



HAL
open science

Spectroscopies sous haute pression et champ magnétique intense

Marius Millot

► **To cite this version:**

Marius Millot. Spectroscopies sous haute pression et champ magnétique intense. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT: . tel-00436291

HAL Id: tel-00436291

<https://theses.hal.science/tel-00436291>

Submitted on 26 Nov 2009

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

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



THÈSE
en vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Spécialité : Physique

présentée et soutenue par
Marius MILLOT
le 13 novembre 2009

SPECTROSCOPIES SOUS HAUTE PRESSION
ET CHAMP MAGNÉTIQUE INTENSE

JURY

Ismardo Bonalde	Chargé de Recherche	IVIC - Caracas	<i>(Examineur)</i>
Jean-Marc Broto	Professeur	LNCMI - Toulouse	<i>(Directeur)</i>
Robert Carles	Professeur	CEMES - Toulouse	<i>(Président)</i>
Bernard Gil	Directeur de recherche	GES - Montpellier	<i>(Rapporteur)</i>
Jesús González	Professeur	CES - Mérida	<i>(Directeur)</i>
Alain Polian	Directeur de recherche	IMPMC - Paris	<i>(Examineur)</i>
Alfonso San Miguel	Professeur	LPMCN - Lyon	<i>(Rapporteur)</i>
Alfredo Segura	Professeur	ICMUV - Valencia	<i>(Examineur)</i>

École doctorale : Sciences de la Matière
Unité de recherche : Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses
Directeurs de thèse : Jean-Marc Broto et Jesús González

Avant-propos

Cette thèse a été préparée entre septembre 2006 et novembre 2009 en vue de l'obtention du **Doctorat de l'Université de Toulouse**, spécialité : Physique, délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier. Les recherches ont été effectuées au sein du Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (UPR 3228) sous la direction de Jean-Marc Broto et Jesús González.

Je souhaite sincèrement remercier mes directeurs de thèse pour leur confiance, leur compétence, leur soutien sans faille, leur enthousiasme et leur bonne humeur au long de ces trois années. Je remercie également Alfredo Segura pour sa disponibilité et son aide précieuse et chaleureuse. Je souhaite aussi remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de réaliser ce travail et ses digressions, et plus particulièrement Sylvie George, Sébastien Nanot, Bertand Raquet, Michel Goiran, Jean Leotin, Jean-Marie Poumirol, Jérôme Béard, Nicolas Ubrig et l'ensemble des membres du LNCMI-T à Toulouse, Fernando Rodriguez de Santander, Bernard Couzinet, Jean-Claude Chervin et Alain Polian de Paris, Constantin von Dewitz et Fariba Hatami de Berlin et Samuel Gilliland de Valencia.

Je remercie Bernard Gil et Alfonso San Miguel d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteur, Robert Carles celle de président ainsi que Alain Polian, Alfredo Segura et Ismardo Bonalde pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers les enseignant-chercheurs de l'Université Paul Sabatier au sein de laquelle j'ai suivi la quasi-intégralité de mon cursus ainsi qu'envers Pierre Cafarelli, Eric Dantras, Renaud Péchou, Jean-Philippe Champeaux et Serge Monturet avec qui j'ai eu le plaisir d'enseigner.

A Jean-Marc et Jesús,

A Harison Rakoto, physicien expérimentateur de talent disparu beaucoup trop tôt,

A ceux qui me sont chers,

Table des matières

Introduction	1
1 Techniques expérimentales	5
1.1 Champs magnétiques pulsés	5
1.1.1 Génération de champs magnétiques intenses	5
1.1.2 Générateur	6
1.1.3 Bobines	7
1.1.4 Caractéristiques du champ produit	8
1.1.5 Mesure du champ	8
1.1.6 Cryogénie	8
1.1.7 Contraintes pour les expériences en champs pulsés	9
1.2 <i>Ganza</i> : une cellule à enclumes de diamant adaptée aux champs pulsés	9
1.2.1 La cellule à enclumes de diamant (CED)	9
1.2.2 Spécificités de <i>Ganza</i>	10
1.3 Spectroscopies optiques sous champ magnétiques pulsé	11
1.3.1 Montage de magnéto-photoluminescence	11
1.3.2 Montage de magnéto-absorption	13
1.4 Conclusion	13
2 Champ trigonal dans le rubis	15
2.1 Le rubis : présentation, état de l'art, propriétés	16
2.1.1 Structure cristalline, propriétés élastiques	16
2.1.2 Structure électronique, propriétés optiques	18
2.1.3 Influence du champ magnétique	20
2.1.4 Influence de la température	21
2.1.5 Influence de la pression	22
2.1.6 Application aux mesures de pression et température <i>in-situ</i> . .	23
2.2 Résultats : magnéto-photoluminescence	25
2.2.1 Expériences	25
2.2.2 Configuration $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$: effet Zeeman	25
2.2.3 Configuration $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$: effet Paschen-Back	29
2.3 Hydrostaticité à basse température	33
2.4 Magnéto-photoluminescence sous haute pression	36
2.4.1 Facteur de <i>Landé</i> de l'état fondamental, effet <i>Paschen-Back</i> .	36
2.4.2 Clivage intrinsèque des états excités	37
2.5 Champ trigonal et structure locale sous pression	39
2.6 Conclusions	43

3	Structure de bandes du sélénure d'indium	45
3.1	Le sélénure d'indium : présentation, état de l'art, motivations	47
3.1.1	Structure cristalline	47
3.1.2	Structure électronique : premières études numériques et expérimentales	48
3.1.3	Propriétés optiques : exciton dans les semiconducteurs lamellaires	50
3.1.4	Propriétés optiques : évolution sous pression	51
3.1.5	Calculs DFT : élucidation des modification de la structure de bandes sous pression	54
3.1.6	Modèle $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$	57
3.1.7	Exciton, diamagnétisme et niveaux de <i>Landau</i>	61
3.1.8	Motivations	67
3.2	Résultats : mesures d'absorption	68
3.2.1	Absorption à basse température	68
3.2.2	Absorption sous haute pression : tendances générales	69
3.3	Mesures de magnéto-absorption à pression ambiante	69
3.3.1	Tendances générales	69
3.3.2	Masse effective et non-parabolicité	74
3.3.3	Comparaison avec le sélénure de gallium <i>GaSe</i>	76
3.4	Mesures de magnéto-absorption sous haute pression	77
3.4.1	Confirmation du modèle $k\cdot p$	77
3.4.2	Mise en évidence d'un maximum toroïdal pour la bande de valence	79
3.5	Conclusion	81
4	Luminescence dans les boîtes quantiques InP/GaP	83
4.1	Boîtes quantiques auto-assemblées	85
4.1.1	Intérêt des boîtes quantiques <i>InP/GaP</i>	85
4.1.2	Mécanisme d'auto-assemblage de <i>Stranski-Krastanow</i>	86
4.1.3	Structure électronique des semiconducteurs $0D$	88
4.1.4	Modèle de <i>Fock-Darwin</i> pour les électrons	95
4.1.5	Excitons dans les boîtes quantiques auto-assemblées	96
4.1.6	Magnéto-photoluminescence dans les boîtes quantiques auto-organisées : état de l'art	97
4.1.7	Boîtes quantiques <i>InP/GaP</i> : état de l'art, motivations	98
4.2	Résultats : mesures de photoluminescence	100
4.2.1	Description des échantillons, conditions expérimentales	100
4.2.2	Influence de l'intensité d'excitation	101
4.2.3	Influence de la température	103
4.3	Résultats : photoluminescence sous champ magnétique intense	104
4.3.1	Analyse	106
4.3.2	Masse effective et confinement des porteurs	107

4.3.3	Effets de la température	109
4.4	Résultats : photoluminescence sous haute pression	110
4.4.1	Tendances générales	110
4.4.2	Absence de la transition $\Gamma - X$	112
4.4.3	Coefficient de pression effectif	112
4.4.4	Mesures de magnéto-photoluminescence sous pression	116
4.4.5	Conclusion : évolution sous pression des différents termes de l'énergie de l'exciton	118
4.5	Conclusions	119
Conclusions et perspectives		121
A Détails sur les techniques expérimentales		125
A.1	Description des appareils	125
A.1.1	Spectromètres	125
A.1.2	Sources	126
A.1.3	Synchronisation	126
A.2	Manipulations	126
A.2.1	Préparation et chargement de la cellule	126
A.2.2	Ajuster la pression	129
A.2.3	Déroulement d'un cycle de mesures	130
B Publications associées		131
Bibliographie		133

Introduction

L'étude des propriétés de la matière sous conditions extrêmes de température, pression ou champ magnétique a permis de nombreuses avancées fondamentales en physique du solide avec la mise en évidence et la compréhension de nouveaux états de la matière. L'objectif premier de ce travail de thèse était de développer des mesures de spectroscopie optique sous haute pression et champ magnétique intense à basse température, permettant ainsi d'atteindre des conditions extrêmes inédites.

La maîtrise des techniques de haute pression en physique du solide permet de modifier le volume, c'est-à-dire les distances inter-atomiques dans la matière. Il devient alors possible de modifier progressivement les intensités relatives des différentes interactions qui définissent les propriétés physiques. La pression peut ainsi induire des transitions de phase structurales, électroniques et magnétiques spectaculaires. Les phases cristallines stabilisées par la pression peuvent avoir des propriétés originales : le silicium devient supraconducteur vers 15 *GPa* soit 150 000 *atm* [Chang 1985] et le sodium semiconducteur au-delà de 200 *GPa* [Ma 009]. A l'inverse, c'est une transition magnétique haut-spin \rightarrow bas-spin autour de 40 *GPa* qui modifie en profondeur la structure électronique dans les magnésio-wüstites [Speziale 2005]. De plus, les expériences sous haute pression permettent de recréer les conditions extrêmes existant au centre de la Terre ou d'autres planètes [Jeanloz 2009].

D'autre part, les spectroscopies sous champs magnétiques intenses permettent de sonder de manière unique les propriétés électroniques de la matière. En effet, le champ magnétique brise la symétrie par renversement du temps et interagit fortement avec les porteurs de charge et les moments magnétiques orbitaux et de spin. Il révèle ainsi les détails de la structure électronique et permet d'observer une grande richesse d'effets comme l'effet *Zeeman*, les oscillations quantiques et l'effet *Aharonov-Bohm*. Le champ magnétique induit également l'émergence de nouveaux états exotiques de la matière comme celui révélé par l'effet *Hall* quantique fractionnaire [Stormer 1999], encore mal compris.

Parmi les rares études combinant champs magnétiques intenses et haute pression, on peut relever d'élégantes mesures de magnéto-transport sur des conducteurs organiques jusqu'à 45 *T* [Bangura 2005] et 54 *T* [Vignolles 008], d'effet *Hall* quantique [Leadley 1997], ou de photoluminescence [Yokoi 1999] mais la pression maximale est généralement limitée à 1 – 2 *GPa* pour le transport et 3 – 4 *GPa* pour l'optique. Cependant, dans de nombreux cas, les variations d'énergie induites par le champ magnétique sont très faibles et ne deviennent mesurables qu'à très fort champ magnétique. De même, des pressions de l'ordre de plusieurs gigapascals sont nécessaires

pour perturber efficacement nombre de matériaux peu compressibles.

Au cours de ce travail, nous avons étendu le domaine de pression, champ magnétique et température accessibles conjointement jusqu'à 56 T, 10 GPa et 4 K grâce à la conception et à la réalisation d'une cellule de pression à enclumes de diamant compatible avec les champs magnétiques pulsés du *Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses* de Toulouse. À l'aide de ce dispositif, nous avons successivement étudié les propriétés de deux types de système pour lesquels les spectroscopies sous haute pression et champ magnétique intense sont particulièrement adaptées : les ions de métaux de transition et les semiconducteurs.

La structure électronique des ions de métaux de transitions dans des matrices isolantes comme le chrome dans le corindon (rubis : $Al_2O_3 :Cr^{3+}$), ou le béryl (émeraude : $Be_3Si_6Al_2O_{18} :Cr^{3+}$) a été largement étudiée dès la fin des années 1950, comme exemple simple d'application de la théorie du champ cristallin. De plus, le rubis est rapidement apparu comme un excellent candidat pour la fabrication de masers puis de lasers à état solide, stimulant ainsi une étude approfondie de ses propriétés électroniques et vibrationnelles. Il reste cependant des zones d'ombres dans ces systèmes toujours d'actualité, comme par exemple le lien entre structure cristalline et couleur de ces minéraux [Garcia-Lastra 005].

La compréhension des propriétés physiques originales des semiconducteurs doit beaucoup à la détermination de leur structure électronique rendue possible à la fois par les diverses méthodes de spectroscopie sous contrainte uniaxiale et hydrostatique ou champ magnétique intense. Le développement rapide de l'opto-électronique, et le défi de la miniaturisation de ces composants rendent indispensable une connaissance accrue des propriétés électroniques de ces composés. Les liens entre structure cristalline et structure électronique, la maîtrise du confinement quantique des porteurs et des propriétés excitoniques sont autant de sujets d'actualité.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres.

- Le premier chapitre est consacré aux techniques expérimentales développées et utilisées lors de ce travail de thèse. Les principales difficultés rencontrées et les solutions adoptées sont présentées.
- Des mesures de magnéto-photoluminescence sous haute pression sur les propriétés électroniques du rubis sont exposées dans le deuxième chapitre. Le clivage *Zeeman* et l'effet *Paschen-Back* sous champ intense permettent de déterminer les paramètres caractéristiques de la structure des ions chrome dans ce système, ainsi que leur dépendance vis-à-vis de la distance inter-atomique. En particulier, une augmentation induite par la pression du champ trigonal est révélée et interprétée dans le cadre d'un modèle de type *champ cristallin*.

- Nous présentons ensuite, dans le troisième chapitre, une étude par magnéto-absorption de la structure de bandes du séléniure d'indium, un semiconducteur lamellaire aux propriétés excitoniques remarquables. L'évolution de l'exciton sous champ magnétique est étudiée pour la première fois en régime de champ fort. De plus, le phénomène de magnéto-absorption oscillatoire, signature de la quantification de *Landau* des électrons et des trous, permet d'explorer la structure de bandes dans une large gamme d'énergie autour du gap et de valider le modèle *k.p* spécifique proposé pour ce composé.
- Finalement, le quatrième chapitre est dédié à l'étude de la structure électronique de boîtes quantiques auto-organisées de phosphore d'indium encapsulées dans une matrice de phosphore de gallium dans le but d'élucider l'origine de la forte luminescence caractéristique de ce système. L'application de champs magnétiques intenses permet de déterminer clairement le confinement des porteurs. D'autre part, la spectroscopie sous pression permet de mieux appréhender les effets induits par les fortes contraintes biaxiales inhérentes à la croissance par auto-assemblage.

Techniques expérimentales

Sommaire

1.1 Champs magnétiques pulsés	5
1.1.1 Génération de champs magnétiques intenses	5
1.1.2 Générateur	6
1.1.3 Bobines	7
1.1.4 Caractéristiques du champ produit	8
1.1.5 Mesure du champ	8
1.1.6 Cryogénie	8
1.1.7 Contraintes pour les expériences en champs pulsés	9
1.2 <i>Ganza</i> : une cellule à enclumes de diamant adaptée aux champs pulsés	9
1.2.1 La cellule à enclumes de diamant (CED)	9
1.2.2 Spécificités de <i>Ganza</i>	10
1.3 Spectroscopies optiques sous champ magnétiques pulsé	11
1.3.1 Montage de magnéto-photoluminescence	11
1.3.2 Montage de magnéto-absorption	13
1.4 Conclusion	13

Ce chapitre présente brièvement les principales caractéristiques et contraintes liées à l'utilisation des champs magnétiques pulsés. Cette technique permet de générer les champs magnétiques les plus intenses qui soient compatibles avec les spectroscopies sous hautes pression. Nous décrivons ensuite la cellule de haute pression spécifique utilisée et l'environnement de mesure de magnéto-photoluminescence et magnéto-absorption. Les caractéristiques détaillée de l'instrumentation utilisée ainsi que les protocoles pour charger la cellule et ajuster la pression sont rassemblées dans l'annexe A.

1.1 Champs magnétiques pulsés

1.1.1 Génération de champs magnétiques intenses

Les aimants permanents ne permettent pas de générer des champs supérieurs à $\sim 0.4 T$, même en utilisant des alliages ferromagnétiques complexes (*e.g.* Nd-

FeB, SmFeCo). Pour générer des champs magnétiques intenses, on utilise donc des électro-aimants basés sur la loi de l'induction. On a alors le choix entre utiliser des bobines supraconductrices ($B \leq 27 T$) refroidies à l'hélium liquide, purement résistives de type *Bitter* ($B \leq 34 T$) ou hybrides avec un mélange des deux technologies ($B \leq 45 T$). Ces systèmes de champ statique sont limités par (i) la pression magnétique (ii) l'effet *Joule* pour les bobines résistives et (iii) la valeur du champ/courant critique du supraconducteur utilisé et (iv) le coût financier et énergétique énorme du fait de la puissance électrique phénoménale mise en jeu 10 – 38 MW.

Pour réaliser des expériences à des champs plus élevés, on doit accepter de travailler en régime transitoire. Les champs magnétiques pulsés permettent d'atteindre de manière fiable, reproductible et non destructive des champs supérieurs à 60 T en envoyant une impulsion de courant de plusieurs dizaines de milliers d'ampères dans une bobine résistive. Des valeurs supérieures sont même possibles en utilisant des bobines gigognes avec un record à 89 T. En général, le champ réalisé varie beaucoup plus lentement ($\sim ms$) que les phénomènes étudiés et le champ obtenu est alors quasi-statique.

Ainsi, les champs magnétiques pulsés non destructifs représentent la technique de génération de champs magnétiques les plus intenses qui soit compatible avec des expériences sous haute pression. En effet, il existe également des techniques pouvant atteindre et dépasser plusieurs megagauss, *i.e.* centaines de teslas, pendant quelques microsecondes mais en détruisant soit la bobine (système monospire ou *single turn coil*) soit tout le montage expérimental (compression de flux). Cependant ces techniques ne sont pas compatibles (durée d'impulsion, place disponible, répétition, ...) avec des mesures sous haute pression.

Il existe actuellement une poignée d'installations de champ magnétique intense statique et pulsé dont les performances et spécificités diffèrent légèrement. Nous décrivons dans la suite l'état de l'art sur le site toulousain du Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) où se sont déroulées les expériences présentées dans cette thèse.

1.1.2 Générateur

L'énergie nécessaire à la production des champs pulsés de Toulouse est stockée dans un banc de condensateurs d'une capacité totale de 48 mF pouvant être chargés jusqu'à 24 kV. Ce générateur peut emmagasiner jusqu'à 14 MJ (Cf : Figure 1.1 (a)). Un automate numérique contrôle précisément l'impulsion de champ magnétique généré par le déclenchement de thyristors. L'énergie stockée dans les condensateurs est alors transférée vers la bobine [Frings 2008b]. L'impulsion de courant crée alors un champ au cœur du solénoïde, proportionnel à la tension de charge du banc de

condensateurs. Le schéma de principe montrant les divers éléments est présenté sur la figure 1.1 (b).

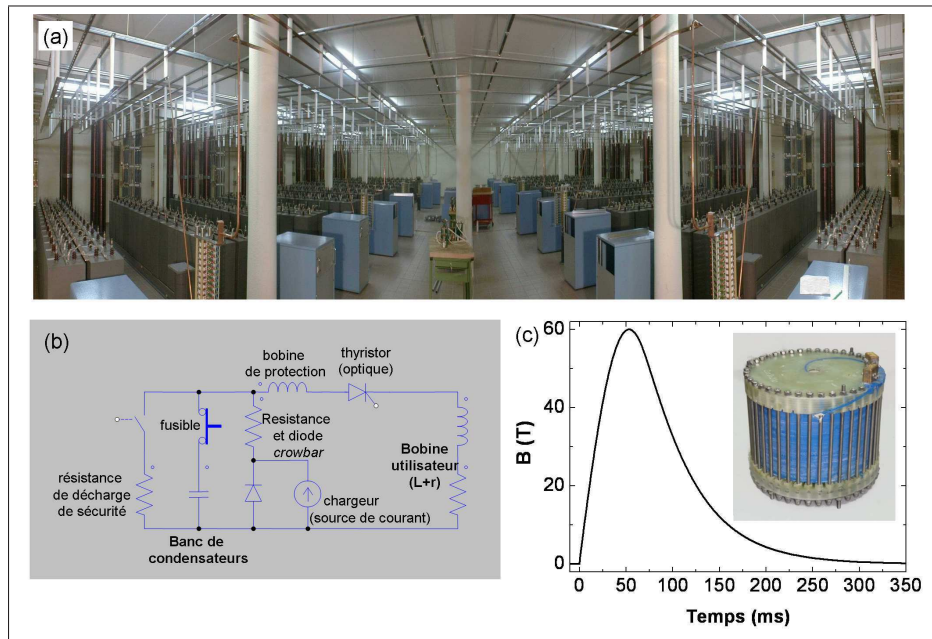


FIGURE 1.1 – (a) Vue panoramique du générateur 14 MJ du LNCMI. (b) Schéma de principe du générateur du LNCMI. (c) Profil d’une impulsion 60 T . Insert : Bobine 3 MJ à refroidissement rapide.

1.1.3 Bobines

Nous avons utilisé des bobines renforcées à densité de renforts optimisée plongées dans l’azote liquide. Il s’agit de solénoïdes de fils de section rectangulaire d’alliage cuivre-argent renforcés mécaniquement par un enroulement de fibres de *Zylon* dont l’épaisseur est optimisée en fonction de la contrainte. Un canal est ménagé pour autoriser le passage de l’azote liquide. Celui-ci permet de diminuer le temps de refroidissement, et donc d’attente entre deux tirs, de quatre heures à une heure [Frings 2008a]. En effet, l’impulsion de courant est en partie dissipée par effet *Joule* dans le bobine dont la température passe de 77 K au début du tir à $\sim 300 K$ après un tir $\sim 60 T$. Cet effet varie en $\propto I^2 \propto B^2$. C’est une des limitations sur la valeur du champ maximal réalisable, puisque les matières composites de la bobines ne résistent pas à des températures supérieures à 400 K . L’autre limitation vient de la pression magnétique liée à l’existence des force de *Lorentz*, également $\propto B^2$ qui tend à faire exploser la bobine

1.1.4 Caractéristiques du champ produit

On obtient alors une impulsion de champ magnétique d'une durée totale d'environ 300 *ms* (Cf : Figure 1.1 (c)) supérieure à la durée des impulsions disponibles dans la plupart des installations dans le monde (Japon, Pays-Bas, Allemagne). Ceci fait de l'installation de Toulouse une des plus adaptées aux mesures optiques pour lesquelles la durée d'impulsion est critique.

Le champ croît tout d'abord de manière sinusoïdale et atteint sa valeur maximale à $t = T/4$, T étant la période propre du circuit $T = 2\pi\sqrt{LC}$ constitué par la bobine, la self de protection qui limite le courant en cas de court-circuit dans la bobine et les condensateurs chargés. Au maximum du champ, on court-circuite les condensateurs à l'aide d'un système de diodes *crowbar*. On peut approximer le profil de la décroissance du champ par une exponentielle, avec une constante de temps $\tau = L/R$ où R est la résistance de la bobine et des résistances en série (Cf : Figure 1.1 (b)).

Spatialement, le champ est remarquablement homogène sur plusieurs centimètres le long de l'axe de la bobine qui est une bonne réalisation d'un solénoïde infini.

1.1.5 Mesure du champ

Pour mesurer le champ magnétique, on utilise une petite bobine dite *pick-up* dont le produit $N \times S$ est connu. Le champ magnétique induit dans la *pick-up* une différence de potentiel égale à la force électromotrice e :

$$e = -\frac{d\phi}{dt} = -N \times S \frac{dB}{dt} \quad (1.1)$$

où N est le nombre de spires et S la surface d'une spire. En pratique on étalonne le produit $N \times S$ par comparaison avec une bobine étalon et un solénoïde infini. En mesurant cette différence de potentiel aux bornes de la *pick-up* et en l'intégrant on peut alors obtenir le profil $B(t)$.

1.1.6 Cryogénie

Afin de bénéficier de la meilleure conductivité électrique du cuivre à basse température, et d'une plus grande marge de réchauffement pendant le tir, les bobines sont immergées dans l'azote liquide. Pour réaliser nos mesures, nous utilisons un cryostat à bain d'hélium en inox spécialement construit pour l'environnement champ pulsé. On peut alors réaliser des mesures entre 2 *K* et 300 *K*. Le diamètre interne du cryostat est de 20.6 *mm*. Nous n'avons qu'un seul accès optique par le haut du cryostat, la bobine étant verticale.

1.1.7 Contraintes pour les expériences en champs pulsés

Ainsi, pour concevoir et réaliser des expériences optiques sous haute pression et champ magnétique pulsé, plusieurs contraintes importantes sont à prendre en compte :

1. l'espace disponible au cœur du cryostat hélium et l'accès sont limités
2. le matériau pour fabriquer la cellule devra être non magnétique
3. il devra aussi être peu conducteur pour limiter l'apparition de courants de *Foucault* induits dont la dissipation par effet Joule risque de réchauffer l'échantillon
4. les mesures devront être réalisées dans un temps assez court pour pouvoir considérer le champ appliqué comme quasi-statique

1.2 *Ganza* : une cellule à enclumes de diamant adaptée aux champs pulsés

1.2.1 La cellule à enclumes de diamant (CED)

La cellule de pression à enclumes de diamant (CED) fête cette année son cinquantième anniversaire [Bassett 2009]. Son invention a permis d'étendre rapidement le nombre de techniques de mesures sous haute pression par rapport aux systèmes à enclumes de *Bridgman*.

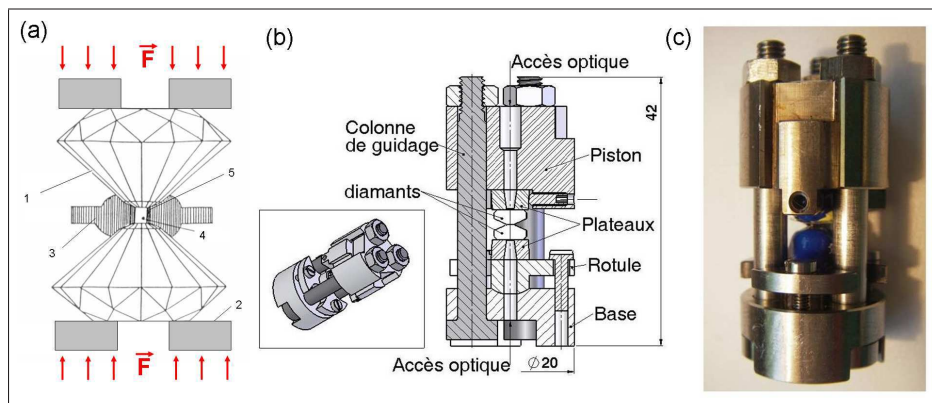


FIGURE 1.2 – (a) Schéma de principe d'une cellule de pression à enclumes de diamant. (1) Enclumes de diamant, (2) supports avec accès optique (3) joint métallique, (4) bille de rubis, (5) milieu transmetteur de pression. (b) et (c) Vue d'ensemble de *Ganza* montrant les différentes parties et les dimensions : diamètre 20 mm et hauteur 42 mm. Plusieurs vis permettent de régler le centrage et le parallélisme des diamants.

Le principe de base de la cellule à enclumes de diamant est illustré sur la figure 1.2. Il correspond au principe de n'importe quel appareil de pression. Une enclume est pla-

cée sur le corps fixe de la cellule, dans lequel est ajusté un piston mobile. La deuxième enclume est montée sur ce piston, sur lequel est appliquée la force que l'on souhaite transmettre. La forte réduction de surface entre la zone où l'on exerce la contrainte et la culasse des diamants où l'on place l'échantillon permet de soumettre celui-ci à une très haute pression. Dans ce cas, les enclumes sont en diamant, le matériau le plus dur existant, ce qui leur confère une grande résistance à la compression. Outre cette propriété mécanique, les diamants sont transparents au rayonnement électromagnétique, en dehors de l'intervalle $[3.5 \text{ eV} - 8 \text{ keV}]$. On peut donc appliquer une large gamme de techniques à la CED : photoluminescence, transport électronique, absorption infrarouge, diffusion Raman, diffusion Brillouin, absorption, diffraction et diffusion inélastique de rayons X, dichroïsme magnétique...

Comme le montre la figure 1.2, un joint métallique est placé entre les culasses planes des deux enclumes. Dans un premier temps, le joint est indenté pour le forcer à épouser la forme des enclumes et le renforcer par écrouissage. Puis il est percé d'un trou, qui sera la chambre de compression, dont le diamètre est compris entre le tiers et la moitié du diamètre de la culasse des enclumes. L'échantillon est ensuite logé dans la chambre de compression remplie par un milieu transmetteur de pression. La présence du joint et du milieu transmetteur permet d'appliquer sur l'échantillon une contrainte hydrostatique. Afin de mesurer la pression *in-situ*, on place également dans le trou quelques billes de rubis. On trouvera plus loin (Cf : 2.1.6) une présentation de la mesure de pression par luminescence du rubis.

1.2.2 Spécificités de *Ganza*

Pour réaliser des mesures sous haute pression et champ magnétique pulsé, une cellule spécifique a été conçue par *Bernard Couzinet*, *Jean-Claude Chervin* et *Alain Polian* du groupe physique des milieux denses de l'institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC) à Paris. Conformément à l'usage, elle porte un nom de baptême : *Ganza*.

Ganza est conçue pour répondre aux contraintes dues à l'environnement *champ pulsé* présentées plus haut (Cf : 1.1.7) et permettre d'atteindre une pression hydrostatique de 20 GPa à basse température. La principale contrainte à prendre en compte dans la conception était le problème des effets de chauffage par dissipation des courants de *Foucault* induits par champ magnétique. Bien que des cellules en matériaux non métalliques aient déjà été réalisées [Eremets 1995, Yamamoto 1991], le choix du matériau s'est porté sur l'alliage de titane TA6V comportant aluminium et vanadium pour sa forte résistivité électrique, sa bonne conductivité thermique et surtout ses propriétés mécaniques. Une vue d'ensemble est présentée sur la figure 1.2 (b). On utilise deux diamants taille brillante à seize facettes avec une culasse

plane de $700\mu\text{m}$ de diamètre. Le joint métallique est en Inconel 718 non magnétique [M.S. Seehra 1997]. Pour des raisons de simplicité de manipulation, et en considérant les pressions atteintes lors de nos expériences, notre choix s'est porté sur le mélange liquide méthanol-éthanol 4 :1. L'hydrostaticité de la pression sur l'échantillon dépend en grande partie des qualités mécaniques du milieu transmetteur. On discutera plus loin (Cf : 2.3) l'hydrostaticité obtenue à basse température dans notre système avec le mélange méthanol-éthanol.

La compression est appliquée à l'aide d'une presse hydraulique munie d'un capteur de force. La pression est donc modifiable seulement à température ambiante, hors du cryostat. On ajuste le couple de serrage des trois vis principale en fonction de la force appliquée et de la pression désirée.

1.3 Spectroscopies optiques sous champ magnétiques pulsé

La première partie du travail de thèse présenté ici a consisté à développer de A à Z les techniques de magnéto-spectroscopies sous haute pression. La difficulté des expériences optiques sous haute pression et champs magnétiques pulsés réside dans l'optimisation du rapport signal-sur-bruit afin de pouvoir réaliser des spectres de qualité pendant une courte durée d'acquisition définie par la durée caractéristique des impulsion de champ. Pour cela, il faut tout particulièrement soigner les couplages entre le laser, la fibre d'excitation, l'échantillon au cœur de la chambre de compression, les fibres de collection de la luminescence et le spectromètre rapide. Nous présentons brièvement quelques-unes des spécificités de telles mesures. Les détails sur les appareils utilisés et le déroulement d'un cycle de mesures sont reportées en annexes.

1.3.1 Montage de magnéto-photoluminescence

Il est tout d'abord nécessaire de fabriquer un support *ad-hoc* pour positionner l'échantillon au centre du champ, c'est-à-dire au cœur de la bobine, la canne de mesure. Sur celle-ci, on vient positionner la cellule à l'aide d'une vis percée, au travers de laquelle passe le faisceau de fibre optique de la sonde de luminescence. Il faut aussi concevoir une bobine *pick-up* (Cf : 1.1.5) qui se fixe sur la cellule au plus près de l'échantillon grâce au reliquat des filetages prévus pour les vis de réglage du parallélisme. Une diode au silicium DT-670 est collée sur le corps de la cellule proche de la chambre de compression pour contrôler la température.

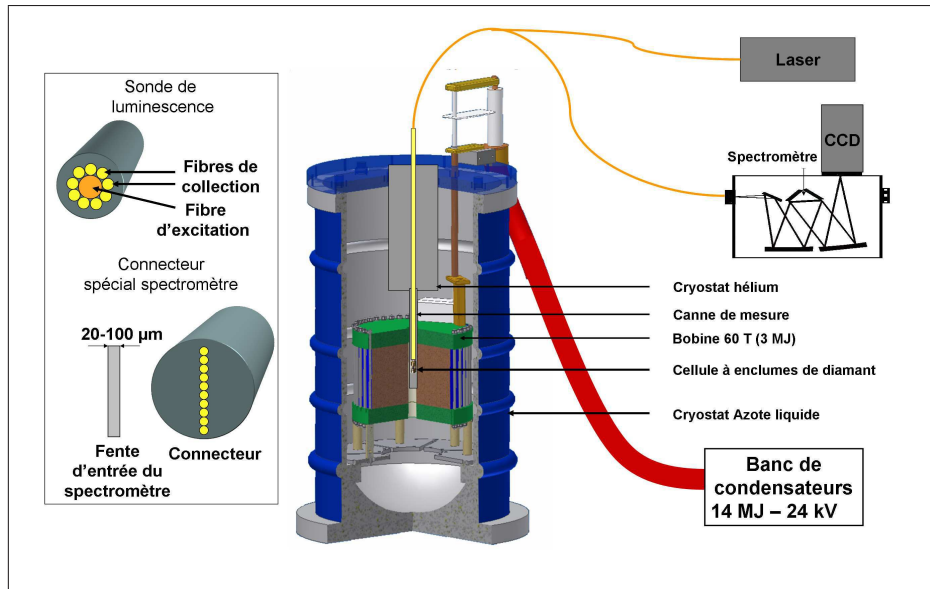


FIGURE 1.3 – Schéma global du montage de magnéto-photoluminescence sous haute pression. En particulier l'arrangement des fibres dans la sonde de luminescence et dans le connecteur spécial pour l'illumination de la fente d'entrée du spectromètre.

Une mesure de photoluminescence consiste à exciter optiquement un système et à observer la lumière émise par luminescence. Il faut donc pouvoir éclairer l'échantillon avec une forte intensité, collecter et analyser la lumière émise. En pratique, on utilise différents lasers à état solide pour l'excitation, et un spectromètre à réseau équipé selon la gamme d'énergie nécessaire d'un détecteur au silicium (visible) ou *InGaAs* (proche infrarouge). Le lien entre la source l'échantillon et le spectromètre est réalisé par une sonde de luminescence fabriquée au LNCMI par *Sylvie George*.

Il s'agit d'un faisceau de fibres optiques en silice équipé à une extrémité d'une aiguille en inox aux dimensions du perçage réalisé dans les supports des diamants dans laquelle on centre une fibre de $200\ \mu\text{m}$ de diamètre pour l'excitation puis, autour de celle-ci, on dispose dix fibres de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre pour collecter la luminescence. A l'autre extrémité, la fibre d'excitation est équipée d'un connecteur SMA standard. En revanche, nous avons imaginé un connecteur spécifique pour le faisceau de collection dans lequel les dix fibres sont alignées afin d'optimiser les couplages optique avec la fente d'entrée du spectromètre dont la largeur est comprise entre $20\ \mu\text{m}$ et $100\ \mu\text{m}$ et la hauteur est $1\ \text{mm}$.

Nous avons également mis au point un système simple et maniable de synchronisation en asservissant le spectromètre et la mesure du champ magnétique à l'automate de contrôle du générateur $14\ \text{MJ}$. Pendant une impulsion de champ magnétique, on peut alors faire plusieurs acquisitions optiques dont une est précisément déclenchée au

maximum du champ où la variation relative de B pendant les quelques millisecondes d'acquisition est la plus faible.

1.3.2 Montage de magnéto-absorption

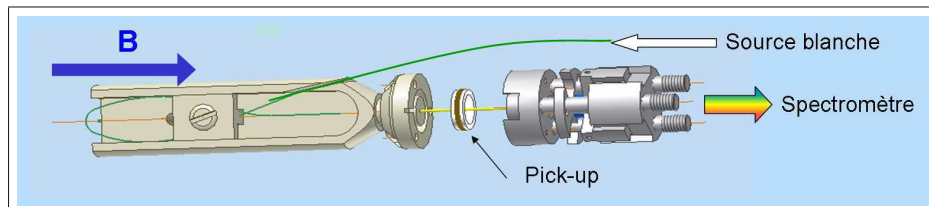


FIGURE 1.4 – Montage de magnéto-absorption. Une pièce spécifique permet de contraindre le faisceau inférieur de fibres optiques à décrire une boucle à 180°.

Par la suite, nous avons également mis au point un montage permettant des mesures de magnéto-absorption dans la cellule à enclumes de diamant en tirant partie des deux accès optiques prévus. La principale difficulté venait de l'unique accès optique, et du très faible espace disponible pour faire passer un faisceau de fibre optique le long de la cellule à l'intérieur du cryostat hélium.

Nous avons donc fabriqué une canne de mesure deux faisceaux de fibres optiques *ad-hoc* et une pièce servant à la fois à fixer la fibre inférieure, à forcer celle-ci à décrire une boucle pour réaliser un retournement à 180° en tenant compte du rayon de courbure maximum des fibres en silice et à fixer sonde de température et bobine *pick-up*.

1.4 Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons donc mis au point un dispositif permettant de réaliser des expériences de spectroscopies optiques sous haute pression jusqu'à 10 GPa et champ magnétique pulsé 56 T à très basse température 4 K . Ces valeurs représentent une avancée significative par rapport aux rares précédentes études généralement limitée à 1 – 2 GPa pour le transport et 3 – 4 GPa pour l'optique avec une mesure à 45 T et 7 GPa à 77 K [Hori 1992].

Champ trigonal dans le rubis

Sommaire

2.1	Le rubis : présentation, état de l'art, propriétés	16
2.1.1	Structure cristalline, propriétés élastiques	16
2.1.2	Structure électronique, propriétés optiques	18
2.1.3	Influence du champ magnétique	20
2.1.4	Influence de la température	21
2.1.5	Influence de la pression	22
2.1.6	Application aux mesures de pression et température <i>in-situ</i>	23
2.2	Résultats : magnéto-photoluminescence	25
2.2.1	Expériences	25
2.2.2	Configuration $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$: effet Zeeman	25
2.2.3	Configuration $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$: effet Paschen-Back	29
2.3	Hydrostaticité à basse température	33
2.4	Magnéto-photoluminescence sous haute pression	36
2.4.1	Facteur de Landé de l'état fondamental, effet <i>Paschen-Back</i>	36
2.4.2	Clivage intrinsèque des états excités	37
2.5	Champ trigonal et structure locale sous pression	39
2.6	Conclusions	43

Parmi les minéraux allochromatiques, dont la couleur est liée à la présence d'impuretés métalliques comme le fer, le titane, le vanadium ou le chrome, le rubis est un des gemmes les plus couramment utilisés en joaillerie. Le premier rubis de synthèse a été obtenu par *A. Verneuil* dès 1892 et ses propriétés physiques ont fait l'objet d'intenses recherches. En particulier, la structure électronique des ions de chrome isolés responsables des propriétés optiques du rubis a servi d'exemple simple d'application pour la théorie du champ cristallin. Par la suite, grâce à ces études intensives le rubis est rapidement apparu comme un excellent candidat pour la fabrication des amplificateurs maser utilisés notamment par *C. H. Townes* pour l'astronomie dans le domaine des micro-ondes et lors de la première transmission radio transatlantique. Enfin, l'utilisation du rubis comme élément actif a permis la réalisation des premiers lasers à état solide [Schawlow 1982, Lamb 1999]. Aujourd'hui, le rubis est aussi largement utilisé dans le domaine des recherches sous haute pression comme capteur de

pression *in-situ*. Cependant, les liens entre structure cristalline et propriétés électroniques font encore l'objet de nombreuses recherches, en partie dans le but d'établir la structure électronique *ab-initio*, sans l'aide du modèle semi-empirique du champ cristallin.

Nous présentons ici des mesures de magnéto-photoluminescence sous haute pression. Le clivage *Zeeman* et l'effet *Paschen-Back* mis en évidence permettent de déterminer les paramètres caractéristiques de la structure des ions chrome dans ce système. Grâce à des champs magnétiques très intenses, supérieurs à 45 T, il est possible d'isoler les lignes d'émission de chacun des différents sous-niveaux de spin. L'évolution sous pression des paramètres extraits de l'analyse de la levée de dégénérescence permet de caractériser leur dépendance vis-à-vis de la distance inter-atomique. En étendant l'étude jusqu'à 10 GPa, une diminution relative de la maille cristalline d'environ 1% est obtenue, ce qui provoque une variation significative de certains termes énergétiques.

Une revue des principales propriétés du rubis et des effets des perturbations extérieures est présentée dans une première partie, suivie des résultats expérimentaux de photoluminescence sous champ magnétique intense. Puis, dans un troisième temps, nous profitons des propriétés particulières du rubis pour caractériser les conditions d'hydrostaticité dans nos expériences. L'évolution des différents paramètres en fonction de la pression est alors discutée et révèle une augmentation du champ trigonal. On propose alors un modèle de type *champ cristallin* pour tenter de déterminer l'origine de cette variation.

2.1 Le rubis : présentation, état de l'art, propriétés

L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , est généralement appelé alumine, tandis qu'en minéralogie on parle de corindon pour la phase $\alpha - Al_2O_3$ thermodynamiquement stable sous conditions ambiantes de pression et température. Malgré un usage fréquent de saphir comme synonyme de corindon, le nom saphir désigne en fait les cristaux faiblement dopés de corindon de couleur autre que le rouge, le rubis étant un cristal de corindon dopé au chrome rouge à rosé.

2.1.1 Structure cristalline, propriétés élastiques

La structure de $\alpha - Al_2O_3$ est hexagonale. Elle peut être vue comme un empilement compact (séquence ABAB...) de plans oxygène avec des ions aluminium occupant deux tiers des sites octaédriques entre les couches quasi-hexagonales d'oxygène (voir figure 2.1 (a)). Bien que six ions oxygène forment un environnement quasi-octaédrique autour de l'ion métallique central, chaque ion aluminium a en fait trois

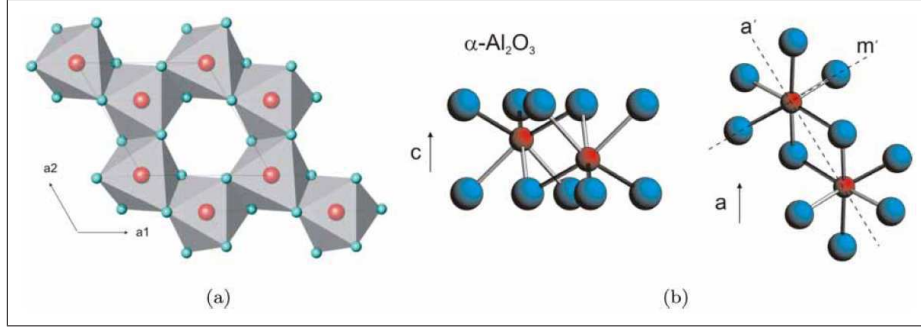


FIGURE 2.1 – Structure cristalline du rubis d'après [Syassen 2008]. Les ions oxygène sont en bleu, les ions métallique en rouge. (a) Représentation de la structure hexagonale. (b) Vue selon une direction proche de l'axe a et selon l'axe c .

plus proches oxygène (1.856 Å) et trois oxygène distant d'environ 5 % de plus soit 1.969 Å. Le léger déplacement de l'ion Al suivant l'axe hexagonal c réduit la symétrie à C_{3v} . D'autre part, en projection selon l'axe c , l'arrangement des ions O au dessus de l'ion métallique ne correspond pas exactement au plan oxygène sous-jacent ayant subi une rotation de 60° (voir figure 2.1 (b)). La symétrie devient alors C_3 pour le site Al . Les ions O ont une coordination tétragonale de groupe C_2 .

