducteur massif.

A cause de la présence du potentiel d'interaction entre l'électron et le trou  $V_{eh}$ , l'équation (A.2) n'admet pas de solutions analytiques. Aussi seule une méthode d'approximation permet-elle la résolution du problème (cf Chapitre 2). Comme pour le complexe confiné, nous utiliserons ici la méthode variationnelle de Ritz. Nous choisirons une fonction d'onde d'essai  $\psi_{3D}$  à 10 termes, qui dépend de deux paramètres variationnels  $\alpha$  et  $\beta$ . La fonction d'onde et l'énergie fondamentale, seront déterminées par la minimisation de la valeur moyenne de l'Hamiltonien  $H$  dans l'état  $|\psi_{3D}\rangle$ .

## A.2. FONCTION D'ONDE D'ESSAI CHOISIE

Dans le chapitre 3, nous avons déterminé l'énergie totale du complexe  $(D^+, X)$  dans une microcristallite de semi-conducteur, en utilisant la fonction d'onde d'essai :

$$\psi_{0D} = \sum_{mnp} C_{mnp} |mnp\rangle , \quad (A.3.a)$$

où :

$$|mnp\rangle = r_e^m r_h^n r_{eh}^p \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R) , \quad (A.3.b)$$

et :

$$m+n+p \leq 2 . \quad (A.3.c)$$

Dans le présent annexe, nous nous proposons de calculer l'énergie du complexe  $(D^+, X)$  dans le semi-conducteur massif, en utilisant une fonction d'onde  $\psi_{3D}$  qui constitue la limite de  $\psi_{0D}$  quand le rayon de la microcristallite  $R$  devient infini :

$$\psi_{3D} = \sum_{mnp} C_{mnp} |mnp\rangle , \quad (A.4.a)$$

où :

$$|mnp\rangle = r_e^m r_h^n r_{eh}^p \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}) , \quad (A.4.b)$$

et :

$$m+n+p \leq 2 . \quad (A.4.c)$$

L'énergie obtenue nous permettra d'aborder la discussion de la stabilité du complexe, en fonction du rapport  $\sigma$  des masses effectives de l'électron et du trou. Elle nous permettra aussi de déterminer la valeur critique  $\sigma_c$  au dessus de laquelle le complexe cesse d'exister. La fonction d'onde  $\psi_{3D}$  sera utilisée pour l'étude de l'extension spatiale du complexe dans le semi-conducteur massif, ainsi que pour le calcul de l'intensité optique  $I_{(D^+,X)}^{3D}$  du complexe à 3D.

### A.3. CALCUL VARIATIONNEL DE L'ENERGIE FODAMENTALE

L'Hamiltonien effectif du complexe peut s'écrire sous une forme compacte :

$$H = T_e + \sigma T_h + V . \quad (\text{A.5})$$

$T_e$  est l'opérateur énergie cinétique de l'électron.  $\sigma T_h$  est l'opérateur énergie cinétique du trou.  $V$  est l'opérateur énergie potentielle totale traduisant toutes les interactions coulombiennes existant au sein du complexe.

Dans le système de coordonnées  $(r_e, r_h, r_{eh})$ , l'opérateur énergie cinétique de l'électron s'écrit :

$$T_e = -\frac{1}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_e^2} - \frac{1}{r_{eh}} \frac{\partial}{\partial r_{eh}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{eh}^2} - \frac{r_e^2 - r_h^2 + r_{eh}^2}{2 r_e r_{eh}} \frac{\partial^2}{\partial r_e r_{eh}} . \quad (\text{A.6})$$

L'opérateur énergie cinétique du trou est donné par :

$$\sigma T_h = \sigma \left\{ -\frac{1}{r_h} \frac{\partial}{\partial r_h} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_h^2} - \frac{1}{r_{eh}} \frac{\partial}{\partial r_{eh}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{eh}^2} - \frac{r_h^2 - r_e^2 + r_{eh}^2}{2 r_h r_{eh}} \frac{\partial^2}{\partial r_h r_{eh}} \right\} . \quad (\text{A.7})$$

L'opérateur énergie potentielle totale s'écrit :

$$V = -\frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_{eh}} . \quad (\text{A.8})$$

### A.3.1 Eléments de matrice $H_{mnp}^{m'n'p'}$

La valeur moyenne de l'Hamiltonien H dans l'état  $\psi_{3D}$  est exprimée par :

$$\langle E(\alpha, \beta) \rangle = \frac{\langle \psi_{3D} | H | \psi_{3D} \rangle}{\langle \psi_{3D} | \psi_{3D} \rangle} = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} H_{mnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}}. \quad (\text{A.9})$$

$$H_{mnp}^{m'n'p'} = T_{mnp}^{m'n'p'} + V_{mnp}^{m'n'p'}. \quad (\text{A.10})$$

$$T_{mnp}^{m'n'p'} = T_{emnp}^{m'n'p'} + \sigma T_{hmnp}^{m'n'p'}. \quad (\text{A.11})$$

Les éléments de matrice  $T_{emnp}^{m'n'p'}$  sont donnés par :

$$\begin{aligned} T_e^{m'n'p'} = & -\frac{m(m+p+1)}{2} G(-2, 0, 0) - \frac{p(p+m+1)}{2} G(0, 0, -2) \\ & + \frac{\alpha(2m+p+2)}{2} G(-1, 0, 0) + \frac{\beta(2p+m+2)}{2} G(0, 0, -1) - \frac{\alpha^2+\beta^2}{2} G(0, 0, 0) \\ & - \frac{\beta\alpha}{2} G(-1, 0, 1) - \frac{\beta\alpha}{2} G(1, 0, -1) + \frac{\beta\alpha}{2} G(-1, 2, -1) + \frac{\alpha p}{2} G(1, 0, -2) \\ & - \frac{\alpha p}{2} G(-1, 2, -2) - \frac{mp}{2} G(-2, +2, -2) + \frac{mp}{2} G(-2, 2, -2) + \frac{m\beta}{2} G(-2, 0, 1) \\ & - \frac{m\beta}{2} G(-2, 2, -1). \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Les éléments de matrice  $T_{hmnp}^{m'n'p'}$  s'écrivent :

$$\begin{aligned} T_h^{m'n'p'} = & -\frac{n(n+p+1)}{2} G(0, -2, 0) - \frac{p(p+n+1)}{2} G(0, 0, -2) \\ & + \frac{\beta(2p+n+2)}{2} G(0, 0, -1) - \frac{\beta^2}{2} G(0, 0, 0) + \frac{np}{2} G(+2, -2, -2) \\ & + \frac{n\beta}{2} G(0, -2, 1) - \frac{n\beta}{2} G(2, -2, -1). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Les éléments de matrice  $V_{mnp}^{m'n'p'}$  sont exprimés par :

$$V_{mnp}^{m'n'p'} = -G(-1, 0, 0) + G(0, -1, 0) - G(0, 0, -1). \quad (\text{A.14})$$

Enfin, nous donnons l'expression des éléments de la matrice S :

$$S_{mnp}^{m'n'p'} = G(0, 0, 0) . \tag{A.15}$$

Comme nous pouvons le constater, tous ces éléments de matrices s'expriment en fonction de l'intégrale triple  $G(\lambda, \mu, \nu)$  qui s'écrit :

$$G(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^{+\infty} dr_e \int_0^{+\infty} dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda+1} r_h^{n+n'+\mu+1} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} . \tag{A.16}$$

### A.3.2. Evaluation de l'intégrale $G(\lambda, \mu, \nu)$

En utilisant la relation :

$$\int x^n e^{\gamma x} dx = \sum_{i=1}^{n+1} \frac{n!}{(n+1-i)!} \frac{x^{n+1-i}}{\gamma^i} , \tag{A.17}$$

L'intégration sur  $r_{eh}$  est effectuée analytiquement :

$$\int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} \exp(-2\beta r_{eh}) dr_{eh} = \sum_{i=1}^{p+p'+\nu+2} - \frac{(p+p'+\nu+1)!}{(p+p'+\nu+2-i)!} \frac{1}{(2\beta)^i} \{ (r_e + r_h)^{p+p'+\nu+2-i} e^{-2\beta(r_e + r_h)} - |r_e - r_h|^{p+p'+\nu+2-i} e^{-2\beta|r_e - r_h|} \} . \tag{A.18}$$

En posant :

$$C_i = - \frac{8\pi^2}{(2\beta)^i} \frac{(p+p'+\nu+1)!}{(p+p'+\nu+2-i)!} . \tag{A.19}$$

L'intégrale  $G(\lambda, \mu, \nu)$  peut alors se réécrire :

$$G(\lambda, \mu, \nu) = \sum_{i=1}^{p+p'+\nu+2} C_i G_i(\lambda, \mu, \nu) . \quad (\text{A.20})$$

où :

$$G_i(\lambda, \mu, \nu) = G_i^1(\lambda, \mu, \nu) + G_i^2(\lambda, \mu, \nu) + G_i^3(\lambda, \mu, \nu) . \quad (\text{A.21})$$

Les intégrales  $G_i^j(\lambda, \mu, \nu)$  sont données par :

$$G_i^1(\lambda, \mu, \nu) = \int_0^{+\infty} dr_e r_e^{m+m'+\lambda+1} e^{-2(\alpha+\beta)r_e} \int_0^{+\infty} dr_h r_h^{n+n'+\mu+1} (r_e+r_h)^{p+p'+\nu+2-i} e^{-2\beta r_h} \quad (\text{A.22})$$

$$G_i^2(\lambda, \mu, \nu) = - \int_0^{+\infty} dr_e r_e^{m+m'+\lambda+1} e^{-2(\alpha+\beta)r_e} \int_0^{r_e} dr_h r_h^{n+n'+\mu+1} (r_e-r_h)^{p+p'+\nu+2-i} e^{+2\beta r_h} \quad (\text{A.23})$$

$$G_i^3(\lambda, \mu, \nu) = - \int_0^{+\infty} dr_e r_e^{m+m'+\lambda+1} e^{-2(\alpha-\beta)r_e} \int_{r_e}^{+\infty} dr_h r_h^{n+n'+\mu+1} (r_h-r_e)^{p+p'+\nu+2-i} e^{-2\beta r_h} \quad (\text{A.24})$$