Quand le corindon est dopé au chrome, les ions Cr se substituent aux ions Al et le système $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ forme une solution solide jusqu'à environ 0.5 % de Cr soit 5000 ppm. L'ion Cr^{3+} a un rayon ionique légèrement supérieur (0.064 nm) à celui de Al^{3+} (0.057 nm). Ainsi, le remplacement d'un ion Al par un ion Cr produit une faible expansion du réseau hôte mais ne perturbe pas la rotation d'ordre 3 autour de l'axe c .

Le corindon est un matériau peu compressible : son coefficient de compression adiabatique est élevé : $B_0(\text{Corindon}) = 254 \text{ GPa}$ [Goto 1989, Syassen 2008]. Celui-ci est une fois et demi plus élevé que pour un acier (valeur typique $B_0(\text{Acier}) \sim 166 \text{ GPa}$). Il atteint 60 % de la valeur du coefficient de compression adiabatique du diamant : $B_0(\text{Diamant}) = 442 \text{ GPa}$. Ainsi, les modifications de volume induites par la pression seront faibles dans le domaine expérimental considéré ici : $p_{max} \sim 10 \text{ GPa}$. En effet, le changement de volume V introduit par un changement de pression p est déterminé par le coefficient de compression du matériau considéré :

$$B_0 \equiv -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) \quad (2.1)$$

soit :

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta p}{B_0} \quad (2.2)$$

ainsi, entre $p = 0.1 \text{ MPa}$ et $p = 10 \text{ GPa}$, avec $\frac{\Delta V}{V} = 3\frac{\Delta R}{R}$

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{\Delta p}{3B_0} \sim -\frac{10}{3 \times 253} \sim -1.3\% \quad (2.3)$$

2.1.2 Structure électronique, propriétés optiques

Le corindon est un cristal transparent entre 0.2 eV ($6.5 \mu\text{m}$) dans le moyen infra-rouge et 8.8 eV (140 nm) dans l'ultra-violet. Ainsi, les propriétés optiques du rubis dans la gamme d'énergie proche du visible ($\sim 2 - 3 \text{ eV}$) sont essentiellement liées à la présence des ions chrome. La structure électronique des ions de chrome dans la matrice isolante de corindon a fait l'objet dans les années 1950 et 1960 d'études extensives comme cas d'école pour les modèles type champ cristallin des ions de métaux de transition, stimulées par l'utilisation du rubis pour la réalisation de lasers à état solide. On trouvera une bibliographie extensive dans la revue de Syassen [Syassen 2008].

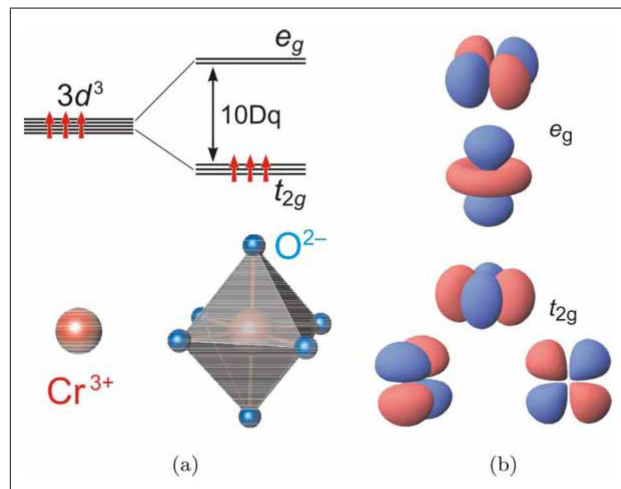


FIGURE 2.2 – (a) Schéma des niveaux d'énergie pour les électrons d dans un champ cristallin octaédrique (limite du champ fort). L'état fondamental correspond à l'occupation des trois orbitales t_{2g} . (b) Orbitales t_{2g} and e_g d'après [Syassen 2008].

La figure 2.2 présente les niveaux d'énergie pour les électrons d dans un champ cristallin octaédrique (limite du champ fort). Celui-ci lève la dégénérescence d'ordre 5 pour former deux types d'orbitales t_{2g} and e_g selon la notation de la symétrie O_h . L'état fondamental correspond à l'occupation des trois orbitales t_{2g} . La différence d'énergie entre t_{2g} and e_g est $10Dq = 2.2 \text{ eV}$ où Dq est le paramètre de champ octaédral. En prenant en compte les interactions électron-électron, l'état fondamental devient un singulet de spin haut (${}^4A_{2g}$). Une représentation détaillée de la structure électronique est présentée sur la figure 2.3. Y figurent les effets du champ octaédrique, du champ trigonal et de l'interaction spin-orbite, ainsi que la symétrie et l'énergie des différents états électroniques. L'état fondamental (4A_2) de spin $3/2$ est en fait une paire de doublets de *Kramers* séparés de 0.38 cm^{-1} , le doublet de spin $\pm 3/2$ étant situé en dessous du doublet $\pm 1/2$. L'état excité luminescent 2E est clivé en deux doublets de *Kramers* \bar{E} et $2\bar{A}$ séparés de 29 cm^{-1} . Ces niveaux sont les origines des transitions R_1 et R_2 observées en émission.

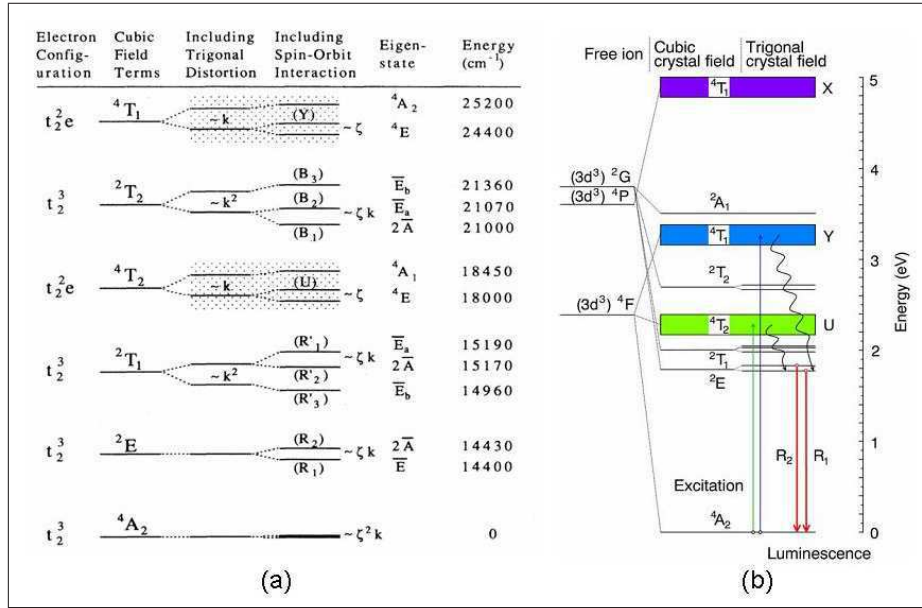


FIGURE 2.3 – (a) Structure électronique d'après [Eggert 1989]. Les effets du champ trigonal ($k \sim \langle t_2 | V_{tr} | t_2 \rangle$) et de l'interaction spin-orbite ($\zeta \sim \langle t_2 | \mathcal{H}_{S-O} | t_2 \rangle$) sont représentés. Les notations R_1, R_2, \dots désignent les transitions vers l'état fondamental dont les énergies sont données dans la colonne de droite en cm^{-1} . (b) Structure électronique d'après [Syassen 2008]. Les trois principales bandes d'absorptions U, Y et X ainsi que le doublet d'émission R_1, R_2 sont bien mis en évidence avec une échelle d'énergie en eV .

Comme on le voit, sur les figures 2.3 et 2.4, trois bandes larges d'absorption sont présentes dans le spectre d'absorption du rubis dont deux sont dans le visible et sont responsables de la couleur rouge/rosé caractéristique du rubis. Elles correspondent aux transitions électroniques ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ qui sont les plus intenses car elles correspondent à des transitions permises par les règles de sélection de spin.

Le peuplement de l'état de bas spin 2E par absorption dans la bande U suivi de processus de desexcitation non-radiatifs entraîne un doublet intense de fluorescence R_1, R_2 dans le rouge avec : $\lambda(R_1) = 694.25$ et $\lambda(R_2) = 692.86$ nm à 300 K. L'énergie d'émission du doublet dépend fortement de la température et de la pression.

En général, on considère que ces effets sont découplés, et on a alors pour la fréquence d'émission ν de R_1 :

$$\Delta\nu = \Delta\nu([Cr]) + \Delta\nu(T) + \Delta\nu(p) \quad (2.4)$$

Nous reviendrons dans la suite sur les effets de pression et de température, mais nous allons tout d'abord présenter les effets d'un champ magnétique sur la structure électronique des ions Cr^{3+} et plus particulièrement sur le doublet R_1, R_2 .

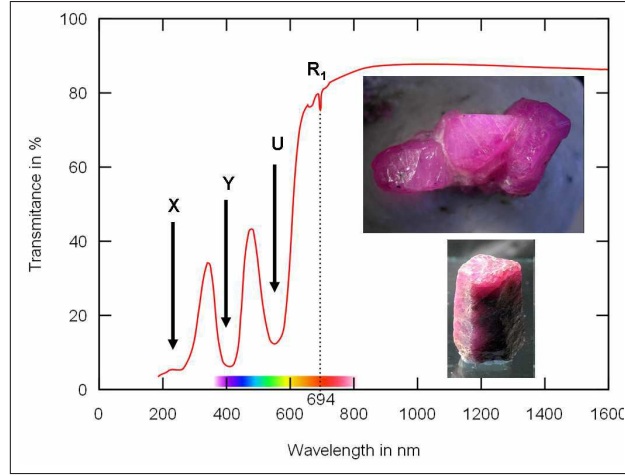


FIGURE 2.4 – Spectre typique de transmission du rubis entre 200 nm et 1600 nm montrant la présence des bandes d'absorption U et Y dans la gamme du visible, responsables de la couleur rouge à rosé des cristaux de rubis. (Insert) Cristaux naturels de rubis.

2.1.3 Influence du champ magnétique

L'application d'un champ magnétique sur un système permet de sonder sa structure électronique. En effet, l'existence de moments cinétiques orbitaux \mathbf{L} et intrinsèques, de spin, \mathbf{S} se traduit par l'existence associée de moments magnétiques M_L et M_S . Le champ magnétique va alors interagir avec ces moments magnétiques en stabilisant les moments alignés avec le champ appliqué et en déstabilisant les moments pointant dans la direction contraire : c'est l'effet *Zeeman* :

$$\Delta E_{Zeeman} = gm_J \mu_B B \quad (2.5)$$

où m_J représente le nombre quantique cinétique lié au moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, \mathbf{B} le champ appliqué, g le coefficient gyromagnétique ou facteur de *Landé* du multiplet considéré et μ_B est le magnéton de *Bohr* :

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} \quad (2.6)$$

L'effet *Zeeman* se traduit alors par une levée de dégénérescence des niveaux électroniques en un multiplet de $2J + 1$ états caractérisés par leur nombre quantique cinétique.

Dans le cas du rubis, les états 4A_2 , \bar{E} et $2\bar{A}$ ont un moment orbital nul. Seul demeure donc une dégénérescence de spin. La figure 2.5 présente l'effet d'un champ magnétique sur ces niveaux et les transitions dipolaires électriques permises en absorption avec leur force d'oscillateur relative. Le facteur g du niveau fondamental est dans la suite désigné par g_0 . Il est quasi-isotrope et la valeur généralement admise

est $g_0 = 1.98$ [Sugano 1958a, Sugano 1958b, Hori 1979]. En revanche, le facteur de Landé des niveaux excités \bar{E} et $2\bar{A}$ est fortement anisotrope. En effet, le spin de ces états est, en l'absence de champ magnétique extérieur, aligné avec l'axe c par un fort couplage avec le champ trigonal par l'intermédiaire de l'interaction spin-orbite. Ainsi, le clivage Zeeman dépend fortement de la direction selon laquelle on applique le champ magnétique par rapport à l'axe c . Selon l'axe c , le facteur g des états \bar{E} et $2\bar{A}$ sera ainsi proche de 2, alors que selon une direction normale à c , il sera proche de 0.

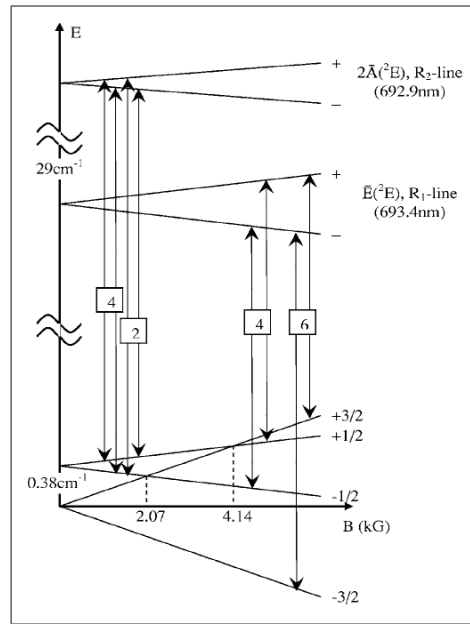


FIGURE 2.5 – Effet Zeeman et clivage à champ nul des niveaux du rubis liés à l'émission du doublet R_1, R_2 d'après [Kolesov 2006]. Les transitions dipolaires électriques permises avec leur force d'oscillateur relative sont représentées.

2.1.4 Influence de la température

La figure 2.6 présente les principaux effets de la température sur la luminescence du doublet R du rubis [McCumber 1963]. On remarque une modification :

- de l'intensité relative des deux pics
- de l'énergie des deux pics
- de la largeur à mi-hauteur
- de l'intensité absolue de R_1

Entre 10 K et 100 K , du fait d'une longue durée de vie $\sim 4\text{ms}$ des niveaux 2E , les deux niveaux \bar{E} et $2\bar{A}$ sont en équilibre thermodynamique. Le rapport I_2/I_1

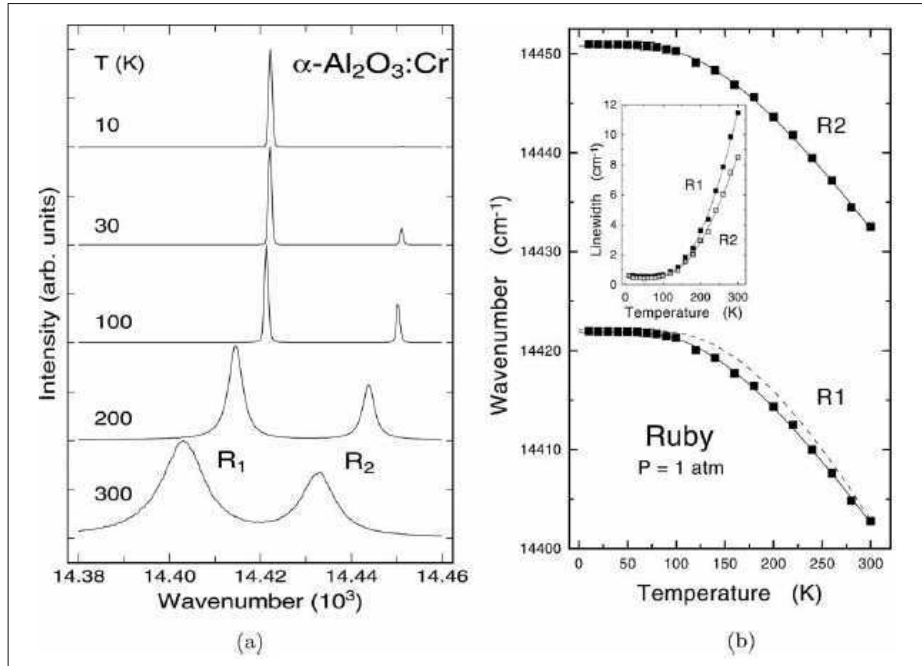


FIGURE 2.6 – Effets de la température sur le doublet R de luminescence du rubis d'après [Syassen 2008]. (a) Spectres typiques entre 10 K et 300 K . (b) Énergie des deux pics en fonction de la température. Insert : Evolution de la largeur à mi-hauteur.

est alors déterminé par la population relative des deux niveaux selon la statistique de *Boltzmann* reflétée par la progressive disparition du pic R_2 à basse température [Weinstein 1986].

Le décalage en énergie est bien décrite par l'interaction electron-phonon. On remarque qu'en dessous de 108 K , l'énergie des pics R est constante. La largeur à mi-hauteur au dessus de $\sim 50 K$ est liée à des processus phononiques. Ainsi, lorsque la température décroît, les pics deviennent plus fins. A basse température et à pression ambiante, la largeur est due (i) à l'élargissement homogène (phonons) et (ii) à l'élargissement inhomogène (inhomogénéités de concentration, défauts, effets isotopiques). Sous pression, il faut aussi prendre en compte les inhomogénéités du champ de contraintes. Dans notre cas la limitation de la résolution expérimentale est non négligeable à basse température : $\Delta\lambda = 0.07 nm$.

2.1.5 Influence de la pression

Le paramètre de champ cristallin octaédrique Dq d'un ion libre évolue comme d^{-5} où d est la distance moyenne entre l'ion métallique et les ligands. Ainsi, une augmentation de la pression, qui se traduit par une diminution du volume du cristal et donc de d entraîne une augmentation de Dq . Cependant, comme on le voit sur la figure 2.3 (b), les niveaux 4A_2 d'une part et \bar{E} et $2\bar{A}$ d'autre part sont issus de

deux états différents de l'ion libre : 4F et 2G . Ainsi le changement du paramètre de champ cristallin induit par la pression n'influe pas directement sur le doublet R_1, R_2 puisque il s'agit de la même configuration électronique t_2^3 que l'état fondamental : la transition correspond seulement au retournement d'un spin. Ainsi le doublet R subit finalement un faible décalage vers le rouge, linéaire pour des pressions modérées, de $7.57 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ soit 0.365 nmGPa^{-1} , essentiellement dû à la diminution des paramètres de Racah B et C et non à l'augmentation de $10Dq$. Cette diminution de B et C est une signature de l'augmentation progressive de la covalence de la liaison $Cr - O$ induite par la diminution de volume. En revanche, les bandes d'absorption U et Y sont décalées vers le bleu puisque les énergies des transitions $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$ dépendent directement de $10Dq$. Ceci a pour effet une diminution progressive sous haute pression de l'efficacité du pompage de la luminescence par excitation dans le vert à énergie fixée $\lambda = 532 \text{ nm}$.

2.1.6 Application aux mesures de pression et température *in-situ*

L'évolution du doublet R avec p et T étant parfaitement reproductible et très peu dépendante de l'histoire de l'échantillon ou de sa géométrie, le rubis est rapidement apparu, dès l'invention de la cellule à enclumes de diamant comme un capteur de pression et de température potentiel. En fait, en mesurant, à distance, la luminescence d'un petit cristal de rubis placé dans la chambre de pression près de l'échantillon étudié, on peut déterminer avec précision et commodité la pression et éventuellement, dans certaines gammes, la température.

Par un processus de calibration utilisant l'équation d'état du chlorure de sodium $NaCl$, on peut ainsi construire une échelle secondaire de pression [Barnett 1973, Piermarini 1975, Chervin 2001, Chijioko 2005]. En dessous de 20 GPa , le domaine accessible avec notre cellule à enclumes de diamant, la variation est linéaire et on a donc :

$$p = \frac{\lambda(R_1)(p, T) - \lambda(R_1)(p = 0.1 \text{ MPa}, T)}{0.365} \quad (2.7)$$

où p est en gigapascals (GPa) et la longueur d'onde λ en nanomètres (nm). Au delà, l'évolution devient non linéaire. Des calibrations ont été réalisées jusqu'à 150 GPa [Chijioko 2005]. Une étude récente a confirmé expérimentalement que la variation induite par la pression de la longueur d'onde de R_1 est identique à basse température [Nakano 2000]. Pour les expériences multi-megabar, on utilise soit des extrapolations de l'échelle du rubis *e.g.* [Loubeyre 002] soit une autre échelle secondaire basée sur le signal *Raman* des enclumes de diamant [Eremets 003].

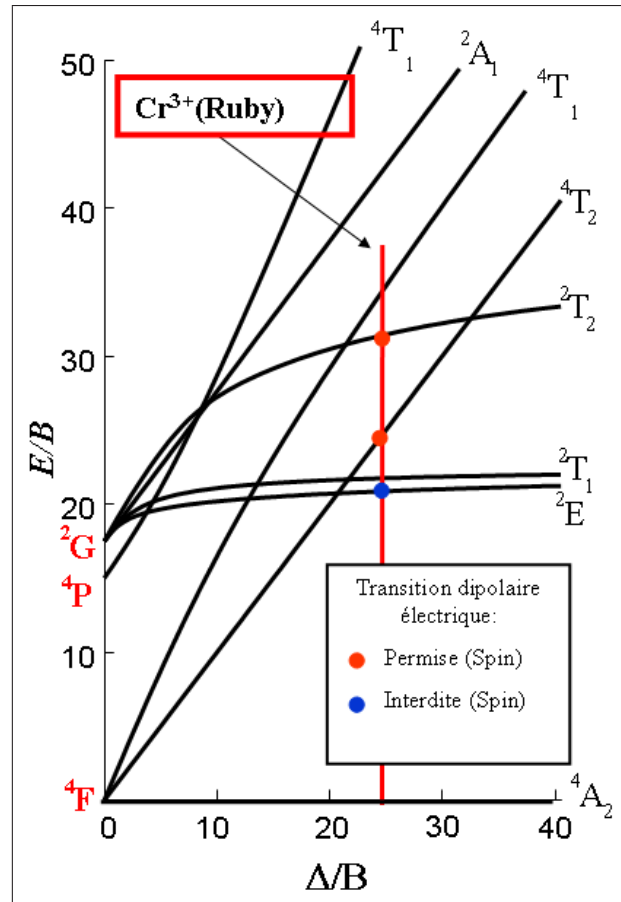


FIGURE 2.7 – Diagramme de *Sugano-Tanabe* pour le rubis. En augmentant la pression on se déplace vers la droite en augmentant le rapport $10Dq/B$ où B est le paramètre de *Racah*. On distingue alors l'important décalage vers le bleu des bandes d'absorptions U et Y (points rouges) et le faible décalage vers le rouge du doublet R (point bleu).

Entre 10 K et 100 K on peut utiliser la relation établie par *Weinstein* [Weinstein 1986] pour avoir une détermination *in-situ* de la pression et de la température :

$$T = \frac{A}{k_B \ln\left(\frac{\eta I_1}{I_2}\right)} \quad (2.8)$$

où k_B est la constante de *Boltzmann*, $A = 3.55 \text{ meV}$ soit une valeur proche de la différence d'énergie entre R_1 et R_2 égale à 3.60 meV et $\eta = 0.65$, tandis que I_1 et I_2 sont les intensités respectives de fluorescence de R_1 et R_2 .

2.2 Résultats : magnéto-photoluminescence

2.2.1 Expériences

Nous avons réalisé des expériences de magnéto-photoluminescence sous haute pression jusqu'à 56 T et 10 GPa à 77 K et à 4 K , le champ magnétique appliqué parallèlement puis orthogonalement à l'axe cristallographique c .

Les échantillons que nous avons étudiés sont des monocristaux de rubis de synthèse, avec une teneur en chrome de 4000 ppm . Ces cristaux ont tout d'abord été précisément orientés à l'aide de méthodes optiques en lumière polarisée par *Michelle Jacquet* et *Mélanie Escudier* à l'atelier d'optique de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP). Ils ont ensuite été polis sous forme de lamelles de 20 μm d'épaisseur, puis clivés pour obtenir des cristaux de typiquement 150 $\mu m \times 150 \mu m \times 20 \mu m$, adaptés pour la chambre de pression de la cellule à enclume de diamants.

Nous avons étudié deux configurations, le champ magnétique étant toujours normal au plan de l'échantillon :

- parallèle : $B \parallel c$ *i.e.* c est orthogonal au plan de l'échantillon
- perpendiculaire : $B \perp c$ *i.e.* c est contenu dans le plan de l'échantillon

Dans les deux cas, la configuration de *Faraday* est adoptée *i.e.* la direction de propagation de la lumière d'excitation est parallèle au champ appliqué. On a alors, pour le champ électrique E du laser d'excitation $E \perp B_{appliqué}$. On utilise pour l'excitation un laser vert à $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Du fait de la faible teneur en chrome, 4000 ppm , inférieure à la limite de solubilité, et de la très faible intensité des raies d'émission d'ions appariés [Mollenauer 1968], on ne considérera aucun effet pouvant être lié aux interactions entre impuretés voisines de chrome [Williams 1985]. De plus l'analyse est spécifiquement focalisée sur le doublet R_1, R_2 .

2.2.2 Configuration $B \parallel c$: effet Zeeman

La levée de dégénérescence induite par le champ magnétique sur le doublet R est représentée sur la figure 2.8 montrant les spectres de photoluminescence à différentes valeurs du champ magnétique jusqu'à 56 T , mesurés à 10.3 GPa . Entre 0 et 9 T , les deux lignes se divisent en trois pics distincts, conformément aux antiques mesures à champ faible reportées par *Sugano et al.* [Sugano 1958a, Sugano 1958b] à pression ambiante et aux résultats de *Hori et al.* sous haute pression [Hori 1992]. Cependant, au dessus de 17 T , on remarque que le pic central des deux triplets commence à se

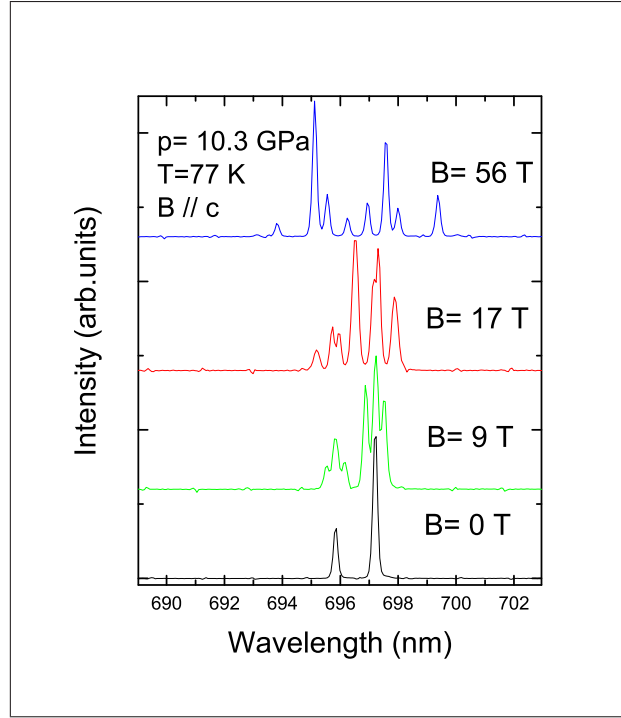


FIGURE 2.8 – Evolution du spectre de photoluminescence du doublet R du rubis en fonction du champ magnétique appliqué selon l'axe c . On remarquera que la pression est ici de 10.3 GPa .

diviser en deux. En augmentant encore le champ, entre 20 T et 45 T , on assiste au recouvrement partiel des deux multiplets issus de R_1 et R_2 . Finalement, au delà de 45 T , on distingue nettement huit différents pics dans le spectre de photoluminescence. En utilisant les spectres mesurés à différentes valeurs du champ magnétique appliqué, on peut, à l'aide d'une déconvolution multi-lorentzienne, déterminer l'énergie des différents pics en fonction de B et tracer ainsi le diagramme d'éclatement *Zeeman* reporté sur la figure 2.9. Ainsi, une levée de dégénérescence d'ordre quatre est clairement mise en évidence, avec une évolution linéaire de l'énergie des raies d'émission en fonction du champ appliqué. Ceci est bien en accord avec l'effet *Zeeman* attendu (Cf : 2.1.3) :

$$\Delta E = gm_J \mu_B B \quad (2.9)$$

L'analyse des résultats de magnéto-photoluminescence est basée sur le modèle du champ cristallin développé dans le cas du rubis par *Sugano et al.* [[Sugano 1958a](#), [Sugano 1958b](#)].

En considérant le cas le plus simple, c'est-à-dire pour lequel le facteur de *Landé* des états fondamental et excités serait identique, on devrait observer un diagramme *Zeeman* parfaitement symétrique pour les deux différents quadruplets issus de R_1 et R_2 . Cependant, il apparaît nettement sur la figure 2.9 que, même pour les deux pics de plus haute énergie de chaque raie R , notés D et H et ceux de plus faible

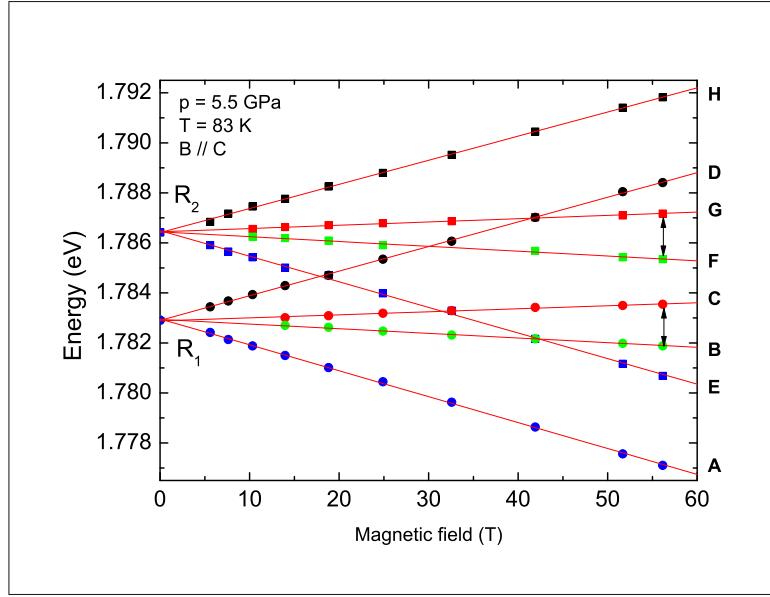


FIGURE 2.9 – Clivage *Zeeman* du doublet *R* mesuré à 83 *K*, sous haute pression (5.5 *GPa*), avec $B \parallel c$. Les énergies des différents pics de photoluminescence observés sont reportées en fonction du champ magnétique (symboles). Les lignes en trait plein sont un ajustement linéaire, conformément à l'effet *Zeeman* attendu. Les flèches représentent le clivage des états excités directement mesurable dans ce cas, grâce à l'utilisation d'un champ magnétique intense de 56 *T*. Les lettres majuscules portées à droite permettent de repérer les différents pics sur le spectre à champ maximum de la figure 2.10

énergie (*A*, *E*), les pentes en meV/T ne sont pas identiques. De plus, les différences d'énergie entre les pics centraux (*B*, *C*) d'une part et (*F*, *G*) d'autre part, représentées par des flèches sur le diagramme sont, elles aussi, inégales. Nous avons alors analysé plus finement la structure des spectres mesurés au champ maximal, pour lesquels l'incertitude sur la valeur du champ magnétique liée à l'utilisation de champs pulsés est minimale. Un exemple d'un tel spectre à 1.5 *GPa* et 56 *T* est présenté sur la figure 2.10. On peut alors faire correspondre toutes les raies d'émission issues du doublet *R* avec les transitions électroniques schématisées sur la figure 2.11. En considérant les règles de sélection induites par la géométrie et les symétries du système ($B \parallel c$, $E \perp c$) on remarque huit pics principaux correspondant à huit transitions dipolaires permises en absorption. De plus, on note la présence de quatre pics supplémentaires, d'intensité beaucoup plus faible. Il s'agit de transitions interdites en absorption dans cette configuration et permises pour $E \parallel c$. Les différences d'énergies entre toutes ces transitions sont reportées sur la figure 2.10, exprimées en unité de $\mu_B B$ par commodité. Quatre paramètres sont en fait nécessaires pour décrire l'effet *Zeeman* dans notre cas :

- g_0 est le facteur de *Landé* de l'état fondamental 4A_2 .

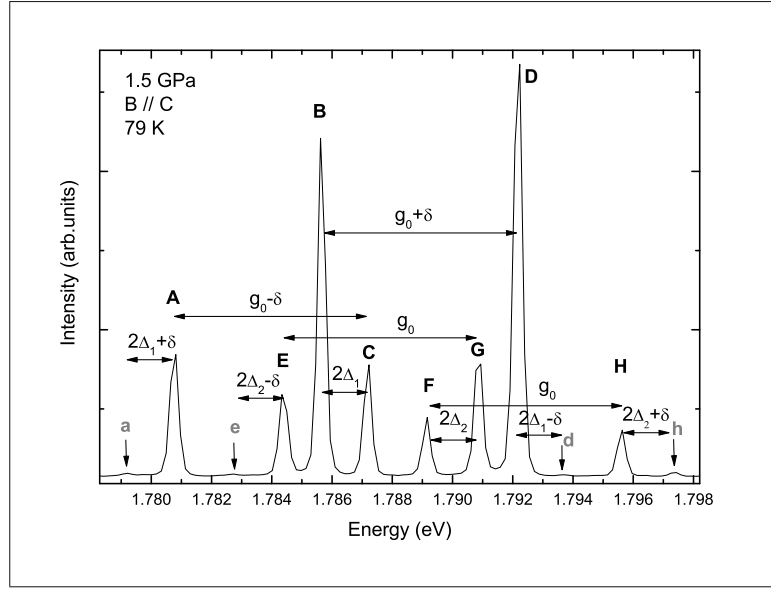


FIGURE 2.10 – Spectre de photoluminescence au champ maximum mesuré à 1.5 *GPa* et 79 *K*. Huit pics intenses (*A–H*) et quatre pics plus faibles (*a–h*) sont clairement observables. Les différences d'énergies entre ces pics sont exprimées sur les flèches, en unités de $\mu_B B$, conformément au modèle de levée de dégénérescence *Zeeman* représenté sur la figure 2.11.

- δ est le clivage à champ nul entre les états de spin $\pm 3/2$ et les états de spin $\pm 1/2$ de 4A_2 . C'est le résultat d'interactions de troisième ordre [Macfarlane 1963, Eggert 1989] $\delta \sim \langle t_2 | \mathcal{H}_{S-O} \times \mathcal{H}_{S-O} \times V_{tr} | t_2 \rangle$
- Δ_1 et Δ_2 sont les paramètres intrinsèques de clivage *Zeeman* des états excités \bar{E} et $2\bar{A}$.

Comme on le voit sur la figure 2.11, les facteurs de *Landé* de \bar{E} et $2\bar{A}$ sont donnés par :

$$g(\bar{E}) = g_0 + 2\Delta_1 \quad (2.10a)$$

$$g(2\bar{A}) = g_0 - 2\Delta_2 \quad (2.10b)$$

En observant le signal de magnéto-photoluminescence du rubis à la température de l'hélium liquide, pour laquelle la luminescence du pic R_2 est éteinte car seul le niveau \bar{E} est peuplé, on peut obtenir des informations complémentaires. Un exemple de spectre à 4.2 *K* est présenté sur la figure 2.12. On n'observe plus que deux pics intenses et un pic de faible intensité. De manière remarquable, ces trois pics se superposent exactement à trois pics observés à ~ 80 *K* notés *A*, *B* et *d*. En considérant qu'à une telle température, seul le sous-niveau de plus basse énergie issu du doublet *R* *i.e.* ($\bar{E}, -1/2$) est peuplé, on peut alors confirmer que ces trois raies d'émission

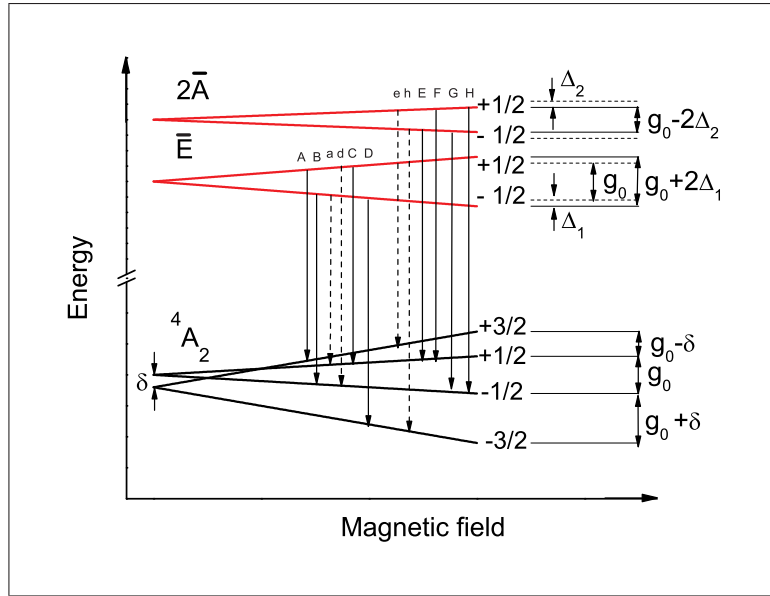


FIGURE 2.11 – Schéma détaillé de l'effet *Zeeman* sur les lignes R_1, R_2 . Le clivage à champ nul (δ) du niveau fondamental se traduit par un clivage asymétrique en quatre sous-niveaux de l'état fondamental de spin $3/2$. Le clivage intrinsèque des états excités (Δ_1) et (Δ_2) entraîne une séparation entre les transitions $+1/2$ et $-1/2$ du spectre de magnéto-photoluminescence. Les flèches indiquent les transitions dipolaires permises (trait plein) et interdites (tiret). Les lettres majuscules et minuscules permettent de repérer les différentes transitions sur les figures 2.9, 2.10 et 2.12.

(a, B, D) sont des transitions de ce niveau vers les sous-niveaux de l'état fondamental. Ainsi B est la transition de $(\bar{E}, -1/2)$ vers $({}^4A_2, -1/2)$ et C de $(\bar{E}, +1/2)$ vers $({}^4A_2, +1/2)$. Ceci vient corriger les précédentes assignations proposées par *Hori et al.* [Hori 1979] en interprétant des résultats de magnéto-absorption sous champ intense à la température de l'azote liquide uniquement. D'autre part, la qualité de nos spectres, avec un fort rapport signal-sur-bruit, nous permet d'observer finement les effets de la levée de dégénérescence des deux doublets de *Kramers* que sont les états \bar{E} et $2\bar{A}$. En particulier, grâce à l'utilisation de champs magnétiques supérieurs à $45 T$, on accède à un domaine où les huit raies sont bien isolées. Ainsi, on peut directement mesurer Δ_1 et Δ_2 : les paramètres intrinsèques de clivage *Zeeman* des états excités \bar{E} et $2\bar{A}$. La différence d'énergie entre B et C donne une mesure de Δ_1 , de même avec l'écart entre F et G qui donne Δ_2 (Cf : figures 2.10 et 2.11). Les valeurs numériques seront discutées plus loin, avant de présenter leur évolution sous pression.

2.2.3 Configuration $B \perp c$: effet Paschen-Back

Comme on peut le prévoir pour un cristal de structure hexagonale, l'application d'un champ magnétique selon une direction normale à l'axe cristallographique c pro-

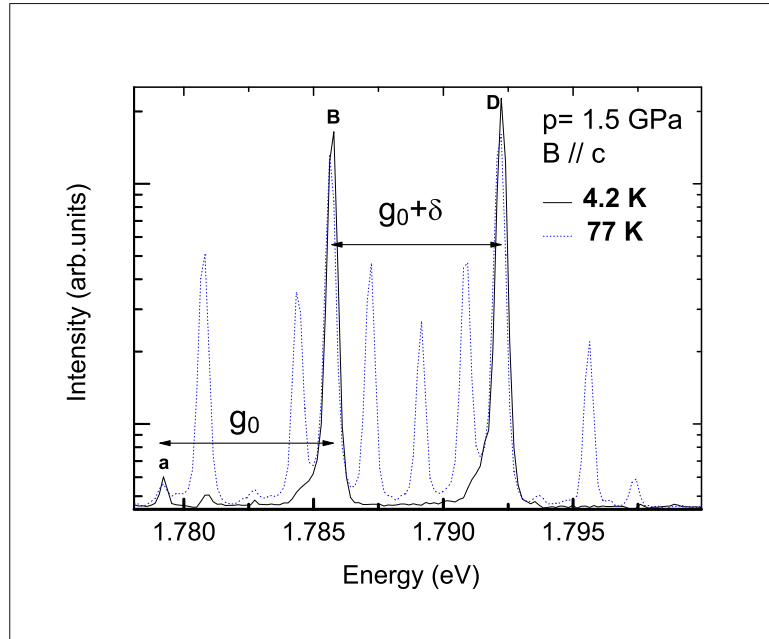


FIGURE 2.12 – Spectre de magnéto-photoluminescence correspondant à celui présenté figure 2.10 (56 T, $B \parallel c$) mais pour la température de l’hélium liquide (4 K). Noter l’échelle logarithmique pour l’intensité destinée à faire émerger le pic a peu intense. On a porté en pointillés le spectre de la figure 2.10 mesuré ~ 80 K pour faciliter la comparaison.

voque une modification du spectre de photoluminescence différente de celle décrite plus haut lorsque $B \parallel c$. Le diagramme de clivage magnétique du doublet R mesuré à 77 K, sous haute pression (5.3 GPa), avec $B \perp c$ est présenté sur la figure 2.13, en bon accord avec de précédentes études à pression ambiante [Hori 1979, Aoyagi 1963]. Il est clair que dans cette configuration, l’évolution de l’énergie des différentes transitions observées n’est plus linéaire. On parle d’effet *Paschen-Back*. En particulier, les lignes extrémales notées M et U sont bien décrites par un comportement quadratique en champ magnétique. Pour mieux visualiser l’origine de cette non-linéarité, on a porté sur le même graphe la position du centre de gravité de chacun des deux multiplets issus des deux raies R_1 et R_2 . On remarque alors que ces lignes semblent se repousser. En fait, le clivage observé est la superposition de plusieurs effets, schématisés sur la figure 2.14 :

- une *répulsion* quadratique en champ magnétique des états \bar{E} et $2\bar{A}$: effet *Paschen-Back*
- un clivage *Zeeman* linéaire du niveau 4A_2 en quatre sous niveaux avec un facteur de Landé proche de 2
- un facteur de Landé proche de 0 pour les états excités \bar{E} et $2\bar{A}$: ($g_{\perp 1} \approx g_{\perp 2}$) $\ll 1$

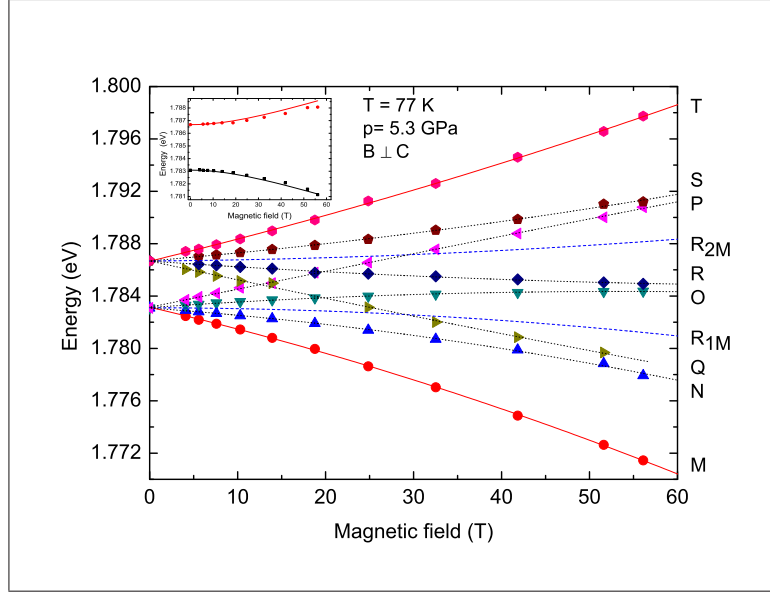


FIGURE 2.13 – Clivage magnétique du doublet R mesuré à 77 K , sous haute pression (5.3 GPa), avec $B \perp c$. Les énergies des différents pics de photoluminescence observés sont reportées en fonction du champ magnétique (symboles). Les lignes en trait plein sont un ajustement des points expérimentaux selon une évolution quadratique en champ magnétique. Les lignes en traits discontinus (tirets) notées (R_{1M} et R_{2M}) sont les centres de gravité respectifs des multiplets issus des deux raies R_1 et R_2 . Les lignes en pointillés guident le regard pour mieux appréhender l'évolution des différentes transitions observées. Insert : ajustement de l'évolution de R_{1M} et R_{2M} selon le modèle de l'effet Paschen-Back.