Pour alléger les notations, nous procédons à un changement d'exposant dans les expressions des intégrales  $G_i^j(\lambda, \mu, \nu)$  :

$$m+m'+\lambda+1 \rightarrow m, \quad n+n'+\mu+1 \rightarrow n, \quad \text{et } p+p'+\nu+1 \rightarrow p .$$

En remarquant que :

$$(r_e+r_h)^p = \sum_{j=0}^p \frac{p!}{(p-j)!j!} r_e^j r_h^{p-j} , \quad (\text{A.25})$$

et en utilisant la relation (Gradshteyn et Ryzhik 1980, p 310) :

---

$$I_n(\alpha) = \int_0^{+\infty} x^n \exp(-\alpha x) dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}, \quad (\text{A.26})$$

les  $G_i^j(\lambda, \mu, \nu)$  se réduisent à des sommes discrètes plus faciles à calculer numériquement :

$$G_i^1(\lambda, \mu, \nu) = \sum_{j=0}^p \frac{p!}{(p-j)!j!} \frac{(m+j)!}{(2(\alpha+\beta))^{m+j+1}} \frac{(n+p-j)!}{(2\beta)^{n+p-j+1}}. \quad (\text{A.27})$$

$$\begin{aligned} G_i^2(\lambda, \mu, \nu) = & - \sum_{j=0}^p \frac{p!}{(p-j)!j!} \sum_{k=0}^{n+p-j} (-1)^{p+k-j} \frac{(n+p-j)!}{(n+p-j-k)!} \frac{1}{(2\beta)^{k+1}} \frac{(m+n-k+p)!}{(2\alpha)^{m+n+p-k+1}} \\ & + \sum_{j=0}^p \frac{p!}{(p-j)!j!} (-1)^n \frac{(n+p-j)!}{(2\beta)^{n+p-j+1}} \frac{(m+j)!}{2(\alpha+\beta)^{m+j+1}}. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

$$G_i^3(\lambda, \mu, \nu) = - \sum_{j=0}^n \frac{n!}{(n-j)!j!} \frac{(m+n-j)!}{(2\alpha)^{m+n-j+1}} \frac{(p+j)!}{(2\beta)^{p+j+1}}. \quad (\text{A.29})$$

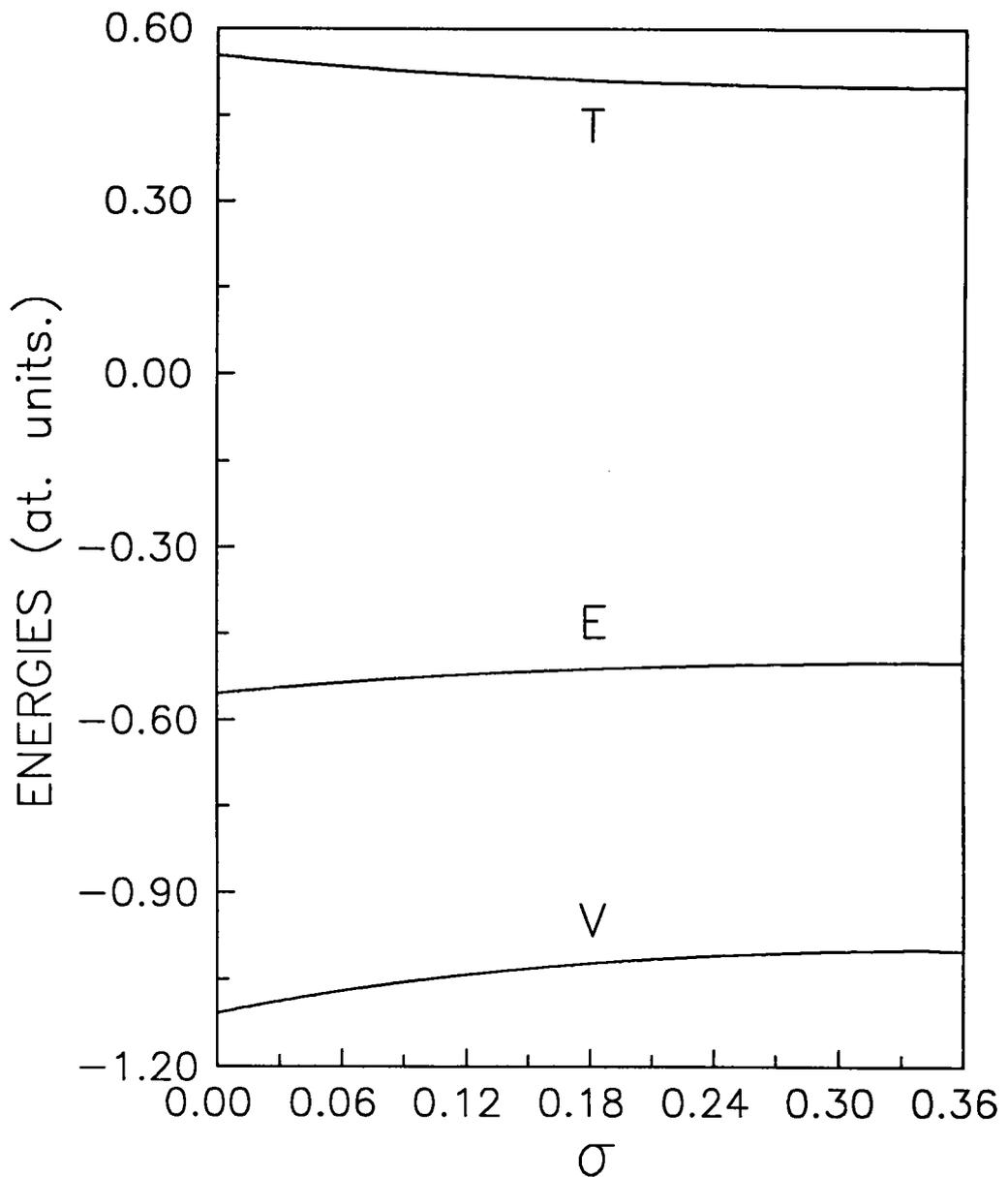


Figure (A.1)

Energies totale E, cinétique T et potentielle V du complexe  $(D^+, X)$  dans un semi-conducteur massif tracées en fonction du rapport des masses effectives  $\sigma$ .

### A.3.3. Energie et stabilité du complexe à 3D

Nous représentons dans la figure (A.1) les variations des énergies cinétique T, potentielle V et totale E en fonction de  $\sigma$ . Lorsque  $\sigma$  tend vers zéro, le complexe devient analogue à la molécule d'Hydrogène une fois ionisée H<sub>2</sub><sup>+</sup>, l'énergie totale du complexe tend vers -0.55 u.a, T et V tendent respectivement vers +0.55 u.a et -1.10 u.a . Par ailleurs, nous remarquons que E( $\sigma$ ) est une fonction strictement croissante conformément au théorème de Hellmann-Feynman (Levy-Leblond 1969) qui stipule que :

$$\frac{dE}{d\sigma} = \frac{\langle \psi | \frac{dH}{d\sigma} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = T_h > 0 . \quad (\text{A.30})$$

Nous remarquons aussi que :

$$T = -E , \quad (\text{A.31})$$

et

$$V = 2E , \quad (\text{A.32})$$

ce qui constitue l'énoncé même du théorème du viriel pour un système de particules en interaction coulombienne (Bethe et Salpeter 1977, p165).

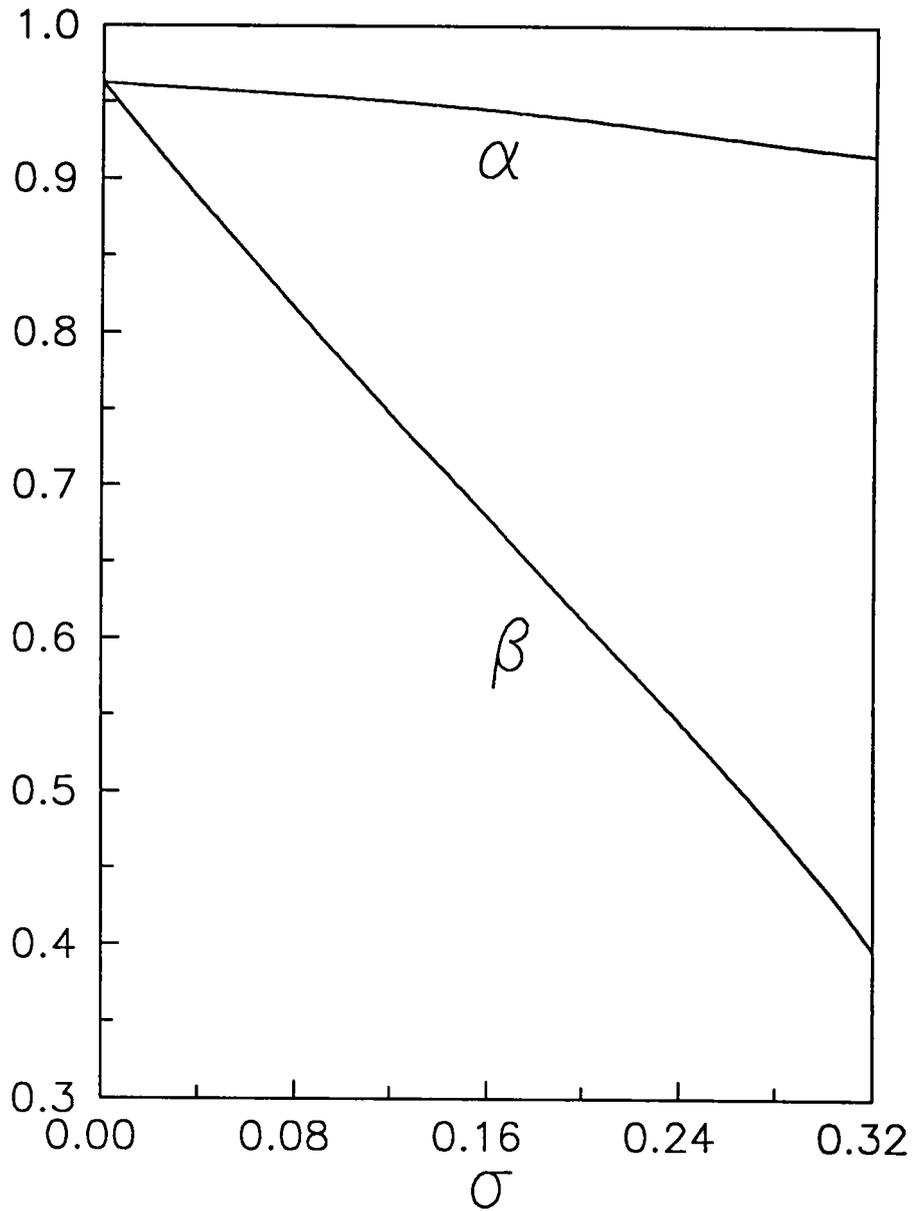


Figure (A.2)

Paramètres variationnels  $\alpha$  et  $\beta$  tracés en fonction du rapport des masses effectives  $\sigma$ .

Dans la figure (A.2), nous représentons les variations des paramètres variationnels  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de  $\sigma$ . Lorsque la valeur de  $\sigma$  est égale zéro,  $\alpha$  et  $\beta$  sont égaux à 0.96 . Les corrélations coulombiennes entre l'électron et le trou et entre l'électron et l'impureté sont de même nature. Nous retrouvons ainsi un autre aspect de la similitude avec la molécule d'Hydrogène une fois ionisée  $H_2^+$ . Lorsque  $\sigma$  croît,  $\alpha$  décroît légèrement tandis que nous assistons à une décroissance notable de  $\beta$ . Nous en concluons que la corrélation spatiale électron-trou traduite ici par  $\beta$  est très sensible au rapport des masses effectives de l'électron et du trou, et qu'elle a tendance à s'effacer quand  $\sigma$  tend vers la valeur critique égale dans notre cas à 0.36. Physiquement parlant, ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque la valeur de  $\sigma$  augmente, le trou devient moins massif (la masse d'ailleurs traduit l'inertie, grandeur qui caractérise l'opposition au mouvement), et donc plus mobile. Le trou est alors chassé par l'impureté chargée positivement. Ce comportement a, comme nous allons le voir ci-dessous, des répercussions sur la stabilité du complexe.

La condition de stabilité du complexe est donnée par :

$$\frac{E}{E_D} > 1 . \tag{A.33}$$

Nous représentons dans la figure (A.3) les variations du rapport  $Q = E/E_D$  en fonction de  $\sigma$ . Nous remarquons que  $Q(\sigma)$  est une fonction strictement décroissante (cf (A.30)). Lorsque  $\sigma$  est inférieur à 0.36,  $Q(\sigma)$  est supérieur à 1 ce qui correspond à un complexe (D<sup>+</sup>, X) stable. Au contraire, lorsque  $\sigma$  est supérieur à 0.36,  $Q(\sigma)$  est inférieur à l'unité, le complexe se décompose en un donneur neutre plus un trou.

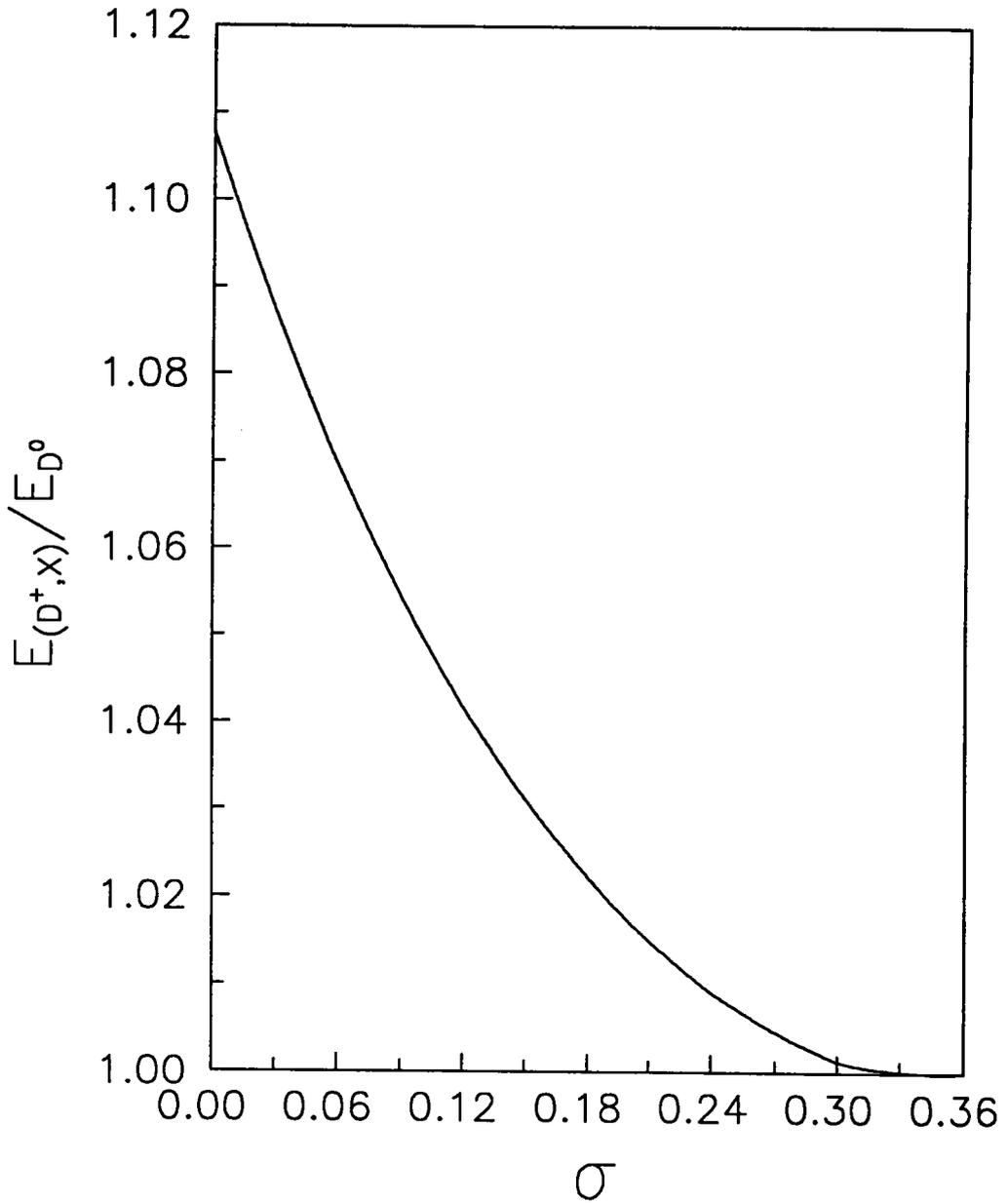


Figure (A.3)

Rapport des énergies totales du complexe et du donneur neutre en fonction du rapport des masses effectives  $\sigma$ . Le complexe cesse d'être stable lorsque  $\sigma \geq 0.36$ .

#### A.4. EXTENSION SPATIALE DU COMPLEXE DANS LE MASSIF

La connaissance des distances interparticules du complexe dans le semi-conducteur massif est très importante. Elle nous renseigne sur la limite de la validité de l'approximation de la masse effective, et nous permet d'évaluer approximativement la concentration en impuretés au delà de laquelle il y'a recouvrement entre les fonctions d'onde de deux complexes voisins (Skettrup et al. 1971).

Les distances interparticules moyennes du complexe dans l'état  $\psi_{3D}$  sont données par :

$$\langle r_e \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{emnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} . \quad (\text{A.34})$$

$$\langle r_h \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{hmnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} . \quad (\text{A.35})$$

$$\langle r_{eh} \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{ehmnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} . \quad (\text{A.36})$$

Les éléments de matrices  $r_{emnp}^{m'n'p'}$ ,  $r_{hmnp}^{m'n'p'}$  et  $r_{ehmnp}^{m'n'p'}$  sont exprimés par :

$$r_{emnp}^{m'n'p'} = G(+1, 0, 0) . \quad (\text{A.37})$$

$$r_{hmnp}^{m'n'p'} = G(0, +1, 0) . \quad (\text{A.38})$$

$$r_{ehmnp}^{m'n'p'} = G(0, 0, +1) . \quad (\text{A.39})$$

Nous représentons dans la figure (A.4) les variations de  $\langle r_e \rangle$ ,  $\langle r_h \rangle$  et de  $\langle r_{eh} \rangle$  en fonction de  $\sigma$ . Nous remarquons que pour toutes les valeurs de  $\sigma$  les distances interparticules moyennes sont supérieures à 1.5 unités atomiques, l'approximation de la masse effective reste donc valable. Lorsque  $\sigma$  tend vers 0,  $\langle r_e \rangle$  et  $\langle r_{eh} \rangle$  tendent vers une limite commune égale à 2.07 unités atomiques, quant à  $\langle r_h \rangle$  elle tend vers 2.89 u.a . Lorsque  $\sigma$  tend vers 0.36,  $\langle r_e \rangle$  tend vers 1.50 u.a, valeur qui correspond à l'extension spatiale du donneur neutre dans le semi-conducteur massif,  $\langle r_h \rangle$  et  $\langle r_{eh} \rangle$  tendent vers l'infini (le trou devient délocalisé). La variation des distances moyennes est intimement liée à la masse du trou, ainsi quand le trou devient moins massif il a tendance à se situer plus loin du centre chargé positivement, ce qui diminue la liaison du complexe et affecte sa stabilité.