En fait, le spin des états excités est aligné avec l'axe optique c (Cf : 2.1.3) par l'action combinée de la distorsion trigonale et du couplage spin-orbite. Ainsi, l'anisotropie du cristal autour des ions de chrome conduit à des spins de type *Ising* pour les états excités \bar{E} et $2\bar{A}$, *i.e.* des spins fortement liés à la direction de l'axe optique. En appliquant un champ magnétique fort, on peut progressivement aligner le spin de ces états selon la direction d'application du champ qui devient la direction privilégiée de quantification pour ces spins. Ceci se traduit par une modification de l'énergie des états \bar{E} et $2\bar{A}$, à travers l'augmentation de leur clivage proportionnel à $\zeta k \langle t_2 | \mathcal{H}_{S-O} \times V_{tr} | t_2 \rangle$ (Cf : figure 2.3). En prenant une origine des énergies équidistante de \bar{E} et $2\bar{A}$, on peut écrire :

$$E_{2\bar{A}} = \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + (g_0 \mu_B B)^2} \quad (2.11a)$$

$$E_{\bar{E}} = -\frac{1}{2} \sqrt{A^2 + (g_0 \mu_B B)^2} \quad (2.11b)$$

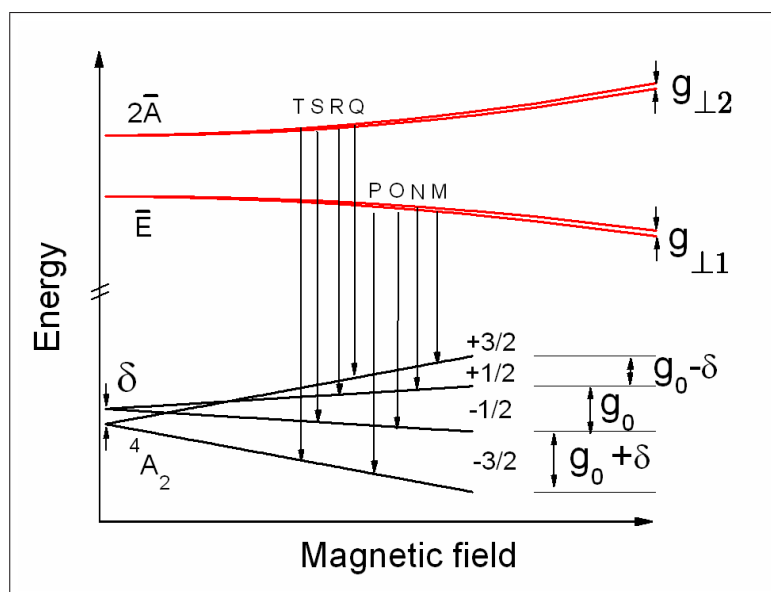


FIGURE 2.14 – Schéma détaillé du clivage magnétique du doublet R lorsque $B \perp c$ d'après [Aoyagi 1963]. Les différentes transitions dipolaires permises sont indiquées par des flèches. Les lettres permettent de faire la correspondance avec les figures 2.13 et 2.15

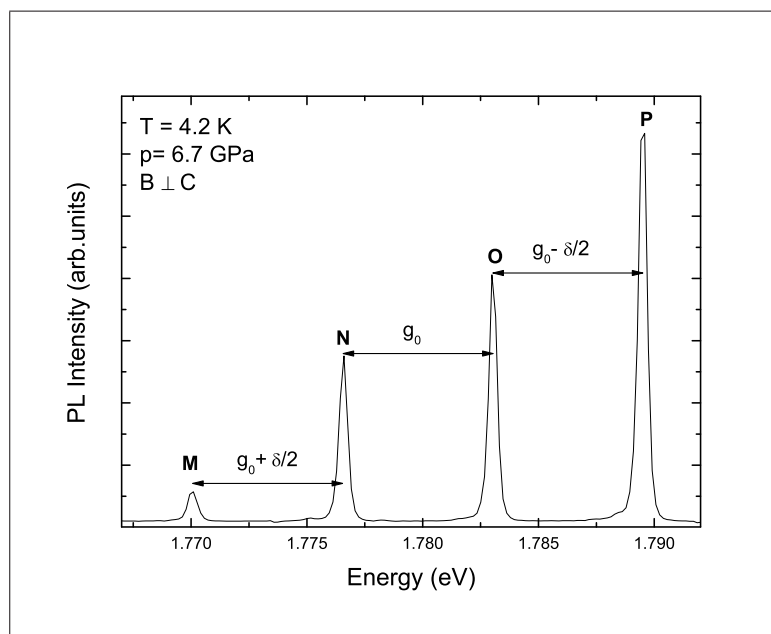


FIGURE 2.15 – Spectre de photoluminescence du rubis sous haute pression (6.7 GPa) et champ magnétique intense (56 T) à basse température (4.2 K) en configuration de *Faraday* et avec $B \perp c$. Les différences d'énergies entre les différentes transitions sont portées sur les flèches, exprimées en unité de $\mu_B B$ d'après [Sugano 1958b].

où A est la différence d'énergie induite par l'anisotropie entre \bar{E} et $2\bar{A}$, c'est-à-dire, à champ nul :

$$A = E(R_2) - E(R_1) \quad (2.12)$$

L'insert de la figure 2.13 démontre le bon accord entre nos résultats et cette modélisation proposée par *Aoyagi et al.* mais non vérifié expérimentalement à l'époque du fait d'un champ limité à $23 T$ [*Aoyagi 1963*]. Le ratio entre A et $g_0\mu_B B$ est égal à deux pour $B = 60 T$, ainsi le régime de champ fort est bien établi comme on l'observe expérimentalement par le clivage magnétique asymétrique du doublet R . Finalement, les quatre transitions observées pour chaque raie R_1 et R_2 reflètent simplement le clivage *Zeeman* linéaire de l'état fondamental avec $g_0 = 1.98$. Cette valeur est en bon accord avec les calculs de Sugano [*Sugano 1958a*, *Sugano 1958b*] et des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE)[*Nelson 1967*].

En revanche, le clivage des deux doublets de *Kramers* \bar{E} et $2\bar{A}$ n'est pas observé. Il devrait conduire [*Sugano 1958b*] au dédoublement des huit transitions, et donc à l'élargissement des pics observés en magnéto-photoluminescence. Malheureusement, dans notre cas, la largeur des pics observés à basse température sous champ magnétique intense est très faible, et essentiellement due à la limite de résolution expérimentale. Avec une largeur à mi-hauteur des pics isolés égale à $\sim 5.10^{-4} eV$ à $4 K$ nous pouvons seulement donner une valeur limite supérieure pour $g_{\perp 1,2} < 0.1$. Un exemple de spectre à $56 T$ et $4 K$ est présenté 2.15. On distingue nettement quatre pics correspondant à quatre transitions de l'état \bar{E} vers les quatre sous-niveaux *Zeeman* de l'état fondamental en accord avec le schéma de la figure 2.14. On vérifie ainsi le modèle proposé pour interpréter les résultats à plus haute température ($T \sim 77 K$).

2.3 Hydrostaticité à basse température

Le rubis étant communément utilisé comme capteur de pression *in-situ* dans les expériences utilisant les cellules à enclumes de diamant, ses propriétés optiques sous conditions de compression hydrostatique, quasi-hydrostatique et uniaxiales ont fait l'objet d'études extensives tant expérimentales [*Piermarini 1975*, *Besson 1979*, *Eggert 1989*] que théoriques [*Sharma 1991*] (voir aussi les références dans [*Syassen 2008*]). Ainsi, avant de présenter l'analyse de l'évolution des mesures sous champ magnétique, nous allons tout d'abord caractériser les conditions d'hydrostaticité dans nos expériences. On sait [*Piermarini 1973*] que le mélange 4 :1 méthanol-éthanol que nous avons utilisé comme milieu transmetteur de pression reste quasi-hydrostique jusqu'à $\sim 10 GPa$ à température ambiante. Une étude récente par *Klotz et al.* [*Klotz 2009*] vient de le confirmer de manière très précise. Cependant, nos mesures ont été réalisées à basse température pour lesquelles ce mélange d'alcool est solide en dessous de $\sim 150 K$. On peut donc s'interroger sur l'existence de gradients de pression dans la chambre de compression et donc sur l'échantillon lui-même de dimension $\sim 100 \mu m$.

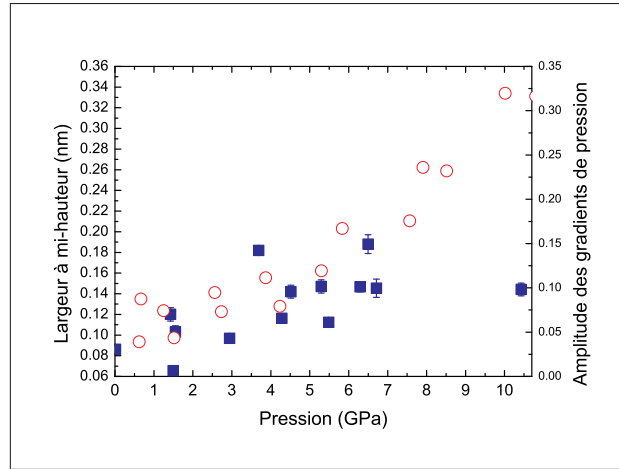


FIGURE 2.16 – Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie R_1 du rubis à basse température en fonction de la pression. Les carrés bleus sont nos points expérimentaux. Les cercles rouges correspondent aux valeurs de [Tateiwa 2009]. L'échelle de droite donne les valeurs correspondantes de Δp d'après l'équation 2.13.

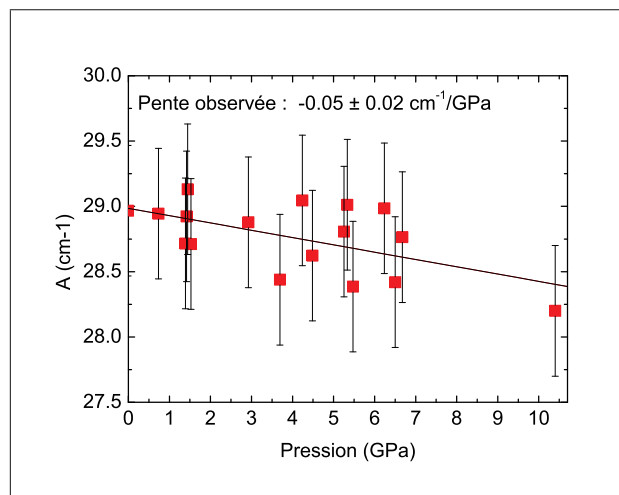


FIGURE 2.17 – Evolution avec la pression de $A \equiv E(R_1) - E(R_2)$ et régression linéaire soulignant une légère diminution.

Dernièrement, *Tateiwa et Haga* [Tateiwa 2009] ont réalisé des mesures comparatives à basse température sur différents milieux transmetteurs de pression. Ils démontrent que le méthanol-éthanol est le meilleur milieu transmetteur liquide aux conditions ambiantes de p et T pour des expériences cryogéniques. Ses propriétés sont proches de celles de l'argon (chargement à gaz) et de l'azote (chargement cryogénique nécessaire), même si l'hélium demeure meilleur. Il demeure quasi-hydrostatique jusqu'à 10 GPa à basse température : les gradients de pression sont estimés, sur la totalité de la chambre de pression, à $\pm 0.3 \text{ GPa}$ à 10 GPa .

Pour caractériser l'existence de gradients de pression, ou de composantes uniaxiales, on dispose de deux grandeurs spectroscopiques accessibles par la mesure de la photoluminescence du doublet R du rubis : la largeur des pics de photoluminescence à basse température et la différence d'énergie notée A (Cf : 2.2.3) entre les raies R_1 et R_2 .

La largeur à mi-hauteur intrinsèque des raies de photoluminescence à basse température est faible à pression ambiante. La largeur mesurée sur les spectres correspond à l'élargissement introduit par la résolution expérimentale. Sous haute pression, la largeur est alors essentiellement déterminée par un élargissement inhomogène : puisque l'énergie des pics R_1 et R_2 dépend linéairement de la pression, l'existence de gradients de pression au sein de la chambre de compression va se traduire par la superposition des raies émises à différentes énergies. Ainsi, on peut estimer l'amplitude de ces gradients de pression en reliant la variation de longueur d'onde émise et pression par l'intermédiaire de l'équation 2.7. On a alors Δp en GPa donné par :

$$\Delta p = \frac{1}{2} \frac{w_1(p) - w_1(p_0)}{0.365} \quad (2.13)$$

où w_1 est la largeur totale à mi-hauteur de la raie R_1 exprimée en nm , extraite par un ajustement lorentzien du pic de photoluminescence à basse température.

Sur la figure 2.16, on a porté les valeurs de la largeur totale à mi-hauteur mesurée sur les spectres du rubis en fonction de la pression. On remarque une très faible augmentation. Les mesures ont donc été réalisées dans un environnement quasi-hydrostatique où la pression est uniforme sur la totalité de l'échantillon avec une dispersion Δp maintenue inférieure à $0.15 GPa$ soit $\frac{\Delta p}{p} \sim 1.5\%$ à $10 GPa$. La différence entre notre résultat et celui de [Tateiwa 2009] peut s'interpréter comme suit. Leur mesure donne une valeur de Δp pour l'ensemble de la chambre de pression, alors que nous ne sondons que les gradients appliqués sur l'échantillon qui n'occupe pas la totalité de la chambre de pression mais se trouve au centre du trou, dans la zone où la pression est la plus uniforme [Eremets 1996], ainsi les gradients de pression observés sont plus faibles.

De plus, nous avons aussi calculé et tracé sur la figure 2.17 l'évolution avec la pression dans nos mesures de la différence d'énergie A entre R_1 et R_2 . Cette quantité est souvent utilisée également pour caractériser les conditions d'hydrostaticité [Besson 1979]. On considère alors qu'une faible décroissance de A de l'ordre de quelques centièmes de cm^{-1} par GPa est un signe de conditions hydrostatiques. En revanche, l'existence de gradients de pression et l'apparition de contraintes uniaxiales locales entre les zones de pression différente se traduit par une augmentation progressive de A avec la pression [Eggert 1989, Besson 1979]. En fait, Sharma et Gupta interprètent la décroissance observée sous conditions hydrostatiques comme une signature de compressibilités différentes selon l'axe c et selon a [Sharma 1991]. Le cristal de rubis est approximativement 10% plus compressible selon c que selon

a. [Kottke 1983]. Ainsi, une compression hydrostatique sur le cristal entraîne une déformation légèrement anisotrope qui se traduit par une réduction du paramètre A . L'amplitude estimée est une diminution de $0.03 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Ceci est bien en accord avec l'évolution présentée sur la figure 2.17 où l'on relève une diminution de $0.05 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

Ainsi, les mesures de magnéto-photoluminescence sous haute pression que nous allons présenter ci-après ont été réalisées dans de bonnes conditions d'hydrostaticité.

2.4 Magnéto-photoluminescence sous haute pression

Nous allons maintenant décrire l'évolution avec la pression des spectres de magnéto-photoluminescence décrits dans la section précédente. Comme on pouvait s'y attendre pour un composé aussi peu compressible que le corindon (Cf : 2.1.1), les variations observées sur les spectre de photoluminescence et de magnéto-photoluminescence sont faibles. Il s'agit uniquement de l'évolution progressive des différents paramètres accessibles par l'analyse de nos mesures magnéto-optiques. Ceci justifie, *a posteriori* que l'analyse qui précède soit illustrée par des mesures réalisées à haute pression.

2.4.1 Facteur de Landé de l'état fondamental, effet *Paschen-Back*

Nous avons tout d'abord observé l'évolution du facteur de Landé de l'état fondamental avec la pression. Les théories de type champ cristallin [Sugano 1958a, Sugano 1958b] prévoient des variations faibles sur la troisième décimale de g_0 en fonction de la direction et de la pression. Cependant, notre mesure centrée sur les propriétés des états excités ne nous autorise qu'une résolution ± 0.02 . Nous trouvons $g_0^{\text{exp}}(p) = 1.98 \pm 0.02$, *i.e.* une valeur isotrope et constante avec la pression dans la limite expérimentale en bon accord les mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) sous haute pression [Nelson 1967], et ceci pour les deux configurations mesurées : $B \parallel c$ et $B \perp c$. De même, nous n'avons pu mettre en évidence une quelconque variation de δ paramètre de clivage à champ nul. Enfin, nous n'avons pas détecté d'élargissement sous haute pression des raies d'émission entre \bar{E} et $2\bar{A}$ et les sous-niveaux *Zeeman* de 4A_2 . Ainsi, ($g_{\perp 1}$ et $g_{\perp 2}$) demeurent inférieurs à la limite mesurable.

D'autre part, nous avons étudié l'évolution de l'effet *Paschen-Back* qui reflète la compétition entre l'anisotropie à champ nul, responsable de la quantification du spin des états excités le long de l'axe optique, et le champ magnétique appliqué selon lequel ce spin est contraint de s'aligner progressivement. Là encore, aucune modifica-

tion du comportement sous champ magnétique n'est observé jusqu'à 6.7 *GPa*. Ceci est en accord avec les mesures à champ nul de *A* montrant que ce paramètre reste quasi-inchangé. Il est intéressant de noter que le caractère *Ising* de ces spin reste inchangé dans le cas du rubis. Dans un composé voisin, l'alexandrite ($BeAl_2O_4 : Cr^{3+}$) une transition progressive d'un spin de type *Heisenberg* vers un spin de type *Ising* c'est-à-dire une modification importante de la structure électronique locale et des couplages a été rapportée [Kuroda 1992].

2.4.2 Clivage intrinsèque des états excités

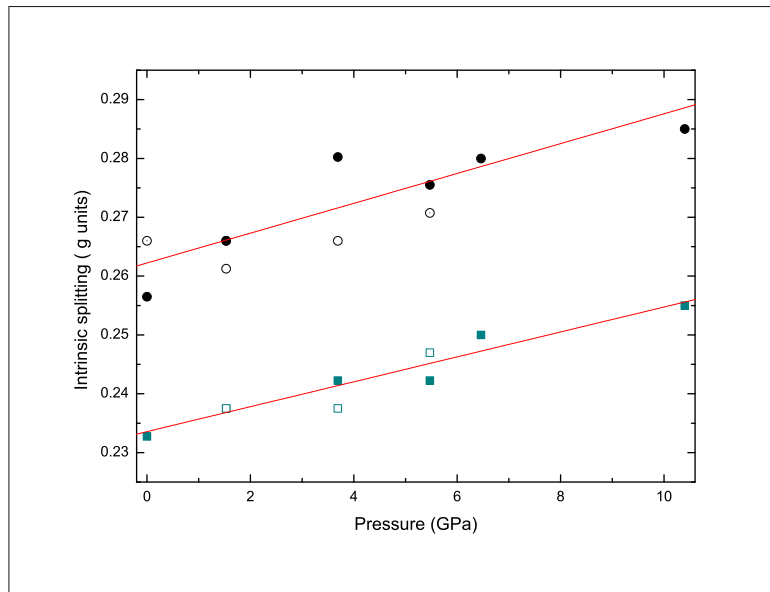


FIGURE 2.18 – Evolution avec la pression des paramètres intrinsèques de clivage des états \bar{E} : Δ_1 (□) et $2\bar{A}$: Δ_2 (○) exprimés en unité de *g*. Les symboles pleins désignent les valeurs calculées en utilisant les positions des pics les plus intenses (B,C) et (F,G), les symboles vides avec les pics de faible intensité. Une régression linéaire est représentée (trait pleins).

A l'inverse, en analysant la variation des paramètres de clivage intrinsèque Δ_1 et Δ_2 des états excités \bar{E} et $2\bar{A}$ lorsque le champ magnétique est appliqué selon l'axe optique *c*, on observe sur la figure 2.18 une forte dépendance à la pression. Les valeurs mesurées à pression ambiante : $\Delta_1(p_0) = 0.23$ et $\Delta_2(p_0) = 0.26$, en unité de *g* sont en bon accord avec les valeurs proposées dans [Sugano 1958b]. Nous avons pu mesurer de manière très précise ces deux paramètres pour six valeurs différentes de pression entre 0 et 10 *GPa* à partir de la différence d'énergie entre les pics *B* et *C* pour Δ_1 et entre *F* et *G* pour Δ_2 (Cf : figure 2.10). Ces pics sont clairement identifiés et isolés, avec une intensité importante par rapport au bruit de mesure. De plus on

peut également obtenir des mesures complémentaires en utilisant la position des pics de faible intensité ($a - h$) correspondant aux transitions dipolaires interdites. Ces valeurs sont cohérentes avec les précédentes. On peut décrire l'évolution de ces deux paramètres de clivage par :

$$\Delta_1(p) = 0.23 + (21 \pm 3) \times 10^{-4}p \quad \text{et} \quad (2.14a)$$

$$\Delta_2(p) = 0.26 + (25 \pm 7) \times 10^{-4}p \quad (2.14b)$$

On peut alors approximer ces résultats par :

$$\Delta_{exp} = 0.25 + 23 \times 10^{-4}p = 0.25(1 + 92 \times 10^{-4}p) \quad (2.15)$$

où p est en GPa . Ce résultat est en contradiction avec les seules expériences de magnéto-photoluminescence à fort champ ($B > 40 T$) et haute pression ($p > 1 GPa$) disponibles dans la littérature [Hori 1992]. Ce travail présente des mesures de magnéto-photoluminescence sur le rubis jusqu'à $40 T$ et $7 GPa$. Cependant, seulement trois points de pressions sont présentés pour lesquels les paramètres $\Delta_{1,2}$ sont extraits de manière indirecte à travers l'évolution des raies extrémales des multiplets issus de R_1 et R_2 . De plus, l'évolution rapportée du paramètre A est une diminution de $12 cm^{-1}$, ce qui, étant donné également la largeur des raies expérimentales présentées, laisse supposer la présence de composantes uniaxiales importantes. Enfin, des erreurs entachent l'analyse des résultats.

Les paramètres de clivage intrinsèque des états excités Δ_1 et Δ_2 sont définis par une interaction du troisième ordre incluant le couplage spin-orbite \mathcal{H}_{S-O} , le champ trigonal V_{tr} et les composantes selon $z \equiv c$ des moments cinétique orbitaux L et de spin S entre les états \bar{E} et $2\bar{A}$ et les états de plus haute énergie 2T_1 et 2T_2 [Sugano 1958a], on peut écrire sous forme condensée :

$$\begin{aligned} \Delta \sim & \langle \bar{E}, 2\bar{A} | L_Z \times V_{tr} \times V_{tr} |^2 T_1, {}^2T_2 \rangle \\ & + \langle \bar{E}, 2\bar{A} | S_Z \times V_{tr} \times \mathcal{H}_{S-O} |^2 T_1, {}^2T_2 \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

Les transitions ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ et ${}^2T_2 \rightarrow {}^4A_2$ donnent les lignes d'émission R' et B comme on le voit sur le schéma de la figure 2.3. L'état $2\bar{A}$ étant plus proche que l'état $2\bar{E}$ des états ${}^2T_{1,2}$ de plus haute énergie, on peut imaginer que l'interaction est légèrement plus forte ce qui expliquerait $\Delta_1 < \Delta_2$. En effectuant la somme des différents termes suggérés par l'équation 2.16 [Sugano 1958a], on obtient finalement, puisque le second terme s'annule :

$$\Delta = \frac{12k^2}{[(E_R - E'_R) \times (E_R - E_B)]} \quad \text{soit} \quad (2.17a)$$

$$k = \left[\frac{\Delta}{12} \times (E_R - E'_R) \times (E_R - E_B) \right]^{1/2} \quad (2.17b)$$

où $k = \langle t_{2g} | V_{tr} | t_{2g} \rangle$, et E_R , $E_{R'}$ et E_B sont les énergies du centre de gravité des bandes d'émission R , R' et B . Δ est une grandeur accessible seulement par magnéto-optique dont nous avons réalisé la première détermination fiable. L'évolution sous pression du doublet R est bien connue. A l'inverse, il existe seulement une mesure expérimentale de l'évolution sous pression de R' et B [Forman 1977], reprise dans [Munro 1977, Eggert 1989]. Des calculs *ab-initio* récents décrivent également cette évolution [Ma 1999]. Les valeurs expérimentales souffrent d'une incertitude assez élevée, tandis que les valeurs numériques ne donnent pas les énergies aux conditions ambiantes avec une grande précision absolue. Cependant elles prévoient en général mieux les variations relatives qui nous intéressent ici. On peut alors écrire :

$$E_R (Exp) = 14405 - 7.6p \quad E_R (Num) = 14070 - 7.41p \quad (2.18a)$$

$$E_{R'} (Exp) = 15105 - 6.3p \quad E_{R'} (Num) = 14819 - 7.08p \quad (2.18b)$$

$$E_B (Exp) = 21139 + 1.8p \quad E_B (Num) = 21637 + 2.2p \quad (2.18c)$$

où p est exprimé en GPa et les énergies en cm^{-1} . Finalement on a donc au premier ordre en p :

$$k = 324 (1 - 5.4 \times 10^{-3}p) \quad \text{avec les valeurs (Exp) pour } E_{R'} \text{ et } E_B \quad (2.19a)$$

$$k = 313 (1 - 6.2 \times 10^{-3}p) \quad \text{avec les valeurs (Num)} \quad (2.19b)$$

Ainsi, on peut accéder à la variation relative de k , l'élément de matrice de la composante trigonale du champ cristallin. On conserve les deux valeurs pour lesquelles on a utilisé les valeurs de [Forman 1977] et [Ma 1999] :

$$\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial p} = 5.4 \times 10^{-3} GPa^{-1} \quad \text{avec } E_{R,R',B}(Exp) \quad (2.20a)$$

$$\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial p} = 6.2 \times 10^{-3} GPa^{-1} \quad \text{avec } E_{R,R',B}(Num) \quad (2.20b)$$

2.5 Champ trigonal et structure locale sous pression

On peut alors se demander si l'augmentation induite par la pression de la composante trigonale du champ cristallin correspond à une augmentation de la distorsion trigonale au niveau du site Cr^{3+} ou seulement à une augmentation de la sensibilité à la distorsion. Pour cela, nous avons utilisé une approche combinant une modélisation de type champ cristallin et l'analyse de mesures cristallographiques sur le corindon sous haute pression.

Revenons tout d'abord à la structure électronique du rubis (Cf : 2.1.2). En partant de l'octaèdre CrO_6 non déformé de symétrie O_h , et selon la théorie des perturbations, la variation d'énergie due à l'action du champ trigonal V_{tr} peut être écrite fonction de la composante du tenseur de compression trigonale ε_{11} exprimé dans le système

de coordonnées cartésien hexagonal [Kaplyanskii 1964], ou de manière équivalente en fonction de la coordonnée normale de distorsion trigonale Q_t à l'aide d'un développement de *Taylor* [Valiente 1999] :

$$\delta V_{tr} = A_{11}\varepsilon_{11} = \left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} Q_t \quad (2.21)$$

où A_{11} est un paramètre décrivant la sensibilité de V_{tr} à la distorsion. Dans le cadre de la théorie du champ cristallin, $\left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh}$ contient plusieurs termes dépendant de la longueur moyenne R_0 de la liaison $Cr - O$: $B_2^0 \propto R_0^{-3}$, $B_4^0 \propto R_0^{-3}$ et $B_4^3 \propto R_0^{-5}$ qui reflètent la sensibilité à une variation de volume de la maille cristalline [Macfarlane 1963]. En tout état de cause, même si la théorie du champ cristallin est une approximation assez forte, on peut écrire une loi d'échelle semi-empirique pour le paramètre de couplage du champ trigonal en fonction de R_0 . La sensibilité à une variation de volume est alors contenue dans la valeur d'un exposant n . On peut raisonnablement prévoir $2 < n < 6$. On peut alors écrire une loi d'échelle pour le paramètre de couplage du champ trigonal :

$$\left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} \propto R_0^{-n} \quad (2.22)$$

ce qui revient à dire que la composante trigonale du champ cristallin augmente lorsque le volume diminue, indépendamment des variations de la coordonnée Q_t . Malheureusement, cette grandeur n'est pas accessible expérimentalement. Nous n'avons accès qu'à l'élément de matrice k .

Dans le cas d'une faible distorsion, c'est-à-dire : $\varepsilon_{11} \ll 1$ soit $Q_t \ll R_0$ on peut développer une approche perturbative et écrire l'hamiltonien total $\mathcal{H}(Q_t)$ à partir duquel on obtient les états du multiplet d^3 . On a alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(Q_t) &= \mathcal{H}_{Oh} + \mathcal{H}_{S-O} + \delta V_{tr} \\ &= \mathcal{H}_{Oh} + \mathcal{H}_{S-O} + \left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} Q_t \end{aligned} \quad (2.23)$$

où \mathcal{H}_{Oh} désigne l'hamiltonien du système de symétrie octaédrique O_h , \mathcal{H}_{S-O} est la perturbation due au couplage spin-orbite et le dernier terme est la composante trigonale du champ cristallin (faible par rapport au champ octaédrique). Pour préciser que la distorsion trigonale doit rester faible on a noté l'élément de matrice $\langle \delta V_{tr} \rangle$. Si l'on cherche à décrire l'évolution de $\langle \delta V_{tr} \rangle$ avec la pression en utilisant la loi

d'échelle introduite équation 2.22 on obtient :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle \delta V_{tr} \rangle}{\partial p} &= \frac{\partial}{\partial p} \left[\left\langle \left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} \right\rangle Q_t \right] \\
&= \left\langle \left(\frac{\partial^2 V_{tr}}{\partial p \partial Q_t} \right)_{Oh} \right\rangle Q_t + \left\langle \left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} \right\rangle \frac{\partial Q_t}{\partial p} \\
&= -\frac{R_0}{3B_0} \left\langle \left(\frac{\partial^2 V_{tr}}{\partial R \partial Q_t} \right)_{Oh} \right\rangle Q_t + \left\langle \left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} \right\rangle \frac{\partial Q_t}{\partial p} \\
&= \frac{n}{3B_0} \left\langle \left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} \right\rangle Q_t + \left\langle \left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} \right\rangle \frac{\partial Q_t}{\partial p} \\
&= \left\langle \left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} \right\rangle \left[\frac{n}{3B_0} Q_t + \frac{\partial Q_t}{\partial p} \right] \\
&= \langle \delta V_{tr} \rangle_{Oh} \left[\frac{n}{3B_0} + \frac{1}{Q_t} \frac{\partial Q_t}{\partial p} \right] \tag{2.24}
\end{aligned}$$

ce qui revient à exprimer la variation relative de $k = \langle \delta V_{tr} \rangle$ comme :

$$\frac{1}{\langle \delta V_{tr} \rangle} \frac{\partial \langle \delta V_{tr} \rangle}{\partial p} = \frac{n}{3B_0} + \frac{1}{Q_t} \frac{\partial Q_t}{\partial p} \tag{2.25}$$

Ainsi on peut distinguer deux contributions distinctes pour décrire l'évolution de $\langle \delta V_{tr} \rangle$. La première est positive et dépend de la coordonnée trigonale Q_t , alors que la seconde dépend de la variation de la distorsion trigonale sous pression. Si la variation de la distorsion trigonale est négligeable sous pression $\frac{\partial Q_t}{\partial p} \approx 0$, le terme d'énergie liée au champ trigonal $\langle \delta V_{tr} \rangle$ va augmenter sous pression. De même, si la distorsion augmente sous haute pression $\frac{\partial Q_t}{\partial p} > 0$ les deux effets se renforcent. En revanche, si Q_t décroît lorsque la pression augmente, le deuxième terme est négatif et ces deux effets se compensent partiellement. Pour que l'énergie diminue il faut que Q_t évolue suffisamment vite pour que $:\frac{n}{3B_0} < \frac{1}{Q_t} \frac{\partial Q_t}{\partial p}$.

Afin de déterminer quel est le scénario pour le rubis sous pression, il est nécessaire de comparer ces deux termes. Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales concernant la variation de la structure locale sous haute pression des sites Cr^{3+} du rubis. En effet, il n'est pas possible d'utiliser la technique appelée EXAFS (Extended X-rays Fine Structure Analysis) qui permet de déterminer la structure locale en s'intéressant à la partie oscillatoire du spectre d'absorption X, car le signal correspondant aux impuretés de chrome est trop faible compte tenu de la très faible concentration (4000 ppm dans notre cas) et de la faible limite de solubilité (~ 5000 ppm) au-delà de laquelle on observe la formation d'agrégats de Cr_2O_3 . Un moyen de contourner ce problème consiste à utiliser les données existantes pour le cristal pur de corindon Al_2O_3 . On sait que les impuretés de chrome déforment localement le cristal hôte. On peut cependant raisonnablement considérer que les

perturbations induites par la pression seront identiques pour les sites Al^{3+} et Cr^{3+} .

La distorsion trigonale de l'octaèdre AlO_6 peut être décrite par :

$$\frac{r}{a} = \frac{1}{3} - v(O) = 27 \times 10^{-3} \quad (2.26)$$

où r désigne le déplacement des ions oxygène selon l'axe trigonal, a est la paramètre de maille du réseau hexagonal et $v(O)$ est la coordonnée réduite des ions oxygène dans le corindon [Clare 1980]. Dans le cas d'un octaèdre parfait non déformé, de symétrie O_h , $v(O) = 1/3$ et $r/a = 0$. Dans le cas de Al_2O_3 on a $v(O) = 0.3061$ [Syassen 2008]. Les valeurs diagonales des composantes du tenseur de compression sont alors :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = -\frac{3r}{4a} = \varepsilon_{11}(v(O)) = -20.3 \times 10^{-3} \quad (2.27a)$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{c}{2\sqrt{2}a} - 1 = \varepsilon_{33}\left(\frac{c}{a}\right) = -34.7 \times 10^{-3} \quad (2.27b)$$

On remarque que ε_{33} , la composante selon l'axe optique dépend de la variation du ratio c/a alors que les composantes dans le plan normal dépendent de la variation de la coordonnée $v(O)$. Ces valeurs sont extraites du résultats de plusieurs expériences de diffraction de rayons X sous haute pression [Sato 1979, Hart 1965, d'Amour 1978, Finger 1978, Kim-Zajonz 1999]. La coordonnée $v(O)$, égale à 0.3061 à la pression ambiante devient 0.3065 à $p = 4.1 \text{ GPa}$ de manière quasi-linéaire. On a alors :

$$\frac{1}{\varepsilon_{11}} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial p} = 3 \times 10^{-4} \quad (2.28)$$

Compte tenu de l'incertitude expérimentale importante sur ces mesures, on peut considérer cette variation comme nulle : ceci indique que la distorsion trigonale relative reste constante sous pression, en d'autres termes que la maille cristalline est homothétiquement réduite sans augmentation de la déformation. On peut relier ε_{11} et la coordonnée normale Q_t :

$$Q_t \sim \varepsilon_{11}a \quad (2.29)$$

où a est le paramètre de maille cristalline dans le plan normal à l'axe c . La coordonnée Q_t décroît alors avec la pression proportionnellement au paramètre de maille cristalline a . Cette variation est connue par les mesures de diffraction des rayons X, à partir desquelles on détermine le coefficient de compressibilité adiabatique B_0 :

$$\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial p} = -1.3 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \quad (2.30)$$

On peut donc finalement écrire la variation relative de Q_t avec la pression, qui reflète une contraction homothétique de la maille cristalline :

$$\frac{1}{Q_t} \frac{\partial Q_t}{\partial p} = \frac{1}{a\varepsilon_{11}} \frac{\partial (a\varepsilon_{11})}{\partial p} = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial p} = -1.3 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \quad (2.31)$$

D'autre part, si l'on évalue l'amplitude du premier terme $\frac{n}{3B_0}$ mis en évidence dans l'équation 2.25 on obtient, en utilisant $B_0 = 254 \text{ GPa}$:

$$\frac{n}{3B_0} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \quad \text{pour } n = 2 \quad (2.32a)$$

$$\frac{n}{3B_0} = 7.8 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \quad \text{pour } n = 6 \quad (2.32b)$$

On remarque alors que cette contribution positive domine l'évolution de l'énergie de champ trigonal sous pression puisque sa variation relative est plus importante en valeur absolue que la diminution due à la diminution de Q_t , même dans le cas le plus défavorable où $n = 2$.

Ainsi, notre modèle nous permet de décrire correctement l'augmentation du champ trigonal induit par la pression. Celle-ci reflète donc l'augmentation de la sensibilité du système à une distorsion trigonale due à la diminution du volume de la maille cristalline. La variation relative de $k = \langle \delta V_{tr} \rangle$ que nous avons déterminée est de $5.4 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ou $6.2 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ (Cf : équations 2.20a et 2.20b) selon les valeurs prises en compte pour $E_{R'}$ et E_B . On peut alors déterminer l'exposant n introduit dans l'équation 2.22 à partir de nos mesures et de l'équation 2.25 qui devient :

$$\frac{n}{3B_0} = \frac{1}{\langle \delta V_{tr} \rangle} \frac{\partial \langle \delta V_{tr} \rangle}{\partial p} - \frac{1}{Q_t} \frac{\partial Q_t}{\partial p} \quad (2.33)$$

$$n(Num) = \left(\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial p} - \frac{1}{Q_t} \frac{\partial Q_t}{\partial p} \right) \times 3B_0 = 6.7 \times 10^{-3} \times 3 \times 254 = 5.1 \quad (2.34a)$$

$$n(Exp) = \left(\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial p} - \frac{1}{Q_t} \frac{\partial Q_t}{\partial p} \right) \times 3B_0 = 7.5 \times 10^{-3} \times 3 \times 254 = 5.7 \quad (2.34b)$$

Finalement, il semble raisonnable de considérer que :

$$\left(\frac{\partial V_{tr}}{\partial Q_t} \right)_{Oh} \propto R_0^{-5} \quad (2.35)$$

Ceci constitue la première démonstration expérimentale d'une loi en $\sim R_0^{-5}$ pour la composante trigonale du champ cristallin c'est-à-dire de l'importance de l'effet de réduction de volume sur δV_{tr} .

2.6 Conclusions

Cette première étude sur le rubis aura finalement été fructueuse. En effet, nous avons pu mettre en évidence un effet *Zeeman* linéaire et un effet *Paschen-Back* dû à une compétition anisotropie-champ appliqué en bon accord avec les modèles de type champ cristallin. Au passage, nous avons clairement établi l'origine de douze raies de

magnéto-photoluminescence.

Les mesures sous haute pression, ont permis de caractériser les conditions d'hydrostaticité à basse température en utilisant le mélange méthanol-éthanol comme milieu transmetteur de pression. De plus, elles ont permis de confirmer les résultats de précédentes études par RPE de l'état fondamental : les paramètres δ et g_0 sont isotropes et inchangés, dans la limite expérimentale de nos mesures jusqu'à 10 *GPa*.

Enfin, pour la première fois, les paramètres $\Delta_{1,2}$ de clivage magnétique intrinsèque des états excités \overline{E} et $2\overline{A}$ ont pu être mis en évidence et directement mesurés. Une augmentation significative sous pression a été révélée qui permet de déterminer pour la première fois une augmentation de l'énergie du champ trigonal.

Cette variation de l'énergie du champ trigonal met en jeu deux contributions. La première, implicite, est due à la modification des paramètres de couplage, c'est-à-dire de la sensibilité du système à la distorsion trigonale. La seconde contribution, explicite, est due à la variation de la distorsion trigonale lors de la contraction du cristal sous l'effet de la pression extérieure appliquée. Dans le cas du rubis, cette contribution explicite est moins importante que la contribution due à l'évolution du paramètre de couplage ce qui conduit à l'augmentation observée du champ trigonal sous pression.

On peut alors écrire une loi d'échelle en R_0^{-5} pour la sensibilité du système à la distorsion trigonale ce qui démontre une grande sensibilité à toute diminution de volume.

Structure de bandes du sélénure d'indium

Sommaire

3.1	Le sélénure d'indium : présentation, état de l'art, motivations	47
3.1.1	Structure cristalline	47
3.1.2	Structure électronique : premières études numériques et expérimentales	48
3.1.3	Propriétés optiques : exciton dans les semiconducteurs lamellaires	50
3.1.4	Propriétés optiques : évolution sous pression	51
3.1.5	Calculs DFT : élucidation des modification de la structure de bandes sous pression	54
3.1.6	Modèle k.p	57
3.1.7	Exciton, diamagnétisme et niveaux de <i>Landau</i>	61
3.1.8	Motivations	67
3.2	Résultats : mesures d'absorption	68
3.2.1	Absorption à basse température	68
3.2.2	Absorption sous haute pression : tendances générales	69
3.3	Mesures de magnéto-absorption à pression ambiante	69
3.3.1	Tendances générales	69
3.3.2	Masse effective et non-parabolicité	74
3.3.3	Comparaison avec le sélénure de gallium <i>GaSe</i>	76
3.4	Mesures de magnéto-absorption sous haute pression	77
3.4.1	Confirmation du modèle <i>k.p</i>	77
3.4.2	Mise en évidence d'un maximum toroïdal pour la bande de valence	79
3.5	Conclusion	81

Le sélénure d'indium *InSe* est un semiconducteur de la famille des III-VI dont font également partie le sélénure *GaSe*, le sulfure *GaS* et le tellure de gallium *GaTe*. Ces composés ont une structure lamellaire caractéristique, constituée par un empilement de feuillets facilement clivables et fragiles. Leurs propriétés sont très fortement anisotropes et reflètent la différence entre les fortes liaisons plutôt covalentes entre les atomes constituant les feuillets et les faibles liaisons de type *Van*

der Waals entre les feuillets. Cette structure quasi-bidimensionnelle a stimulé un fort intérêt pour ces composés avec l'espoir de tirer parti des propriétés optiques bidimensionnelles pour des applications en opto-électronique. Cependant, la nature tridimensionnelle des excitons dans ces composés a finalement été clairement mise en évidence [Nicholas 1982]. D'autre part, avec un gap de 1.3 eV , le sélénure d'indium présente un potentiel évident pour des applications photovoltaïques. Malheureusement, l'impossibilité actuelle de synthétiser des cristaux de *InSe* de bonne qualité cristalline en couches minces a empêché le développement et l'industrialisation de ce type d'applications.

Cependant, la compréhension de la structure de bandes originale de ce type de composés présente un fort intérêt d'un point de vue fondamental. En effet, les caractéristiques des III-VI sont intermédiaires entre les III-V et les II-VI qui dominent l'industrie optoélectronique. L'évolution des propriétés optiques sous pression met particulièrement en relief l'anisotropie des propriétés électroniques, et seuls de récents calculs par NAO-DFT permettent d'interpréter les phénomènes observés. De plus, le sélénure d'indium est un système modèle pour l'étude des propriétés des excitons grâce à une forte énergie de liaison $\sim 14\text{ meV}$.

Nous présentons une étude par magnéto-absorption sous haute pression de la structure de bandes du sélénure d'indium. L'évolution de l'exciton sous champ magnétique est étudiée pour la première fois en régime de champ fort grâce à l'utilisation de champs magnétiques supérieurs à 30 T , pour lesquels l'énergie cyclotron dépasse l'énergie de liaison. De plus, le phénomène de magnéto-absorption oscillatoire, signature de la quantification de *Landau* des électrons et des trous, permet d'explorer la structure de bandes dans une large gamme d'énergie autour du gap. L'application d'une pression de plusieurs gigapascals permet d'observer une modification profonde de la structure électronique marquée par l'apparition d'un maximum secondaire distant de Z pour la bande de valence suivi d'un croisement de niveaux au sein de la bande de conduction.

La première partie est consacrée à l'état de l'art de la compréhension de la structure électronique du sélénure d'indium. La seconde, décrit les résultats obtenus sur l'exciton, puis la non parabolicité des bandes est caractérisée. De plus, l'évolution sous pression de la masse effective réduite permet de valider le modèle $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ spécifique proposé pour ce composé. Enfin, une confirmation expérimentale est apportée à l'émergence d'un maximum toroïdal pour la bande de valence suggérée par les simulations numériques.

3.1 Le sélénure d'indium : présentation, état de l'art, motivations

3.1.1 Structure cristalline

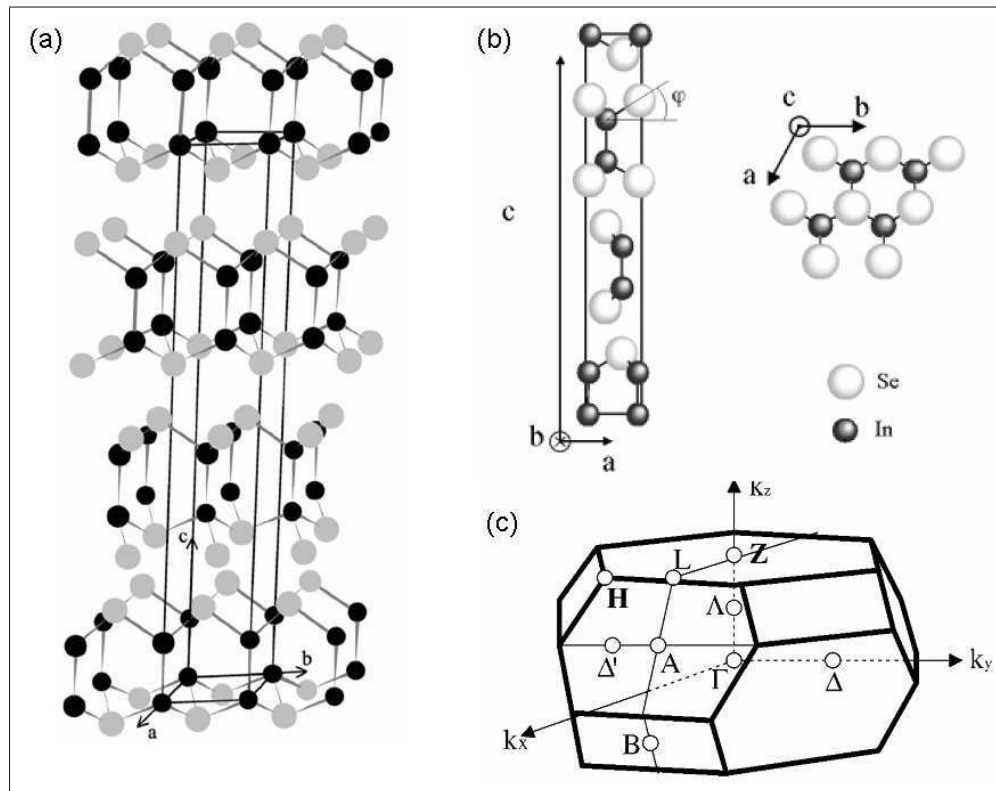


FIGURE 3.1 – Structure cristalline de γ - $InSe$. (a) Vue schématique de l'empilement des feuillets d'après [Errandonea 006]. Les atomes In sont en noir, les atomes Se en gris. (b) Projection dans le plan (010) normal à l'axe b (gauche) et dans le plan (001) normal à c d'après [Segura 003]. (c) Zone de Brillouin rhomboédrique d'après [Manjon 004].

Le cristal représenté sur la figure 3.1 est un empilement de lamelles complexes, constituées de deux sous-feuillets ayant une structure hexagonale comme celle du graphite, légèrement déformée en configuration *chaise*. Les anions (resp. cations) y sont liés à trois cations (resp. anions). Ces liaisons sont fortes, covalentes avec une légère ionicité. Ainsi, alors que les cations In sont hybridés sp^3 pour relier les deux sous-feuillets, les anions Se eux conservent leur configuration p^3 . Les interactions entre lamelles sont faibles, de type *Van der Waals*. Ceci entraîne l'existence possible de plusieurs géométries d'empilement, on parle de polytypes. Les quatre principaux sont : γ , β , ε et δ - $InSe$. Les différents polytypes appartiennent à différents groupes de symétrie, et diffèrent ainsi par leur propriétés physiques. Dans notre cas, nous

nous limiterons à l'étude du polytype $\gamma - InSe$, le seul présent dans nos échantillons synthétisés par la méthode de *Bridgman*. Il appartient au groupe d'espace $R3m (C_{3v}^5)$, *i.e.* il possède une maille élémentaire rhomboédrique, dite aussi trigonale.

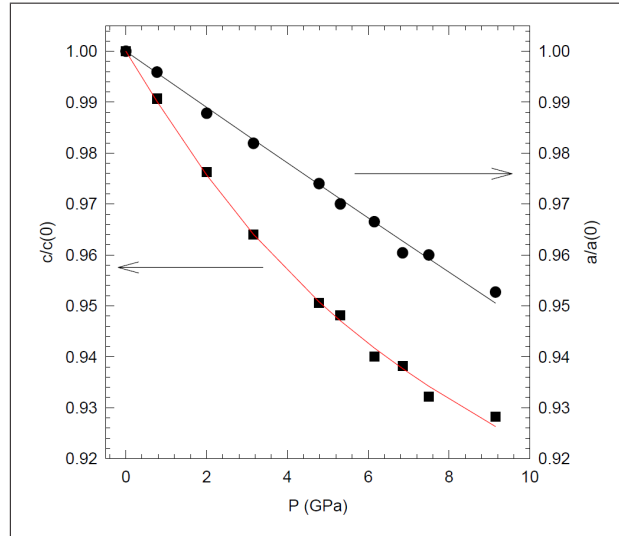


FIGURE 3.2 – Variation relative des paramètres de maille c et a du polytype $\gamma - InSe$ en fonction de la pression.

L'évolution des paramètres cristallins sous contrainte hydrostatique dépend évidemment de la forte anisotropie liée à la différence de nature entre les liaisons *inter*- et *intra*-feuillet. A faible pression, la compressibilité inter-feuillets est beaucoup plus forte que la compressibilité intra-feuillets du fait du caractère moléculaire (*van der Waals*) des liaisons $Se - Se$, plus faibles que les liaisons $In - In$ plutôt covalentes. Les forces de *van der Waals* qui dépendent de la distance d entre feuillets en d^{-7} sont renforcées lorsque l'on comprime le cristal. Ainsi, au-delà d'une certaine pression, elles deviennent équivalentes aux liaisons covalentes intra-feuillets et les compressibilités inter- et intra-feuillets sont alors similaires.

3.1.2 Structure électronique : premières études numériques et expérimentales

Les premières études, tant numériques qu'expérimentales par résonance cyclotron [Nicholas 1982, Kress-Rogers 1982] sur les composés lamellaires III-VI étaient motivées par l'idée que les propriétés électroniques devaient refléter le caractère lamellaire, *i.e.* être essentiellement bidimensionnelles. Les calculs réalisés selon un modèle *liaisons fortes*, négligeaient nécessairement les liaisons entre les feuillets et restaient incapables de décrire les propriétés optiques observées. De plus, ils portaient sur le polytype β . Suite à la démonstration [Chevy 1977] par des mesures de rayons X que

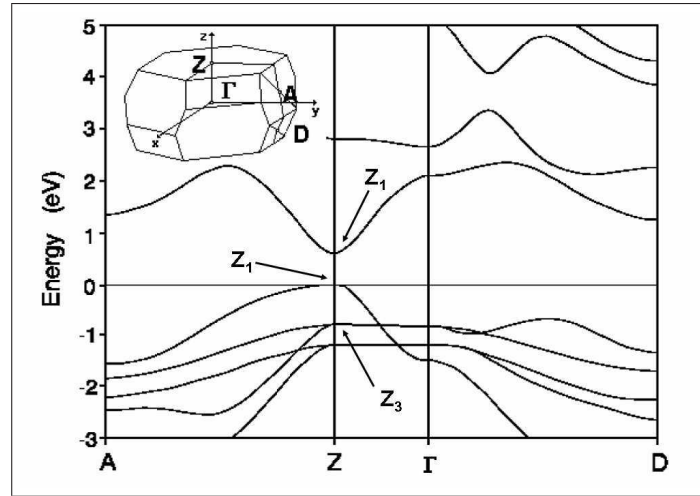


FIGURE 3.3 – Structure de bandes d’après [Ulrich 1996] faisant apparaître nettement le gap direct au point Z $E_g = 1.3 \text{ eV}$ et les deux bandes de valence v_2 et v_3 en Z. Le point de la zone de Brillouin noté ici D correspond au point B de la figure 3.1(c)

les cristaux de *InSe* formés par la méthode de *Bridgman* étaient constitués du polype γ , à l’exclusion des autres, des premiers calculs, tridimensionnels, ont alors été réalisés pour décrire la structure électronique de $\gamma - \text{InSe}$. Les calculs de pseudopotentiels *ab-initio* dans l’approximation de la densité locale incluant les couplages spin-orbite [Gomes da Costa 1993] et ceux dans l’approximation de densité locale (LDA) de la méthode LMTO-ASA en négligeant les termes spin-orbite [Ulrich 1996] convergent assez bien. Ils décrivent l’existence d’un gap direct au point Z de la zone de Brillouin et de deux minima secondaires aux points A et B (noté parfois D).

Les calculs théoriques, ainsi que des mesures de photo-émission résolue en angle (ARPES) [Klein 1998] montrent que le maximum de la bande de valence (VBM) des semiconducteurs lamellaires comme le *InSe* est formé à partir d’états correspondant principalement aux niveaux atomiques p_z de l’anion *Se* avec un mélange d’états p_z du cation *In* et une faible contribution d’états $p_x - p_y$ de l’anion du fait du couplage spin-orbite. Le minimum absolu de la bande de conduction (CBM) est un mélange d’états s du cation et p_z de l’anion. La figure 3.4 présente schématiquement la formation des états électroniques du *InSe* et explique l’existence des gaps directs et indirects et leur variation sous pression. La colonne I présente les niveaux atomiques des atomes d’indium et de sélénium. La colonne II montre les orbitales moléculaires du réseau hexagonal des sous-feuillets, les effets de la déformation *chaise* sur ces états sont dans la colonne III. Finalement, la colonne IV inclut les effets du couplage *In - In* inter-sous-feuillets qui se traduit par une séparation entre les orbitales liantes et anti-liantes, tandis que la colonne V présente l’action de l’interaction de *van der Waals* entre les feuillets qui résulte du couplage entre les orbitales des anions. C’est

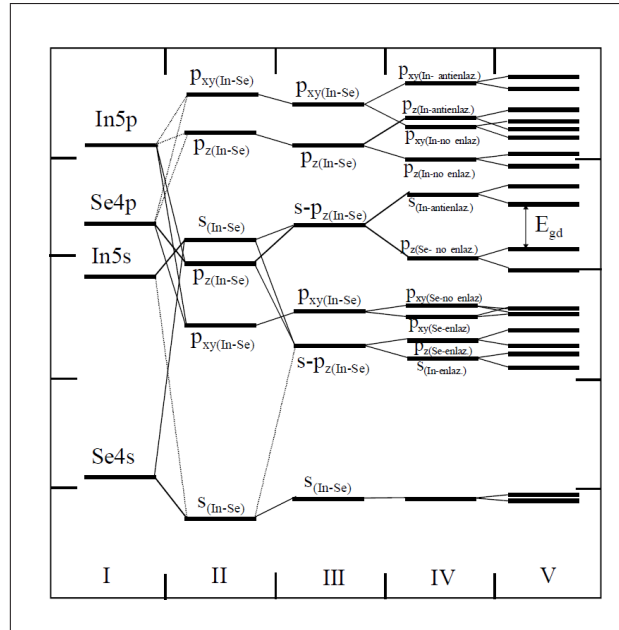


FIGURE 3.4 – Schema de la formation de la structure de bandes à partir des orbitales atomiques de *In* et *Se* d'après [Manjon 1999]. Remarque : *enlaz* \leftrightarrow orbitale liante, *no enlaz* \leftrightarrow orbitale non liante et *antienlaz* \leftrightarrow orbitale anti-liante.

cette dernière interaction qui est seule responsable du caractère tridimensionnel de la bande de conduction mis en évidence de manière indiscutable par des mesures de résonance cyclotron [Kress-Rogers 1982, Nicholas 1992]. Contrairement à ce que paraît suggérer la schéma de la figure 3.4, l'interaction de *van der Waals* affecte principalement l'élargissement des orbitales p_z du *Se*.

3.1.3 Propriétés optiques : exciton dans les semiconducteurs lamellaires

Comme on le voit sur la figure 3.5, le spectre d'absorption du *InSe* est caractérisé par l'existence de plusieurs sauts respectivement vers 1.3 eV, 2.45 eV et 2.8 eV, correspondant à des transitions directes entre le minimum en Z de la bande de conduction et le maximum de différentes bandes de valence. On les nommera dans la suite respectivement E_g , E'_1 et E_1 selon la dénomination historique. Le profil d'absorption au niveau du gap direct situé vers 1.3 eV est fortement anisotrope avec un coefficient d'absorption faible $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ pour $E \perp c$ et vingt fois plus élevé lorsque $E \parallel c$. A basse température, le spectre d'absorption des lamellaires III-VI est caractérisé par la présence d'un pic excitonique très bien marqué [Camassel 1978].

Dans les semiconducteurs, les électrons et les trous forment des états liés par

interaction de *Coulomb*, les excitons [Yu 1996]. L'énergie de liaison, appelée également énergie de *Rydberg* de l'exciton par analogie avec la physique atomique, est alors la différence entre l'énergie de l'exciton et la somme de l'énergie de l'électron et du trou sans interaction. Elle est déterminée par la polarisabilité du matériau et les masses effectives des porteurs. Dans le cas du *InSe* l'exciton est tridimensionnel et anisotrope. En effet, la permittivité diélectrique ε et les masses effectives $m_{e,h}^*$ sont anisotropes. Dans le tableau 3.1 on a rassemblé les valeurs de ε et $m_{e,h}^*$.

	m_e^*	m_h^*	ε_∞	ε_0
$\parallel c$	0.081 m_0	0.17 m_0	7.0	7.6
$\perp c$	0.138 m_0	0.73 m_0	7.34	10.3
Méthode	Résonance cyclotron	Photoluminescence	Réflexivité	Réflexivité
Références	(i)	(ii)	(iii)	(iv)

TABLE 3.1 – Valeurs des permittivités diélectriques statiques et dynamiques et des masses effectives des électrons et des trous pour le sélénium d'indium *InSe*. Les références sont (i) [Ferrer-Roca 1997],(ii) [Kress-Rogers 1982],(iii) [Manjon 1999] et (iv) [Errandonea 1998].

On peut alors exprimer μ la masse réduite de l'exciton, l'énergie de *Rydberg* R^* et le rayon de *Bohr* effectif a^* [Goñi 1992, Le Toullec 1980] :

$$\frac{1}{\mu_\perp} = \frac{1}{m_{e\perp}^*} + \frac{1}{m_{h\perp}^*} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\mu_\parallel} = \frac{1}{m_{e\parallel}^*} + \frac{1}{m_{h\parallel}^*} \quad (3.1a)$$

$$R^* = \frac{e^4 \mu_\perp}{2\hbar^2 \varepsilon_{0\parallel} \varepsilon_{0\perp}} \frac{1}{\left(1 - \frac{\mu_\perp \varepsilon_{0\perp}}{\mu_\parallel \varepsilon_{0\parallel}}\right)} \left[\operatorname{arcsinh} \left(\sqrt{\left|1 - \frac{\mu_\perp \varepsilon_{0\perp}}{\mu_\parallel \varepsilon_{0\parallel}}\right|} \right) \right]^2 \quad (3.1b)$$

$$a^* = \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \frac{m_0}{\mu_\perp} \sqrt{\varepsilon_{0\parallel} \varepsilon_{0\perp}} = a_B \frac{m_0}{\mu_\perp} \sqrt{\varepsilon_{0\parallel} \varepsilon_{0\perp}} \quad (3.1c)$$

où $a_B \approx 0.5 \text{ \AA}$ est le rayon de *Bohr* de l'atome d'hydrogène. On a $R^* = 13.6 \text{ meV}$ [Camassel 1978], $\mu_\perp = 0.117 m_0$ et $a^* \approx 40 \text{ \AA}$. Les états excités de l'exciton sont quantifiés et en général décrits comme les états hydrogénéoïdes avec les nombres quantiques n, l et m d'énergie :

$$E_{nlm} = E_g - \frac{R^*}{n^2} \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.2)$$

3.1.4 Propriétés optiques : évolution sous pression

A l'inverse des semiconducteurs III-V de structure cubique type *blende de zinc* (ZB) comme *InP* et *GaP*, dont les gaps directs (resp. indirects) évoluent de façon mo-

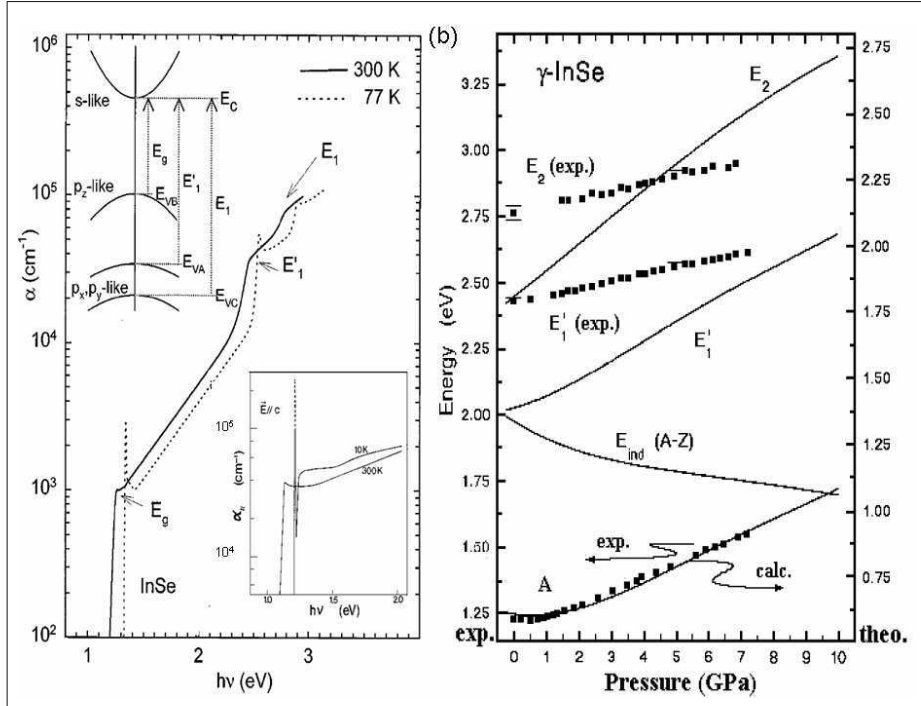


FIGURE 3.5 – (a) Spectre d'absorption de $InSe$ dans le domaine optique lorsque $E \perp c$ pour deux températures : 300 K (traits pleins) et 77 K (pointillés). On note la présence de trois transitions E_g , E'_1 et E_1 . De plus, à 77 K , un pic d'absorption intense apparaît au niveau du gap fondamental E_g : il s'agit du pic de l'exciton. Inserts : (Gauche) Schéma de bandes indiquant l'origine de ces trois transitions. (Droite) : Spectre d'absorption pour $E \parallel c$. On remarque le front beaucoup plus net vers 1.3 eV avec $\alpha \sim 2 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$. D'après [Manjon 1999]. (b) Evolution de ces trois transitions avec la pression d'après [Kuroda 1980] et prédictions théoriques selon la méthode LDA LMTO-ASA d'après [Ulrich 1996].

notone sous pression avec un coefficient relativement universel de $+100\text{ meV/GPa}$ (resp. -20 meV/GPa) [Yu 1996], les semiconducteurs lamellaires III-VI présentent une variation non linéaire de l'énergie des différentes bandes de valence et de conduction par rapport à la pression hydrostatique appliquée. Différentes études d'absorption et d'électro-réflexance [Goñi 1992, Kuroda 1980, Ulrich 1996, Manjon 1999] puis par photoluminescence [Manjon 000, Manjon 004] ont montré, comme on peut le voir sur la figure 3.5 :

- une diminution de E_g en dessous de $p_{min} = 0.5\text{ GPa}$ suivie d'une augmentation super-linéaire au dessus de p_{min}
- une augmentation super-linéaire en dessous de p_{min} puis linéaire au dessus pour E'_1
- une augmentation linéaire de E_1 , proche de celle de E'_1

- une diminution progressive de l'intensité de photoluminescence et un élargissement de l'exciton au dessus de $\sim 1.5 \text{ GPa}$
- une disparition du pic excitonique au dessus de 4 GPa à 10 K accompagnée par une diminution brutale de l'intensité de photoluminescence

Cependant, les calculs LMTO-ASA-LDA sont incapables de reproduire correctement l'évolution de l'énergie des trois transitions, et parviennent uniquement à traduire la variation *relative* de E_g sous pression. De même, l'élargissement puis la disparition de l'exciton et l'évolution de l'intensité de la PL sont interprétés [Goñi 1992] par un croisement de niveaux entre les minima en Z et en B de la bande de conduction ce qui entraîne une transition gap direct \rightarrow gap indirect vers 4 GPa . Cette interprétation est remise en question par les calculs plus récents (Cf : 3.1.5).

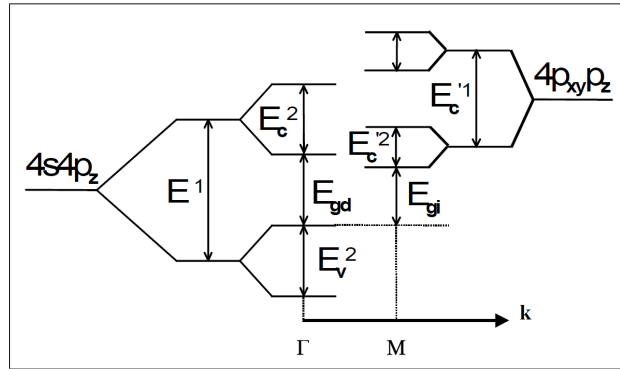


FIGURE 3.6 – Schéma simplifié de la structure de bandes du $GaSe$ autour des points Γ et M de la zone de *Brillouin* permettant d'illustrer l'évolution non monotone du gap direct avec la pression dans $GaSe$ et $InSe$ selon le modèle proposé dans [Gauthier 1989].

Le comportement non linéaire en fonction de la pression du gap direct E_g du $InSe$ est similaire à celui observé dans $GaSe$ pour lequel $p_{min} \sim 1 \text{ GPa}$. Le schéma de la figure 3.6 présente un modèle qualitatif proposé par *Gauthier et al.* pour rendre compte de l'origine de ce phénomène [Gauthier 1989]. Selon ce modèle, il s'agit d'une compétition entre deux effets. La diminution (i) de la distance entre feuillets, résultant de la forte compressibilité inter-feuillets à faible pression produit un élargissement des bandes E_V^2 , E_C^2 et E_C^1 qui tend à diminuer le gap. Cet effet diminue avec la compressibilité inter-feuillets lorsque la pression augmente. A l'inverse, la diminution des distances inter-cations à l'intérieur des feuillets dont la compressibilité dépend peu de la pression induit une augmentation (ii) des énergies E^1 et E_C^1 et tend donc à augmenter le gap. Au delà d'une pression critique $\sim 0.5 \text{ eV}$, l'augmentation (ii) devient plus importante que la diminution (i) et le gap augmente avec la pression de manière similaire aux semiconducteurs *III - V*.

En fait, ce modèle a été remis en question par des mesures structurales de spectro-métrie d'absorption des rayons X (EXAFS) sous haute pression [Pellicer-Porres 1999]. En effet, la distance $Se - Se$ à l'intérieur des feuillets augmente sous pression ce qui accélère la réduction de la distance inter-feuillets. Le comportement quadratique du gap direct ne peut alors être quantitativement reproduit selon ce modèle. Il semble finalement [Manjon 001] que (i) la contribution inter-feuillets non-linéaire à l'évolution du gap soit moins importante pour $InSe$ que pour $GaSe$, et (ii) que cette contribution diminue plus rapidement avec la pression dans $InSe$. Au delà d'une diminution de 0.2 \AA de la distance inter-feuillets, cette contribution est négligeable, ce qui peut s'interpréter comme la signature du domaine de prédominance de forces répulsives inter-feuillets devant les forces attractives type *van der Waals*.

En appliquant le modèle de *Elliot-Toyozawa* au profil du front d'absorption à température ambiante, on peut mettre en évidence deux transitions indirectes notées I_1 et I_2 dont l'énergie est proche de celle du gap direct $E_g = 1.3 \text{ eV}$. L'évolution sous pression du spectre d'absorption permet alors de suivre le comportement de ces transitions. On remarque sur la figure 3.7 le comportement non linéaire en dessous de 2 GPa et linéaire ensuite jusqu'à $\sim 7 \text{ GPa}$. La différence d'énergie entre le gap direct en Z et chacune des deux transitions indirectes évolue linéairement sur tout le domaine de pression avec un coefficient de pression de $-19 \pm 5 \text{ meV/GPa}$ pour $I_1 - Z$ et $-76 \pm 10 \text{ meV/GPa}$ pour $I_2 - Z$.

3.1.5 Calculs DFT : élucidation des modification de la structure de bandes sous pression

L'apport des méthodes modernes de calcul basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [Kohn 1965, Kohn 1999] a permis à *Manjón et al.* d'améliorer la compréhension du $InSe$ par comparaison entre des calculs de structure de bandes électroniques selon la méthode des orbitales atomiques numériques (NAO-DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) et des mesures optiques (absorption, photoluminescence) sous pression [Manjon 001, Manjon 004]. L'étude EXAFS [Pellicer-Porres 1999] est utilisée pour déterminer la position des atomes dans la maille cristalline et leur évolution avec la pression. Le calcul de la structure électronique sous haute pression ainsi réalisé prend donc en compte de manière explicite l'effet de la pression sur les différents paramètres (distances entre atomes, angles) de la structure cristalline déterminée expérimentalement. Le code DFT utilisé est SIESTA. Cette modélisation n'inclut pas le couplage spin-orbite.

La structure de bandes ainsi obtenue permet de préciser l'origine de I_2 puis celle de I_1 . Il existe deux minima secondaires de la bande de conduction situés aux points A et B de la zone de *Brillouin*. Sous pression, ces deux minima voient leur énergie dé-

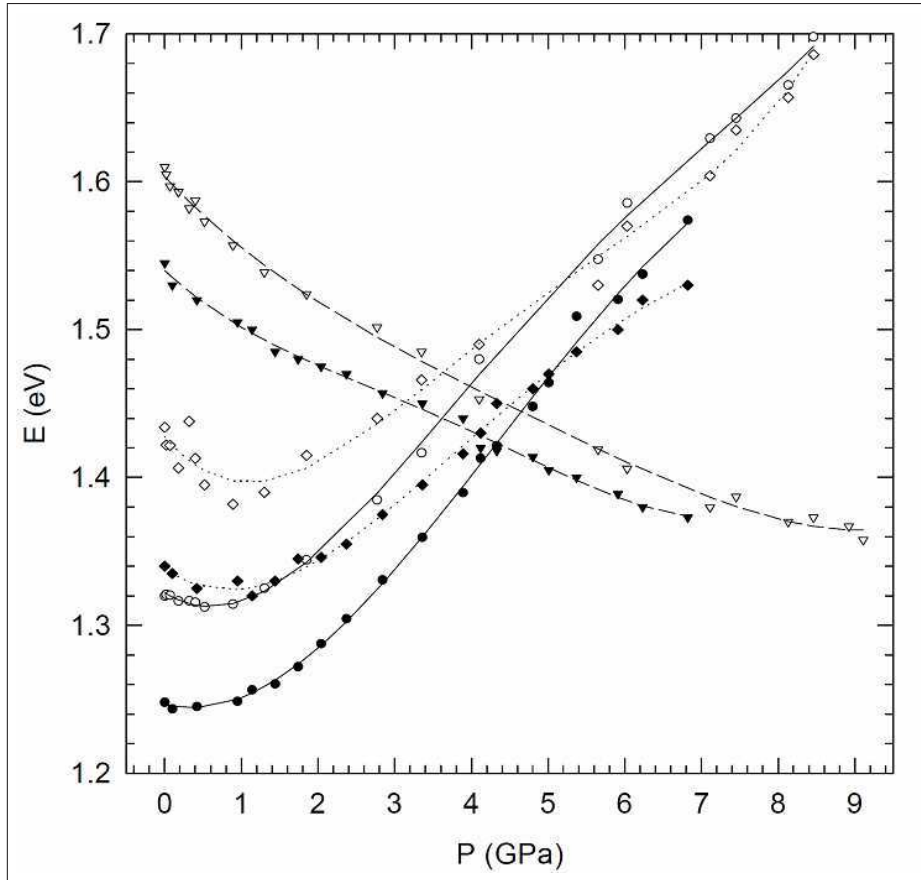


FIGURE 3.7 – Evolution sous pression des trois transitions dans la région du gap direct $E_g = 1.3 \text{ eV}$ pour $InSe$ et $In_{0.88}Ga_{0.12}Se$ d'après [Manjon 001]. Les cercles représentent l'énergie du gap direct en Z, les losanges la première transition indirecte notée I_1 et les triangles la seconde transition indirecte notée I_2 . On remarque le comportement identiquement non linéaire en dessous de 2 GPa et linéaire ensuite jusqu'à $\sim 7 \text{ GPa}$. La différence d'énergie entre le gap direct en Z et chacune des deux transitions indirectes évolue linéairement sur tout le domaine de pression.

croître mais le minimum en B s'abaisse plus rapidement et demeure donc le premier minimum secondaire de la bande de conduction. Au dessus de 2 GPa , les coefficients de pression des transitions Z-Z, Z-H et Z-B sont respectivement 68 meV/GPa , 41 meV/GPa et -13 meV/GPa . La valeur calculée pour la différence d'énergie entre la transition Z-B et la transition directe Z-Z est -89 meV/GPa (valeur moyenne entre 0 et 7 GPa), ce qui correspond assez bien avec la valeur expérimentale de $-76 \pm 10 \text{ meV/GPa}$ mesurée pour la différence entre le gap direct et la transition I_2 . On peut alors interpréter la transition I_2 comme une transition indirecte entre le maximum de la bande de valence au point Z de la zone de Brillouin et le minimum de la bande de conduction au point B fortement déplacé vers les basses énergies par la pression comme on le voit sur la figure 3.8 (a).

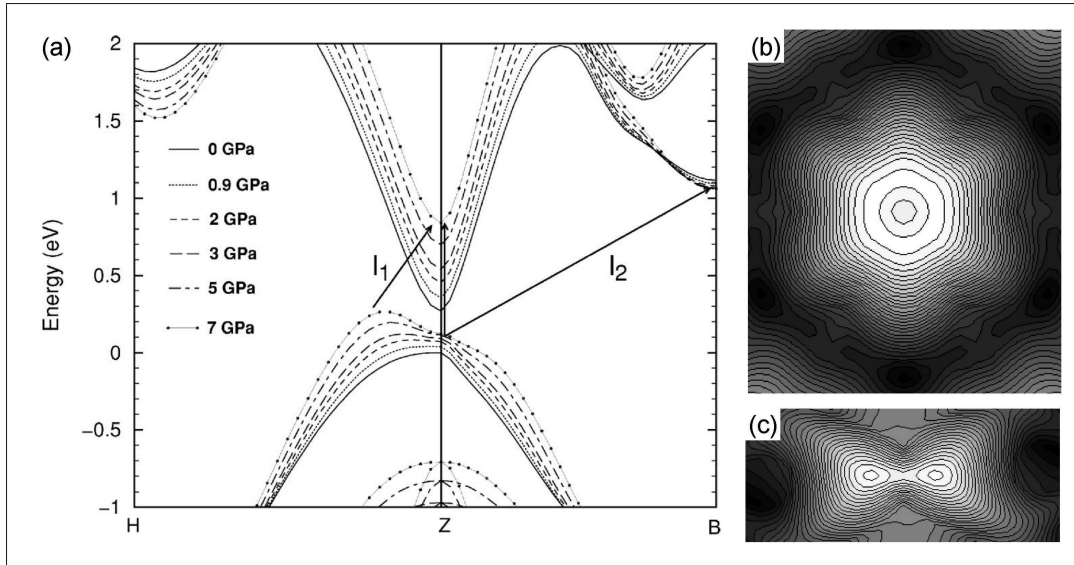


FIGURE 3.8 – (a) Structure de bandes du *InSe* obtenue par calcul NAO-DFT et évolution induite par la pression [Manjon 001, Manjon 004]. Les flèches représentent les transitions indirectes I_1 et I_2 . On note l'apparition d'un maximum secondaire de la bande de valence entre les points Z et H de la zone de Brillouin. (b) Surface d'iso-énergie de la bande de valence toroïdale sous haute pression autour de Z dans le plan ZLH normal à l'axe Γ -Z au point Z de la zone de Brillouin. (c) Surface d'iso-énergie dans le plan Γ ZH, l'axe Γ -Z est en ordonnée, l'axe Γ -H en abscisse. L'énergie est indiquée en échelle de teintes, le gris le plus clair correspond au maximum d'énergie.

De plus, I_1 peut être identifiée à une transition indirecte entre le maximum de la bande de valence qui se développe dans les directions K-L et K-H noté ZH par la suite et le minimum de la bande de conduction en Z comme indiqué sur la figure. La première mise en évidence de cette transition gap direct \rightarrow gap indirect liée au croisement de niveaux qui a lieu au sein de la bande de valence est contenue dans les mesures présentées par Goñi *et al.* [Goñi 1992]. En effet, l'élargissement observé du pic excitonique sous pression débute dès 1 GPa, c'est-à-dire pour une pression bien inférieure à celle du croisement de niveaux dans la bande de conduction ~ 4 GPa mais qui correspond bien à l'émergence du maximum toroïdal. La valeur moyenne calculée entre 0 et 7 GPa du coefficient de pression de la différence d'énergie entre la transition du maximum de la bande de valence en ZH vers le minimum de la bande de conduction en Z et la transition directe au point Z est de -20 meV/GPa. Cette valeur est en bon accord avec le coefficient de pression mesuré pour l'évolution de la différence entre le gap direct et la transition I_1 : -19 ± 5 meV/GPa.

Comme on le voit sur les figures 3.8 (b) et (c) le maximum de la bande de valence adopte sous pression une forme toroïdale de symétrie quasi-cylindrique autour de

l'axe c . Ce maximum secondaire en ZH devient le maximum absolu de la bande de conduction lorsque la pression dépasse 4 GPa . Cependant son influence sur les propriétés optiques du *InSe* est déjà importante au delà de 1 GPa , étant donnée la très faible différence d'énergie entre ce maximum et le maximum au point Z. Pour aller plus loin, on peut modéliser schématiquement cette surface iso-énergie en forme d'anneaux comme étant parfaitement cylindrique autour de l'axe c , qui donne alors une projection circulaire dans un plan contenant k_z (c). La densité d'état correspondante peut alors s'écrire :

$$g_v(E) = 0 \quad \text{pour } E > E_v \quad (3.3a)$$

$$g_v(E) = \frac{m_{vR}^*}{\pi \hbar^2} k_M \quad \text{pour } E < E_v \quad (3.3b)$$

où k_m est le rayon du cercle intérieur de l'anneau et m_{vR}^* est la masse effective décrivant la courbure $\frac{\partial^2 E_v}{\partial k^2}$.

En fait, des mesures d'effet *Hall* sur *InSe* dopé p [Errandonea 005] confirment l'existence d'une modification profonde induite par la pression du maximum de la bande de valence. On note une forte augmentation conjointe de la concentration et de la mobilité des trous sous pression qui peut être comprise comme la signature d'une augmentation significative de la densité d'états accompagnée d'une diminution de la masse effective des trous. Ces deux phénomènes, contradictoires à première vue sont en fait en accord avec l'apparition de la surface d'énergie toroïdale et la densité d'états décrite dans l'équation 3.3a, c'est-à-dire avec le scénario suggéré par les calculs NAO-DFT.

3.1.6 Modèle $\mathbf{k.p}$

A la lumière de ces dernières études, on peut alors proposer un modèle $\mathbf{k.p}$ pour décrire le *InSe* [Segura 003]. Le modèle $\mathbf{k.p}$ permet de calculer la structure de bandes dans toute la zone de *Brillouin* en utilisant comme paramètres les valeurs des gaps et des éléments de matrice des transitions extraites de l'analyse des mesures optiques. Il s'appuie sur une résolution perturbative au premier ordre dans lequel les bandes de conduction et de valence sont couplées par un terme $\frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k.p}$ [Kane 1957, Yu 1996]. Dans le modèle $\mathbf{k.p}$, les masses effectives des électrons sont données par :

$$\frac{m_0}{m_{e\perp}^*} = \left[\frac{m_0}{m_{cZ}^*} \right]_{\perp} = 1 + \frac{2}{m_0} \sum_n \frac{|\langle cZ_1 | P_{\perp} | n \rangle|^2}{E_{cZ} - E_n} \quad (3.4)$$

et

$$\frac{m_0}{m_{e\parallel}^*} = \left[\frac{m_0}{m_{cZ}^*} \right]_{\parallel} = 1 + \frac{2}{m_0} \sum_n \frac{|\langle cZ_1 | P_{\parallel} | n \rangle|^2}{E_{cZ} - E_n} \quad (3.5)$$

De même on peut exprimer les masses effectives des trous :

$$\frac{m_0}{m_{h\perp}^*} = \left[\frac{m_0}{m_{vZ}^*} \right]_{\perp} = 1 + \frac{2}{m_0} \sum_n \frac{|\langle vZ_1 | P_{\perp} | n \rangle|^2}{E_{vZ} - E_n} \quad (3.6)$$

et

$$\frac{m_0}{m_{h\parallel}^*} = \left[\frac{m_0}{m_{vZ}^*} \right]_{\parallel} = 1 + \frac{2}{m_0} \sum_n \frac{|\langle vZ_1 | P_{\parallel} | n \rangle|^2}{E_{vZ} - E_n} \quad (3.7)$$

On note vZ_i et cZ_i les bandes de valence et conduction de représentation Z_i . $\langle vZ_1 | P_{\perp} | n \rangle$ est alors l'élément de matrice de transition dipolaire entre le maximum de la bande de valence et les autres extrema au point Z pour une polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe c . Au point Z, la bande de valence d'énergie la plus haute est principalement formée d'orbitales p_z du Se alors que la bande de conduction d'énergie la plus basse est formée principalement des orbitales s de l' In . Ces deux états électroniques appartiennent à la représentation Z_1 du groupe de symétrie C_{3v} . Le calcul par la méthode NAO-DFT de la fonction diélectrique ε du $InSe$ montre que la transition entre ces états, c'est à dire l'absorption au niveau du gap direct fondamental du $InSe$, est complètement autorisée uniquement pour une polarisation parallèle à c , *i.e.* pour une excitation lumineuse parallèle aux feuillets. En revanche cette transition est interdite pour la polarisation perpendiculaire à c , *i.e.* pour une excitation normale aux feuillets comme on le voit sur l'insert de la figure 3.9.

Ainsi, pour la polarisation parallèle à c , l'élément de matrice $\langle vZ_1 | P_{\parallel} | cZ_1 \rangle$ est très grand [Kuroda 1981] et les équations 3.5 et 3.7 donnent :

$$\left[\frac{m_0}{m_{cZ}^*} \right]_{\parallel} \approx 1 + \frac{2}{m_0} \frac{|\langle cZ_1 | P_{\parallel} | vZ_1 \rangle|^2}{E_g} \quad (3.8)$$

et

$$\left[\frac{m_0}{m_{vZ}^*} \right]_{\parallel} \approx 1 - \frac{2}{m_0} \frac{|\langle vZ_1 | P_{\parallel} | cZ_1 \rangle|^2}{E_g} \quad (3.9)$$

Pour la polarisation perpendiculaire à l'axe c , en revanche, les transitions permises vers cZ_1 et vZ_1 proviennent (i) des bandes de valence vZ_3 (principalement formées d'orbitales $p_x - p_y$ du Se) situées 1 à 1.5 eV en dessous de vZ_1 , et (ii) des bandes de conduction cZ_3 (principalement formées d'orbitales $p_x - p_y$ du In) situées 4 à 5 eV au dessus de vZ_1 [Piccioli 981]. Les équations 3.4 et 3.6 deviennent :

$$\left[\frac{m_0}{m_{cZ}^*} \right]_{\perp} = 1 + \frac{2}{m_0} \frac{|\langle cZ_1 | P_{\perp} | vZ_3 \rangle|^2}{E_{cZ_1} - E_{vZ_3}} + \frac{2}{m_0} \frac{|\langle cZ_1 | P_{\perp} | cZ_3 \rangle|^2}{E_{cZ_1} - E_{cZ_3}} \quad (3.10)$$

et

$$\left[\frac{m_0}{m_{vZ}^*} \right]_{\perp} = 1 + \frac{2}{m_0} \frac{|\langle vZ_1 | P_{\perp} | vZ_3 \rangle|^2}{E_{vZ_1} - E_{vZ_3}} + \frac{2}{m_0} \frac{|\langle vZ_1 | P_{\perp} | cZ_3 \rangle|^2}{E_{vZ_1} - E_{cZ_3}} \quad (3.11)$$

Comme le deuxième terme du second membre de l'équation 3.11 est positif et le troisième négatif, ils se compensent partiellement ce qui engendre une masse importante pour les trous dans le plan des feuillets. Cette valeur est cohérente avec la faible dispersion de la bande de valence autour du point Z dans les direction Z-B et Z-H.

Ainsi, la masse effective présente une anisotropie inhabituelle puisque $m_{h\parallel}^* < m_{h\perp}^*$. Cette particularité est cependant cohérente avec les conclusions de *Ferrer-Roca et al.* [Ferrer-Roca 1997]. Dans ce travail, le tenseur de masse effective pour les trous est déterminé par des mesures d'énergie d'ionisation d'accepteurs peu profonds et $m_{h\perp}^*/m_{h\parallel}^* = 3.5$.