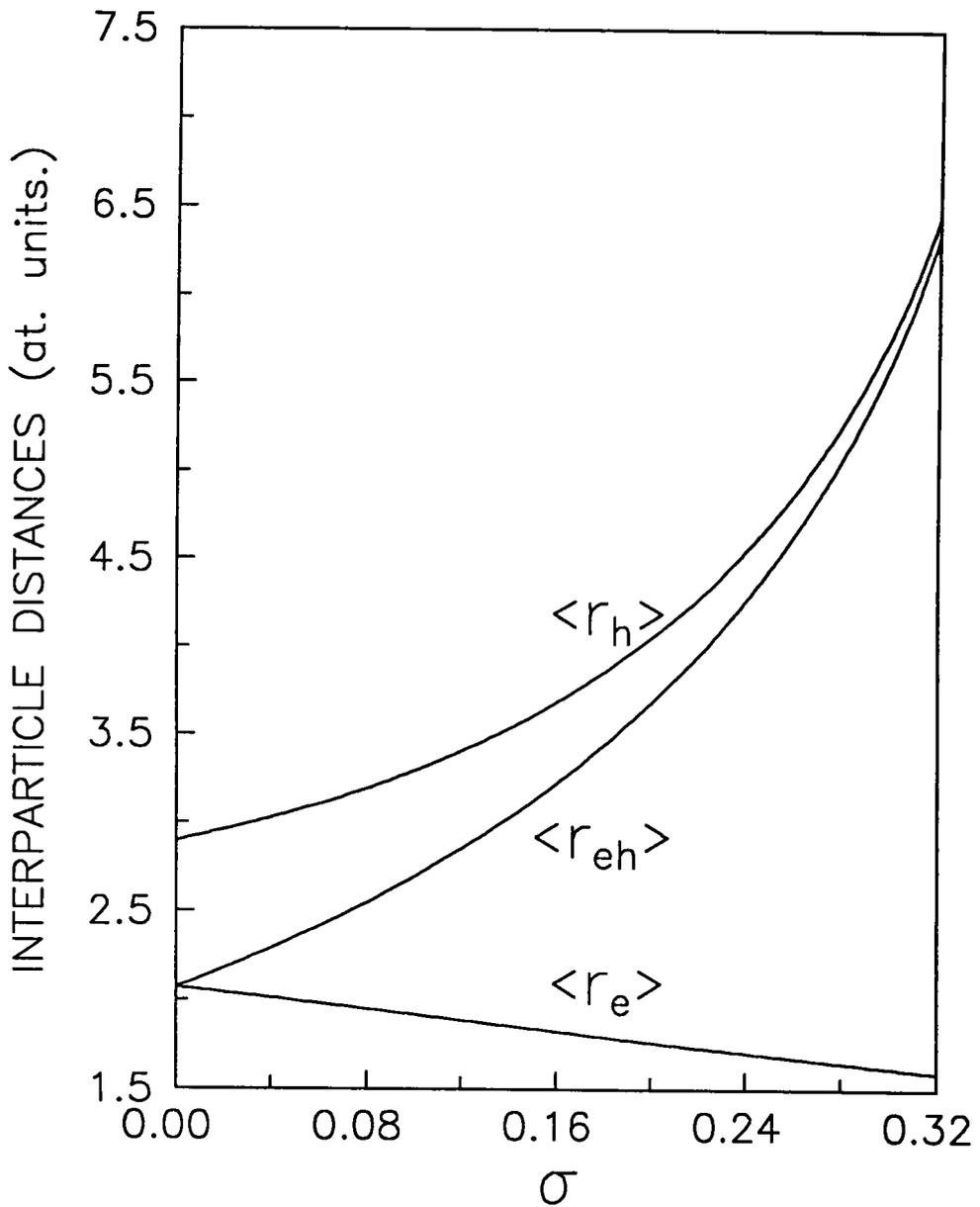


Figure (A.4)

Distances interparticules tracées en fonction du rapport des masses effectives  $\sigma$ .



## ANNEXE B

### IMPURETE DE TYPE DONNEUR HYDROGENOIDE DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR

#### B.1. HAMILTONIEN EFFECTIF DE L'IMPURETE

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, et dans un modèle à deux bandes simples, isotropes et paraboliques, l'Hamiltonien d'une impureté de type donneur hydrogénéoïde, placée au centre d'une microcristallite de semi-conducteur de forme sphérique, a pour expression :

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{1}{\kappa r_e} + V_{w_e} . \quad (B.1)$$

En unités atomiques du donneur, l'Hamiltonien de l'impureté se réécrit :

$$H = - \frac{1}{2} \Delta_e - \frac{1}{r_e} + V_{w_e} . \quad (B.2)$$

Le premier terme est l'opérateur énergie cinétique de l'électron excédentaire. Le second terme désigne l'opérateur énergie potentielle coulombienne traduisant l'interaction entre l'électron et l'impureté ionisée. Le dernier terme est l'opérateur énergie potentielle de confinement de l'électron :

$$\begin{aligned} V_{w_i} &= 0 \quad \text{si } r < R \\ &+ \infty \quad \text{si } r \geq R . \end{aligned} \quad (B.3)$$

R étant le rayon de la microcristallite de semi-conducteur.

## B.2. RESOLUTION ANALYTIQUE DE L'EQUATION DE SCHRODINGER (Hsiao et al. 1992)

Etant donné que la barrière de potentiel est infranchissable, la fonction d'onde de l'impureté est identiquement nulle à l'extérieur de la microcristallite. A l'intérieur, l'équation de Schrödinger s'écrit en coordonnées sphériques  $(r, \theta, \phi)$  :

$$-\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \psi(r, \theta, \phi) - \frac{1}{r} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) . \quad (\text{B.4})$$

De la même manière que pour le problème de l'atome d'Hydrogène, la fonction d'onde  $\psi(r, \theta, \phi)$  est séparable en une partie angulaire et une partie radiale :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) . \quad (\text{B.5})$$

La partie angulaire n'est autre que l'harmonique sphérique  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ , son expression est donnée par (Flügge II 1994, p 268) :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_l^m(\theta) e^{im\phi} , \quad (\text{B.6})$$

où  $P_l^m(\theta)$  est un polynôme de Legendre associé. La fonction  $R(r)$  est solution de l'équation radiale :

$$-\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R(r) - \frac{1}{r} R(r) = E R(r) . \quad (\text{B.7})$$

$l$  désigne le moment orbital de l'électron excédentaire.

### B.2.1. Etats liés : $E < 0$

Dans un premier temps, nous procédons au changement de variable suivant :

---

$$\xi = \frac{2}{\lambda} r, \quad (\text{B.8})$$

où :

$$\lambda^2 = -\frac{1}{2E}. \quad (\text{B.9})$$

L'équation (B.7) peut alors se réécrire :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\xi} \right\} R(\xi) = 0. \quad (\text{B.10})$$

En posant :

$$R(\xi) = \frac{F(\xi)}{\xi}, \quad (\text{B.11})$$

nous aboutissons à l'équation différentielle de Whittaker (Abramovitz et Stegun, p 505) :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\xi} + \frac{1/4 - (l+1/2)^2}{\xi^2} \right\} F(\xi) = 0, \quad (\text{B.12})$$

dont la solution a pour expression :

$$F_{\lambda,l}(\xi) = e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^{l+1} M(1+1-\lambda, 2l+2, \xi). \quad (\text{B.13})$$

$M(a, b, z)$  désigne la fonction hypergéométrique confluyente (Abramovitz et Stegun, p 504). La fonction d'onde enveloppe de l'impureté est alors donnée par :

$$\psi(\xi, \theta, \phi) = e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^l M(1+1-\lambda, 2l+2, \xi) Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (\text{B.14})$$

Les conditions aux limites nous imposent d'annuler la fonction d'onde à la frontière du domaine de confinement, ce qui implique :

$$M(1+1-\lambda, 2l+2, 2R/\lambda) = 0. \quad (\text{B.15})$$

Pour un moment orbital  $l$  donné, l'équation (B.15) nous permet d'accéder à l'énergie totale de l'impureté connaissant le rayon de la microcristallite et vice versa.

**B.2.2. Etats non liés  $E > 0$**

En partant de l'équation (B.7), nous effectuons le changement de variable suivant :

$$\xi = \frac{1}{\eta} r , \tag{B.16}$$

où :

$$\eta^2 = \frac{1}{2E} . \tag{B.17}$$

Ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} + 1 - \frac{2\eta}{\xi} \right\} R(\xi) = 0 . \tag{B.18}$$

En posant :

$$R(\xi) = \frac{F(\xi)}{\xi} , \tag{B.19}$$

nous aboutissons à l'équation différentielle de Coulomb (Abramovitz et Stegun, p 538) :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 1 - \frac{2\eta}{\xi} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \right\} F(\xi) = 0 , \tag{B.20}$$

dont la solution s'écrit :

$$F_l(\eta, \xi) = e^{-i\xi} \xi^{l+1} M(l+1-i\eta, 2l+2, 2i\xi) . \tag{B.21}$$

La fonction d'onde enveloppe de l'impureté a alors pour expression :

$$\psi(\xi, \theta, \phi) = e^{-i\xi} \xi^l M(l+1-i\eta, 2l+2, 2i\xi) Y_{l,m}(\theta, \phi) . \tag{B.22}$$

Comme pour les états liés, nous devons annuler la fonction d'onde à la frontière du domaine de confinement, ce qui conduit à la relation :

$$F_1(\eta, R/\eta) = 0 . \quad (\text{B.23})$$

En fixant  $l$ , l'équation (B.23) nous donne l'énergie totale de l'impureté connaissant le rayon de la microcristallite et vice versa.

### B.2.3. Etat critique : $E = 0$

A partir de l'équation différentielle (B.7), nous procédons au changement de fonction suivant :

$$R(r) = \frac{w(r)}{r} . \quad (\text{B.24})$$

Ce qui nous conduit à l'équation différentielle de Bessel (Abramovitz et Stegun, p 362) :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} w(r) = 0 , \quad (\text{B.25})$$

dont la solution régulière à l'origine a pour expression :

$$w(r) = \sqrt{r} J_\nu(2\sqrt{2r}) , \quad (\text{B.26})$$

où :

$$\nu = 2(l+1/2) . \quad (\text{B.27})$$

La fonction d'onde enveloppe du donneur neutre est alors donnée par :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{r}} J_\nu(2\sqrt{2r}) Y_{l,m}(\theta, \phi) . \quad (\text{B.28})$$

En annulant la fonction d'onde enveloppe de l'impureté à la surface de la sphère, nous obtenons :

$$J_{\nu}(2\sqrt{2R}) = 0 . \tag{B.29}$$

Pour un moment orbital  $l$  donné, l'équation (B.29) nous donne le rayon critique de la microcristallite pour lequel l'énergie du donneur neutre est nulle.