Ceci permet de formuler une interprétation de l'émergence du maximum toroïdal de la bande de valence : les calculs NAO-DFT montrent que la différence d'énergie entre les bandes Z_3 *In* $p_x - p_y$ et la bande de valence d'énergie la plus haute ($(E_{vZ_1} - E_{cZ_3})$ dans l'équation 3.11) augmente avec la pression, alors que la différence d'énergie avec les bandes Z_3 *Se* $p_x - p_y$ ($(E_{vZ_1} - E_{vZ_3})$) diminue sous haute pression. Ainsi, le terme négatif dans l'équation 3.11 correspondant au couplage $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ entre vZ_1 et cZ_3 diminue en valeur absolue alors que le terme positif de couplage $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ entre vZ_1 et vZ_3 augmente ce qui conduit, au delà d'une valeur critique de la pression, à une courbure positive de la bande de valence d'énergie la plus haute au point Z de la zone de *Brillouin*.

Pour obtenir un modèle plus réaliste, il est nécessaire de prendre en compte deux interactions supplémentaires. D'une part, le couplage spin-orbite mélange les états p_z et $p_x - p_y$ de la représentation Z_6 du groupe C_{3v} ($J = 1/2$). D'autre part, même en l'absence de ce couplage, ces orbitales appartiennent à des représentations différentes uniquement le long de la direction Γ -Z de la zone de *Brillouin*. A partir de la dépendance en énergie de la fonction diélectrique, on peut déduire que l'élément de matrice de cette contribution dépend de k_{\perp}^2 .

Ainsi, on peut écrire la fonction d'onde des états proches du maximum de la bande de valence dans le plan $k_x k_y$ comme :

$$|vZ, k_{\perp}\rangle = |vZ_1\rangle + A|vZ_3\rangle + Bk_{\perp}^2|vZ_3\rangle \quad (3.12)$$

où A est une constante décrivant l'intensité du couplage spin-orbite et B celle du mélange entre les états p_z et $p_x - p_y$ hors de l'axe Γ -Z. L'élément de matrice $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ avec la bande de conduction de plus basse énergie devient donc, puisque $\langle vZ_1|P_{\perp}|cZ_1\rangle :$

$$\langle vZ, k_{\perp}|P_{\perp}|cZ\rangle = A\langle vZ_3|P_{\perp}|cZ_1\rangle + Bk_{\perp}^2\langle vZ_3|P_{\perp}|cZ_1\rangle \quad (3.13)$$

Finalement, on doit donc ajouter un terme à l'équation 3.11 pour décrire la dé-

pendance de la masse effective en k_{\perp} :

$$\left[\frac{m_0}{m_{vZ}^*} \right]_{\perp} (k_{\perp}) = 1 + \frac{2}{m_0} \frac{|\langle vZ_1 | P_{\perp} | vZ_3 \rangle|^2}{E_{vZ_1} - E_{vZ_3}} + \frac{2}{m_0} \frac{|\langle vZ_1 | P_{\perp} | cZ_3 \rangle|^2}{E_{vZ_1} - E_{cZ_3}} - (A + Bk_{\perp}^2)^2 \frac{|\langle vZ_3 | P_{\perp} | cZ_1 \rangle|^2}{E_g} \quad (3.14a)$$

$$\left[\frac{m_0}{m_{vZ}^*} \right]_{\perp} (k_{\perp}) = \left[\frac{m_0}{m_{vZ}^*} \right]_{\perp} (0) - (A + Bk_{\perp}^2)^2 \frac{|\langle vZ_3 | P_{\perp} | cZ_1 \rangle|^2}{E_g} \quad (3.14b)$$

où $\left[\frac{m_0}{m_{vZ}^*} \right]_{\perp} (0)$ englobe les termes déjà présents dans l'équation 3.11. Ainsi, même si au delà d'une certaine valeur de pression les deux premières contributions se compensent et conduisent à une courbure positive de la bande au point Z *i.e* en $k_{\perp} = 0$, les termes supplémentaires de couplage seront dominant pourvu que k_{\perp} soit suffisamment grand. Ils vont alors contribuer à l'émergence d'un maximum de la bande de valence avec une courbure négative pour $k_{\perp} \neq 0$ c'est-à-dire en dehors de l'axe c , avec une symétrie quasi-cylindrique.

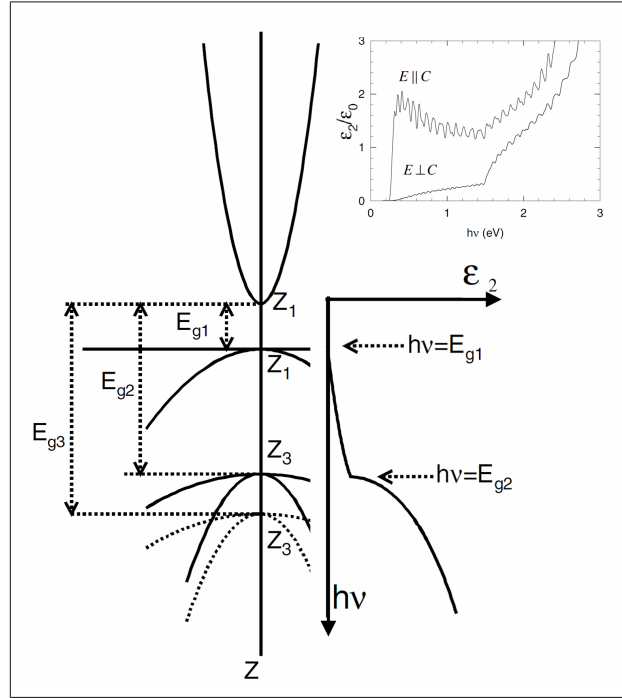


FIGURE 3.9 – Schéma illustrant le lien entre la structure de bandes au niveau du gap direct et la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans le cas d'une polarisation perpendiculaire à l'axe c . Insert : partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée par la méthode NAO-DFT pour les deux polarisations $E \parallel c$ et $E \perp c$ d'après [Segura 003].

Le calcul de la fonction diélectrique par la méthode NAO-DFT, permet également

de comprendre pourquoi seulement deux transitions E'_1 et E_1 sont observées dans *InSe* [Kuroda 1980, Ulrich 1996]. Ceci est en apparence contradiction avec l'existence de deux paires notée $v2$ et $v3$ de bandes de valence dégénérées Z_3 issues des orbitales $p_x - p_y$ du *Se* qui se séparent en quatre bandes non-dégénérées sous l'effet du couplage spin-orbite. En comparant sur la figure 3.9 la partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique, qui décrit l'absorption, et la structure de bandes, on se rend compte que la paire de bandes $v3$ de plus basse énergie (en pointillés sur le schéma) ne contribue pas à ε_2 , bien que la transition vers la bande de conduction soit permise par symétrie puisque $v2$ et $v3$ font partie de la même représentation Z_3 .

Selon une approche CLOA (combinaison linéaire des orbitales atomiques), la paire d'états doublement dégénérés *Se* $p_x - p_y$ en Z peut être vue comme les combinaisons symétrique et antisymétrique d'états des demi-feuillets notés α et β ce qui s'écrit, sans normaliser les fonctions d'ondes : $|v2\rangle \approx |v_\alpha\rangle + |v_\beta\rangle$ et $|v3\rangle \approx |v_\alpha\rangle - |v_\beta\rangle$. Les éléments de matrice des transitions de ces états vers la bande de conduction avec une polarisation perpendiculaire à c deviennent :

$$P_{v2 \rightarrow c} = \langle v2 | P_\perp | c \rangle = \langle v_\alpha | P_\perp | c \rangle + \langle v_\beta | P_\perp | c \rangle \quad (3.15a)$$

$$P_{v3 \rightarrow c} = \langle v3 | P_\perp | c \rangle = \langle v_\alpha | P_\perp | c \rangle - \langle v_\beta | P_\perp | c \rangle \quad (3.15b)$$

Puisque les états des demi-feuillets sont identiques, un de ces deux éléments de matrice sera proche de 0 et l'autre très grand. En considérant l'effet du couplage spin-orbite qui divise chaque paire d'états dégénérés Z_3 en deux états Z_6 ($J = 1/2$) et $Z_4 - Z_5$ ($J = 3/2$). Les deux transitions E'_1 et E_1 observées par les mesures d'absorption ou d'électro-réflexance (Cf : figure 3.5) ont donc pour état initial les deux états Z_6 et $Z_4 - Z_5$ issus de la paire $p_x - p_y$ $v2$ et on a donc $E'_1 < E_{g2} < E_1$, notons que le résultat du calcul de ε_2 par NAO-DFT présenté dans l'insert ne fait apparaître que deux transitions au lieu de trois car ce calcul ne prend pas en compte l'interaction spin-orbite. A l'inverse, les transitions depuis les états issus de $v3$ sont caractérisés par des éléments de matrice faibles ce qui explique qu'elles ne contribuent pas à ε_2 .

3.1.7 Exciton, diamagnétisme et niveaux de *Landau*

En fait, contrairement à l'étude par NAO-DFT de l'influence de la pression, il n'existe pas de simulation numérique avancée de la structure de bandes du *InSe* sous champ magnétique. De plus, les interactions avec le champ magnétique appliqué possèdent une symétrie cylindrique, alors que l'interaction de *Coulomb* a une symétrie sphérique. Il n'est donc pas possible de déterminer analytiquement de manière exacte les solutions de l'équation de *Schrödinger* décrivant un exciton sous champ magnétique. Nous allons donc utiliser des modèles analytiques simples pour décrire l'évolution de l'exciton et des bandes de conduction et de valence sous champ magnétique dans différents cas limite. On l'a vu, l'énergie caractéristique de l'exciton

est le *Rydberg* effectif $R^* = 13.6 \text{ meV}$. D'autre part, lorsque le champ devient suffisamment intense, on observe, si la mobilité des porteurs est suffisamment grande, une quantification du mouvement des électrons et des trous dite quantification de *Landau*. L'énergie caractéristique est alors, avec ω_c la pulsation cyclotron :

$$\frac{\hbar e B}{2\mu_{\perp}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_c \quad (3.16)$$

Pour estimer l'influence du champ magnétique sur la structure de bandes, on définit alors le nombre sans dimension γ tel que :

$$\gamma = \frac{\text{Energie cyclotron}}{\text{Energie de Rydberg}} = \frac{\frac{\hbar e B}{2\mu_{\perp}}}{R^*} \quad (3.17)$$

Avec $\mu_{\perp} = 0.117 m_0$, γ est égal à 1 pour un champ appliqué de $\sim 30 T$. Ainsi, le domaine expérimental exploré dans nos expériences entre 0 et 55 T couvre trois domaines :

- $B < 20 T$ *i.e.* $\gamma < 1$: domaine du champ faible : la structure de bandes est peu modifiée et on peut décrire les effets du champ magnétique sur l'exciton comme une perturbation
- $B > 40 T$ *i.e.* $\gamma > 1$: domaine du champ fort : la structure de bandes est profondément modifiée par la quantification de *Landau*, l'interaction de *Coulomb* peut être traitée comme une perturbation des états de *Landau* pour les électrons et les trous.
- $20 T < B < 40 T$ *i.e.* $\gamma \sim 1$: domaine du champ intermédiaire : les effets du champ magnétique et de l'interaction électrons-trous sont d'importance similaire et la description est non triviale. Il existe en particulier plusieurs hypothèses pour relier les états purement excitoniques de champ faible (symétrie sphérique) aux états de champ fort (symétrie cylindrique).

3.1.7.1 Limite de champ faible : décalage diamagnétique de l'exciton

A la limite du champ faible, le traitement perturbatif du seul terme comprenant le champ magnétique pour des états excitoniques de type s , tels que $\langle L_z \rangle = 0$, introduit un terme supplémentaire à l'énergie de ces états. C'est le décalage diamagnétique. Pour un composé anisotrope comme le *InSe*, on peut montrer que l'on obtient alors [Taguchi 1988, Watanabe 2003, Le Toullec 1980, Goñi 1992] :

$$\Delta E_{1s} = \frac{\hbar^4}{32\pi e^2} \frac{\varepsilon_{\perp}^2 \varepsilon_{\parallel}}{\mu_{\perp}^2} \frac{1}{3} \left(\frac{2}{\varepsilon_{\perp} \mu_{\perp}} + \frac{1}{\varepsilon_{\parallel} \mu_{\parallel}} \right) B^2 = \sigma_{\parallel} B^2 \quad (3.18)$$

Nous avons ici exprimé en eV/T le coefficient diamagnétique : σ_{\parallel} de l'exciton lorsque $B \parallel c$ qui dépend à la fois des composantes de la fonction diélectrique $\varepsilon_{\perp, \parallel}$ et

du tenseur de masse effective réduite de l'exciton $\mu_{\perp,\parallel}$. D'un point de vue semiclassique, l'origine du décalage diamagnétique est la suivante : du fait de leur charge $\pm e$ les électrons et les trous créent un courant de charge en se déplaçant sous l'effet du champ magnétique. Ce courant crée alors un champ qui s'oppose au champ appliqué et peut être considéré comme un dipôle magnétique anti-parallèle au champ appliqué. L'énergie du système électron-trou est donc décalée vers les hautes énergies ce qui tend à diminuer l'énergie de liaison de l'exciton.

Avec les valeurs rassemblées dans le tableau 3.1, on obtient $\sigma_{\perp,\parallel} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/T}^2$. De même que pour l'état $1s$, la perturbation diamagnétique sur les états excités s est quadratique en B :

$$\Delta E_{ns} = \frac{n^2(5n^2 + 1)}{6} \sigma_{\parallel} B^2 \quad (3.19)$$

Le clivage *Zeeman* intervient également (Cf : 2.1.3) et s'ajoute à la variation quadratique en B . Pour les états $2p$, la contribution *Zeeman* orbitale lève la dégénérescence sur L_Z en trois états $\langle L_Z \rangle = \pm 1, 0$ d'énergie :

$$E(L_Z = \pm 1, 0) = L_Z \frac{\hbar\omega_c}{2} \quad (3.20)$$

Les propriétés magnéto-optiques de l'exciton du *InSe* n'ont pas été beaucoup étudiées. On remarque seulement deux études à faible champ $B < 5 \text{ T}$ [Merle 1978, Saintonge 1982, Saintonge 1984]. L'utilisation des techniques de spectroscopie de modulation permet d'identifier les niveaux $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$ de l'exciton ainsi que deux structures attribuées aux niveaux de *Landau* $N = 2$ et $N = 3$. Une masse effective $\mu_{\perp} = 0.090 \pm 0.010 m_0$ est extraite ainsi qu'une valeur du coefficient diamagnétique $\sigma_{\perp} = 14 \pm 2 \times 10^{-6} \text{ eV/T}^2$. Une autre étude présente des mesures de magnéto-absorption jusqu'à 38 T [Kuroda 1979] portant sur les propriétés de l'exciton lié à la transition E'_1 . Une masse effective $\mu_{\perp} = 0.119 \pm 0.007 m_0$ est proposée.

3.1.7.2 Limite de champ fort : quantification de *Landau*

A la limite de champ fort, les effets magnétiques ne peuvent plus être traités simplement comme des perturbations. On observe une quantification des états électroniques : la quantification de *Landau* [Landau 1930]. Les bandes d'énergies sont alors divisées en N sous-bandes. On peut formellement décrire un système d'électrons libres à deux dimensions dans un champ magnétique fort comme un oscillateur harmonique [Miura 2008, Yu 1996]. Les états propres ont alors des énergies quantifiées équidistantes :

$$E_N = \left(N + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e B}{m_0} \quad \text{avec } N = 0, 1, 2, \dots \quad (3.21)$$

Dans un semiconducteur, pour les électrons (ou les trous) de *Bloch*, on obtient le même résultat en remplaçant la masse de l'électron libre m_0 par la masse effective

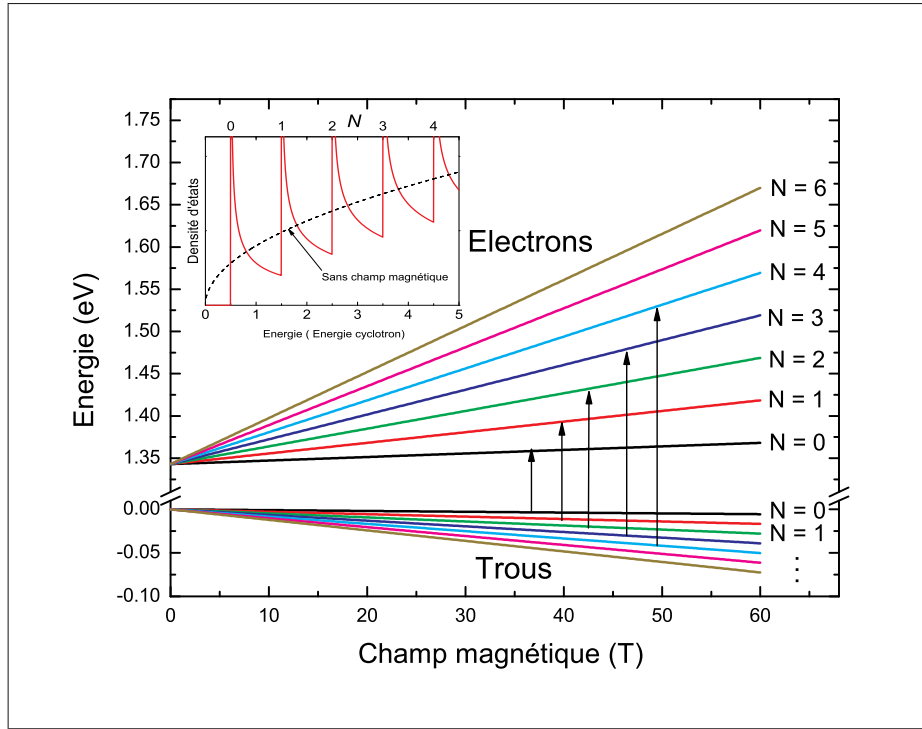


FIGURE 3.10 – Niveaux de *Landau* pour les électrons et les trous. Les transitions sont permises pour $\Delta N = 0$ (flèches). Insert : Densité d'états correspondante illustrant la création des sous bandes (rouge). La densité d'état $\propto \sqrt{E}$ d'un système 3D sans champ magnétique est tracée pour comparaison (noir).

$m_{e,h}^*$ pour une bande parfaitement parabolique. On a alors :

$$E_N = \left(N + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e B}{m_{e,h}^*} \quad \text{avec } N = 0, 1, 2, \dots \quad (3.22)$$

Dans l'interprétation semi-classique, les électrons et les trous décrivent des orbites fermées sous l'influence de la force de *Lorentz* $q \vec{v} \wedge \vec{B}$ dès lors que \vec{B} est suffisamment intense. La quantification de *Bohr-Sommerfeld* conduit alors à une quantification de la surface des orbites en quanta de h/eB .

En fait, pour une description plus réaliste, il est indispensable de prendre en compte la non-parabolicité et la dégénérescence des bandes de valence et de conduction ainsi que les effets d'interaction de *Coulomb* entre les électrons et les trous. Le modèle simple des niveaux de *Landau* est alors une approximation des états sous champ magnétique intense.

Pour un modèle simple à deux bandes paraboliques, couplées uniquement par une interaction $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et distantes d'un gap E_g , on obtient finalement deux bandes non-paraboliques. En utilisant la quantification $\hbar^2 k^2 / 2m_e^*(0) = (N + 1/2)\hbar\omega_c(0)$ la rela-

tion de dispersion pour la sous bande N d'électrons s'écrit :

$$E(N) = \frac{1}{2} \left[-E_g + \sqrt{E_g^2 + 4E_g \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c} \right] \quad (3.23)$$

où $m_e^*(0)$ désigne la masse effective pour $k = 0$, en bas de bande. Les niveaux de *Landau* linéaires de l'équation 3.22 sont alors l'approximation de 3.23 à faible énergie. On peut aussi réécrire 3.23 pour faire apparaître la courbure des niveaux de *Landau* :

$$E(N) \left(1 + \frac{E(N)}{E_g} \right) = \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c(0) \quad (3.24)$$

ou en fonction de la masse effective :

$$\frac{1}{m^*(E)} = \frac{1}{m^*(0)} \left(1 - \frac{2(N+1)\hbar eB}{E_g m^*(0)} \right) \quad (3.25)$$

3.1.7.3 Magnéto-absorption oscillatoire

La quantification de *Landau* se traduit par une grande richesse d'effets utilisés par le physicien (Cf. [ref chap 1]). Dans le domaine optique, on peut observer un phénomène mis en évidence dans les années 1950 sur le germanium *Ge* et l'antimoniure d'indium *InSb* [Zwerdling 1959, Roth 1959, Pidgeon 1966] : la magnéto-absorption oscillatoire. En effet, les transitions inter-bandes dipolaires entre niveaux de *Landau* sont permises si le moment cinétique est conservé ce qui s'exprime par $\Delta N = N_{Electrons} - N_{Trous} = 0$. Sous champ magnétique, on voit alors apparaître des bandes d'absorptions distantes de $\hbar\omega_c$. Le coefficient d'absorption α est fortement perturbé et présente des oscillations autour du profil d'absorption relatif au gap direct, reflétant la densité d'états de *Landau* (Cf : figure 3.10). On rappelle que le coefficient d'absorption α est défini à partir de l'intensité spectrale transmise $I_t(E)$, de l'épaisseur d de l'échantillon et de l'intensité spectrale de référence $I_0(E)$:

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_t(E)}{I_0(E)} \right) \quad (3.26)$$

Pour un gap direct, en l'absence de champ magnétique, la densité d'états caractéristique d'un système 3D $g(E) \propto \sqrt{E}$ est reflétée par le coefficient d'absorption :

$$\alpha(B = 0) = \alpha_0 = K(2\mu)^{3/2} \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (3.27)$$

En présence d'un champ magnétique B , dans un modèle simple à deux bandes paraboliques au niveau d'un gap direct α devient :

$$\alpha(B) = K\hbar eB(2\mu)^{1/2} \sum_N \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega - E_g - \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c}} \quad (3.28)$$

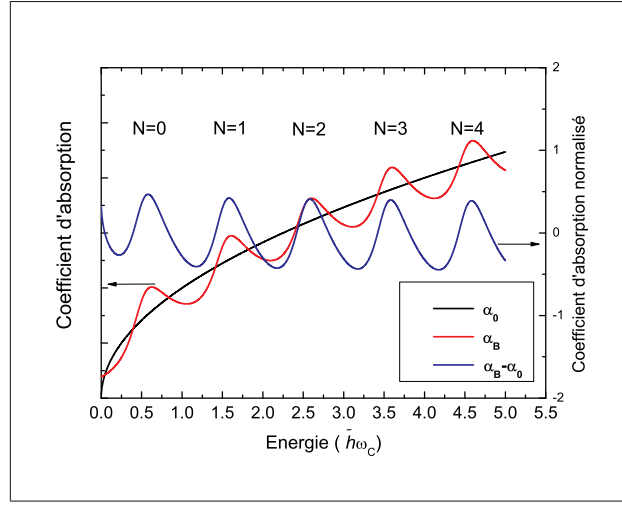


FIGURE 3.11 – Coefficient d’absorption avec (rouge) et sans (noir) champ magnétique calculé dans un modèle simple à deux bandes paraboliques au niveau d’un gap direct selon un modèle $\mathbf{k.p}$ d’après [Roth 1959, Miura 2008]. Les bandes d’absorption entre les niveaux de *Landau* $N = 0, 1, 2$ illustrent le phénomène de magnéto-absorption oscillatoire. On a aussi tracé (bleu) la différence $\alpha(B) - \alpha_0$

On voit alors apparaître les bandes d’absorption par la divergence de α pour $\hbar\omega - E_g = (N + \frac{1}{2}) \hbar\omega_c$, c’est-à-dire les transitions observées ont des énergies données par :

$$E_N = E_g + \left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B}{m_e^*} + \left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B}{m_h^*} \quad (3.29a)$$

$$= E_g + \left(N + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \quad \text{avec} \quad \omega_c = \frac{eB}{\mu} \quad (3.29b)$$

Dans un système réel, la divergence est supprimée par l’élargissement des niveaux de *Landau* consécutif à l’existence de processus de perte d’énergie des porteurs de charge par diffusion. On peut alors écrire $\alpha(B)$ moyennant l’introduction d’une largeur γ pour les niveaux de *Landau*, en posant $\hbar\omega_N = E_g + (N + \frac{1}{2}) \hbar\omega_c$:

$$\alpha(B) = K \hbar e B (2\mu)^{1/2} \sum_N \sqrt{\frac{\omega - \omega_N + \sqrt{(\omega - \omega_N)^2 + \gamma^2}}{2\hbar[(\omega - \omega_N)^2 + \gamma^2]}} \quad (3.30)$$

On peut alors tracer $\alpha(B)$ sur la figure 3.11. On remarque les pics correspondant à l’existence des bandes d’absorption entre niveaux de *Landau* de même nombre quantique N . On a aussi tracé sur ce graphe l’évolution de $\alpha(B) - \alpha_0$ que l’on peut exprimer comme :

$$\begin{aligned} \alpha(B) - \alpha_0 &= -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_t(E, B)}{I_0(E)} \right) + \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_t(E, B=0)}{I_0(E)} \right) \\ &= -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_t(E, B)}{I_t(E, B=0)} \right) \end{aligned} \quad (3.31a)$$

Un point important à remarquer ici est la forme des oscillations observables en magnéto-absorption oscillatoire. Il s'agit clairement de bandes d'absorption asymétriques, à la différence des oscillations quantiques de magnéto-résistance longitudinale dues à l'effet *Shubnikov-de Haas* [Miura 2008].

Ainsi, les mesures de magnéto-absorption oscillatoire permettent de sonder la masse effective réduite perpendiculaire au champ appliqué et la non parabolicité des bandes en utilisant des mesures dans le domaine optique qui sont réalisables sous haute pression avec un dispositif à enclumes de diamant. En effet, en résonance cyclotron [Miura 2008], on réalise des transitions intra-bande $\Delta N = 1$ ce qui permet d'accéder directement, selon le cas, à la masse effective des électrons ou des trous. Cependant ces mesures mettent en jeu des énergies beaucoup plus faibles $\sim 5 - 35$ meV *i.e* des longueurs d'ondes beaucoup plus grandes $\lambda \sim 10 - 160$ μm dans le domaine de l'infra-rouge lointain. De telles longueurs d'ondes, comparables aux dimensions caractéristiques des échantillons et de la chambre de compression rendent difficile la réalisation de mesures de résonance cyclotron du fait de la diffraction.

3.1.8 Motivations

Le modèle $\mathbf{k.p}$ proposé pour ce composé permet de rendre compte de la plupart des observations sur les propriétés électroniques et optiques du *InSe* comme l'anisotropie inhabituelle des masses effectives $m_{\parallel}^* < m_{\perp}^*$. Le faible coefficient d'absorption au niveau du gap fondamental pour une polarisation perpendiculaire à c , est interprété en considérant que les deux bandes impliquées dans cette transition fondamentale sont toutes deux de symétrie Z_1 . Ainsi, la transition est interdite par les règles de sélection de spin. Ceci implique alors, puisque l'élément de matrice de la transition $vZ_1 \rightarrow cZ_1$ est faible, que la masse effective des électrons dans le plan des feuillets $m_{e\perp}^*$ est principalement déterminée (Cf : équation 3.10) par les éléments de matrice d'interaction $\mathbf{k.p}$ avec les bandes de valences $v2$ de symétrie Z_3 . Ainsi, cette masse effective est elle proportionnelle à l'énergie de transition E'_1 , et non à l'énergie de gap E_g .

L'un des objectifs de ce travail est d'apporter des validations expérimentales supplémentaires et originales pour ce modèle. A cet effet, on se propose de mesurer l'évolution de la masse effective des électrons induite par la pression, par des mesures de magnéto-absorption oscillatoire sous haute pression, et de la comparer avec l'évolution des transitions E_g [Goñi 1992] et E'_1 [Kuroda 1980, Ulrich 1996].

De plus, les mesures magnéto-optiques constituent une nouvelle méthode pour sonder les propriétés du sélénure d'indium sous pression. On cherchera en particulier à mettre en évidence l'émergence du maximum toroïdal prédit par les calculs NAO-DFT et nécessaire pour rendre compte de la disparition progressive des bandes

d'absorption liées à l'exciton sous pression.

3.2 Résultats : mesures d'absorption

Nous avons réalisé des mesures d'absorption et de magnéto-absorption sur $n - InSe$ dans le domaine optique entre $0.8 eV$ ($\lambda = 1600 nm$) et $2.5 eV$ ($\lambda = 500 nm$), à basse température ($4 K$), sous haute pression jusqu'à $p \sim 5 GPa$ et champ pulsé ($53 T$). Les échantillons proviennent de lingots synthétisés par *A. Chevy* par la méthode de *Bridgman* [Chevy 1977].

3.2.1 Absorption à basse température

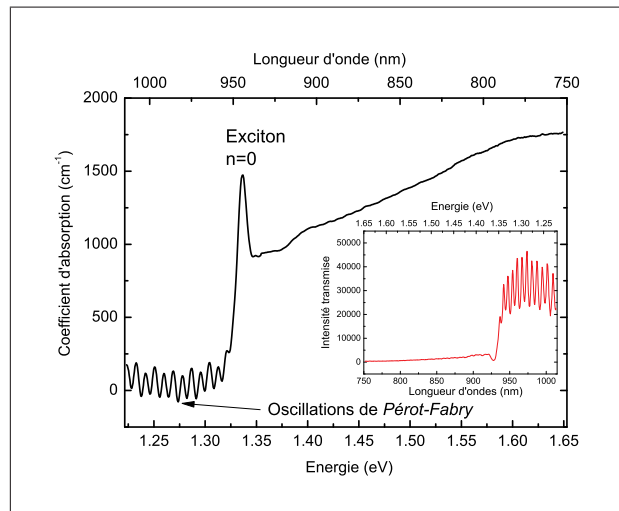


FIGURE 3.12 – Coefficient d'absorption dans la région du gap direct mesuré à basse température ($4 K$) dans la cellule à enclumes de diamant. Le pic excitonique $n = 1$ est bien visible, ainsi que le régime d'oscillations de *Pérot-Fabry*. Insert : Spectre de lumière transmise brut.

Dans la région spectrale explorée, le spectre du $InSe$ présente trois phénomènes visibles sur la figure 3.12 :

- un front d'absorption caractéristique de l'existence du gap direct vers $1.3 eV$
- un pic étroit et intense d'absorption caractéristique du niveau $n = 1$ de l'exciton
- un régime d'oscillations de *Pérot-Fabry* dans la région $E < E_g$

L'observation de ces oscillations est due à la combinaison de plusieurs effets : (i) la faible épaisseur de l'échantillon $d \sim 20 \mu m$, (ii) le caractère lamellaire du $InSe$ permettant de cliver facilement le cristal et donc d'avoir des surfaces peu diffusantes et (iii) un faible coefficient d'absorption $\alpha \sim 10^3 cm^{-1}$. L'échantillon agit alors

comme une cavité de *Pérot-Fabry* et transmet mieux certaines longueurs d'ondes que d'autres du fait d'interférences à N ondes. On peut extraire l'épaisseur d connaissant l'indice n et deux longueurs d'ondes consécutives transmises autour de λ séparées de $\Delta\lambda$:

$$d = \frac{\lambda^2}{2n\Delta\lambda} \quad (3.32)$$

Sur le spectre de la figure 3.12 on relève pour $\lambda = 954 \text{ nm}$ un $\Delta\lambda = 6.4 \text{ nm}$. Avec $n = 2.71$ en dessous du gap on obtient alors $d = 26.2 \text{ }\mu\text{m}$. Dans notre cas, on n'a pas véritablement accès à l'intensité spectrale de référence car la seule information collectée au moment de la mesure est le spectre de la lumière transmise à travers l'échantillon. On ne peut pas, dans notre montage expérimental, focaliser à côté de l'échantillon pour mesurer un *vrai* $I_0(E)$. Cependant, on peut mesurer la réponse spectrale de notre système en l'absence d'échantillon et avoir ainsi une mesure approchée de $I_0(E)$.

Le spectre d'absorption obtenu est toutefois en bon accord avec le spectre attendu [Camassel 1978, Segura 1997] et l'intensité de l'absorption excitonique témoigne d'une bonne qualité cristalline.

3.2.2 Absorption sous haute pression : tendances générales

Avant de présenter en détails les mesures de magnéto-absorption, il n'est pas inutile de préciser que l'évolution du spectre d'absorption à champ nul en fonction de la pression est en bon accord avec les précédentes études [Goñi 1992, Manjon 1999] :

- l'énergie de l'état fondamental de l'exciton diminue jusqu'à 0.5 GPa avant d'augmenter assez rapidement pour les pressions plus élevées.
- l'intensité du pic excitonique $n = 1$ décroît progressivement au-dessus de $\sim 1 \text{ GPa}$, et le pic n'est plus observable au delà de $\sim 3 \text{ GPa}$ environ.

3.3 Mesures de magnéto-absorption à pression ambiante

3.3.1 Tendances générales

Sous champ magnétique, le spectre d'absorption est fortement modifié, et l'on observe l'apparition de plusieurs bandes d'absorption supplémentaire dans la gamme d'énergie supérieure à l'énergie du gap direct. La figure 3.13 présente une vue d'ensemble de l'évolution du spectre de magnéto-absorption en fonction de l'intensité du champ appliqué. On remarque que le pic excitonique vers 1.34 eV est peu influencé par le champ. En revanche, pour un champ supérieur à $\sim 20 \text{ T}$ on voit émerger des bandes d'absorption supplémentaire dont l'énergie évolue linéairement avec le champ.

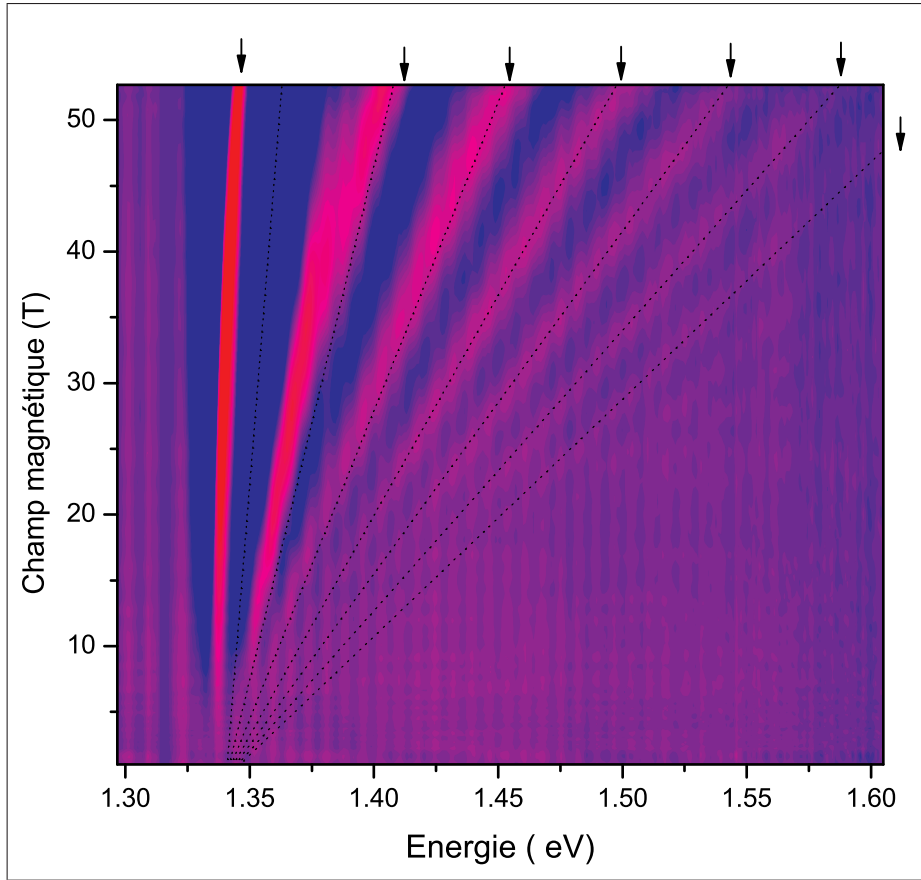


FIGURE 3.13 – Magnéto-absorption du *InSe* à 4 K mesurée jusqu'à 53 T. L'intensité d'absorption normalisée par rapport au spectre à champ nul est tracée en échelle de teintes (bleu : absorption faible → rouge : forte absorption). On remarque le pic excitonique vers 1.34 eV et l'apparition de bandes d'absorption supplémentaire sous champ intense magnétique qui évoluent linéairement avec le champ (flèches).

Il s'agit d'une signature de la quantification de *Landau* à travers le phénomène de magnéto-absorption oscillatoire.

Pour contourner le problème de l'impossibilité de collecter le spectre de référence $I_0(E)$, nous avons utilisé la même méthode que les pionniers *Zwerdling*, *Lax* et *Roth* [*Zwerdling 1959*], à savoir diviser le spectre de l'intensité transmise sous champ par le spectre mesuré dans les mêmes conditions à champ nul, *i.e.* on calcule $I_t(E, B)/I_t(E, B = 0)$. On augmente ainsi la sensibilité de détection des oscillations du coefficient d'absorption : passage de $I_t(E, B)$ à $I_t(E, B)/I_t(E, B = 0)$: figure 3.14(a) et (b). On remarque aussi la bonne adéquation qualitative entre 3.14 (c) et le spectre attendu présenté figure 3.11. On peut alors extraire pour chaque valeur de B les énergies de l'exciton et des différentes bandes d'absorption observées. On peut ainsi tracer le diagramme $E(B)$ représenté sur la figure 3.15. Il apparaît alors clairement que l'énergie des bandes d'absorption dépend linéairement du champ appliqué. La quan-

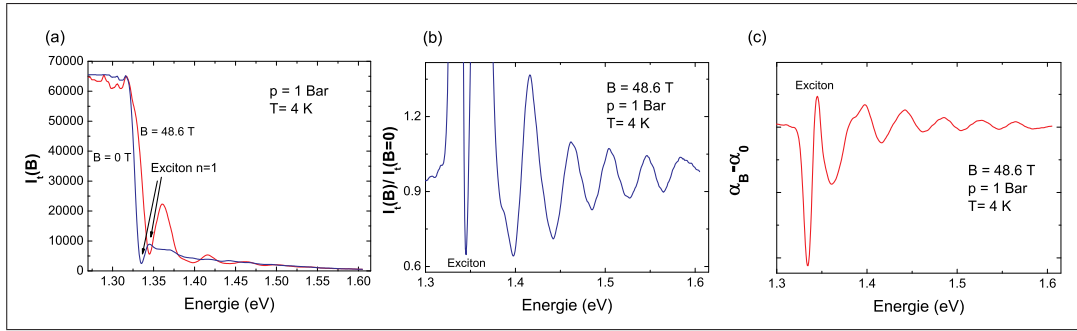


FIGURE 3.14 – Spectre typique de magnéto-absorption à 4 K et 49 T. (a) Intensité transmise I_t mise en regard du spectre de transmission à champ nul. (b) Intensité transmise normalisée $I_t(E, B)/I_t(E, B = 0)$. (c) $\alpha_B - \alpha_0$.

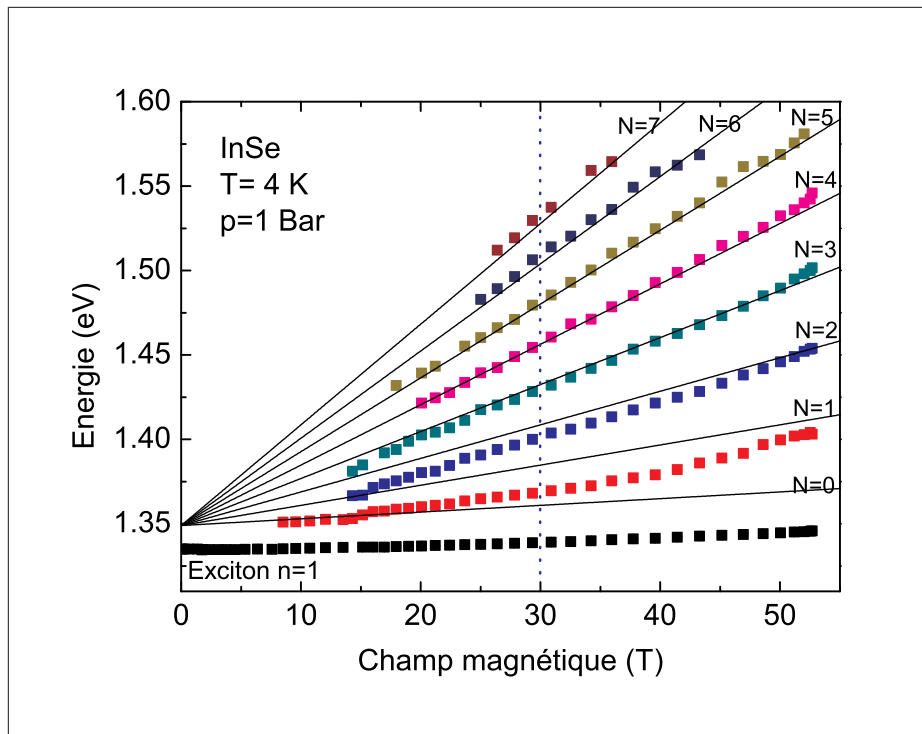


FIGURE 3.15 – Diagramme $E(B)$ de magnéto-absorption à pression ambiante et basse température. En plus des points expérimentaux (carrés) on a représenté une série de niveaux de *Landau* (traits pleins), et une ligne pointillée signalant la valeur de B pour laquelle $\gamma = 1$ *i.e* séparant les domaines de champ faible et fort pour l'exciton (carrés noirs).

tification de *Landau* est bien mise en évidence et le comportement est qualitativement en accord avec le modèle présenté (Cf : 3.1.7.3), surtout dans le domaine des hautes énergies, c'est-à-dire pour les niveaux $N > 3$. Il est intéressant de remarquer que l'on arrive à distinguer 7 transitions différentes, en plus du pic excitonique $n = 1$,

jusqu'à une énergie 250 meV au dessus du gap. Le clivage *Zeeman* n'a pu en revanche être quantifié car la polarisation n'est pas contrôlée, et on mesure la superposition de transitions induites par des photon de spin $+1$ et -1 c'est-à-dire pour les polarisations circulaires droite ou gauche. On peut grossièrement estimer $g \sim 2$, par analogie avec des mesures sur le *GaSe* [Watanabe 2003], ce qui conduit à une levée de dégénérescence de spin de l'ordre de $g\mu_B B \sim 6 \text{ meV}$ à 50 T . Étant donnée la largeur des bandes mesurées (Cf : figure 3.14), il est difficile de distinguer l'effet du clivage de spin dans nos résultats.

Cependant, l'évolution des pics de faible nombre quantique $N \leq 2$ est assez différente d'une pure croissance linéaire en B , en particulier en dessous de 40 T . On peut attribuer cette déviation aux interactions de *Coulomb* entre électrons et trous des niveaux de *Landau* puisque, lorsqu'on augmente le champ au delà de $\sim 40 \text{ T}$, *i.e.* lorsque l'on augmente le ratio γ entre énergie cyclotron et énergie de liaison de l'exciton, les états observés semblent tendre vers le comportement linéaire en B . En fait, il s'agit du régime de champ intermédiaire décrit brièvement en 3.1.7. Il peut également sembler étrange de ne pas observer de bande d'absorption $N = 0$. En fait celle-ci est probablement masquée par le flanc d'élargissement gaussien du continuum prévu par le modèle d'*Elliot* [Yu 1996] dont la largeur est plus importante que celle de l'exciton.

On peut également remarquer, sur le graphe en couleurs de la figure 3.13, une singularité sur le comportement de la première bande de *Landau* ($\sim 1.35 \text{ eV}$) vers 42 T . On voit apparaître deux pics, visibles sur la figure 3.14 qui semblent décrire un évitement de croisement de niveaux. Comme la différence d'énergie mesurée entre ces pics et le niveau de *Landau* $N = 0$ théorique est égale (26 meV) à l'énergie des phonons LO responsables (i) d'un pic dans le spectre d'absorption à $E_{Exc} + LO$ [Piccioli 981] et (ii) de l'effet magneto-polaron observé en résonance cyclotron [Nicholas 1992] on peut imaginer associer cette singularité à un effet de couplage electron-phonon.

On a tracé l'évolution de l'énergie de l'exciton sous champ magnétique sur la figure 3.16, en ajoutant également les points expérimentaux obtenus jusqu'à 5 T par *Saintonge* et *Brebner* [Saintonge 1984]. On peut remarquer tout d'abord la très faible variation de l'énergie : $\Delta E = 11 \text{ meV}$ entre 0 et 50 T . Si l'on observe l'accord entre nos points expérimentaux avec une évolution purement quadratique en B^2 on se rend compte qu'il faut limiter l'analyse au régime de champ faible $B < 20 \text{ T}$. On a alors une valeur expérimentale de $\sigma_{\parallel} = 5.7 \times 10^{-6} \text{ eV/T}^2$ en bon accord avec la valeur attendue selon l'équation 3.18 et les valeurs des masses effectives et des constantes diélectriques statiques données dans la tableau 3.1. En revanche, cette valeur est très différente de la valeur mesurée à faible champ : $\sigma_{\parallel}(SB) = 14 \times 10^{-6} \text{ eV/T}^2$ comme on peut le voir sur la figure tant le désaccord est flagrant entre la courbe rouge, représentant $E = \sigma_{\parallel}(SB)B^2$, et nos données, même pour $B < 20 \text{ T}$.

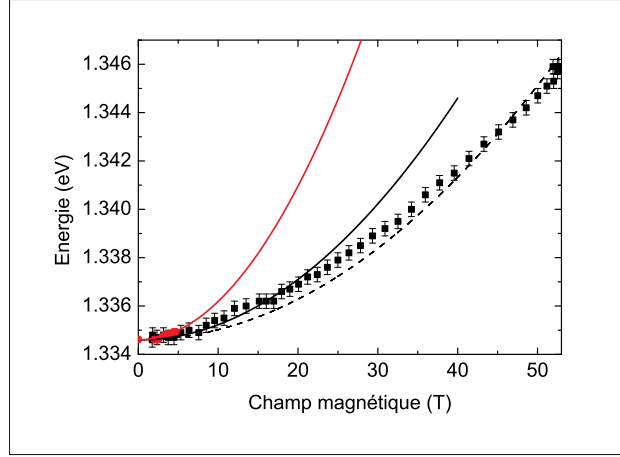


FIGURE 3.16 – Évolution de l'énergie de l'exciton sous champ magnétique (4 K). Les points expérimentaux sont en noir, les valeurs à bas champ jusqu'à 5 T de [Saintonge 1984] sont en rouge. On a tracé également trois ajustements selon une loi en B^2 : sur l'ensemble de nos données (pointillés noirs), sur nos données pour $B \leq 20$ T (traits pleins noirs), et sur les points de [Saintonge 1984] (rouge).

Pour décrire l'évolution à champ fort de l'exciton on peut imaginer que l'état $n = 1$ de l'exciton devient un état lié entre un électron et un trou appartenant tous deux au niveau $N = 0$ de *Landau*. Une première approche pour décrire l'énergie de liaison de l'exciton ainsi formé, en négligeant le clivage de spin, consiste à conserver la valeur existant à champ nul, *i.e.* le *Rydberg* effectif $R^* = 14$ meV, c'est-à-dire à ne prendre en compte que l'ouverture du gap due à la quantification de *Landau*. On a alors, à fort champ :

$$E_{Exc} = E_g + \frac{1}{2} \hbar \omega_c - R^*(0) = E(0) + \beta B \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\hbar e}{2\mu_{\perp}} \quad (3.33)$$

Cependant, par une régression linéaire des données de la figure 3.16, on trouve que l'énergie du pic excitonique augmente de seulement $\beta_{exp} = 3.1 \times 10^{-4}$ eV/T au delà de $B > 40$ T soit $\mu_{perp} = 0.180 m_0$. Avec $\mu_{\perp} = 0.117 m_0$ on obtient selon l'équation 3.33 $\beta_1 = 4.92 \times 10^{-4}$ eV/T. Ainsi, on met clairement en évidence l'existence d'une augmentation de l'énergie de liaison de l'exciton sous champ magnétique :

$$R^*(B) = E_g + \frac{\hbar e B}{2\mu_{\perp}} - E_{Exc}^{Exp}(B) \quad (3.34)$$

On peut alors estimer $R^*(B) \approx 29$ meV $\approx 2R^*(0)$ à $B = 50$ T en mesurant la différence d'énergie entre $E_g + \beta_1 B$ et la valeur mesurée expérimentalement $E_{Exc}^{Exp}(B)$. Cette forte augmentation de l'énergie de liaison peut être vue comme la conséquence de la constriction dans le plan $x - y$ de la fonctions d'onde excitonique par le champ magnétique appliqué selon z .

Plusieurs modèles assez élaborés ont été proposés pour décrire le comportement en

régime de champ fort d'un site donneur, formellement équivalent, ainsi qu'un exciton, à un système hydrogénoïde selon une méthode variationnelle, et en utilisant une approximation adiabatique pour décrire séparément les composantes du mouvement parallèle et perpendiculaire au champ [Yafet 1956, Miura 2008]. Dans leur étude, Yafet, Keyes et Adams montrent que l'énergie de liaison augmente fortement avec le champ appliqué et obtiennent pour $B = 50 T$ *i.e.* $\gamma = 1.72$ une énergie de liaison $R^*(B) \approx 2.1R^*(0)$. Ce modèle semble donc bien décrire le comportement observé, bien que l'on ne soit pas véritablement à la limite $\gamma \rightarrow \infty$.

Nous allons maintenant analyser plus en détail les mesures de magnéto-absorption réalisées pour caractériser la non parabolicité des bandes, avant de comparer nos résultats aux précédentes études sur le composé voisin *GaSe*.

3.3.2 Masse effective et non-parabolicité

En effet, en se focalisant sur le régime de champ fort, on peut déduire une valeur de la masse effective à partir des énergies de transitions mesurées portées sur le graphe de la figure 3.15. En considérant des niveaux de Landau linéaires pour deux bandes paraboliques, les énergies sont alors données par l'équation 3.29a. Pour analyser toutes les données avec un seul ajustement on peut faire un changement de variable et poser $\tilde{B}^N = (2N + 1)B$ [Charrier 2009]. On a alors $E^N = E_g + \frac{\hbar e}{2\mu_{\perp}} \tilde{B}^N$ et on peut alors faire une seule régression linéaire sur ces données renormalisées. On trouve alors $\mu_{perp} = 0.138 m_0$, une valeur un peu élevée puisque les mesures de résonance cyclotron donnent $m_e^* = 0.138 m_0$ [Nicholas 1992].

En fait, si l'on s'intéresse attentivement aux énergies de transitions mesurées, on s'aperçoit que la séparation entre les niveaux $E_{N+1} - E_N$ est plus importante que la différence $E_{N+2} - E_{N+1}$ ce qui est une signature de non-parabolicité, *i.e.* la masse effective augmente avec l'énergie, ce qui induit une diminution de l'énergie cyclotron lorsque l'on s'éloigne du gap. Plus précisément, avec $m_{e\perp}^*(0) = 0.138 m_0$ et $m_{h\perp}^*(0) = 0.73 m_0$ on a $\hbar\omega_{c(e)}(0) = 42 meV$ et $\hbar\omega_{c(h)}(0) = 8 meV$ à $50 T$. Ainsi pour $N = 4$, les électrons se situent à une énergie $\sim 170 meV$ au dessus du minimum de la bande de conduction alors que les trous sont à $\sim 30 meV$ en dessous du maximum de la bande de valence. Ainsi, on peut soupçonner observer des effets de non-parabolicité surtout pour les électrons *i.e.* sur m_e^* . On peut donc, en première approximation, calculer une masse effective réduite pour chaque paire de transitions observées :

$$\mu(N) = \frac{\hbar e B}{(E_{N+1} - E_N)} \quad \text{et} \quad \frac{1}{m_e^*(N)} = \frac{(E_{N+1} - E_N)}{\hbar e B} - \frac{1}{m_h^*(0)} \quad (3.35)$$

En fait, pour décrire la non parabolicité de la bande de conduction observée en

résonance cyclotron on écrit généralement [Miura 2008] :

$$\frac{1}{m_e^*(E)} = \frac{1}{m_e^*(0)} \left(1 + \frac{2K\tilde{E}}{E_g} \right) \quad \text{avec} \quad \tilde{E} = (N+1)\hbar\omega_{c(e)}(E) \quad (3.36)$$

\tilde{E} désigne ici l'énergie moyenne des deux niveaux de *Landau* entre lesquels on mesure la transition cyclotron, à partir du bas de bande, *i.e.* du minimum de la bande de conduction. On peut alors calculer les valeurs de \tilde{E}_N à partir de nos mesures par :

$$\tilde{E}_N = \frac{E_N + E_{N+1}}{2} - E_g - (N+1)\hbar\omega_{c(h)} \quad (3.37)$$

En utilisant les valeurs de E_N mesurées à 52.02 T, on peut alors tracer $1/m_e^*(E)$ en fonction de \tilde{E} sur la figure 3.17. La régression linéaire selon l'équation 3.36 donne alors

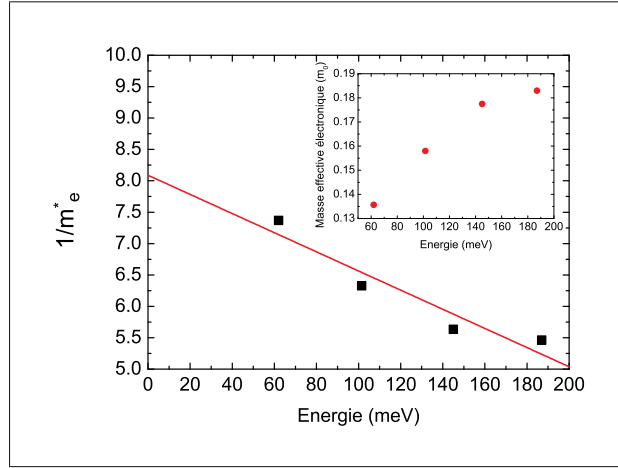


FIGURE 3.17 – Non parabolicité de la bande de conduction : valeurs de $1/m_e^*(E)$ mesurées à 52.02 T en fonction de l'énergie \tilde{E} et régression linéaire (rouge).

une valeur de $K = -1.25$ avec $E_g = 1.349$ eV. Pour un composé 3D, un modèle à deux bandes (Cf : 3.1.7.2) donne $K = -1$. L'influence de bandes supplémentaires conduit à des valeurs théoriques allant de -0.83 selon un modèle à trois bandes [Palik 1961] à -1.5 selon un modèle à cinq bandes pour *GaAs* massif [Zawadzki 1985], alors que des mesures de résonance cyclotron sur des hétérostructures de *GaAs* donnent $K = -1.4 \pm 1$ [Hopkins 1987]. De plus on remarque que la valeur de $m_e^* = 0.136$ mesurée pour la transition de plus basse énergie est en bon accord avec les mesures de résonance cyclotron [Nicholas 1992], même si la valeur extrapolée en bas de bande semble un peu faible $m_e^* = 0.124 m_0$. En utilisant la valeur de $m_h^*(0) = 0.62 m_0$ proposée par Manjòn [Manjòn 1999], on obtient une valeur légèrement supérieure $m_e^* = 0.128 m_0$. Dans cette partie, on a négligé (i) le clivage de spin et (ii) les effets coulombiens entre électrons et trous.

En fait, il est important de remarquer ici que cette estimation de la non-parabolicité de la bande de conduction est la première mesure dans une telle gamme d'énergie à l'intérieur de la bande de conduction pour *InSe*. En effet, les mesures de résonance cyclotron sont limitées, essentiellement par la contrainte du champ magnétique nécessaire, à un domaine d'énergie bien plus restreint $E < 50 \text{ meV}$. De plus l'effet magnéto-polaron est important autour de 25 meV ce qui empêche la mise en évidence nette de la non-parabolicité dans ces mesures [BranCUS 2005].

3.3.3 Comparaison avec le sélénure de gallium *GaSe*

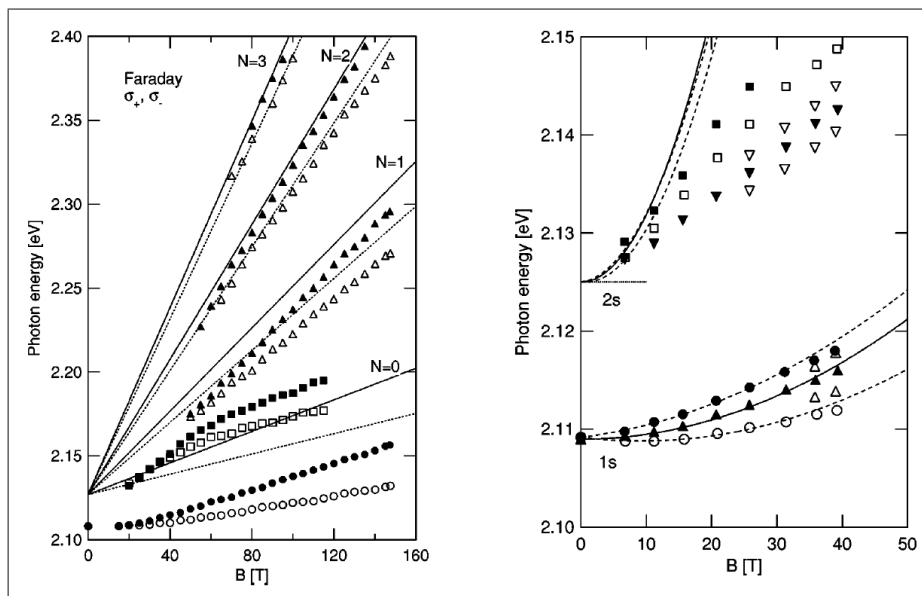


FIGURE 3.18 – Diagramme de magnéto-absorption oscillatoire du *GaSe* d'après [Watanabe 2003]. (Gauche) Régime de champ fort. Les symboles vides (resp. pleins) correspondent à une polarisation circulaire $\sigma-$, (resp. $\sigma+$). (Droite) Cercles et carrés pleins et vides désignent des points en configuration de *Faraday* avec $\sigma+$ et $\sigma-$, alors que les triangles sont des bandes d'absorption en configuration de *Voigt*.

En fait, à l'inverse de *InSe*, il existe plusieurs études de magnéto-absorption sur le composé voisin *GaSe*. Dans ce matériau, l'exciton possède une plus forte énergie de liaison $R_{GaSe}^* = 22.5 \text{ meV}$ et *GaSe* est ainsi un des systèmes modèles pour étudier les excitons. Il existe donc plusieurs études à faible champ sur l'évolution magnétique des différents états excitoniques. *Rasulov et al.*, montrent en particulier que les spectres de magnéto-absorption sont très différents selon la configuration *Voigt* ou *Faraday* adoptée [Rasulov 1987]. D'autre part, avec $\mu_{\perp} = 0.15 m_0$ le paramètre γ vaut 1 pour un champ magnétique $\sim 50 \text{ T}$. Ainsi pour atteindre un régime $\gamma > 1$ il est nécessaire d'utiliser des champs très intenses, semi-destructifs (monospire [Watanabe 2003]) ou destructifs (compression de flux [Aldrich 1981]). Sur la figure 3.18 on remarque que le

spectre de magnéto-absorption de *GaSe* présente plusieurs similarités avec celui du *InSe*. En particulier, le modèle de niveaux de *Landau* linéaires semble bien décrire les niveaux $N \geq 2$, alors que des déviations assez fortes sont mises en évidence sur le comportement des transitions $N = 0, 1$. De même, le décalage diamagnétique du niveau excitonique $n = 1$ semble bien décrit alors que celui des états $n = 2$ est mal compris.

3.4 Mesures de magnéto-absorption sous haute pression

Sous haute pression, les spectres de magnéto-absorption oscillatoires que nous avons mesurés évoluent progressivement. Cependant, l'allure qualitative reste identique. L'évolution de l'énergie de l'exciton à champ nul est en accord avec la littérature [Manjon 1999, Ulrich 1996, Goñi 1992] : décroissance pour $p < 0.5 \text{ GPa}$ puis augmentation importante. On observe également un élargissement du pic excitonique, et une décroissance de l'intensité induits par la pression au dessus de 1 GPa , deux signatures de la diminution progressive de la durée de vie de l'exciton. En revanche, l'incertitude sur la forme des niveaux de *Landau* ne nous a pas permis de caractériser avec précision l'évolution de l'énergie de liaison. On se basera sur la détermination fiable d'une décroissance de 14 meV à 11.5 meV observée à 4 GPa [Goñi 1992].

3.4.1 Confirmation du modèle $k.p$

Nous avons donc réitéré l'analyse focalisée sur le domaine de fort champ magnétique (Cf :3.3.2) pour en extraire l'évolution de la masse effective réduite en fonction de la pression. Le résultat est présenté sur la figure 3.19. On remarque alors une augmentation de la masse effective réduite induite par la pression. Plus précisément, on peut décrire l'évolution des masses $\mu_{\perp}(N)$ extraites des transitions entre les bandes d'absorption $E_{N+1} - E_N$ par une régression linéaire, on a alors, avec p en GPa :

$$\mu_{\perp}(1) = 0.121 + 13 \times 10^{-4}p \quad \text{soit} \quad \frac{\Delta\mu_{\perp}(1)}{\mu_{\perp}(1)}(4 \text{ GPa}) = +4.3\% \quad (3.38a)$$

$$\mu_{\perp}(2) = 0.128 + 11 \times 10^{-4}p \quad \text{soit} \quad \frac{\Delta\mu_{\perp}(2)}{\mu_{\perp}(2)}(4 \text{ GPa}) = +3.5\% \quad (3.38b)$$

$$\mu_{\perp}(3) = 0.136 + 6 \times 10^{-4}p \quad \text{soit} \quad \frac{\Delta\mu_{\perp}(3)}{\mu_{\perp}(3)}(4 \text{ GPa}) = +2\% \quad (3.38c)$$

On remarque alors que la masse effective correspondant à une plus grande énergie augmente plus lentement. Cependant, la dispersion est plus importante sur ces mesures. En revanche, on peut comparer l'évolution de cette masse effective réduite à l'évolution des gaps E_g et E'_1 induite par la pression [Kuroda 986, Ulrich 1996]. On

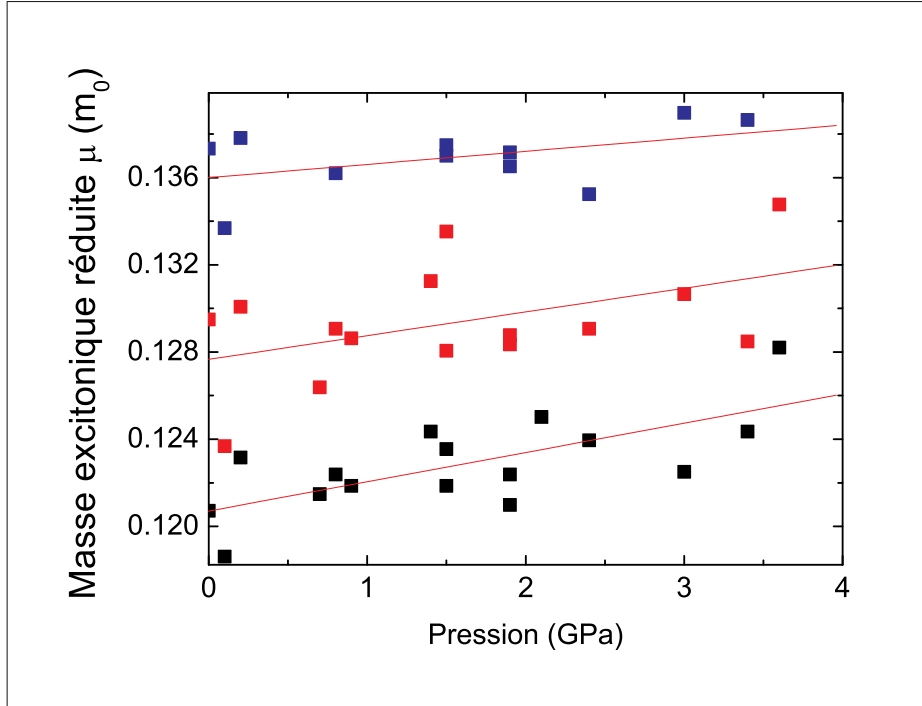


FIGURE 3.19 – Évolution sous pression de la masse effective réduite μ_{perp} . Les différentes couleurs se rapportent aux valeurs $\mu_{\perp}(N)$ extraites des transitions entre les bandes d'absorption $E_{N+1} - E_N$ avec $N = 1$ (noir), $N = 2$ (rouge) et $N = 3$ (bleu).

trouve :

$$\frac{\Delta E_g}{E_g}(4 \text{ GPa}) = 13\% \quad \text{et} \quad \frac{\Delta E'_1}{E'_1}(4 \text{ GPa}) = 5\% \quad (3.39)$$

On remarque alors que la variation induite par la pression des masses effectives réduites mesurées ici est proportionnelle à l'augmentation de la transition E'_1 et non au gap direct E_g comme suggéré par un modèle $\mathbf{k.p}$ simple à deux bandes. De plus, on n'observe pas de diminution de la masse effective entre 0 et 0.5 GPa et la masse effective à 1 GPa (pression à laquelle l'énergie du gap direct est égale à la valeur à pression ambiante) est plus grande que la masse à pression ambiante. Tout ceci vient confirmer le modèle $\mathbf{k.p}$ présenté en 3.1.6 : l'élément de matrice principal contribuant à la définition des masses effectives des électrons et des trous dans le plan parallèle à l'axe c , c'est-à-dire dans le plan des feuillets, décrit l'interaction $\mathbf{k.p}$ entre les bandes Z_1 au point Z de la zone de Brillouin et les bandes de valence v_2 de symétrie Z_3 .

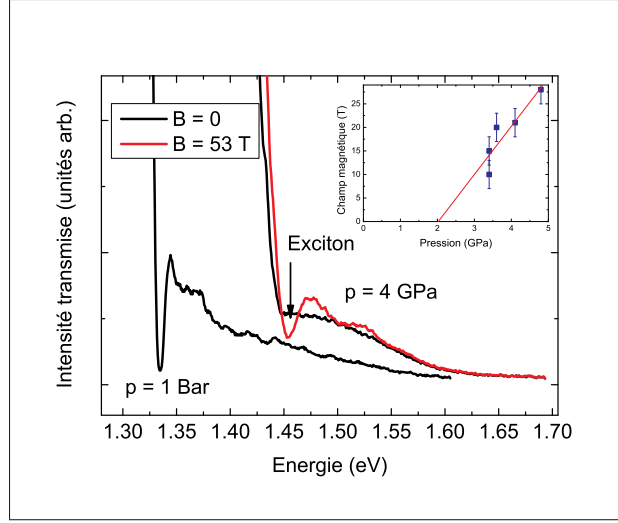


FIGURE 3.20 – Mise en évidence de la réapparition de l’exciton sous champ magnétique à haute pression. Insert : Valeurs de \tilde{B} où l’on observe la réapparition du pic d’absorption de l’exciton.

3.4.2 Mise en évidence d’un maximum toroïdal pour la bande de valence

D’autre part, on observe une signature du maximum toroïdal de la bande de valence dans le comportement du pic d’absorption de l’exciton. A champ nul, on le voit sur la figure 3.20 le pic excitonique n’est plus détectable au delà de 3 *GPa*, comme précédemment rapporté par *Goñi et al.* [Goñi 1992]. En revanche, sous champ magnétique intense, on voit réapparaître le pic excitonique aux alentours de 10–15 *T*. Ceci peut être interprété, par un modèle qualitatif, en considérant le scénario suggéré par les calculs NAO-DFT de l’émergence d’un maximum secondaire distant du point *Z* pour la bande de valence Z_1 , avec une masse effective notée m_{vR}^* plus faible que la masse effective en *Z* notée m_{vZ}^* . En notant par souci de cohérence la masse effective des électrons au point *Z* m_{cZ}^* on peut alors décrire le déplacement de ces extrema induit par la quantification de *Landau*, par :

$$E_{cZ}(B, p_0) = E_{cZ}(B_0, p_0) + \frac{\hbar e B}{2m_{cZ}^*} \quad (3.40a)$$

$$E_{vZ}(B, p_0) = E_{vZ}(B_0, p_0) - \frac{\hbar e B}{2m_{vZ}^*} \quad (3.40b)$$

$$E_{vR}(B, p_0) = E_{vR}(B_0, p_0) - \frac{\hbar e B}{2m_{vR}^*} \quad (3.40c)$$

A $p_0 = 1 \text{ bar}$, le maximum en *Z* est à une énergie supérieure à celle du maximum toroïdal et l’exciton n’est pas résonant, il a donc une longue durée de vie et est bien défini dans le spectre d’absorption. Sous champ magnétique la différence d’énergie

ΔE_v entre les deux maxima s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta E_v(p_0) &= E_{vZ}(B, p_0) - E_{vR}(B, p_0) \\ &= E_{vZ}(B_0, p_0) - E_{vR}(B_0, p_0) + \frac{\hbar e B}{2} \left(\frac{1}{m_{vR}^*} - \frac{1}{m_{vZ}^*} \right)\end{aligned}\quad (3.41)$$

Puisque $m_{cZ}^* > m_{vR}^*$, cette différence ΔE_v augmente avec le champ magnétique. La pression induit une variation des énergies à champ nul que l'on peut décrire en première approche par trois coefficients linéaires α , β et γ :

$$E_{cZ}(B_0, p) = E_{cZ}(B_0, p_0) + \alpha p \quad (3.42a)$$

$$E_{vZ}(B_0, p) = E_{vZ}(B_0, p_0) + \beta p \quad (3.42b)$$

$$E_{vR}(B_0, p) = E_{vR}(B_0, p_0) + \gamma p \quad (3.42c)$$

Le maximum toroïdal augmente plus rapidement que le maximum en Z , *i.e.* $\gamma > \beta$ et on assiste à un croisement de niveaux conduisant à une transition gap direct \rightarrow gap indirect à 2 GPa : on a alors $\Delta E_v(p, B_0) < 0$, l'exciton est résonant, sa durée de vie est faible et le pic n'est plus observable sur le spectre d'absorption à champ nul. En négligeant la variation des masses effectives sous pression on peut alors écrire $\Delta E_v(p)$ comme :

$$\begin{aligned}\Delta E_v(p) &= E_{vZ}(B, p) - E_{vR}(B, p) \\ &= E_{vZ}(B_0, p_0) - E_{vR}(B_0, p_0) - (\gamma - \beta)p + \frac{\hbar e B}{2} \left(\frac{1}{m_{vR}^*} - \frac{1}{m_{vZ}^*} \right)\end{aligned}\quad (3.43)$$

Ainsi, on voit que le terme magnétique, positif, tend à compenser le terme négatif dû à la pression. On met alors en évidence l'existence d'une valeur critique $\tilde{B}(p)$ du champ magnétique à laquelle $\Delta E_v(p)$ redevient positif, ce qui correspond à la suppression de la résonance de l'exciton. On a :

$$\tilde{B}(p) = \frac{2(\gamma - \beta)p - 2[E_{vZ}(B_0, p_0) - E_{vR}(B_0, p_0)]}{\hbar e \left(\frac{1}{m_{vR}^*} - \frac{1}{m_{vZ}^*} \right)} \quad (3.44)$$

La différence $(\gamma - \beta)$ peut être extraite de l'analyse détaillée du profil d'absorption sous pression, mettant en évidence les transitions I_1 et I_2 et leur évolution sous pression (Cf :3.1.4) [Manjon 001, Manjon 1999]. La différence entre les coefficients de pression de la transition directe en Z et de la transition I_1 donne $(\gamma - \beta) \approx 20 \text{ meV/GPa}$. On a tracé en insert sur la figure 3.20 l'évolution de $\tilde{B}(p)$. La régression linéaire donne $\tilde{B}(p) = -21 + 10p$. Avec l'équation 3.44, on peut alors estimer $m_{vR}^* \approx 0.03 m_0$. Cette valeur est certainement un peu faible, néanmoins la réapparition de l'exciton sous champ magnétique peut être vue comme une signature complémentaire de l'émergence du maximum toroïdal de la bande de valence sous pression caractérisé par une masse effective $m_{vR}^* < m_{vZ}^*$.

Cette valeur peut paraître très faible, mais il faut tenir compte du fait que la densité d'états correspondante (constante au maximum toroïdal) serait celle d'un extremum à surface d'énergie constante sphérique. Le fait de voir réapparaître le pic excitonique sous champ intense est une signature claire d'une masse effective plus petite au maximum toroïdal. Le fait que cette réapparition soit relativement soudaine pourrait être une signature de la spécificité de la densité d'états au maximum toroïdal. En effet, tandis que dans un croisement direct \rightarrow indirect entre minima (maxima) à densité d'états proportionnelle à $E^{1/2}$, le nombre d'états dispersifs finaux à une énergie donnée augmente (ou diminue) proportionnellement à la racine carrée de la différence d'énergie entre les deux extrema, au croisement $Z \rightarrow$ toroïde le nombre d'états finaux à une énergie donnée augmente (diminue) brusquement de zero à une valeur constante.

Une analyse plus élaborée consisterait à étudier systématiquement l'évolution de la largeur de l'exciton sous champ magnétique, pour en extraire la contribution due uniquement à la résonance avec le maximum secondaire, à la manière de [Manjon 1999, Goñi 1992]. On pourrait alors obtenir une estimation plus précise de m_{vR}^* .

3.5 Conclusion

En résumé, les mesures réalisées sur le sélénure d'indium ont donc permis de valider, par une nouvelle technique expérimentale, le modèle $\mathbf{k.p}$ spécifique proposé pour ce composé.

Grâce à cette étude par magnéto-absorption, la première sous champ intense pour le sélénure d'indium, nous avons pu caractériser la non-parabolicité de la bande de conduction dans une gamme d'énergie étendue, mettre en évidence l'évolution de l'exciton notamment en régime de fort champ et déterminer une valeur fiable pour le coefficient diamagnétique σ_{\parallel} .

D'autre part, l'évolution non linéaire de l'énergie de l'exciton et la disparition progressive du pic excitonique sous pression au-delà de 3 *GPa* sont observées, en accord avec les précédentes études. De plus, l'augmentation sous pression de la masse effective réduite est similaire, en valeur relative, à l'évolution observée pour la transition E'_1 , en accord avec le modèle $\mathbf{k.p}$.

Enfin, la réapparition du pic d'absorption de l'exciton sous haute pression en régime de champ fort permet d'apporter une preuve expérimentale supplémentaire à l'émergence d'un maximum toroïdal pour la bande de valence suggérée par les simulations numériques NAO-DFT. Ce maximum secondaire distant de Z est caractérisé

par une courbure importante de la bande, soit une masse effective faible pour les trous. Une estimation est proposée, à partir d'un modèle simple, pour cette masse effective : $m_{vR}^* \approx 0.03 m_0$.

Pour aller plus loin, une modélisation plus raffinée des niveaux de *Landau* dans ce composé, à partir des calculs DFT-NAO ou du modèle $\mathbf{k.p}$, serait intéressante. En effet, nous avons également réalisé des mesures de magnéto-photoluminescence sous haute pression sur des échantillons dopés n et p de sélénure d'indium. L'analyse préliminaire suggère que ces mesures devraient permettre de mieux appréhender les spectres de magnéto-absorption et notamment le clivage de spin ainsi que la structure fine de la bande de valence et son évolution sous pression en les associant à la modélisation des niveaux de *Landau*

Luminescence dans les boîtes quantiques InP/GaP

Sommaire

4.1 Boîtes quantiques auto-assemblées	85
4.1.1 Intérêt des boîtes quantiques <i>InP/GaP</i>	85
4.1.2 Mécanisme d'auto-assemblage de <i>Stranski-Krastanow</i>	86
4.1.3 Structure électronique des semiconducteurs <i>OD</i>	88
4.1.4 Modèle de <i>Fock-Darwin</i> pour les électrons	95
4.1.5 Excitons dans les boîtes quantiques auto-assemblées	96
4.1.6 Magnéto-photoluminescence dans les boîtes quantiques auto-organisées : état de l'art	97
4.1.7 Boîtes quantiques <i>InP/GaP</i> : état de l'art, motivations	98
4.2 Résultats : mesures de photoluminescence	100
4.2.1 Description des échantillons, conditions expérimentales	100
4.2.2 Influence de l'intensité d'excitation	101
4.2.3 Influence de la température	103
4.3 Résultats : photoluminescence sous champ magnétique intense	104
4.3.1 Analyse	106
4.3.2 Masse effective et confinement des porteurs	107
4.3.3 Effets de la température	109
4.4 Résultats : photoluminescence sous haute pression	110
4.4.1 Tendances générales	110
4.4.2 Absence de la transition $\Gamma - X$	112
4.4.3 Coefficient de pression effectif	112
4.4.4 Mesures de magnéto-photoluminescence sous pression	116
4.4.5 Conclusion : évolution sous pression des différents termes de l'énergie de l'exciton	118
4.5 Conclusions	119

La physique des semiconducteurs connaît actuellement un essor sans précédent dû à l'extraordinaire potentiel des nanostructures semiconductrices. Grâce à la grande maîtrise des différentes techniques de synthèse des semiconducteurs, on peut aujourd'hui élaborer une grande variété de systèmes allant du puits quantique (2D) aux

boîtes quantiques (OD) en passant par les nanofils et nanotubes (1D). Il est également possible de créer des structures complexes en répétant un motif (multi-puits quantiques, super-réseaux), en mélangeant différentes structures au sein d'un même système, ou en créant des structures imbriquées : nanoparticules et nanofils multi-composés. L'intérêt est de pouvoir tirer profit du confinement quantique des porteurs, particulièrement important lorsqu'une ou plusieurs des dimensions de ces systèmes est comparable à la longueur d'onde de *de Broglie* pour les porteurs de charges *i.e.* en pratique atteint l'ordre du nanomètre puisque la masse effective des porteurs est généralement très inférieure à m_0 .

En ajustant les caractéristiques de tel systèmes nanostructurés : nature des composés, dopages, empilement, dimensions de confinement, *etc.*, on peut alors imaginer un grand nombre de systèmes aux propriétés remarquables. Les études fondamentales passées et actuelles portant sur l'interaction matière-lumière et les liens entre structure cristalline et propriétés électroniques ont déjà permis la mise au point de nombreux composants : diodes électroluminescentes, lasers à cascades quantiques, cellules photovoltaïques à haut rendement, *etc.* De plus, de nouveaux domaines de recherche comme la spintronique, l'électronique moléculaire et l'optique quantique ont récemment émergé et ouvrent la voie vers la réalisation de systèmes originaux ultra-performants.

Notre étude porte sur la structure électronique de boîtes quantiques auto-organisées de phosphure d'indium encapsulées dans une matrice de phosphure de gallium. ce système est très prometteur pour des applications en opto-électronique. Néanmoins il a été beaucoup moins étudié que les boîtes quantiques *InAs/GaAs* utilisées pour des applications en télécommunication dans le proche infrarouge. Le but de notre étude est d'élucider l'origine de la forte luminescence caractéristique de ces boîtes quantiques. En effet, l'un des problèmes fondamentaux dans la physique des boîtes quantiques est le contrôle et la compréhension inhérente des phénomènes d'émission lumineuse.

L'application de champs magnétiques intenses permettra de caractériser le confinement des porteurs et de déterminer la masse effective réduite. D'autre part, la spectroscopie sous pression permettra de mieux appréhender les effets induits par les fortes contraintes biaxiales inhérentes à la croissance par auto-assemblage, ainsi que de révéler les présence d'états proches de l'état fondamental, à travers la mise en évidence de croisement de niveaux.

Après une présentation des boîtes quantiques auto-assemblées et une brève revue des connaissances nécessaires à l'interprétation de nos mesures, nous présentons et discutons des résultats de magnéto-photoluminescence jusqu'à 56 T à différentes températures. Puis, l'évolution de la structure électronique induite par la pression est étudiée, marquée notamment par une extinction de l'émission au dessus de \sim

1.4 *GPa*.

4.1 Boîtes quantiques auto-assemblées

4.1.1 Intérêt des boîtes quantiques *InP*/*GaP*

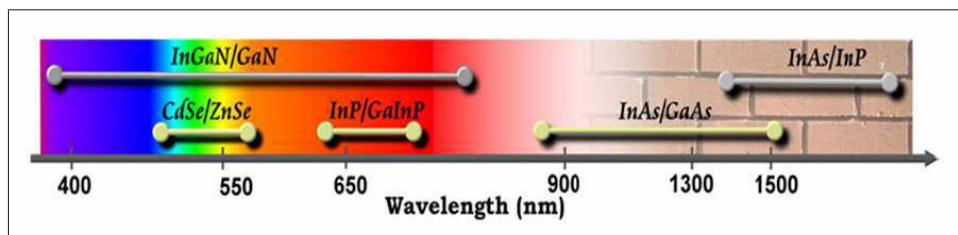


FIGURE 4.1 – État de l’art pour les longueurs d’ondes accessibles avec des dispositifs de boîtes quantiques auto-assemblées. L’arrière plan en brique souligne le domaine d’énergie non accessibles au détecteurs en silicium. (d’après [Zwiller 2004])

Nous avons étudiés, au cours de cette thèse, les propriétés électroniques de boîtes quantiques auto-assemblées. Lorsque l’on s’intéresse au domaine spectral accessible avec de telles boîtes quantiques, on s’aperçoit (Cf. Figure 4.1) que le *InP* dont le gap est environ 1.45 eV offre la possibilité d’obtenir une émission allant du vert $\sim 2\text{ eV}$ au rouge $\sim 1.5\text{ eV}$ selon le degré de confinement obtenu en évitant l’utilisation des III-Nitrides [Gil 1998, Gil 2002]. Des résultats prometteurs ont été obtenus avec des hétérostructures de *InP* sur un substrat *InGaP* pour lequel la différence de maille est de 3 %. L’utilisation du *GaP* cumule l’avantage d’un plus grand gap $\sim 2.2\text{ eV}$ et d’une plus grande différence de maille 7.7 % ce qui laisse présager d’une plus grande discontinuité des bandes de valence et de conduction résultant en un plus fort confinement des porteurs intéressant pour la réalisation de boîtes quantiques présentant une forte luminescence à température ambiante [Vurgaftman 2001]. De plus, dans ce cas le substrat est transparent pour la gamme de longueurs d’ondes émises. Enfin, la production de tels systèmes pourrait bénéficier de la grande maîtrise de fabrication de diodes électroluminescentes (DEL) basées sur le *GaP*.

Contrairement aux précédentes études [Porsche 2000], *F. Hatami* et *W. T. Masselink* (HU Berlin) ont démontré dès 2001 l’obtention de luminescence dans le rouge ($\sim 1.9\text{ eV}$) dans des boîtes quantiques de *InP* fabriquées par MBE sur un substrat *GaP* (100) [Hatami 001]. Par la suite, l’amélioration des conditions de croissance leur a permis de démontrer la faisabilité de DEL ajustables entre le vert et le rouge grâce à l’utilisation d’un empilement complexe de boîtes et de puits quantiques [Hatami 2006] ainsi que la croissance de boîtes quantiques en très faible densité ouvrant la voie vers la réalisation de sources à photons uniques [Ugur 2008].

4.1.2 Mécanisme d'auto-assemblage de *Stranski-Krastanow*

Pour réaliser des boîtes quantiques, c'est-à-dire un confinement dans les trois directions d'espace aboutissant à un système semblable à un atome artificiel, on peut utiliser différentes approches. Historiquement, la première solution adoptée a été d'isoler, par découpage lithographique ou par un potentiel électrostatique une petite portion d'un puits quantique hétéro-épitaxié. Une autre approche, est de synthétiser des îlots d'un composé sur un substrat par auto-organisation induite par la différence de maille cristalline. C'est la méthode de *Stranski-Krastanow* que nous allons décrire brièvement.

4.1.2.1 Épitaxie par jet moléculaire

Les propriétés physiques des semiconducteurs étant très fortement dépendantes des impuretés et des défauts, même pour des concentrations d'impuretés bien inférieure à une partie par million, diverses techniques ont été mises au point depuis la découverte du transistor à germanium en 1947 aboutissant aujourd'hui à une maîtrise exceptionnelle de la croissance de cristaux semiconducteurs. On peut citer la méthode de *Czochrasky* et ses perfectionnements ainsi que celle de *Bridgman* qui permettent de synthétiser des matériaux monolithiques dits massifs. D'autre part diverses méthodes dites d'épitaxie aboutissent à l'obtention de minces couches pouvant ne pas dépasser quelques couches atomiques telles la croissance par dépôt chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition (CVD)), en phase liquide (Liquid Phase Epitaxy (LPE)) ou par jet moléculaires (Molecular Beam Epitaxy (MBE)). Cette dernière méthode, décrite figure 4.2 est celle utilisée pour la synthèse des boîtes quantiques d'InP dans GaP.

4.1.2.2 Contraintes à l'interface dans les systèmes hétéro-épitaxiés, croissance auto-organisée

Lorsque l'on réalise une croissance cristalline par hétéro-épitaxie, c'est-à-dire d'un composé sur un substrat de nature différente, on assiste à l'apparition de contraintes biaxiales dues à la différence de maille cristalline entre le substrat et la couche que l'on fait croître. En général, pour les puits quantiques, on essaie de diminuer au maximum ces contraintes en réalisant des alliages complexes *ad-hoc* partageant les mêmes paramètres de maille cristalline. Lorsque l'épaisseur de la couche épitaxiée est faible, le cristal s'adapte au réseau du substrat sous-jacent, on parle de pseudo-isomorphisme : la couche épitaxiée sera alors étirée ou comprimée selon le cas et adopte les paramètres de maille du substrat comme schématisé sur la figure 4.4.

Si la différence de maille est importante, lorsque l'épaisseur devient supérieure à une valeur critique, on peut assister à une relaxation des contraintes par la formation, au dessus d'une couche dite *de mouillage*, d'îlots aléatoirement répartis. C'est la

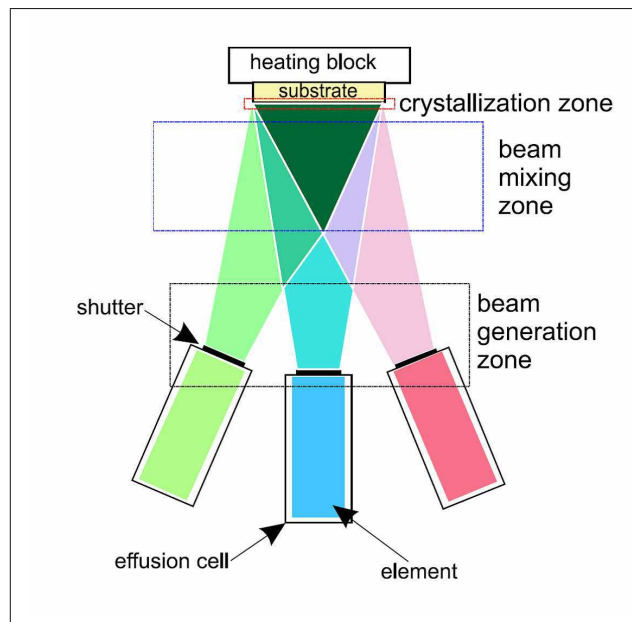


FIGURE 4.2 – Schéma de principe d'un bâti d'épitaxie par jet moléculaire (MBE) d'après [Hatami 2002]. Trois jets moléculaires des différents éléments (In , Ga , P) sont produits par trois cellules de *Knudsen*. Ils réagissent et cristallisent *in-situ* sur le substrat. En contrôlant l'apport des divers éléments par l'ouverture ou la fermeture des shutters, on peut alors réaliser des hétéro-structures complexes.