### **B.3. DETERMINATION VARIATIONNELLE DE L'ETAT FONDAMENTAL** (Ekimov et al. 1989 [2])

Dans ce paragraphe, nous utilisons la méthode variationnelle pour déterminer l'état fondamental d'une impureté de type donneur hydrogénoïde, placée au centre d'une microcristallite de semi-conducteur. Nous choisissons une fonction d'onde d'essai  $\psi$  dépendant d'un seul paramètre variationnel  $\gamma$ , et tenant compte de la physique du problème. Ensuite, nous procédons à la minimisation de l'énergie totale moyenne :

$$\langle E(\gamma) \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} , \tag{B.30}$$

par rapport au paramètre variationnel  $\gamma$ . L'énergie minimale obtenue constitue une valeur approchée par excès de l'énergie fondamentale.

#### **B.3.1. Choix de la fonction d'onde**

L'état fondamental du donneur neutre peut être décrit par la fonction d'onde d'essai (Ekimov et al. 1989 [2]) :

$$\psi(r) = \exp(-\gamma r) j_0(\pi r/R) . \tag{B.31}$$

La fonction d'onde (B.31) correspond à un choix judicieux. En effet, elle s'annule à la frontière du domaine de confinement obéissant ainsi aux conditions aux limites. D'autre part, elle marie l'effet du confinement à l'interaction coulombienne attractive existant entre l'électron et l'impureté ionisée. Lorsque  $R$  tend vers l'infini, l'effet du confinement quantique s'estompe, l'interaction coulombienne entre l'électron et

l'impureté ionisée subsiste, la fonction d'onde d'essai  $\psi$  tend vers l'état fondamental d'un donneur neutre dans un semi-conducteur massif. Dans la limite  $R \rightarrow 0$ , l'effet du confinement quantique est tellement important qu'il prévaut sur l'interaction coulombienne électron-impureté ionisée, la fonction d'essai  $\psi$  tend vers l'état fondamental d'un électron confiné dans une microsphère (FlüggeI 1994, p155).

### B.3.2. Energie fondamentale du donneur neutre

La valeur moyenne de l'Hamiltonien de l'impureté dans l'état  $\psi$  a pour expression :

$$\langle E(\gamma) \rangle = \frac{\pi^2}{2R^2} + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{4\gamma}{\pi R} \frac{R^2\gamma^2 + \pi^2}{\exp(-2\gamma R) - 1} \int_0^R \frac{\sin^2(\pi r/R)}{\pi r/R} \exp(-2\gamma r) dr . \quad (B.32)$$

Le premier terme est une contribution à l'énergie cinétique de l'électron due au confinement, ce terme ne dépend que du rayon de la microcristallite. Le second terme qui s'exprime en fonction de  $\gamma$  est une contribution à l'énergie cinétique de l'électron due à la corrélation spatiale électron-impureté ionisée. Le dernier terme traduit l'énergie potentielle de l'électron excédentaire, il est exprimé en fonction de l'intégrale  $I(\gamma, R)$  qui s'écrit :

$$I(\gamma, R) = \int_0^R \frac{\sin^2(\pi r/R)}{\pi r/R} \exp(-2\gamma r) dr . \quad (B.33)$$

Nous donnons dans le tableau (B.1) les énergies fondamentales exactes, ainsi que les énergies fondamentales approchées, associées à quelques valeurs du rayon  $R$  de la microcristallite comprises entre 1.835 et l'infini. Sur l'ensemble des résultats, l'énergie variationnelle est légèrement au dessus de la valeur correcte sans en être très différente. En effet, lorsque le rayon de la microcristallite est égal à 1.835 u.a, l'écart entre les deux énergies est de 0.014 u.a. Lorsque le rayon  $R$  est égal à 7.188 u.a, l'écart entre l'énergie exacte et l'énergie approchée est de 0.0018 u.a.

Rayon de la microcristallite	Energie exacte	Energie variationnelle
1.835	0.0000	+0.0145
2.000	-0.1250	-0.1107
2.255	-0.2551	-0.2412
3.042	-0.4286	-0.4163
3.902	-0.4805	-0.4710
5.801	-0.4990	-0.4951
7.188	-0.4999	-0.4981
$\infty$	-0.5000	-0.5000

Tableau (B.1)

Energies fondamentales variationnelle et exacte du donneur neutre confiné dans une microcristallite de semi-conducteur.

**B.4. IMPURETE DE TYPE DONNEUR HYDROGENOIDE  
DANS UNE MICROCRISTALLITE DE RAYON QUASI NUL**

Pour les microcristallites de taille très petite, nous développons au premier ordre l'exponentielle présente dans l'expression (B.31), la fonction d'onde d'essai décrivant l'état fondamental du donneur neutre peut alors se réécrire :

$$\psi = (1 - \gamma r) j_0(\pi r/R) . \quad (B.34)$$

L'énergie fondamentale relative au régime du fort confinement, est obtenue en calculant la valeur moyenne de l'Hamiltonien (B.2) dans l'état décrit par la fonction test (B.34), ou tout simplement en étudiant le comportement asymptotique de l'expression (B.32) quand le rayon R tend vers zéro.

Dans la limite  $R \rightarrow 0$  nous avons :

$$\exp(-2\gamma r) = 1 - 2\gamma r + O(\gamma r) . \quad (B.35)$$

où  $O(\gamma r)$  est une classe de fonctions de degré supérieur ou égal à deux. En tenant compte de (B.35), l'intégrale  $I(\gamma, R)$  devient analytique et s'écrit :

$$I(\gamma, R) = - \frac{\gamma R^2}{\pi} + \frac{R}{2\pi} (\ln(\pi) - Ci(2\pi) + \gamma + \ln(2)) . \quad (B.36)$$

L'énergie fondamentale du donneur neutre a alors pour expression :

$$E = \frac{\pi^2}{2R^2} + \frac{\gamma^2}{2} - \frac{C_2}{R} + \gamma(2-C_2) . \quad (B.37)$$

avec :

$$C_2 = \ln(\pi) - Ci(2\pi) + \gamma + \ln(2) = 2.4376 . \quad (B.38.a)$$

$$\gamma = 0.5772 . \quad (B.38.b)$$

La valeur optimale  $\gamma_0$  rendant l'énergie fondamentale minimale est obtenue en écrivant :

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} E = 0 . \quad (\text{B.39})$$

$\gamma_0$  est alors donnée par :

$$\gamma_0 = -(2-C_2) = 0.4376 . \quad (\text{B.40})$$

L'énergie fondamentale du donneur neutre n'est pas bornée, elle présente une singularité quand R tend vers zéro. Ce résultat est la conséquence directe de l'hypothèse de départ qui considère que l'électron est complètement confiné à l'intérieur de la microcristallite, et exclue l'effet tunnel qui rend la probabilité de présence de l'électron dans la barrière non nulle.

#### **B.5. IMPURETE DE TYPE DONNEUR HYDROGENOIDE DANS UNE MICROCRISTALLITE DE RAYON QUASI INFINI**

Dans le cas d'une microcristallite de très grande taille, l'effet du confinement quantique a tendance à s'effacer au profit de l'interaction coulombienne entre l'électron et l'impureté ionisée. Le développement au premier ordre de la fonction de Bessel sphérique d'ordre zéro présente dans l'expression (B.31), aboutit à la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi = \left( 1 - \frac{\pi^2 r^2}{6R^2} \right) \exp(-\gamma r) . \quad (\text{B.41})$$

La fonction test (B.41) est illicite et pour cause elle ne s'annule pas à la surface de la microsphère. Pour avoir une expression de l'énergie fondamentale du donneur neutre relative au régime du faible confinement, il est plus prudent d'étudier le comportement asymptotique de l'expression (B.32) quand le rayon R tend vers l'infini.

Dans la limite  $R \rightarrow \infty$ , nous pouvons écrire :

$$\frac{\sin(\pi/R)}{\pi/R} = 1 + O(\pi/R). \quad (\text{B.42})$$

L'intégrale  $I(\gamma, R)$  qui devient là aussi analytique à pour expression :

$$I(\gamma, R) = \frac{\pi R (\exp(-2\gamma R) + 1)}{4\gamma^2 R^2 + \pi^2}. \quad (\text{B.43})$$

l'énergie fondamentale peut alors s'écrire sous la forme :

$$E = \frac{\pi^2}{2R^2} + \frac{\gamma^2}{2} - \frac{4\gamma (\gamma^2 R^2 + \pi^2) (1 + \exp(-2\gamma R))}{(4\gamma^2 R^2 + \pi^2) (1 - \exp(-2\gamma R))}. \quad (\text{B.44})$$

En négligeant  $\pi^2$  devant  $\gamma^2 R^2$ , nous obtenons une expression plus simple de l'énergie fondamentale :

$$E = \frac{\pi^2}{2R^2} + \frac{\gamma^2}{2} - \gamma. \quad (\text{B.45})$$

Il est facile de voir que le paramètre variationnel  $\gamma$  tend vers la valeur limite :

$$\gamma_\infty = 1. \quad (\text{B.46})$$

Lorsque  $R$  tend vers l'infini, l'énergie fondamentale  $E$  tend vers  $-0.50$  u.a par valeurs inférieures. Nous signalons enfin qu'il est possible d'obtenir une expression de l'énergie fondamentale, valable pour le régime du faible confinement, en étudiant le comportement asymptotique de la fonction (B.13) lorsque le rayon de la microcristallite devient très grand (Kayanuma 1988).