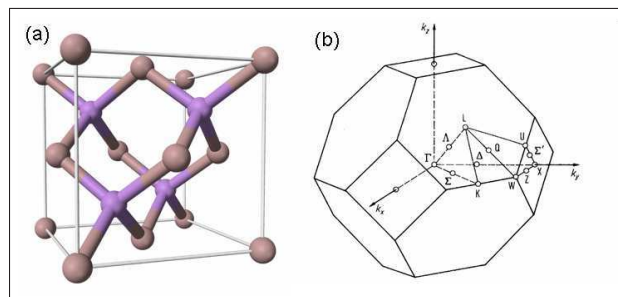


FIGURE 4.3 – Structure cristalline type blende de zinc (ZB) commune à de nombreux semiconducteurs III-V comme InP et GaP . (a) Maille cristalline ; (b) Première zone de *Brillouin* dans l'espace réciproque

réaction dite de *Stranski-Krastanow* [Stranski 1939]. C'est aujourd'hui une méthode couramment utilisée pour la fabrication de boîtes quantiques. Les boîtes quantiques ainsi obtenues dont la taille peut varier de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres présentent d'excellentes qualités cristallines et notamment une absence de dislocations mais conservent une déformation du cristal liée au mode de synthèse équivalente à l'application d'une contrainte biaxiale sur le cristal InP .

Dans le cas du système InP/GaP , cette contrainte biaxiale est compressive du

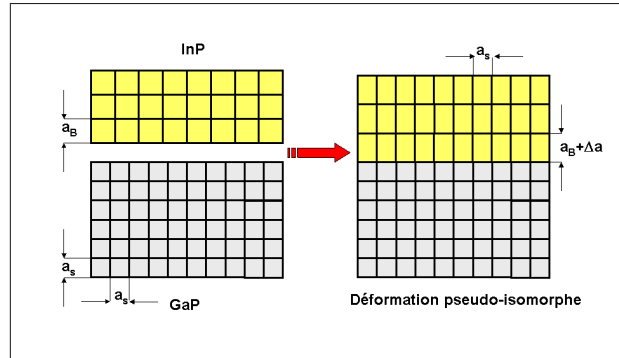


FIGURE 4.4 – Schéma explicitant la déformation pseudo-isomorphe du cristal de InP constituant les boîtes quantiques pour s'adapter à la maille cristalline a_s du substrat de GaP le cristal des boîtes quantiques subit une compression biaxiale.

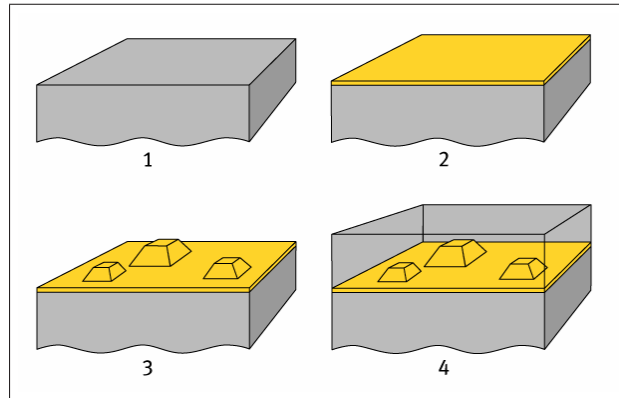


FIGURE 4.5 – Différentes étapes de la croissance de boîtes quantiques InP/GaP par la méthode de *Stranski-Krastanow*. 1 : Croissance du substrat GaP . 2 : Croissance de la couche de mouillage d' InP (2.1 ML). 3 : Lorsque l'épaisseur de la couche de mouillage devient trop importante des îlots de InP se forment spontanément. 4 : Les îlots sont ensuite recouverts de GaP .

fait de la différence de maille cristalline entre les boîtes InP : $a_{InP} = 5.87 \text{ \AA}$ et la matrice environnante GaP : $a_{GaP} = 5.45 \text{ \AA}$ [Van de Walle 1989]. La figure 4.8 montre qu'une telle compression biaxiale peut être vue comme une compression hydrostatique compensée par une dilatation uniaxiale selon l'axe de croissance noté z par la suite [Jain 1996].

4.1.3 Structure électronique des semiconducteurs $0D$

Les propriétés physiques des matériaux semiconducteurs sont en grande partie déterminées par la structure de bandes électroniques. Cependant, dans les structures de faible dimensionnalité comme les puits et les boîtes quantiques, les états électroniques accessibles sont modifiés par rapport aux états du matériau massif. On a

reproduit sur la figure 4.6 les structures de bandes des deux composés InP et GaP qui constituent les boîtes quantiques étudiées. Cette section décrit brièvement les différents effets à prendre en compte pour appréhender correctement les propriétés électroniques des boîtes quantiques InP/GaP .

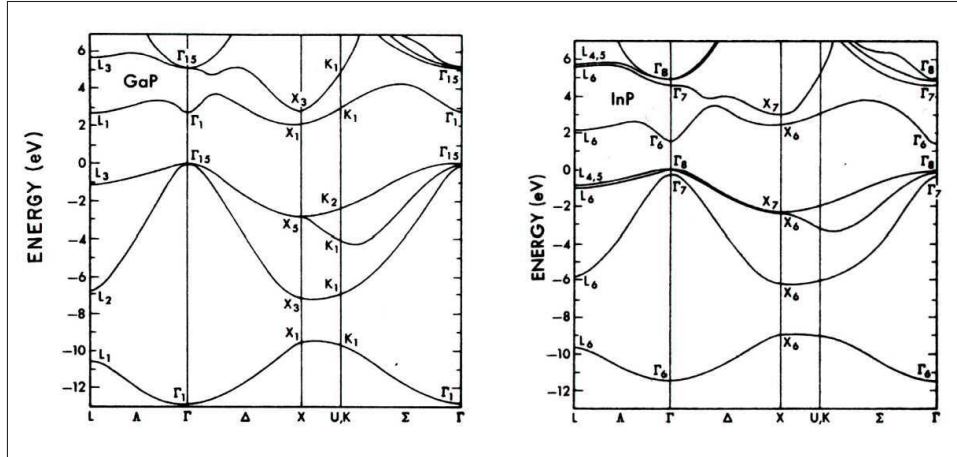


FIGURE 4.6 – Structure de bandes électroniques pour le InP et le GaP massifs calculée par la méthode des pseudopotentiels non locaux. [Chelikowsky 1976]

4.1.3.1 Alignement des bandes d'énergies dans les hétérostructures

Lorsque l'on tente de modéliser la structure électronique d'une hétéro-structure : puits ou boîte quantiques, un des problèmes principaux est de déterminer comment se répartit la différence de gap, entre la discontinuité dans la bande de conduction et celle dans la bande de valence. On distingue deux types d'alignement possibles dits de type I ou II. Dans un système de type I, les électrons et les trous sont également confinés dans le matériau de plus faible gap. A l'inverse, dans un système de type II, les électrons et les trous sont localisés dans des matériaux différents. Dans ce cas, le recouvrement des fonctions d'ondes des trous et des électrons est considérablement réduit ce qui induit des durée de vie plus longues et une luminescence plus faible que dans un système de type I.

4.1.3.2 Contraintes dans les boîtes auto-assemblées : effets sur la structure électronique

L'étude des effets de contraintes hydrostatiques et uniaxiales a permis de grandes avancées pour la compréhension de la structure de bandes des premiers semiconducteurs connus comme le silicium, le germanium et l'arséniure de gallium $GaAs$ [Paul 2004, Yu 1996], appartenant, comme le InP et le GaP à la famille des III-V cristallisant dans la structure blende de zinc. En fait, ces composés III-V ont un

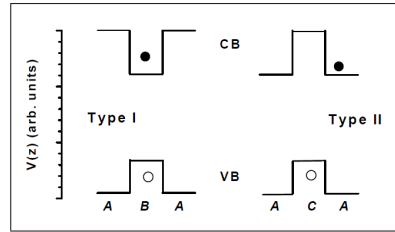


FIGURE 4.7 – Différents types d'alignement des bandes montrant le confinement des électrons (●) et des trous (○). Dans une structure de type I les deux types de porteurs sont confinés dans le même matériau, alors que dans un système de type II il existe une séparation spatiale des électrons et des trous.

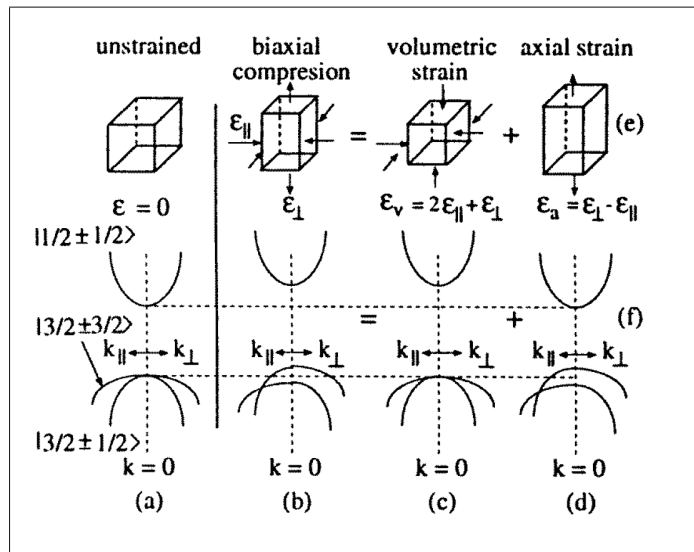


FIGURE 4.8 – (a) Cristal non déformé, la bande de valence est dégénérée en Γ . (b) Compression biaxiale : les bandes de conduction et de valence sont perturbées : on peut décomposer la déformation en une compression hydrostatique (c) + une tension uniaxiale (d). (c) Compression hydrostatique : le minimum de la bande de conduction est décalé vers les hautes énergies. (d) Tension uniaxiale selon z : levée de dégénérescence de la bande de valence. Schéma tiré de [Jain 1996].

comportement qualitativement équivalent, du fait des similarités de structure électronique [Wei 1999]. Le concept de potentiel de déformation introduit par *Bardeen* et *Shockley* permet de relier la déformation du cristal et la perturbation de la structure de bandes qu'elle induit. Pour décrire la déformation du cristal, il faut tout d'abord introduire le tenseur qui décrit les déviations u_i des positions des atomes du cristal par rapport à leur position d'équilibre r_i :

$$d_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \quad (4.1)$$

qui peut se décomposer en une partie symétrique ε_{ij} et une partie anti-symétrique ω_{ij} : $d_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij}$ avec :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \quad (4.2a)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} - \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \quad (4.2b)$$

La partie anti-symétrique ω_{ij} décrit les rotations et n'a donc pas d'influence sur les états d'énergie du cristal. La partie symétrique ε_{ij} en revanche décrit les déplacements des atomes du cristal qui modifient la structure électronique. Il s'agit du tenseur de déformation (*strain tensor*). Pour un cristal cubique de structure blende de zinc on peut encore décomposer ε en trois matrices décrivant la composante hydrostatique, tétragonale (selon [001]) et trigonale (selon [111]) de la déformation :

$$\varepsilon^{hydro} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (4.3a)$$

$$\varepsilon^{[001]} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2\varepsilon_{11} - (\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) & 0 & 0 \\ 0 & 2\varepsilon_{22} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_{33} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \end{bmatrix} \quad (4.3b)$$

$$\varepsilon^{[111]} = \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & 0 & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & 0 \end{bmatrix} \quad (4.3c)$$

On peut alors définir le potentiel de déformation hydrostatique :

$$a_i = \frac{dE_i}{d \ln V} = \frac{\Delta E_i}{tr \varepsilon} \quad (4.4)$$

où ε est le tenseur de déformation et V le volume du cristal. a_i a donc la dimension d'une énergie. Il est relié au coefficient de pression à travers le coefficient de compression adiabatique B_0 du matériau considéré :

$$\frac{dE_i}{dp} = -\frac{a_i}{B_0} \quad (4.5)$$

Connaissant le tenseur ε et les potentiels de déformation des bandes de valence et de conduction aux points Γ et X de la zone de *Brillouin* on peut alors déterminer les variations ΔE_i des différents états. De même, on peut définir deux potentiels de déformation uniaxiale pour la bande de valence notés b pour une déformation tétragonale selon [100] et d pour une déformation trigonale selon [111]. On peut alors utiliser le formalisme de *Bir* et *Pikus* dérivé du modèle $\mathbf{k.p}$ [Bir 1974] :

$$\mathcal{H}_\varepsilon = a \operatorname{tr} \varepsilon + 3b \left[\left(L_x^2 - \frac{L^2}{3} \right) \varepsilon_{xx} + p.c. \right] + \frac{6d}{\sqrt{3}} \left[\frac{1}{2} (L_x L_y + L_y L_x) \varepsilon_{xy} + p.c. \right] \quad (4.6)$$

	a_c	a_v	b	d	Ξ_d	Ξ_u	C_{11}	C_{12}
	eV	eV	eV	eV	eV	eV	GPa	GPa
<i>InP</i>	-6.0	-0.6	-2	-5	2.2	3.3	1011	561
<i>GaP</i>	-8.2	-1.7	-1.6	-4.6	1.6	6.5	1405	620.3

TABLE 4.1 – Valeurs des potentiels de déformation hydrostatique a_c , a_v , et Ξ_d des bandes de conduction et de valence en Γ et de la vallée X de la bande de conduction, et des potentiels de déformation tétragonale b et trigonale d de la bande de valence en Γ et tétragonale Ξ_u pour la vallée X de la bande de conduction. On a aussi rassemblé les constantes élastiques C_{11} et C_{12} . Les valeurs rassemblées ici sont tirées de [Vurgaftman 2001, Muñoz 1993]. On trouve dans la littérature des valeurs légèrement différentes pour les potentiels de déformation.

où \mathbf{L} est l'opérateur moment cinétique orbital et $p.c$ symbolise la nécessité d'opérer une permutation circulaire. On peut alors diagonaliser cet hamiltonien et obtenir l'évolution des différentes bandes de valence v_1 , v_2 et v_3 issues des bandes Γ_7 et Γ_8 . Leur position respective par rapport au centre de gravité de la bande de valence s'écrit :

$$\Delta E_{v1} = -\frac{1}{3}\Delta_0 + \delta E_H + \frac{1}{2}\delta E_X \quad (4.7a)$$

$$\Delta E_{v2} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \delta E_H - \frac{1}{4}\delta E_X - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_X + \frac{9}{4}(\delta E_X)^2} \quad (4.7b)$$

$$\Delta E_{v3} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \delta E_H - \frac{1}{4}\delta E_X + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_X + \frac{9}{4}(\delta E_X)^2} \quad (4.7c)$$

en désignant par H et X les composantes hydrostatique et uniaxiale (ici selon [100]) de la déformation. La bande v_2 correspond à $|3/2, \pm 3/2 \rangle$, (trous lourds), tandis que v_1 et v_3 sont des combinaisons linéaires de $|3/2, \pm 1/2 \rangle$ et $|1/2, \pm 1/2 \rangle$. Pour une déformation biaxiale dans le plan (001) les énergies E_X et E_H sont données par

$$\delta E_X = b \varepsilon_{[001]} \quad (4.8a)$$

$$\delta E_H = a \text{tr } \varepsilon \quad (4.8b)$$

On a rassemblé dans le tableau 4.1.3.2 les valeurs des potentiels de déformations pour *InP* et *GaP* extraites de [Vurgaftman 2001, Muñoz 1993]. On peut alors remarquer que $a_c > a_v$, ainsi la variation du gap direct sous contrainte hydrostatique est essentiellement déterminée par la déstabilisation de la bande de conduction. Celle-ci est généralement interprétée comme une signature de la nature antiliante de la bande de conduction Γ_{6c} [Wei 1999]. En terme de coefficients de pression, accessibles expéri-

mentalement, on a :

$$\frac{dE_{InP}^{\Gamma-\Gamma}}{dp} = 93 \text{ meV/GPa} \quad \frac{dE_{GaP}^{\Gamma-\Gamma}}{dp} = 113 \text{ meV/GPa} \quad (4.9a)$$

$$\frac{dE_{InP}^{\Gamma-X}}{dp} = -23 \text{ meV/GPa} \quad \frac{dE_{GaP}^{\Gamma-X}}{dp} = -22 \text{ meV/GPa} \quad (4.9b)$$

Dans le cas du système InP/GaP , la déformation biaxiale des boîtes quantiques InP est compressive et l'on s'attend à ce que la bande des trous lourds v_2 soit l'état fondamental pour les trous. Sous l'influence de cette levée de dégénérescence, les couplages entre les bandes de valences sont affaiblis et l'on peut raisonnablement simplifier le problème en négligeant les interactions entre les sous bandes v_i [Jacak 1998].

Finalement, on peut également définir deux potentiels de déformation pour les vallées X de la bande de conduction. Une déformation selon $[001]$ va lever la dégénérescence d'ordre six liée à la symétrie cubique et entraîner l'apparition d'un doublet de vallées X_z et d'un quadruplet de vallées X_{xy} alors qu'une diminution de volume homothétique tend à stabiliser ces états et ainsi abaisser le centre de gravité de ces vallées. On peut alors écrire cette perturbation et le clivage de la vallée X [Herring 1956, Balslev 1966] :

$$\Delta E_X^Z = \delta E_H + \frac{2}{3}\delta E_X \quad (4.10a)$$

$$\delta E_X^{XY} = \delta E_H - \frac{1}{3}\delta E_X \quad (4.10b)$$

où les énergies s'écrivent en fonction des potentiels de déformation hydrostatique Ξ_d et uniaxiale Ξ_u :

$$\delta E_X = (\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u) \text{ tr } \varepsilon \quad (4.11a)$$

$$\delta E_X = \frac{1}{2}\Xi_u \varepsilon_{[001]} \quad (4.11b)$$

Reste à connaître le tenseur de déformation du cristal des boîtes quantiques et de la matrice environnante pour pouvoir déterminer la structure électronique du système. Malheureusement, il est très difficile de déterminer ε expérimentalement, surtout pour des boîtes quantiques auto-assemblées recouvertes par la matrice GaP après la réaction d'auto-assemblage. La méthode la plus précise consiste à caractériser en détail la géométrie des boîtes quantiques et procéder ensuite à une modélisation numérique de la contrainte. Plusieurs travaux sur les boîtes quantiques $InAs$, GaN et $InGaN$ démontrent la puissance de cette méthode pour prévoir et interpréter les propriétés électroniques des boîtes quantiques [Schliwa 2007, Stier 1999, Michler 2003, Gil 2002]. Nous ne disposons pas pour notre étude d'une telle modélisation, le seul travail sur le système InP/GaP portant sur des boîtes quantiques

sphériques prévoit une structure électronique non compatible avec les résultats expérimentaux [Williamson 1998]. Nous pouvons toutefois estimer le champ de déformation en assimilant les boîtes quantiques à une couche bidimensionnelle de *InP* pseudo-isomorphiquement déformée pour adopter la maille cristalline du substrat *GaP* dans le plan (x, y) . La composante ε_{xx} est alors donnée par la différence de maille entre les deux cristaux :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Boîtes quantiques}}}{a_{\text{Substrat}}} = \frac{a_{\text{GaP}} - a_{\text{InP}}}{a_{\text{GaP}}} \quad (4.12)$$

tandis que la composante normale s'écrit :

$$\varepsilon_z = \frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{xx} \quad (4.13)$$

On peut alors exprimer les composantes hydrostatique et biaxiale [001] dans la couche par

$$\varepsilon^{[001]} = -2\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{xx} \quad (4.14a)$$

$$\varepsilon^{\text{hydro}} = 2\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{xx} \quad (4.14b)$$

4.1.3.3 Confinement quantique des électrons et des trous

Les barrières d'énergies de type I ou II conduisent à la localisation, *i.e.* au confinement quantique, des électrons et des trous dans les puits de potentiel du fait de la nature ondulatoire de la matière comme illustré sur la figure 4.9.

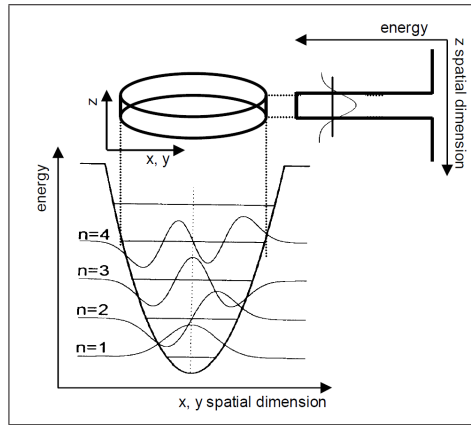


FIGURE 4.9 – Illustration du confinement quantique dans une boîte quantique selon z et dans le plan (x, y) . Le potentiel est choisi parabolique par simplicité. Les premiers états confinés d'énergie E_n sont représentés.

Suivant la profondeur du puits de potentiel, le confinement spatial sera plus ou moins important. Le modèle du puits de potentiel infini permet d'estimer un ordre

de grandeur des énergies mises en jeu. Dans le cas d'une boîte cylindrique de rayon R et de hauteur L_z on obtient alors une quantification des énergies possibles :

$$E_{e,h}(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\perp e,h}^* R^2} (n_x^2 + n_y^2) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\parallel e,h}^* L_z^2} n_z^2 \quad (4.15)$$

où $m_{\parallel e,h}^*$ et $m_{\perp e,h}^*$ sont les masses effectives des électrons (e) et des trous (h) selon l'axe de croissance cristalline z et dans le plan orthogonal (x, y) . On a alors une densité d'états caractéristique d'un système 0 D constituée d'une succession de pics de *Dirac*, c'est-à-dire de niveaux d'énergies discrets.

4.1.4 Modèle de *Fock-Darwin* pour les électrons

Dans le cas d'une géométrie lenticulaire avec $L_z \ll R$, la différence entre le niveau fondamental et le premier niveau excité de la quantification selon z est alors beaucoup plus importante que les énergies caractéristiques de la quantification liée aux dimensions dans le plan (x, y) . Ainsi, en pratique, le système sera toujours dans l'état fondamental $n_z = 0$. L'étude est ainsi simplifiée. Cependant, il reste ensuite à définir la forme du puits de potentiel responsable du confinement spatial dans la boîte. Dans le cas de boîtes auto assemblées, une approche assez efficace malgré son apparente simplicité consiste à considérer un potentiel parabolique [Jacak 1998], caractérisé par une énergie $\hbar\omega_0$, dans lequel sont confinés des porteurs sans interaction. L'hamiltonien du système est alors, avec $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ le rayon de la boîte quantique :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 + \frac{m_e^* \omega_0}{2} \mathbf{r}^2 \quad (4.16)$$

L'application d'un champ magnétique $\mathbf{B} = \text{rot}(\mathbf{A})$ selon l'axe de la croissance va simplement se traduire par la substitution de *Peierls* de l'opérateur moment \mathbf{p} en $(\mathbf{p} - e\mathbf{A})$. L'hamiltonien devient alors :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + \frac{m_e^* \omega_0}{2} \mathbf{r}^2 \quad (4.17)$$

Les énergies possibles sont alors, avec n et l les nombres quantiques principal et azimuthal :

$$E(n, l) = \frac{l\hbar\omega_c}{2} + \left[\hbar \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 + \omega_0^2} \right] (2n + |l| + 1) \quad \text{avec } \omega_c = \frac{eB}{m^*} \quad (4.18)$$

où le premier terme est simplement l'énergie paramagnétique d'un dipole de moment cinétique $l\hbar$ et ω_c est la pulsation cyclotron. On s'aperçoit alors que l'application d'un champ magnétique revient à modifier l'énergie de confinement $\hbar\omega_0$ par $\hbar\sqrt{\omega_0^2 + \left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2}$.

Finalement, lorsque $\omega_c \gg \omega_0$, le confinement d'origine magnétique devient prépondérant et on retrouve la quantification des niveaux de *Landau*.

Bien entendu, on peut faire le même modèle pour les trous. Les masses effectives plus importantes conduisent simplement à des valeurs beaucoup plus faibles pour $\hbar\omega_0^h$.

4.1.5 Excitons dans les boîtes quantiques auto-assemblées

Dans un matériau isotrope comme *InP*, l'énergie de *Rydberg* R^* , le rayon de *Bohr* effectif a^* et la masse réduite μ de l'exciton s'écrivent [Yu 1996] :

$$R^* = \frac{e^4 \mu}{2\hbar^2 \varepsilon^2} \quad , \quad a^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (4.19)$$

Dans les boîtes quantiques, l'interaction de *Coulomb* est renforcée par le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous favorisé par le confinement spatial. Un bon indicateur de l'importance relative du confinement spatial et de l'interaction de *Coulomb* est le rapport du rayon de *Bohr* effectif sur le rayon des boîtes quantiques :

- Si $r \gg a_*$ l'exciton n'est que peu influencé par le confinement spatial, ses propriétés sont proches de celles des excitons dans le matériau massif : c'est le régime de confinement faible.
- En revanche, si $r \ll a_*$ le confinement spatial domine et le comportement des porteurs de charges est essentiellement celui de quasi-particules sans interaction : c'est le régime de confinement fort.
- Si $r \sim a_*$ les deux effets doivent être pris en compte pour décrire correctement les propriétés physiques des boîtes quantiques.

Si l'on considère comme négligeables la modification de l'énergie de liaison de l'exciton sous champ magnétique et les inhomogénéités de la constante diélectrique ε on peut alors écrire un modèle de *Fock-Darwin* excitonique pour décrire l'influence du champ magnétique sur les propriétés électroniques des boîtes quantiques. Cette approche décrit remarquablement les résultats expérimentaux obtenus en magnétophotoluminescence pour les boîtes quantiques *InAs/GaAs* [Smirnov 004, Paskov 000]. En fait, un tel modèle de *Fock-Darwin* est bien adapté pour les boîtes quantiques en confinement fort. Il s'écrit formellement comme l'équation 4.18 en remplaçant ω_0 par $\omega_0^e + \omega_0^h$ pour considérer à la fois le confinement des électrons et des trous. La

pulsation cyclotron devient alors $\omega_c = \frac{eB}{\mu}$:

$$E_{Exc}(n, l) = \frac{l\hbar\omega_c}{2} + \left[\hbar\sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 + \omega_0^2} \right] (2n + |l| + 1) \quad \text{avec} \quad \omega_c = \frac{eB}{\mu} \quad (4.20)$$

Finalement, l'énergie des excitons dans les boîtes quantiques auto-assemblées peut être décomposée en différents termes. On peut écrire, en prenant comme origine des énergies le maximum de la bande de valence du composé massif confiné dans la boîte quantique :

$$\begin{aligned} E_{Exc} &= E_e + E_h - R^* \\ &= E_g^{bulk} + \Delta E_e^{Hydro} + \Delta E_e^{Uniax} + E_e^{Conf(x,y)} + E_e^{Conf(z)} \\ &\quad + \Delta E_h^{Hydro} + \Delta E_h^{Uniax} + E_h^{Conf(x,y)} + E_h^{Conf(z)} - R^* \end{aligned} \quad (4.21)$$

où E_g^{bulk} est l'énergie du minimum de la bande de conduction du matériau massif, $\Delta E_{e,h}^{Hydro} + \Delta E_{e,h}^{Uniax}$ les termes relatifs aux contraintes hydrostatiques et uniaxiales et $E_{e,h}^{Conf(x,y)} + E_{e,h}^{Conf(z)}$ les énergies de confinement dans le plan (x, y) et selon z .

4.1.6 Magnéto-photoluminescence dans les boîtes quantiques auto-organisées : état de l'art

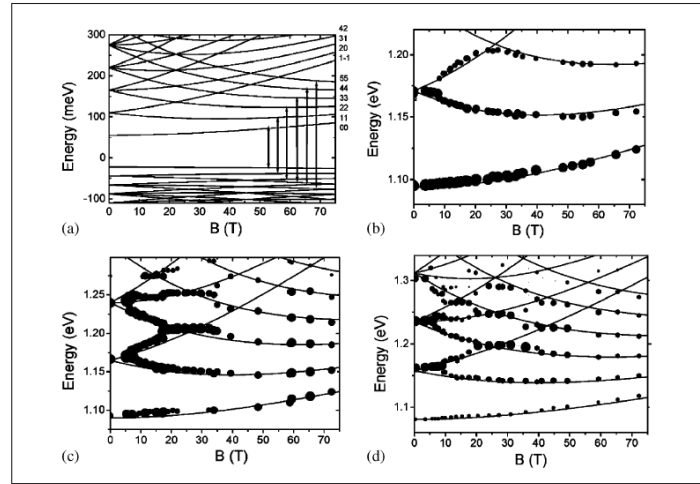


FIGURE 4.10 – Magnéto-photoluminescence dans des boîtes quantiques auto-assemblées *InAs/GaAs* d'après [Smirnov 004]. (a) États de *Fock-Darwin* (b,c,d) Résultats expérimentaux (●) à des niveaux croissants d'excitation. L'accord avec la théorie (—) est remarquable dans ce système.

Les mesures de photoluminescence sous champ magnétique intense permettent d'évaluer le confinement spatial des porteurs en le comparant à celui créé par le champ

magnétique. Elles ont été largement utilisées pour sonder les propriétés de différents types de boîtes quantiques auto-assemblées : *InAs/GaAs* [Smirnov 004, Paskov 000, Wilson 1998], *InAlAs/AlGaAs* [Wang 1996], *InSb/GaSb* [Alphandéry 1999]. Cependant les seules études concernant des boîtes quantiques *InP* portent sur des structures utilisant des substrats avec une plus faible différence de maille et un plus faible gap que *GaP* soit *GaInP* [Hayne 2000] ou *GaAs* [Kowalski 1998]. Dans le cas du substrat *GaAs*, l'alignement est de type II et la photoluminescence autour de 1.5 eV . En revanche, avec *GaInP* la photoluminescence se situe vers 2 eV c'est-à-dire proche de la valeur observée sur les boîtes quantiques sur *GaP*. En revanche, on est plutôt dans le cas d'un confinement faible. On peut alors décrire l'influence du champ magnétique sur l'exciton comme dans le cas des semiconducteurs massifs 3 D (Cf 3.1.7) ou les puits quantiques 2 D et extraire les valeurs de la masse effective et du rayon de Bohr effectif de l'exciton. A l'inverse, les propriétés de magnéto-luminescence des boîtes quantiques d'*InAs/GaAs* sont bien décrites par une modélisation type confinement fort (Fock-Darwin) comme en témoigne l'excellent accord théorie - expérience sur la figure 4.10.

4.1.7 Boîtes quantiques *InP/GaP* : état de l'art, motivations

Malgré ses propriétés prometteuses, ce système de boîtes quantiques auto-assemblées n'a fait l'objet jusqu'à présent que de trop rares études expérimentales et numériques. Le caractère indirect du *GaP* demeure un point crucial, puisque la structure électronique de boîtes quantiques auto-assemblées constituées d'un matériau à gap direct (*InP*) sur un substrat à gap indirect (*GaP*) (Cf. Fig. 4.6) n'est pas encore complètement élucidée. De plus la détermination du champ de déformation au sein des boîtes quantiques apparaît véritablement critique pour la modélisation de ce système.

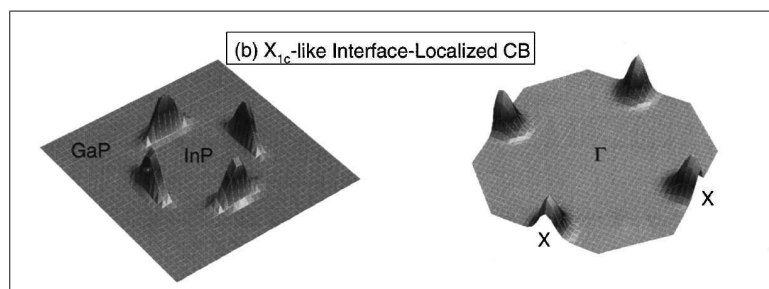


FIGURE 4.11 – Représentation des états d'énergie minimale de la bande de conduction d'après [Williamson 1998] pour des boîtes quantiques sphériques. (Gauche) Projection dans l'espace réel : on remarque la localisation à l'interface entre *InP* et *GaP*. (Droite) Projection dans l'espace réciproque sur des niveaux X : le caractère X est bien marqué.

En effet, *Williamson* et *Zunger* [[Williamson 1998](#), [Williamson 1999](#)] prédisent l'existence d'un gap direct pour des diamètres supérieurs à 6 nm dans des boîtes quantiques *sphériques* de *InP* dans *GaP*. Cependant, les contraintes entre les boîtes quantiques et la matrice entraînent la formation de niveaux localisés à l'interface principalement dérivés des orbitales X du *GaP* (Cf. Figure 4.11) et situés environ 1 eV sous le minimum de la bande de conduction en Γ . Ainsi, le système devient indirect à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque *i.e.* de type II. La recombinaison électron-trou est alors très peu probable et la luminescence faible. Pour fixer les idées, un calcul de l'élément de matrice de la transition dipolaire entre les états Γ de la bande de valence et les états localisés à l'interface est estimée cinq ordres de grandeur plus faible qu'une valeur typique pour une boîte quantique de type I. Ainsi, le désaccord violent entre ces prédictions et la démonstration de l'existence d'une forte luminescence dans les boîtes quantiques *InP/GaP* [[Hatami 2006](#), [Hatami 2002](#)] montre que la prise en compte de la véritable géométrie plus complexe que le cas d'école sphérique considéré est nécessaire pour appréhender les propriétés de ces boîtes quantiques.

Une étude extensive des propriétés électroniques des boîtes quantiques luminescentes *InP/GaP* a permis de bien les caractériser au travers de mesures de photoluminescence (PL) à basse température et sous haute pression hydrostatique [[Goñi 003](#)] ainsi que des mesures de durée de vie des porteurs par photoluminescence résolue en temps [[Hatami 2003](#)].

Le principal résultat est la détermination de la structure électronique. L'alignement des bandes est de type I et la recombinaison est alors directe dans l'espace réel et dans l'espace réciproque $\Gamma - \Gamma$. La photoluminescence observée est composée d'un seul pic de type gaussien vers 2 eV dont la largeur à mi-hauteur varie de 40 à 70 meV selon les conditions de croissance alors que la largeur intrinsèque des pics de photoluminescence émis par une boîte quantique est inférieure au meV à basse température. En fait, dans ce type de boîte quantique, dont la croissance résulte en une distribution statistique plus ou moins large de diamètres pour les boîtes, la largeur gaussienne des pics est considérée comme la résultante de la distribution des diamètres des boîtes, puisque l'énergie des excitons dépend intimement de la dimension des boîtes quantiques à travers l'énergie de confinement des électrons et des trous (Cf. équation 4.21) : on parle d'élargissement inhomogène. Ainsi, une mesure de la largeur du pic de photoluminescence permet d'évaluer la distribution statistique des boîtes quantiques par une mesure simple.

Les mesures sous pression ont également permis de mettre en évidence l'existence d'une transition gap direct \rightarrow gap indirect vers 0.3 GPa. Dans l'hypothèse où les états électroniques dans les boîtes quantiques sont bien décrits par la structure de bande de l'*InP* massif, on peut alors déduire la présence d'états de la vallée $X_{x,y}$

environ 20 *meV* au dessus de la vallée en Γ dans la bande de conduction en utilisant le formalisme déjà introduit (Cf : 4.1.3.2. De plus, lorsque la pression dépasse 1.2 *GPa*, on note une brutale suppression de l'émission des boîtes quantiques interprétée comme la signature d'une transition type I \rightarrow type II induite par la pression.

Cependant, la nature du minimum de la bande de conduction au dessus de la transition type I \rightarrow type II n'est pas clairement déterminée. D'après *Goñi et al.* [Goñi 003], il s'agirait d'états *X* localisés dans la couche de mouillage de *InP*. De tels états localisés quelques *meV* en dessous du minimum de la bande de conduction de la barrière ont été mis en évidence numériquement et expérimentalement dans un puits quantique monocouche de *InAs* dans *GaAs* [Li 994]. Le caractère doublement indirect : dans l'espace réel et dans l'espace réciproque implique alors une très faible probabilité de transition radiative, ce qui explique la suppression observée de la luminescence.

L'objectif de notre étude sur les boîtes quantiques *InP/GaP* est d'explorer les propriétés électroniques originales d'un tel type de boîtes quantiques auto-assemblées insérées dans une matrice à gap indirect. En particulier, la masse effective des excitons et le type de confinement sont à déterminer. Pour cela, nous utilisons à la fois les perturbations induites par un champ magnétique intense et par l'application d'un champ de contrainte hydrostatique. Ainsi nous explorerons également l'évolution de la structure électronique induite par la pression.

4.2 Résultats : mesures de photoluminescence

4.2.1 Description des échantillons, conditions expérimentales

Les échantillons que nous avons étudiés ont été synthétisés par épitaxie à jet moléculaire à source gazeuse et réaction de *Stranski-Krastanow* sur un substrat *GaP* (100) [Hatami 001]. Trois couches d'épaisseur équivalente à 2.1 couches monoatomiques de *InP* ont été successivement déposées séparées par 20 *nm* de *GaP*. Des observations structurales (microscopie à force atomique, microscopie électronique à haute résolution) ont permis de caractériser les propriétés structurales. Il s'agit de boîtes quantiques de structure zinc-blende (ZB) avec une géométrie lenticulaire : hauteur 3 – 4 *nm* et diamètre : 19 – 25 *nm*. La densité de boîtes est d'environ $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, ainsi avec une mesure optique sur une surface 150 $\mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ on sonde simultanément les propriétés de 10^6 boîtes quantiques.

Les échantillons destinés aux études sous pression dans la cellule à enclumes de diamant ont été chimiquement amincis du côté substrat après la croissance à l'aide d'un mélange dibrome-méthanol (1 : 1) pendant 70 *mn*/100 μm , ceci afin d'éviter

l'introduction de défauts structuraux par un polissage mécanique comme reporté dans le cas des boîtes quantiques *InAs/GaAs* [Manjon 003]. En effet, dans ce genre de structures auto-organisées et fortement contraintes, la création de dislocations, nuisibles pour les propriétés optiques, est énergétiquement favorisée.

Les conditions de croissance sont inchangées par rapport à la préparation des échantillons caractérisés dans [Goñi 003] et [Hatami 2003]. En revanche, dans le but d'améliorer les propriétés de luminescence, les échantillons que nous avons étudiés ont été soumis à un traitement thermique rapide (Rapid Thermal Annealing (RTA)) sous atmosphère inerte d'azote à 840 *K* pendant 20 *s*). De plus, les observations structurales ont été réalisées essentiellement sur des boîtes quantiques non recouvertes par la matrice *GaP*. Ainsi, les dimensions et la géométrie réelle des boîtes quantiques que nous avons expérimentalement étudiées peuvent avoir été modifiées par rapport aux valeurs citées plus haut.

Pour l'excitation de la luminescence dans ce système, nous avons utilisé une diode laser émettant dans le bleu ($\lambda = 444 \text{ nm}$) et pouvant délivrer plus de 500 *mW* en continu.

4.2.2 Influence de l'intensité d'excitation

Afin de vérifier l'effet du traitement thermique sur la luminescence, nous avons comparé les spectres de photoluminescence avant et après le traitement. Il est clair que l'intensité de luminescence a été améliorée. Cependant, le point le plus important est l'apparition d'un second pic environ 40 *meV* au dessus du pic principal. En fait, une analyse attentive de la forme du pic sans traitement thermique montre déjà l'existence d'une asymétrie du côté des hautes énergies. Le traitement thermique semble cependant avoir fortement modifié le ratio I_1/I_2 .

Afin d'identifier l'origine de ce signal nous avons fait varier la densité de puissance de l'excitation laser jusqu'à 30 W/cm^{-2} sur l'échantillon (Cf : Figure 4.12). Remarquons en premier lieu que l'intensité totale de luminescence augmente lorsque l'on augmente l'excitation. En effet le nombre de porteurs crée par unité de temps dans la matrice *GaP* est plus important ce qui augmente, par transfert non radiatif la population des boîtes quantiques et donc l'émission par recombinaison. De plus, un ajustement à l'aide d'une double gaussienne nous permet de séparer les contributions respectives des deux signaux au spectre de photoluminescence. On s'aperçoit alors que l'évolution des deux pics est très différente. Le pic à basse énergie est dominant mais son intensité I_1 tend à saturer lorsque P_{laser} dépasse 10 W/cm^{-2} . A l'inverse, le pic à haute énergie, indécélable à faible excitation, voit son intensité I_2 augmenter rapidement et approcher celle du pic dominant à 30 W/cm^{-2} . En fait des mesures complémentaires à plus forte excitation confirme cette tendance et l'on observe même

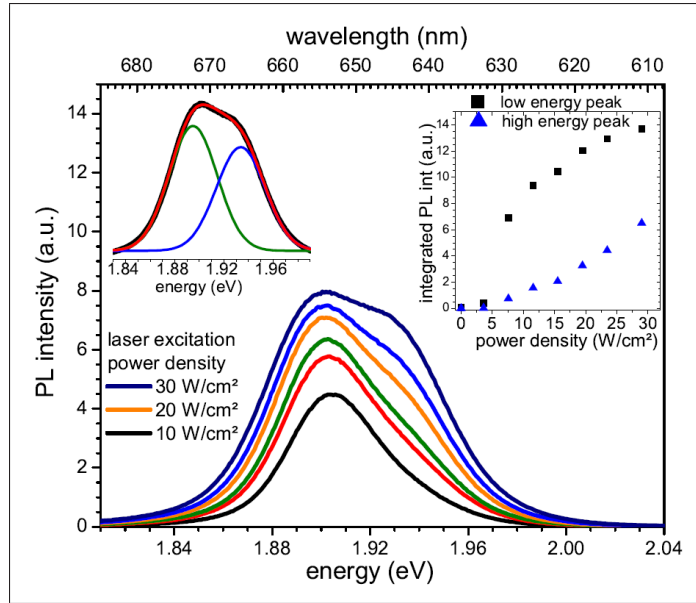


FIGURE 4.12 – Résultats de photoluminescence sur les boîtes quantiques *InP/GaP* pour différentes intensités d'excitation. La décomposition en deux pics gaussiens est représentée en haut à gauche. Insert : Évolution de l'intensité respective des deux pics observés en photoluminescence en fonction de la densité de puissance d'excitation laser.

$I_2 > I_1$. De plus, on remarque que les deux pics ont la même largeur à mi-hauteur $W_1 \approx W_2 \approx 45 \text{ meV}$. Enfin, un léger décalage vers le rouge 8 meV est observé pour l'excitation maximale.

Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer l'origine de deux pics distincts en photoluminescence. On peut en particulier imaginer une distribution bimodale des dimensions des boîtes quantiques. Dans ce cas, on s'attendrait à ce que les deux pics, correspondant à deux populations distinctes et donc indépendantes de boîtes quantiques réagissent identiquement à une augmentation de la densité de puissance d'excitation. La saturation observée du pic principal, combinée à l'augmentation du second pic serait alors difficile à interpréter. De plus, une même distribution statistique pour les deux populations autour de la valeur moyenne de rayon et hauteur résultant en une même largeur à mi-hauteur pour les deux pics serait accidentelle. Enfin, aucune distribution bimodale n'a été mise en évidence lors des études structurales sur ces boîtes quantiques.