## ANNEXE C

### EXCITON LIÉ A UNE IMPURETE DE TYPE DONNEUR IONISE DANS UNE MICROCRISTALLITE DE SEMI-CONDUCTEUR DE RAYON QUASI NUL

#### C.1. RAPPEL DES RESULTATS DE L'ETUDE GENERALE

La fonction d'onde d'essai qui a servi de support pour la détermination de l'énergie fondamentale, de l'exciton lié à une impureté de type donneur ionisé, placée au centre d'une microcristallite de semi-conducteur a pour expression :

$$\psi = \sum_{mnp} C_{mnp} |mnp\rangle , \quad (C.1.a)$$

où :

$$|mnp\rangle = r_e^m r_h^n r_{eh}^p \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R) , \quad (C.1.b)$$

et :

$$m+n+p \leq 2 . \quad (C.1.c)$$

L'énergie fondamentale moyenne dans l'état  $|\psi\rangle$  est donnée par :

$$\langle E(\alpha, \beta) \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} H_{mnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} , \quad (C.2)$$

où :

$$H_{mnp}^{m'n'p'} = T_{mnp}^{m'n'p'} + V_{mnp}^{m'n'p'} . \quad (C.3)$$

$$T_{mnp}^{m'n'p'} = T_e^{m'n'p'} + \sigma T_h^{m'n'p'} . \quad (C.4)$$

$$\begin{aligned} T_e^{m'n'p'} = & \frac{\pi^2}{2R^2} I(0,0,0) - \frac{m(m-1)}{2} I(-2,0,0) - \frac{p(p+m)}{2} I(0,0,-2) \\ & + \frac{\alpha(2m+p)}{2} I(-1,0,0) + \frac{\beta(2p+m+1)}{2} I(0,0,-1) - \frac{\alpha^2 R^2 + \beta^2 R^2}{2R^2} I(0,0,0) - \frac{\beta\alpha}{2} I(-1,0,1) \\ & - \frac{\beta\alpha}{2} I(1,0,-1) + \frac{\beta\alpha}{2} I(-1,2,-1) + \frac{\alpha p}{2} I(1,0,-2) - \frac{\alpha p}{2} I(-1,2,-2) - \frac{mp}{2} I(-2,0,0) \\ & + \frac{mp}{2} I(-2,2,-2) + \frac{m\beta}{2} I(-2,0,1) - \frac{m\beta}{2} I(-2,2,-1) - \frac{m\pi}{R} K(-1,0,0) + \frac{\alpha\pi}{R} K(0,0,0) \\ & - \frac{p\pi}{2R} K(1,0,-2) + \frac{\beta\pi}{2R} K(1,0,-1) - \frac{p}{2} M(0,0,0) + \frac{p}{2} M(0,2,-2) + \frac{\beta}{2} M(0,0,1) \\ & - \frac{\beta}{2} M(0,2,-1) . \end{aligned} \quad (C.5)$$

$$\begin{aligned} T_h^{m'n'p'} = & \frac{\pi^2}{2R^2} I(0,0,0) - \frac{n(n-1)}{2} I(0,-2,0) - \frac{p(p+n)}{2} I(0,0,-2) \\ & + \frac{\beta(2p+n+1)}{2} I(0,0,-1) - \frac{\beta^2 R^2}{2R^2} I(0,0,0) - \frac{np}{2} I(0,-2,0) + \frac{np}{2} I(2,-2,-2) \\ & + \frac{n\beta}{2} I(0,-2,1) - \frac{n\beta}{2} I(2,-2,-1) - \frac{\pi}{R} J(0,-1,0) - \frac{p\pi}{2R} J(0,1,-2) + \frac{\beta\pi}{2R} J(0,1,-1) \\ & - \frac{p}{2} L(0,0,0) + \frac{p}{2} L(2,0,-2) + \frac{\beta}{2} L(0,0,1) - \frac{\beta}{2} L(2,0,-1) . \end{aligned} \quad (C.6)$$

$$V_{mnp}^{m'n'p'} = -I(-1,0,0) + I(0,-1,0) - I(0,0,-1) . \quad (C.7)$$

$$S_{mnp}^{m'n'p'} = I(0,0,0) . \quad (C.8)$$

Les distances interparticules moyennes du complexe dans l'état (C.1) ont pour expressions :

$$\begin{aligned} \langle r_e \rangle = & \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{emnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} . \end{aligned} \quad (C.9)$$

$$\langle r_h \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{hmnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} \quad (C.10)$$

$$\langle r_{eh} \rangle = \frac{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} r_{ehmnp}^{m'n'p'}}{\sum_{m'n'p'} \sum_{mnp} C_{m'n'p'} C_{mnp} S_{mnp}^{m'n'p'}} \quad (C.11)$$

Les éléments de matrices  $r_{emnp}^{m'n'p'}$ ,  $r_{hmnp}^{m'n'p'}$  et  $r_{ehmnp}^{m'n'p'}$  s'écrivent

$$r_{emnp}^{m'n'p'} = I(+1, 0, 0) \quad (C.12)$$

$$r_{hmnp}^{m'n'p'} = I(0, +1, 0) \quad (C.13)$$

$$r_{ehmnp}^{m'n'p'} = I(0, 0, +1) \quad (C.14)$$

Les éléments de matrices  $T_{mnp}^{m'n'p'}$ ,  $V_{mnp}^{m'n'p'}$ ,  $S_{mnp}^{m'n'p'}$ ,  $r_{emnp}^{m'n'p'}$ ,  $r_{hmnp}^{m'n'p'}$ , et  $r_{ehmnp}^{m'n'p'}$ , s'expriment en fonction des intégrales triples I, J, K, L et M qui sont définies par :

$$I = I_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} j_0^2(\pi r_e/R) j_0^2(\pi r_h/R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda+1} r_h^{n+n'+\mu+1} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} \quad (C.15)$$

$$J = J_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} j_0^2(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R) \cos(\pi r_h/R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda+1} r_h^{n+n'+\mu} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} \quad (C.16)$$

$$K = K_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} j_0(\pi r_e / R) j_0^2(\pi r_h / R) \cos(\pi r_e / R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda} r_h^{n+n'+\mu+1} r_{eh}^{p+p'+\nu+1}, \quad (C.17)$$

$$L = L_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} j_0^2(\pi r_e / R) j_0(\pi r_h / R) j_1(\pi r_h / R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda+1} r_h^{n+n'+\mu} r_{eh}^{p+p'+\nu+1}, \quad (C.18)$$

$$M = M_{mnp}^{m'n'p'}(\lambda, \mu, \nu) = 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} j_0(\pi r_e / R) j_0^2(\pi r_h / R) j_1(\pi r_e / R) \exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) r_e^{m+m'+\lambda} r_h^{n+n'+\mu+1} r_{eh}^{p+p'+\nu+1}. \quad (C.19)$$

Dans les expressions de I, J, K, L et M, l'intégration sur  $r_{eh}$  est effectuée analytiquement en utilisant la relation :

$$\int x^n e^{\gamma x} dx = e^{\gamma x} \sum_{i=1}^{n+1} (-1)^{i+1} \frac{n!}{(n+1-i)!} \frac{x^{n+1-i}}{\gamma^i}. \quad (C.20)$$

Ainsi :

$$\int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} r_{eh}^{p+p'+\nu+1} \exp(-2\beta r_{eh}) = \sum_{i=1}^{p+p'+\nu+2} -\frac{(p+p'+\nu+1)!}{(p+p'+\nu+2-i)!} \frac{1}{(2\beta)^i} \{ (r_e + r_h)^{(p+p'+\nu+2-i)} e^{-2\beta(r_e + r_h)} - |r_e - r_h|^{(p+p'+\nu+2-i)} e^{-2\beta|r_e - r_h|} \}. \quad (C.21)$$

## C.2. REGIME DU FORT CONFINEMENT

Dans une microcristallite de semi-conducteur de rayon R, et dans le cas d'un puits de potentiel infiniment profond, les distances  $r_e$  et  $r_h$  sont comprises entre 0 et R,  $r_{eh}$  est comprise entre 0 et 2R. Dans la limite du point quantique  $R \rightarrow 0$ , les termes de la somme (C.1.a) correspondant à  $m+n+p \neq 0$  sont négligeables devant le premier terme correspondant à  $m+n+p = 0$ . La fonction d'onde d'essai a alors pour expression :

$$\psi = \exp(-\alpha r_e - \beta r_{eh}) j_0(\pi r_e/R) j_0(\pi r_h/R). \quad (C.22)$$

Les matrices  $T_{mnp}^{m'n'p'}$ ,  $V_{mnp}^{m'n'p'}$ ,  $S_{mnp}^{m'n'p'}$ ,  $r_{emnp}^{m'n'p'}$ ,  $r_{hmnp}^{m'n'p'}$ , et  $r_{ehmnp}^{m'n'p'}$ , se réduisent à des scalaires. L'énergie cinétique du complexe T est donnée par :

$$\begin{aligned} T = & \frac{\pi^2}{2R^2} (1+\sigma) - \frac{\beta^2}{2} (1+\sigma) - \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\beta}{2} (1+\sigma) \frac{I(0,0,-1)}{I(0,0,0)} + \frac{\beta\pi}{2R} \frac{K(+1,0,-1)}{I(0,0,0)} \\ & + \sigma \frac{\beta\pi}{2R} \frac{J(0,+1,-1)}{I(0,0,0)} + \frac{\alpha\pi}{R} \frac{K(0,0,0)}{I(0,0,0)} - \frac{\beta\alpha}{2} \left\{ \frac{I(-1,0,+1) + I(+1,0,-1) - I(-1,+2,-1)}{I(0,0,0)} \right\} \\ & + \frac{\beta}{2} \left\{ \frac{M(0,0,+1) - M(0,+2,-1)}{I(0,0,0)} \right\} - \sigma \frac{\beta}{2} \left\{ \frac{L(+2,0,-1) - L(0,0,+1)}{I(0,0,0)} \right\}. \end{aligned} \quad (C.23)$$

L'énergie potentielle quant à elle est exprimée par :

$$V = \left\{ \frac{-I(-1,0,0) + I(0,-1,0) - I(0,0,-1)}{I(0,0,0)} \right\}. \quad (C.24)$$

Les distances interparticules s'écrivent :

$$\langle r_e \rangle = \frac{I(+1,0,0)}{I(0,0,0)}, \quad (C.25)$$

$$\langle r_h \rangle = \frac{I(0,+1,0)}{I(0,0,0)}, \quad (C.26)$$

$$\langle r_{eh} \rangle = \frac{I(0,0,+1)}{I(0,0,0)}. \quad (C.27)$$

### C.3 APPROXIMATION DES PARTICULES NON-CORRELEES

Dans la limite  $R \rightarrow 0$ , l'énergie cinétique devient prépondérante devant l'énergie potentielle coulombienne. Cette conjecture peut être confirmée en choisissant une fonction d'onde d'essai dépourvue du facteur de corrélation, ce qui équivaut à prendre  $\alpha = \beta = 0$  dans les expressions (C.22) → (C.27). L'énergie cinétique du complexe est alors donnée par :

$$T = \frac{\pi^2}{2R^2} (1+\sigma) . \quad (C.28)$$

En tenant compte du fait que  $m, m', n, n', p$  et  $p'$  sont tous nuls, nous calculons numériquement l'intégrale utile  $I(\lambda, \mu, \nu)$ . Les énergies potentielles coulombiennes ont alors pour expressions :

$$V_e = - \frac{2.4376}{R} , \quad V_h = + \frac{2.4376}{R} , \quad V_{eh} = - \frac{1.7860}{R} . \quad (C.29)$$

Les distances interparticules s'écrivent :

$$\langle r_e \rangle = \frac{R}{2} , \quad \langle r_h \rangle = \frac{R}{2} , \quad \langle r_{eh} \rangle = 0.6993 R . \quad (C.30)$$

L'énergie potentielle coulombienne totale  $V$  varie en  $-1/R$ , ce résultat n'est nullement étonnant. En effet, bien qu'elles soient négligées dans l'expression de la fonction d'onde, les interactions coulombiennes demeurent présentes dans l'expression de l'Hamiltonien du complexe.

#### C.4 EVALUATION DES INTEGRALES TRIPLES

Dans un premier temps, nous procédons à un développement limité au premier ordre du facteur de corrélation  $\exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh})$  présent dans les intégrales I, J, K, L et M :

$$\exp(-2\alpha r_e - 2\beta r_{eh}) = 1 - 2\alpha r_e - 2\beta r_{eh} + O(\alpha r_e + \beta r_{eh}) . \quad (C.31)$$

Ensuite, nous effectuons le changement de variable suivant :

$$x = \frac{\pi r_e}{R} , \quad y = \frac{\pi r_h}{R} , \quad 0 \leq x, y \leq \pi . \quad (C.32)$$

Les intégrales triples sont alors données par :

$$I(\lambda, \mu, \nu) = P_1(\lambda, \mu, \nu) - 2\alpha P_1(\lambda+1, \mu, \nu) - 2\beta P_1(\lambda, \mu, \nu+1) . \quad (C.33.a)$$

$$J(\lambda, \mu, \nu) = P_2(\lambda, \mu, \nu) - 2\alpha P_2(\lambda+1, \mu, \nu) - 2\beta P_2(\lambda, \mu, \nu+1) . \quad (C.33.b)$$

$$K(\lambda, \mu, \nu) = P_3(\lambda, \mu, \nu) - 2\alpha P_3(\lambda+1, \mu, \nu) - 2\beta P_3(\lambda, \mu, \nu+1) . \quad (C.33.c)$$

$$L(\lambda, \mu, \nu) = P_4(\lambda, \mu, \nu) - 2\alpha P_4(\lambda+1, \mu, \nu) - 2\beta P_4(\lambda, \mu, \nu+1) . \quad (C.33.d)$$

$$M(\lambda, \mu, \nu) = P_5(\lambda, \mu, \nu) - 2\alpha P_5(\lambda+1, \mu, \nu) - 2\beta P_5(\lambda, \mu, \nu+1) . \quad (C.33.e)$$

Les intégrales  $P_i(\lambda, \mu, \nu)$  ont pour expressions :

$$P_1(\lambda, \mu, \nu) = \frac{8R^2}{\nu+2} \left( \frac{\pi}{R} \right)^{-(\lambda+\mu+\nu)} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy j_0^2(x) j_0^2(y) x^{\lambda+1} y^{\mu+1} \\ \{ (x+y)^{\nu+2} - |x-y|^{\nu+2} \} , \quad (C.34)$$

$$P_2(\lambda, \mu, \nu) = \frac{8R^2}{\nu+2} \left( \frac{\pi}{R} \right)^{-(\lambda+\mu+\nu)} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy j_0^2(x) j_0(y) x^{\lambda+1} y^\mu \cos(y) \\ \{ (x+y)^{\nu+2} - |x-y|^{\nu+2} \} , \quad (C.35)$$

$$P_3(\lambda, \mu, \nu) = \frac{8R^2}{\nu+2} \left( \frac{\pi}{R} \right)^{-(\lambda+\mu+\nu)} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy j_0(x) j_0^2(y) x^\lambda y^{\mu+1} \cos(x) \\ \{ (x+y)^{\nu+2} - |x-y|^{\nu+2} \} , \quad (C.36)$$

$$P_4(\lambda, \mu, \nu) = \frac{8R^2}{\nu+2} \left( \frac{\pi}{R} \right)^{-(\lambda+\mu+\nu)} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy j_0^2(x) j_0(y) j_1(y) x^{\lambda+1} y^\mu \\ \{ (x+y)^{\nu+2} - |x-y|^{\nu+2} \} , \quad (C.37)$$

$$P_5(\lambda, \mu, \nu) = \frac{8R^2}{\nu+2} \left( \frac{\pi}{R} \right)^{-(\lambda+\mu+\nu)} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy j_0(x) j_1(x) j_0^2(y) x^\lambda y^{\mu+1} \\ \{ (x+y)^{\nu+2} - |x-y|^{\nu+2} \}. \quad (C.38)$$

Après évaluation numérique des intégrales doubles  $P_i(\lambda, \mu, \nu)$ , l'énergie cinétique du complexe s'écrit :

$$T = \frac{\pi^2(1+\sigma)}{2R^2} + \frac{\beta^2(1+\sigma)}{2} + \frac{\alpha^2}{2} + C_1\alpha\beta. \quad (C.39)$$

L'énergie potentielle traduisant l'interaction coulombienne entre l'électron et l'impureté est donnée par :

$$V_e = - \frac{C_2}{R} - C_3\beta - C_4\alpha. \quad (C.40)$$

L'énergie potentielle d'interaction trou-donneur ionisé s'écrit :

$$V_h = + \frac{C_2}{R} + C_3\beta. \quad (C.41)$$

Le potentiel d'interaction électron-trou a pour expression :

$$V_{eh} = - \frac{C_5}{R} - C_6\beta - C_7\alpha. \quad (C.42)$$

L'énergie totale dans la limite du fort confinement s'écrit :

$$E(\alpha, \beta) = \frac{\pi^2(1+\sigma)}{2R^2} + \frac{\beta^2(1+\sigma)}{2} + \frac{\alpha^2}{2} + C_1\alpha\beta - \frac{C_5}{R} - C_6\beta - (C_4+C_7)\alpha. \quad (C.43)$$

Quant aux distances interparticules, elles ont pour expressions :

$$\langle r_e \rangle = C_8R - (C_9\beta + C_{10}\alpha)R^2, \quad (C.44)$$

$$\langle r_h \rangle = C_8 R - C_9 \beta R^2, \quad (C.45)$$

$$\langle r_{eh} \rangle = C_{11} R - (C_{12} \beta + C_{13} \alpha) R^2, \quad (C.46)$$

Les constantes  $C_i$  sont déterminées numériquement :

$$\begin{aligned} C_1 &= 0.6408 & C_2 &= 2.4376 & C_3 &= 0.2533 & C_4 &= 0.4376 \\ C_5 &= 1.7860 & C_6 &= 0.4980 & C_7 &= 0.1179 & C_8 &= 0.5000 \\ C_9 &= 0.0423 & C_{10} &= 0.0653 & C_{11} &= 0.6993 & C_{12} &= 0.1654 \\ C_{13} &= 0.0514. \end{aligned} \quad (C.47)$$

Les valeurs optimales  $\alpha_0$  et  $\beta_0$  rendant l'énergie  $E(\alpha, \beta)$  minimale sont obtenues en écrivant :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} E(\alpha, \beta) = 0, \quad (C.48)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial \beta} E(\alpha, \beta) = 0. \quad (C.49)$$

Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues ayant un déterminant non nul et dont les solutions sont :

$$\alpha_0 = \frac{(C_4 + C_7)(1 + \sigma) - C_1 C_6}{(1 + \sigma) - C_1^2} \quad \beta_0 = \frac{C_6 - C_1(C_4 + C_7)}{(1 + \sigma) - C_1^2}. \quad (C.50)$$

Avant de clore cette annexe, nous signalons qu'il est possible de déterminer l'énergie fondamentale de l'exciton confiné dans une microcristallite de rayon quasi nul, à partir de l'expression (C.43). En effet, en l'absence d'impureté ionisée il n'y a pas de corrélation électron-impureté, ce qui équivaut à prendre  $\alpha = 0$ . D'autre part,  $V_e$  et  $V_h$  sont identiquement nuls, l'énergie fondamentale de l'exciton a alors pour expression (Kayanuma 1986, 1988) :

$$E(\beta) = \frac{\pi^2(1 + \sigma)}{2R^2} + \frac{\beta^2(1 + \sigma)}{2} - \frac{C_5}{R} - C_9 \beta. \quad (C.51)$$



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- M. Abramovitz et I. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover (1970).
- E. Assaid, F. Dujardin et B. Stébé, *Solid State Commun.* **90**, 651 (1994).
- E. Assaid, F. Dujardin et B. Stébé, Quatrièmes "Journées de la Matière Condensée" de la SFP, Rennes (1994).
- C.B. Benoit à la Guillaume, J. Debever et F. Salvan, *Phys. Rev.* **177**, 567 (1969).
- H.A. Bethe et E.E. Salpeter, *Quantum Mechanics Of One- And Two-Electron Atoms*, Editions Plenum/Rosetta, New York (1977).
- R.N. Bhargava et D. Gallagher, *Phys. Rev. Letters.* **72**, 416 (1994).
- M. Brousseau, *Les défauts ponctuels dans les semi-conducteurs*, Les éditions de Physique (1988).
- L. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- L. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- L. Brus, *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-22**, 1909 (1986).
- L. Brus, *Appl. Phys.* **A53**, 465 (1991).

## Références bibliographiques

---

- J. Callaway, *Energy Band Theory*, Academic Press (1964).
- M. Chamarro, C. Ricolleau, T. Gacoin et J.P. Boilot, Quatrièmes "Journées de la Matière Condensée" de la SFP, Rennes (1994).
- E. Corcoran, *Pour la Science* **159**, 78 (1991)
- P.J. Dean et D.C. Herbert, dans *Excitons*, Vol. 14 de *Topics in Current Physics*, édité par K. Cho (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- M.M. Denisov et V.P. Makarov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **56**, 9 (1973).
- J.O. Dimmock, *Semiconductors and Semimetals*, vol. 3 édité par R.K. Willardson et A.C. Beer, Academic Press (1963).
- D. Dresselhauss, *J. Phys. Chem. Sol.* **1**, 14 (1957).
- Al.L. Efros et A.L. Efros, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **16**, 1209 (1982)[*Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982)].
- A.I. Ekimov et A.A. Onushchenko, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **34**, 363 (1981)[*JETP Lett.*, **34**, 345 (1981)].
- A.I. Ekimov, I.A. Kudryavtsev, M.G. Ivanov et Al.L. Efros, *Sov. Phys. Solid State* **31**, 1385 (1989[1]).
- A.I. Ekimov, Al.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onushchenko et S.K. Shumilov, *Solid State Commun.* **69**, 565 (1989[2]).
- A.I. Ekimov, I.A. Kudryavtsev, M.G. Ivanov et Al.L. Efros, *Journal of Luminescence.* **46**, 83 (1990)
- A.I. Ekimov, *Physica Scripta.* **T39**, 217 (1991).
- S.G. Elkomoss, *Phys. Rev.* **B4**, 3411 (1971).

R.J. Elliott, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).

G. Erzhen, S.W. Gu et B. Li, Phys. Rev. **B42**, 1258 (1990).

L. Esaki et R. Tsu, IBM Research Note RC-2418 (1969).

L. Esaki et R. Tsu, IBM J. Res. Develop. **14**, 61 (1970).

L. Esaki et L.L. Chang, Phys. Rev. Lett. **33**, 495 (1974).

E. Feddi, *Thèse de Troisième Cycle*, Metz (1987).

G. Fishman, *Energie et fonction d'onde dans les semi-conducteurs*, Les éditions de Physique (1988).

S. Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, (Springer-Verlag, New-York, Heidelberg Berlin, 1974).

A. Forchel, B.E. Maile, H. Leier et R. Germann, dans *Physics and Technology of Submicron Structures*, vol 83 de *Springer Series in Solid-State Sciences*, édité par H. Heinrich, G. Bauer et F. Kuchar (Springer-Verlag, Berlin, 1988).

J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).

J. Frenkel, Physik. Z. Sowjetunion **9**, 158 (1936).

A.A. Frost, M. Inokuti et J.P. Lowe, J. Chem. Phys. **41**, 482 (1964).

A.E. Glauberman, A.V. Pundik, S.V. Kotzitskii et M.A. Ruvinskii, Phys. Stat. Sol. **32**, 61 (1969).

W. Gorzkowski, Acta Physica Polonica **A50**, 159 (1976).

I.S. Gradshteyn et I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and products*, Academic Press (1980).

## Références bibliographiques

---

E.F. Gross, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Fiz.* **20**, 89 (1956[1]).

E.F. Gross, *Nuovo Cimento.* **3**, 672 (1956[2]).

H. Haken, *Nuovo Cimento.* **10**, 1230 (1956).

H. Haken, *Quantum Field Theory Of Solids*, North Holland (1976).

J.R. Haynes, *Phys. Rev. Letters* **4**, 361 (1960).

J.R. Haynes, *Phys. Rev. Letters* **4**, 866 (1966).

C.H. Henry et K. Nassau, *Phys. Rev.* **B1**, 1628 (1970).

J.J. Hopfield dans *Septième congrès international de Physique des Semi-conducteurs*, p 725, Dunod (1964).

C.M. Hsiao, W.N. Mei et D.S. Chuu, *Solid State Commun.* **81**, 807 (1992).

E.A. Hylleraas, *Z. Physik.* **54**, 347 (1929).

E.A. Hylleraas, *Z. Physik.* **83**, 739 (1933).

Z.A. Insepov et G.E. Norman, *Sov. Phys. JETP.* **42**, 674 (1976).

H.M. James, *J. Chem. Phys.* **3**, 9 (1935).

Y. Kayanuma, *Solid State Commun.* **59**, 405 (1986).

Y. Kayanuma, *Phys. Rev.* **B38**, 9797 (1988).

R.S. Knox, *Theory of Excitons*, *Solid State Physics*, 5 suppl. Academic Press, New York (1963).

M.A. Lampert, *Phys. Rev. Letters* **1**, 450 (1958).

L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique*, Tome 3, Editions Mir Moscou (1975).

Y.C. Lee, W.N. Mei et K.C. Liu, *J. Phys. C* **15**, L469 (1982).

S. Le Goff, *Thèse d'Université*, Metz (1992).

J.M. Lévy-Leblond, *Phys. Rev.* **178**, 1526 (1969).

I.M. Lifshitz et V.V. Slezov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **35**, 479 (1958)[*Sov. Phys. JETP.* **8**, 331 (1959)].

P.E. Lippens et M. Lannoo, *Phys. Rev.* **B39**, 10935 (1989).

Y. Masumoto, S. Okamoto et S. Katayanagi, *Phys. Rev.* **B24**, 18658 (1994).

T. Mimura, S. Hiyamizu et al., *Jap. J. Applied Physics* **19**, L225 (1980).

N.F. Mott, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 500 (1938).

G. Munschy et B. Stébé, *Phys. Stat. Sol.* **64** 213 (1974).

G. Munschy et L. Stauffer, *Phys. Stat. Sol. (b)* **91**, 633 (1979).

S.V. Nair, S. Sinha et K.C. Rustagi, *Phys. Rev.* **B35**, 4098 (1987).

S. Nikitine, *Phil. Mag.* **4**, 1 (1959).

S. Nikitine, *Progr. Semicond.* **6**, 233 (1962[1]).

S. Nikitine, *Progr. Semicond.* **6**, 269 (1962[2]).

S. Nikitine, *Optical Properties of Solids*, Nudelman et Mitra, Editions Plenum press, New York (1969).

S. Nomura et T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **75** (1), 382 (1994).

## Références bibliographiques

---

- J.R. Packard, D.A. Campbell et W.C. Tait, *J. Appl. Phys.* **38**, 5255 (1967).
- B.A. Page et P.A. Fraser, *J. Phys.* **B7**, L389 (1974).
- R.E. Peierls, *Ann. Physik* [5] **13**, 905 (1932).
- C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **126**, 1470 (1962).
- P. Petelenz et V.H. Smith, *Phys. Rev.* **B23**, 3066 (1981).
- E.X. Ping et V. Dalal, *Solid State Commun.* **82**, 749 (1992).
- J. Pollmann et H. Büttner, *Solid State Commun.* **17**, 1171 (1975).
- M.V. Rama Krishna et R.A. Friesner, *Phys. Rev. Letters.* **67**, 629 (1991[1]).
- M.V. Rama Krishna et R.A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **95**, 8309 (1991[2]).
- E.I. Rashba et G.E. Gurgenishvili, *Sov. Phys. Sol. State.* **4**, 759 (1962).
- E.I. Rashba dans *Springer Tracts In Modern Physics*, édité par H. Haken et S. Nikitine, (Springer-Verlag, New-York, Heidelberg Berlin, 1975).
- D.C. Reynolds, C.W. Litton et T.C. Collins, *Phys. Rev.* **156**, 881 (1965).
- D.C. Reynolds et T.C. Collins, *Excitons : Their Properties and Uses* (Academic Press, New York, 1981).
- R. Rossetti, J.L. Ellison, J.M. Gibson et L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4464 (1984).
- R. Rossetti, R. Hull, J.M. Gibson et L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **82**, 552 (1985).
- E. Rosencher, *La Recherche* **23**, 1270 (1992).
- M. Rotenberg et J. Stein, *Phys. Rev.* **182**, 1 (1969).

- R.R. Sharma et S. Rodriguez, Phys. Rev. **153**, 823 (1967).
- T. Skettrup, M. Suffczynski et W. Gorzkowski, Phys. Rev. **B4**, 512 (1971).
- L. Stauffer et G. Munsch, Phys. Stat. Sol. (b) **112**, 501 (1982).
- L. Stauffer, B. Stébé et G. Munsch, Phys. Stat. Sol. (b) **119**, 193 (1983).
- L. Stauffer, *Thèse d'Etat*, Mulhouse (1984).
- L. Stauffer et B. Stébé, Phys. Rev. **B39**, 5345 (1989).
- L. Stauffer et B. Stébé, Solid State Commun. **80**, 983 (1991).
- B. Stébé et G. Munsch, Solid State Commun. **17**, 1051 (1975).
- B. Stébé, *Thèse d'Etat*, Metz (1977).
- B. Stébé, T. Sauder, M. Certier et C. Comte, Solid State Commun. **26**, 637 (1978).
- B. Stébé et G. Munsch, Solid State Commun. **35**, 557 (1980).
- B. Stébé et G. Munsch, Solid State Commun. **43**, 841 (1982).
- B. Stébé et L. Stauffer, Superlattices and Microstructures **5**, 451 (1989).
- B. Stébé, L. Stauffer et D. Fristot, J. Physique IV C5 **3**, 417 (1993).
- M. Suffczynski, W. Gorzkowski et R. Kowalczyk, Phys. Letters **24A**, 453 (1967).
- E. Teller, Z. Physik, **61**, 458 (1930).
- D.G. Thomas et J.J. Hopfield, Phys. Rev. **128**, 2135 (1962).
- M. Trlifaj, Czech. J. Phys. **B15**, 780 (1965).

## Références bibliographiques

---

W.T. Tsang et al., Appl. Phys. Lett. 35, 673 (1979).

A. Uhrig, L. Banyai, Y.Z. Hu, S.W. Koch, C. Klingshirn et N. Neuroth, Z. Phys. B-Condensed Matter. 81, 385 (1990).

A. Uhrig, L. Banyai, S. Gaponenko, A. Wörner, N. Neuroth et C. Klingshirn, Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters. 20, 345 (1991).

Y. Wang, A. Suna, W. Mahler et R. Kasowski, J. Chem. Phys. 87, 7315 (1987).

Y. Wang et N. Herron, Phys. Rev. B42, 7253 (1990).

G.H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).

J.B. Xia, Phys. Rev. B40, 8500 (1989).

A.D. Yoffe, Adv. Phys. 42, 173 (1993).

A.E. Zhidkov et Y.E. Pokrovski, JETP. Letters. 30 468 (1979).