Une autre hypothèse consiste à attribuer les deux transitions observées à l'état fondamental et au premier état excité d'une population homogène de boîtes quantiques. Cette hypothèse permet d'expliquer simplement l'évolution de l'intensité des deux pics : une fois peuplé le niveau fondamental (saturation), si l'on augmente le nombre de porteurs susceptibles de relaxer vers les boîtes quantiques avant de s'y recom-

biner, les différents niveaux excités vont être progressivement peuplés. Le premier état excité ayant un moment cinétique orbital non nul il est dégénéré deux fois, ce qui permet de rendre compte de l'augmentation rapide du second pic. De même, la largeur à mi-hauteur identique pour les deux pics devient alors naturelle, puisque contrôlée par la même distribution statistique. Enfin, le léger décalage vers le rouge peut être interprété comme résultant d'une augmentation locale de la température liée à l'absorption de l'excitation laser.

4.2.3 Influence de la température

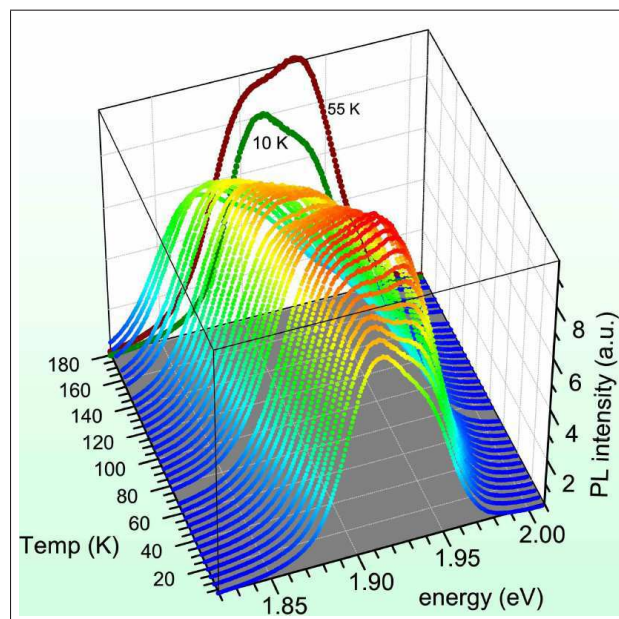


FIGURE 4.13 – Évolution de la photoluminescence des boîtes quantiques en fonction de la température entre 4 K et 180 K . L'intensité est également représentée en niveaux de couleur.

On a représenté sur la figure 4.13 l'évolution de la photoluminescence des boîtes quantiques en fonction de la température entre 4 K et 180 K . On remarque tout d'abord que l'intensité totale, à puissance d'excitation constante est maximale autour de 80 K et décroît fortement au dessus de 150 K . De plus on note une modification de la forme spectrale du signal. A basse température, pour $T < 50 K$, et également à haute température pour $T > 150 K$, le pic de basse énergie est dominant. En revanche, entre 50 $K < T < 150 K$ le pic de haute énergie est prépondérant, en accord avec l'étude en fonction de la densité de puissance d'excitation. Revenons un instant sur le principe des mesures de photoluminescence dans une hétérostructure complexe comme des boîtes quantiques auto-assemblées.

Une approche simple consiste à considérer que les photons d'énergie supérieure au gap de la matrice (GaP) sont absorbés pour créer des électrons et des trous qui vont

être transférés via la couche de mouillage (*InP*) vers les boîtes quantiques (*InP*). Ils vont alors s'apparier en excitons dont la recombinaison se traduit par l'émission de photons d'énergie E_{Exc} . Ce peuplement des boîtes quantiques par les porteurs issus de la matrice, éventuellement par l'intermédiaire de la couche de mouillage 2D (Cf. Figure 4.14), met en jeu des phénomènes non radiatifs *i.e.* des vibrations du réseau cristallin : les phonons.

A basse température ($< 50 K$), la population de phonons est très faible. Ainsi

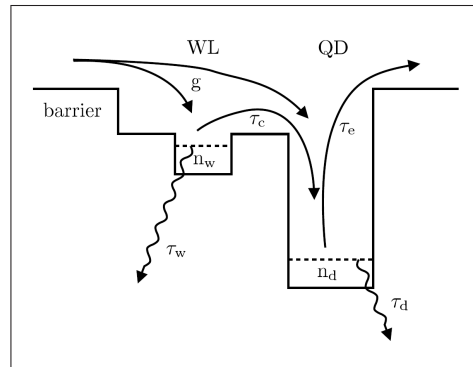


FIGURE 4.14 – Schéma de principe du mécanisme de peuplement et de photoluminescence dans les boîtes quantiques auto-assemblées, montrant en particulier, les transferts non radiatifs de la matrice (barrier) vers les boîtes quantiques (QD) *via* la couche de mouillage (WL)

les mécanismes de peuplement des boîtes quantiques seront inhibés. D'autre part, à haute température ($> 150 K$), les porteurs confinés ont une plus grande probabilité de s'échapper des boîtes quantiques par apport d'énergie thermique : $k_B T \approx 17 meV$ à $200 K$. On a donc finalement deux phénomènes antagonistes et le peuplement des boîtes quantiques est maximal autour de $80 K$. Dans ce domaine de température, les boîtes quantiques sont alors fortement peuplées, l'état fondamental est saturé et l'on observe une forte recombinaison depuis le premier état excité de l'exciton ainsi qu'une intensité de luminescence maximale. A l'inverse, le peuplement est inhibé à basse température par la faible population de phonon et à haute température par l'activation thermique, ainsi l'état fondamental n'est pas saturé et le pic de basse énergie est le plus intense.

4.3 Résultats : photoluminescence sous champ magnétique intense

En utilisant le dispositif décrit section 1.3.1 nous avons donc pu sonder les propriétés électroniques des boîtes quantiques par magnéto-photoluminescence jusqu'à $56 T$.

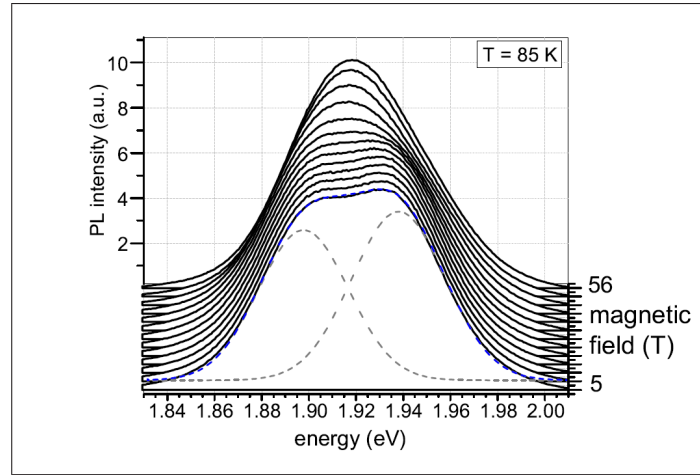


FIGURE 4.15 – Évolution du spectre de photoluminescence des boîtes quantiques InP/GaP entre 0 et 56 T mesurée à 85 K en configuration *Faraday*.

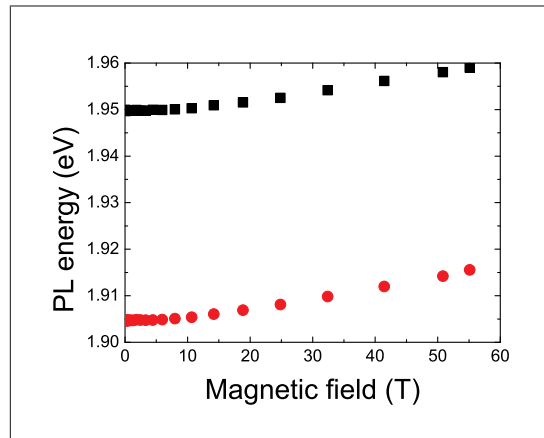


FIGURE 4.16 – Évolution avec le champ magnétique de l'énergie des pics représentés figure 4.15

La figure 4.15 présente l'évolution générale du spectre d'émission entre 0 et 56 T mesuré à 85 K en configuration *Faraday*. A l'aide d'une déconvolution à deux gaussiennes, on peut représenter sur les figures 4.16 et 4.17 l'évolution, pour chaque pic de l'énergie et de l'intensité en fonction du champ magnétique. On remarque que les deux pics subissent un décalage diamagnétique vers le bleu : 11 meV (resp. 9 meV) pour le niveau fondamental (resp. excité). De plus on note que l'intensité du pic correspondant au niveau fondamental reste constante alors que celle du pic secondaire diminue fortement avec le champ.

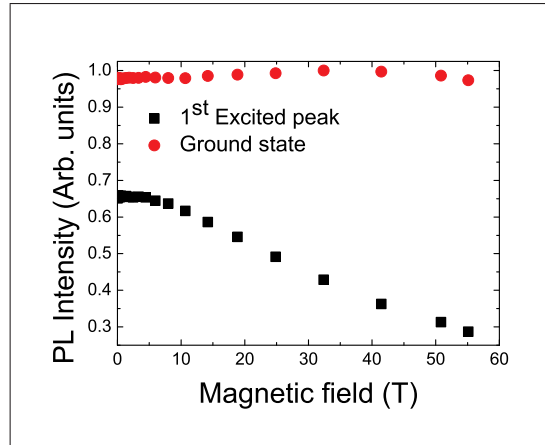


FIGURE 4.17 – Évolution avec le champ magnétique de l'intensité des pics représentés figure 4.15

4.3.1 Analyse

Pour décrire le décalage diamagnétique des pics, on peut essayer plusieurs approches correspondant aux différents types de confinement pour les porteurs dans les boîtes quantiques (Cf. 4.1.5).

Dans le cas d'un confinement faible, on peut utiliser une approche similaire à celle retenue pour décrire les excitons sous champ magnétique dans le *InSe* (Cf : 3.1.7), utilisée avec succès pour étudier les propriétés de puits quantiques bidimensionnels comme *GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs* [Rogers 1986] où certaines boîtes quantiques comme *InP/GaInP* [Hayne 2000]. Le décalage diamagnétique s'écrit, en négligeant le clivage *Zeeman* de spin puisque pour un spin 1/2 à 50 T : $\Delta E_{Zeeman} \sim \mu_B B = 5.79 \times 10^{-5} \times 50 \sim 3 \text{ meV} \ll W_{1,2} \sim 45 \text{ meV}$:

$$\Delta E_{Exc} = \frac{e^2 a^{*2}}{8\mu} B^2 = \sigma B^2 \quad (4.22)$$

A fort champ, les excitons sont formés à partir des électrons et des trous des niveaux de *Landau* et les transitions observées en magnéto-photoluminescence sont données (Cf : sec...) par l'équation :

$$E_{Exc}(N, B) = E_{Exc}(0) + \left(N + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \text{ avec } \omega_c = \frac{eB}{\mu} \quad (4.23)$$

où $E_{Exc}(0)$ englobe les différents termes de l'énergie de l'exciton que l'on considère inchangés sous champ magnétique, en particulier l'énergie de liaison.

Si l'on essaie d'appliquer ce modèle pour décrire nos résultats de magnéto-photoluminescence présentés figure 4.17 on obtient qualitativement un bon accord à champ faible avec

une évolution quadratique en B . A champ fort en revanche, la transition vers le régime de *Landau* avec une augmentation linéaire en B de l'énergie des pics n'est pas nette et résulte en une forte incertitude sur la masse réduite obtenue ainsi qu'une description plutôt grossière de l'évolution à fort champ. Cependant, si l'on essaie d'extraire une valeur de la masse excitonique réduite à partir du déplacement du pic principal, on obtient $0.23 m_0$. De plus, l'évolution du niveau excité ne correspond pas au deuxième niveau de Landau puisque son déplacement est plus faible que pour le pic principal alors que l'on s'attendrait à une pente trois fois plus forte $\frac{3}{2}\hbar\omega_c$ au lieu de $\frac{1}{2}\hbar\omega_c$.

Une autre approche consiste à l'inverse à ne pas négliger le confinement spatial. En faisant l'approximation d'une énergie de liaison R^* indépendante du champ magnétique, on peut alors utiliser le modèle de *Fock-Darwin* (Cf. 4.20). Dans ce cas, les particules confinées spatialement dans le puits d'énergie $\hbar\omega_0$ sont soumises également au confinement induit par le champ magnétique :

$$\hbar\omega_0 \rightarrow \hbar\sqrt{\omega_0^2 + \left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2} \quad (4.24)$$

L'énergie $\hbar\omega_0$ est directement mesurable par l'intervalle, à champ nul entre les deux pics. On trouve alors $\hbar\omega_0 = 45 \text{ meV}$ et $E_g = 1.859 \text{ eV}$. Ce modèle permet de décrire finement l'évolution du pic principal sous champ magnétique. L'équation 4.20 devient ici ($n = 0$, $l = 0$) :

$$E_{n=0,l=0} = \left[\hbar\sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} + \omega_0^2} \right] \text{ avec } \omega_c = \frac{eB}{\mu} \quad (4.25)$$

4.3.2 Masse effective et confinement des porteurs

On peut alors extraire le seul paramètre restant qui gouverne le déplacement diamagnétique : $\mu(\text{Exp}) = 0.094 m_0$. Cette valeur permet de caractériser par une approche différente des précédentes études sur ce type de boîtes quantiques, l'alignement des bandes. En effet, on peut comparer $\mu(\text{Exp})$ avec les valeurs de masse réduite pour un système de type II GaP/InP et pour un alignement de type I ou les deux types de porteurs sont confinés dans *InP*.

Pour estimer la masse effective réduite dans le cas d'un alignement de type II, nous avons besoin de connaître une valeur de la masse effective des électrons de la vallée X. En effet, la structure de bandes au point X du *GaP* est fortement anisotrope avec deux masses effectives longitudinale $m_{lX}^* = 2.0 m_0$ et transverse $m_{tX}^*(\text{GaP}) = 0.253 m_0$ [Vurgaftman 2001]. On peut utiliser une approche différente qui consiste à définir une masse effective équivalente à partir de la valeur expérimentale de l'énergie de liaison au point X pour le *GaP* : $R^*(\text{GaP}) = 20 \text{ meV}$

[Humphreys 1978]. A l'aide d'un modèle sphérique pour l'exciton on peut alors définir $\tilde{m}_e^X(GaP) \approx 0.44 m_0$. D'autre part, du fait de la levée de dégénérescence de la bande de valence liée à l'existence des contraintes biaxiales dans les boîtes quantiques, on peut alors négliger les interactions entre sous-bandes de valence et considérer uniquement la bande des trous lourds. La valeur de la masse effective des trous lourds dans *InP* a été déterminée par résonance cyclotron $m_{hh}^*(InP) \approx 0.58 m_0$ [Leotin 1974]. On peut alors estimer une masse effective réduite $\mu^{II} \approx 0.25 m_0$. Ainsi la masse mesurée $\mu(Exp) = 0.094 m_0$ est significativement plus faible que cette valeur. A l'inverse, pour un exciton dans *InP* massif on trouve [Yu 1996, Camassel 1980] :

$$\mu(InP) = (1/m_e^* + \gamma_1/m_0)^{-1} \simeq 0.053 m_0 \quad (4.26)$$

Cependant, en utilisant la masse effective des trous lourds $m_{hh}^* = 0.58 m_0$ on obtient $\mu(InP)_{hh} = (1/m_e^* + 1/m_{hh}^*)^{-1} = 0.070 m_0$. Dans les hétérostructures, on s'attend *a priori* à une masse effective plus élevée du fait de la nonparabolicité des bandes et des effets liés aux contraintes anisotropes ([Shantarama 1984, Aspnes 1978]) : ainsi $\mu > 0.070 m_0$. La valeur mesurée de $\mu(Exp)$ est alors plus cohérente avec l'hypothèse d'un alignement de type I.

On peut également extraire une longueur caractéristique de confinement correspondant au potentiel parabolique à partir de la masse effective mesurée μ et de l'énergie de confinement $\hbar\omega_0$:

$$l_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}} \quad (4.27)$$

On obtient alors $l_0 = 4 \text{ nm}$, ce qui est inférieur au rayon typique des boîtes $R \approx 10 \text{ nm}$. D'autre part, 45 meV correspond à l'énergie de confinement du niveau fondamental d'un puits de potentiel infini de largeur $l_p = l_0\pi/\sqrt{2} \approx 9 \text{ nm}$. Étant entendu que dans notre cas les barrières de potentiel dans le plan (x, y) ne sont pas infinies, la valeur l_p surestime la dimension caractéristique du puits de potentiel responsable du confinement des porteurs. Elle est donc alors en accord avec la valeur l_0 déduite des mesures de μ et $\hbar\omega_0$.

Une autre grandeur caractéristique est l'extension de l'exciton, son rayon de *Bohr* effectif a^* que l'on peut extraire de la mesure à champ faible ($B < 15 \text{ T}$) du décalage diamagnétique 4.22. A 85 K on trouve $\sigma = 6 \cdot 10^{-6} \text{ eV/T}^2$ ce qui correspond à $a^* \approx 5 \text{ nm}$. Cette valeur est à comparer avec la dimension caractéristique du puits de potentiel de confinement quantique l_0 : on trouve $a^* \approx l_0$. Ceci indique un confinement important de l'exciton au sein des boîtes quantiques avec une forte influence des effets excitoniques. Ainsi, nos mesures de magnéto-photoluminescence nous permettent de renforcer l'hypothèse avancée par *Hatami* et *Goñi* (Cf :4.1.7) : l'alignement des bandes est de type I et les transitions observées en photoluminescence sont directes

$\Gamma - \Gamma$.

En revanche, comme on pouvait le craindre en négligeant à la fois l'évolution de l'énergie de liaison (R^*) et de l'extension spatiale des électrons et des trous sous l'influence du champ magnétique, le modèle de *Fock-Darwin* ne décrit pas correctement l'évolution du niveau excité sous champ magnétique. Il semble donc que la prise en compte de la modification de R^* soit nécessaire pour correctement reproduire le comportement observé puisque l'amplitude de la perturbation introduite par le champ : décalage vers le bleu de 10 meV à 50 T est du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison dans le *InP* massif : $R^*(InP) \approx 5$ meV.

Sidor et al. présentent dans [Sidor 2006] une telle modélisation avancée qui reproduit correctement un comportement qualitativement similaire à celui présenté figures 4.17 et 4.16 pour des boîtes quantiques *GaAs/Al_xGa_{1-x}As*. Le décalage vers le bleu des deux pics de photoluminescence liés à l'état fondamental et au premier état excité et la diminution de l'intensité de l'émission du niveau excité sous champ sont correctement décrits en prenant en compte à la fois l'évolution de l'énergie de liaison et de l'extension spatiale des électrons et des trous induite par le champ magnétique.

4.3.3 Effets de la température

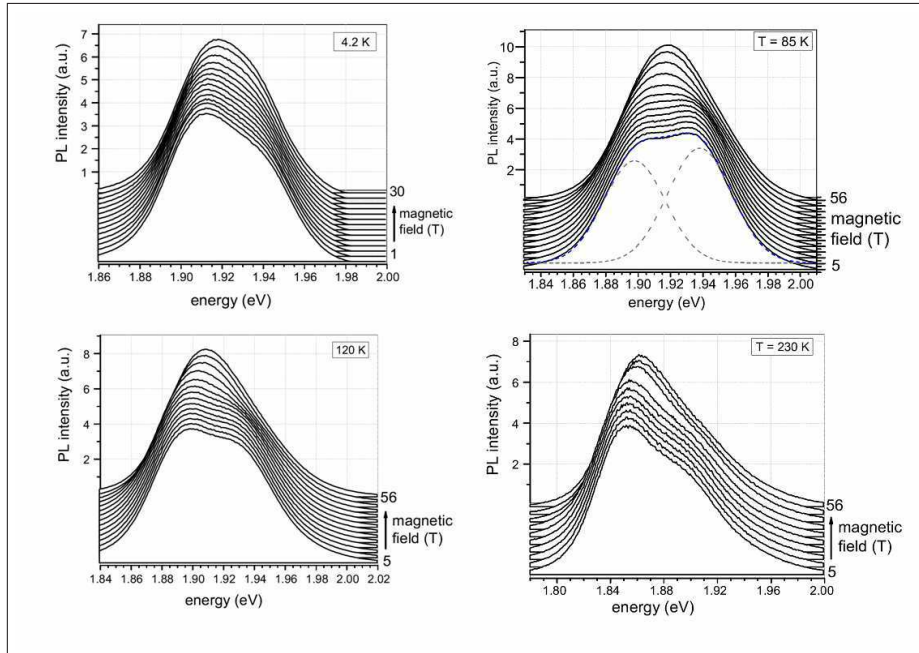


FIGURE 4.18 – Spectres de magnéto-photoluminescence pour différentes températures.

Pour aller plus loin dans la compréhension du confinement des porteurs dans les boîtes quantiques d'*InP* dans *GaP*, nous avons mesuré la réponse de magnéto-photoluminescence pour diverses températures entre celle de l'hélium liquide 4.2 K et 230 K . Pour $T > 230\text{ K}$ l'intensité de photoluminescence est trop faible pour permettre la mesure de magnéto-photoluminescence sous champ pulsé. Les résultats sont présentés figure 4.18. Les paramètres obtenus sont représentés sur la figure 4.19.

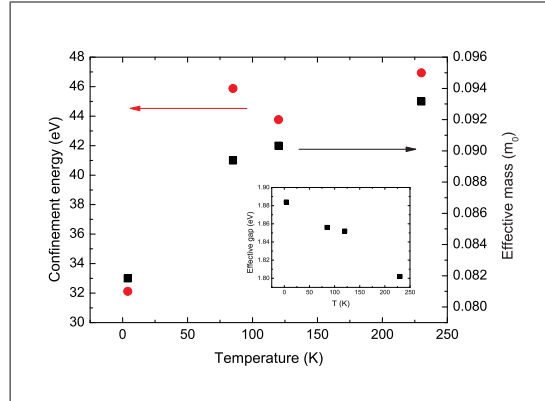


FIGURE 4.19 – Évolution de l'énergie de confinement ω_0 (rouge, échelle de gauche) et de la masse réduite μ (noir, échelle de droite) en fonction de la température. Insert : Évolution du gap effectif. Les valeurs sont extraites des spectres de la figure 4.18 en utilisant le modèle de Fock-Darwin (Cf. 4.1.4).

On remarque une nette corrélation entre la masse effective et l'énergie de confinement et la commune augmentation de ces deux paramètres lorsque la température augmente. De plus, le gap effectif, *i.e.* l'énergie du pic principal de photoluminescence auquel on a retranché l'énergie de confinement ω_0 , diminue nettement de 1.884 eV à 1.802 eV . Enfin, on remarque également une modification de l'évolution magnétique du pic lié au premier état excité ce qui suggère une modification importante de l'énergie de liaison. Malheureusement, nous n'avons pas encore d'explication claire de cette évolution. Cependant, il semble que la structure électronique soit très sensible à une perturbation extérieure. C'est ce que nous tentons de vérifier dans la suite.

4.4 Résultats : photoluminescence sous haute pression

4.4.1 Tendances générales

Nous avons également mesuré l'évolution des propriétés électroniques des boîtes quantiques induites par la pression par des mesures de photoluminescence et magnéto-photoluminescence jusqu'à 2 GPa , en plusieurs cycles, réalisées à la température de

l'azote liquide.

Nous avons constaté une diminution progressive de l'intensité des deux pics de

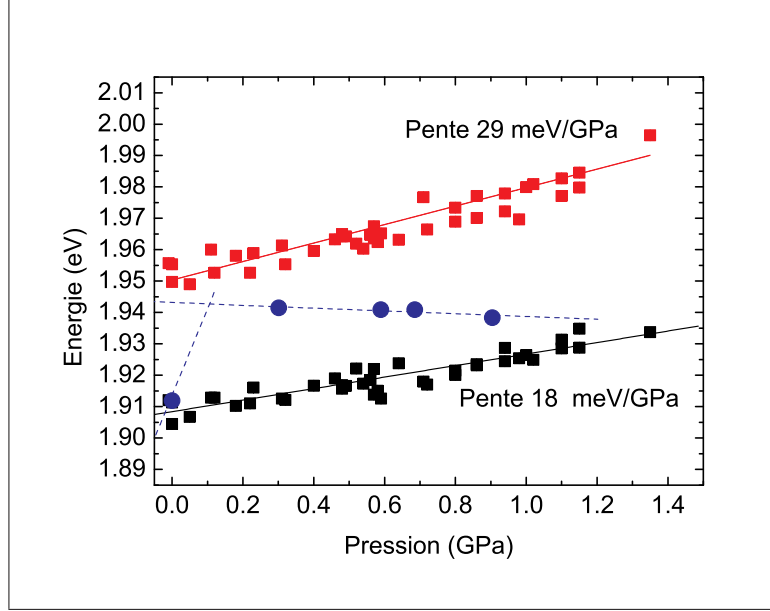


FIGURE 4.20 – Évolution de l'énergie des deux pics mesurés en photoluminescence jusqu'à 1.4 *GPa* (■) et régression linéaire soulignant l'augmentation monotone induite par la pression. Le coefficient de pression est +18 *meV/GPa* pour le pic du niveau fondamental et +29 *meV/GPa* pour le pic du niveau excité. On a également tracé en bleu les mesures (●) et les extrapolations (–) montrant la transition $\Gamma \rightarrow X$ d'après [Goñi 003].

photoluminescence et une extinction brutale de l'émission due aux boîtes quantiques au dessus de 1.4 *GPa* comparable à celle observée par *Goñi et al.* et interprétée comme la signature d'une transition d'un alignement de type I à un alignement de type II due à un croisement de niveaux dans la bande de conduction (Cf : 4.1.7) [Goñi 003]. En revanche, à l'inverse de cette précédente étude, nous n'observons pas la transition $\Gamma \rightarrow X$ vers 0.2 *GPa*. En effet, comme on le voit sur la figure 4.20, l'énergie des deux pics mesurés en photoluminescence jusqu'à 1.4 *GPa* augmente de manière monotone avec la pression. Cette augmentation est linéaire en fonction de la pression et on obtient alors deux coefficients de pression :

$$\alpha_{\Gamma-\Gamma}^0 = +18 \text{ meV/GPa} \quad \text{et} \quad \alpha_{\Gamma-\Gamma}^1 = +29 \text{ meV/GPa} \quad (4.28)$$

Ces valeurs permettent de constater l'augmentation rapide de la différence d'énergie entre les pics, que l'on peut relier selon le modèle de *Fock-Darwin* à $\hbar\omega_0$: l'énergie caractéristique de confinement quantique dans le plan (x,y) de plus grande dimension des boîtes quantiques. On trouve :

$$\hbar\omega_0(p) = \hbar\omega_0(0) + \alpha^{\hbar\omega_0} p \quad \text{avec} \quad \alpha^{\hbar\omega_0} = +11 \text{ meV/GPa} \quad (4.29)$$

De plus, nous avons ici mis en évidence une très faible sensibilité de la transition fondamentale à l'application de la pression par rapport aux coefficients de pression des gaps directs $\sim 100 \text{ meV/GPa}$ généralement observés dans les semiconducteurs III-V de structure blende de zinc (Cf : 4.1.3.2).

4.4.2 Absence de la transition $\Gamma - X$

L'absence de transition $\Gamma \rightarrow X$ vers 0.2 GPa peut s'interpréter simplement en admettant que le traitement thermique rapide (RTA) produit une relaxation de la déformation biaxiale ε_{XX} et réduit ainsi le clivage $\Delta E_X \propto \varepsilon_{XX}$ des états X du *InP*. Le schéma de la figure 4.21 présente l'évolution de la structure électronique des boîtes quantiques sous pression avec ou sans traitement thermique après la croissance selon cette hypothèse.

Dans les échantillons non traités, le clivage important des états $X(\text{InP})$ abaisse les états X_{xy} très proches des états $\Gamma(\text{InP})$ qui sont, eux, déstabilisés par la composante hydrostatique de la contrainte biaxiale. Ainsi, sous l'influence de la pression qui tend à stabiliser les états X et à déstabiliser les états Γ , on observe le croisement entre X_{xy} et Γ vers 0.2 GPa . Finalement, au delà de $\sim 1.2 \text{ GPa}$ les états X_{xy} deviennent dégénérés avec les états X_{WL} localisés dans la couche de mouillage *InP*, c'est-à-dire à l'extérieur des boîtes *InP*. Ces derniers deviennent alors les états de plus basse énergie : l'alignement est de type II avec les électrons localisés hors des boîtes quantiques et les trous localisés dans les boîtes quantiques. Ces états de plus basse énergie sont de type X , ainsi la transition autour de 1.9 eV devient indirecte à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque : la probabilité de transition est alors très faible et l'émission est éteinte au profit de transitions non radiatives.

Dans notre cas (RTA) les états X_{xy} sont en revanche moins proches des états Γ , et la transition type I \rightarrow type II se produit avant le croisement $\Gamma(\text{InP}) \rightarrow X(\text{InP})$. La photoluminescence de l'état fondamental et du premier état excité des boîtes quantiques reste mesurable jusqu'à cette transition. Ceci est un indice supplémentaire permettant de supposer que les états X_{xy} ont une énergie plus grande que les niveaux X_{WL} . En effet, sur la figure 4.20, on voit que l'état X_{xy} [Goñi 003] est quasiment dégénéré avec l'état excité à 1.95 eV ce qui entraîne la disparition de ce dernier sous pression.

4.4.3 Coefficient de pression effectif

Pour expliquer la faible valeur observée du coefficient de pression de l'énergie du signal de photoluminescence, par rapport au coefficient de pression de la recombinaison directe en Γ du matériau massif, nous allons dans cette partie introduire un coefficient de pression effectif prenant en compte de manière simple les effets de la

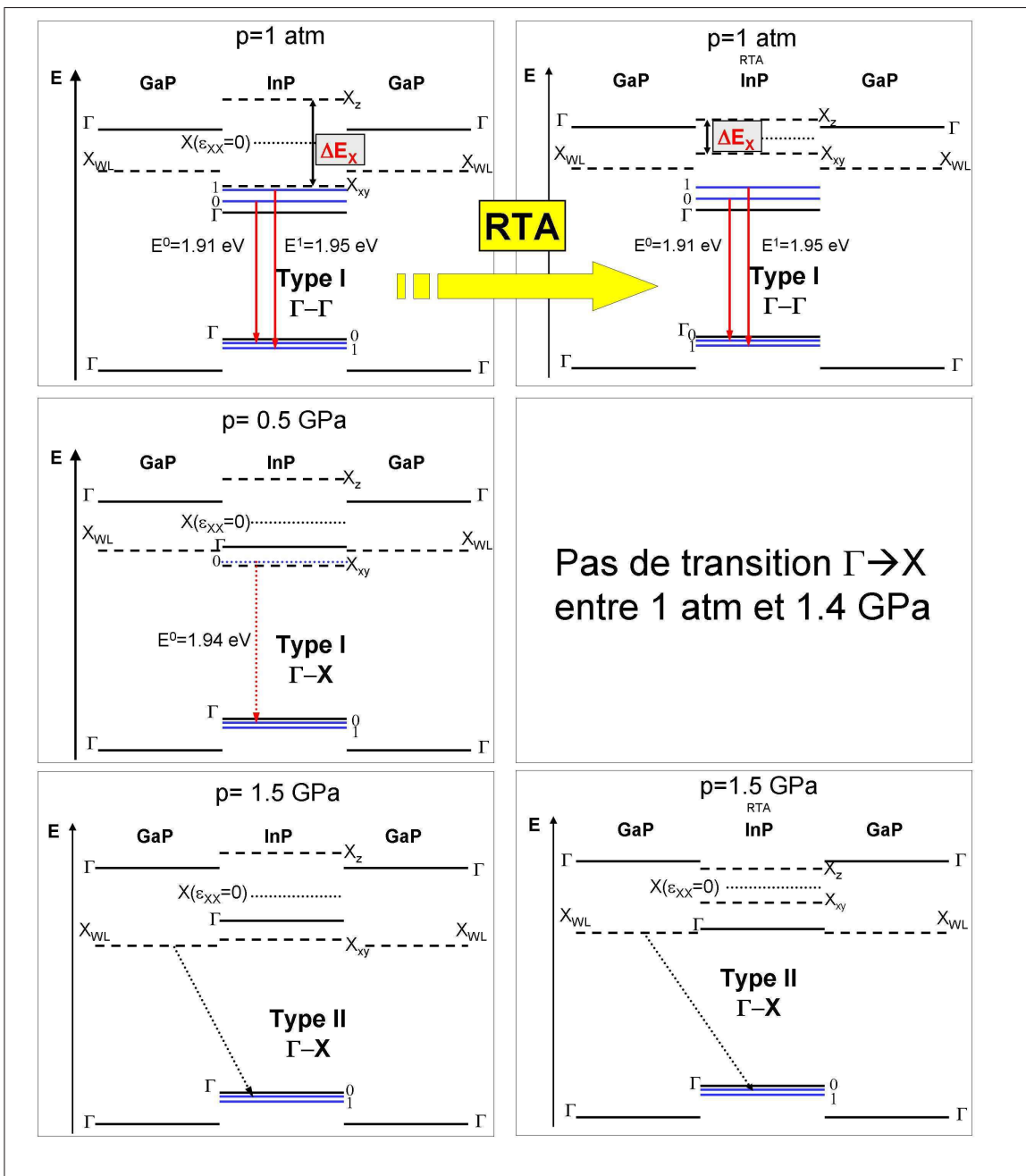


FIGURE 4.21 – Schéma comparatif de l'évolution sous pression des boîtes quantiques *InP/GaP* avant (gauche, [Goñi 003]) et après (droite, nos mesures) le traitement thermique rapide (RTA). Le RTA produit une relaxation de la déformation biaxiale ε_{XX} et réduit ainsi le clivage ΔE_X des états X du *InP*. Dans notre cas (RTA) les états X_{xy} sont alors moins proches des états Γ , et la transition type I \rightarrow type II se produit avant le croisement $\Gamma(\text{InP}) \rightarrow X(\text{InP})$. Pour plus de lisibilité les états X sont portés en tirets, les états Γ en traits pleins noirs, les niveaux discrets des boîtes quantiques en bleu (notés 0 et 1) et le centre de gravité des états $X(\text{InP})$ en pointillés.

dimension nanométrique des boîtes quantiques insérées dans un cristal hôte sur les propriétés élastiques sous pression.

En premier lieu, il est intéressant de remarquer l'importante différence de compressibilité entre le matériau constituant la matrice : le *GaP* avec un coefficient de compression adiabatique $B_0(\text{GaP}) = 88.2 \text{ GPa}$ et celui constituant les boîtes quantiques : le *InP* avec $B_0(\text{GaP}) = 71 \text{ GPa}$. En effet, la déformation du cristal des boîtes quantiques de *InP* induite par l'application d'une contrainte hydrostatique sur le cristal hôte de *GaP* n'est pas identique à la déformation induite par l'application de cette contrainte directement sur le cristal des boîtes quantiques. Il faudrait pour celà que le cristal hôte se comporte comme un milieu transmetteur de pression idéal. Une hypothèse simple pour circonvenir ce problème consiste à considérer le système comme équivalent, du point de vue des propriétés élastiques, à un cristal massif de *GaP*, c'est-à-dire à utiliser le coefficient de compressibilité adiabatique du *GaP*. Le coefficient de pression obtenu pour le gap direct des boîtes quantiques *InP* devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\Gamma-\Gamma}^{\text{InP}}}{dp}(\text{Effectif}) &= \frac{a_c^{\text{InP}} + a_v^{\text{InP}}}{B_0^{\text{GaP}}} = \frac{B_0^{\text{InP}}}{B_0^{\text{GaP}}} \frac{a_c^{\text{InP}} + a_v^{\text{InP}}}{B_0^{\text{InP}}} \\ &= \frac{B_0^{\text{InP}}}{B_0^{\text{GaP}}} \frac{dE_{\Gamma-\Gamma}^{\text{InP}}}{dp}(\text{Massif}) \approx 0.8 \frac{dE_{\Gamma-\Gamma}^{\text{InP}}}{dp}(\text{Massif}) \end{aligned} \quad (4.30)$$

On remarque alors une diminution de 20% du coefficient de pression effectif par rapport au coefficient de pression d'un cristal *InP* massif.

Une approche plus raffinée consisterait à sortir du cadre de la théorie de l'élasticité linéaire et à prendre en compte la variation de la compressibilité en fonction de la pression c'est-à-dire les effets au second ordre. On peut alors utiliser l'équation de *Murnaghan* [Murnaghan 1944] qui propose une variation linéaire de B_0 en fonction de la pression en introduisant la dérivée B' :

$$B(p) = B_0 + B'p \quad (4.31)$$

la pression p et la variation de volume $\frac{\Delta V}{V_0} = \text{tr } \varepsilon$ sont alors reliées par :

$$p = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{\Delta V}{V_0} + 1 \right)^{-B'} - 1 \right] \quad (4.32)$$

En utilisant la composante hydrostatique de la déformation induite par la différence de maille selon l'hypothèse d'une couche bidimensionnelle déformée de manière pseudo-isomorphe (Cf : équations 4.12 et 4.14b) on peut estimer la pression hydrostatique équivalente à une telle déformation de 7.7% :

$$\tilde{p} \approx 6 \text{ GPa} \quad (4.33)$$

on a utilisé ici $B'_{InP} = 4.6$ [Adachi 2005]. Cette valeur de \tilde{p} est remarquablement élevée. On peut alors estimer la compressibilité du cristal des boîtes quantiques InP fortement comprimées par la matrice GaP à l'aide de l'équation 4.31 :

$$\tilde{B} = 71 + 6 \times 4.6 = 98.6 \text{ GPa} \quad (4.34)$$

On remarque alors que cette valeur est très supérieure à B_0 ce qui induit une forte diminution du coefficient de pression effectif pour les boîtes quantiques :

$$\frac{dE_{\Gamma-\Gamma}^{InP}}{dp}(\text{Effectif}) = \frac{B_0}{\tilde{B}} \frac{dE_{\Gamma-\Gamma}^{InP}}{dp}(\text{Massif}) = 0.72 \frac{dE_{\Gamma-\Gamma}^{InP}}{dp}(\text{Massif}) \quad (4.35)$$

Ainsi, là encore on note une forte réduction, induite par la géométrie particulière du système, du coefficient de pression effectif, c'est-à-dire de la sensibilité des bandes du cristal des boîtes quantiques à la pression appliquée sur l'échantillon.

Un autre effet à considérer est une possible modification de la contrainte biaxiale induite par la pression et déterminée par la différence de compressibilité des deux matériaux. En effet, suivant le formalisme introduit section 4.1.3.2, on sait que les bandes de conduction et de valences sont fortement perturbées par l'existence d'une déformation biaxiale. En particulier, le décalage vers les hautes énergies du minimum de la bande de conduction en Γ est donné par :

$$\Delta E_c = -a_c \varepsilon^{hydro} = -a_c 2 \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{xx} \quad (4.36)$$

tandis que la bande des trous lourds est déplacée vers les hautes énergies de :

$$\Delta E_v = - \left[2a_v \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} - b_v \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right] \varepsilon_{xx} \quad (4.37)$$

ainsi on peut écrire la modification du gap direct ΔE_g en fonction de la déformation biaxiale ε_{xx} :

$$\Delta E_g(\varepsilon_{xx}) = \Delta E_c(\varepsilon_{xx}) + \Delta E_v(\varepsilon_{xx}) = 1.65 \varepsilon_{xx} \quad (4.38)$$

et $\varepsilon_{xx}(p)$ comme :

$$\varepsilon_{xx}(p) = \frac{a_{InP}}{a_{GaP}} \exp \left(-\frac{p}{3} \left(\frac{1}{B_0(GaP)} - \frac{1}{B_0(InP)} \right) \right) - 1 \quad (4.39)$$

Ainsi, en utilisant les valeurs des coefficients de compressibilité adiabatique des cristaux massifs, on voit que la pression tend à faire décroître la déformation biaxiale :

$$\varepsilon_{xx}(p) \approx \varepsilon_{xx}(0) + \beta p = 0.077 - 0.001p \quad (4.40)$$

Cependant, cette variation reste faible, en terme de variation du gap direct elle correspond à une diminution de $\sim 2 \text{ meV}$. Dans le cadre du modèle adopté, l'effet de la variation de la déformation biaxiale est donc négligeable.

Cependant, la faible sensibilité de l'énergie des pics de photoluminescence à l'application d'une pression extérieure ne peut pas être expliquée en considérant uniquement l'évolution du gap direct et des termes dus à la déformation du cristal considérés dans cette section. En effet, les autres contributions à l'énergie des excitons présentées dans l'équation 4.21 varient aussi en fonction de la pression. En particulier, l'énergie de liaison et les énergies de confinement quantique selon z et dans le plan (x, y) sont certainement modifiées. Pour essayer de quantifier ces variations nous avons utilisé les mesures de magnéto-photoluminescence (Cf : 4.3) qui permettent de sonder la structure électronique.

4.4.4 Mesures de magnéto-photoluminescence sous pression

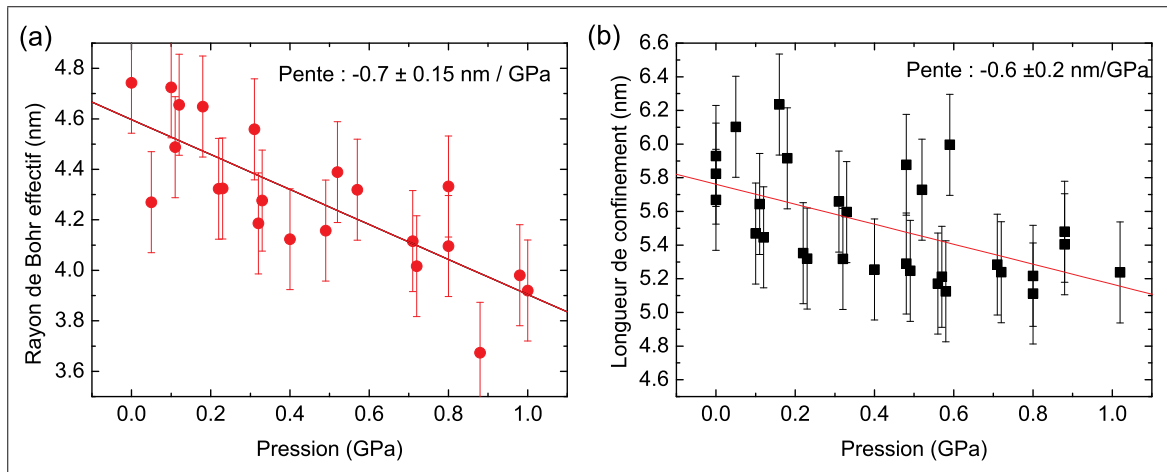


FIGURE 4.22 – (a) Évolution du rayon de *Bohr* effectif $a^* = \sqrt{8\mu\sigma/e^2}$ de l'exciton en fonction de la pression à 77 K. (b) Évolution de la longueur de confinement $l_0 = \sqrt{\hbar/\mu^*\omega_0}$ en fonction de la pression à 77 K.

Nous avons mesuré la magnéto-photoluminescence sous haute pression jusqu'à environ 1 GPa, à 77 K et reproduit pour chaque pression l'analyse détaillée dans les sections 4.3.1 et 4.3.2. On peut alors s'intéresser à l'évolution des différents paramètres avec la pression.

On a porté sur la figure 4.22 l'évolution du rayon de *Bohr* effectif $a^* = \sqrt{8\mu\sigma/e^2}$ de l'exciton et de la longueur de confinement $l_0 = \sqrt{\hbar/\mu^*\omega_0}$. On remarque alors une décroissance pour ces deux longueurs caractéristiques à un taux similaire $-0.7 \pm 0.15 \text{ nm/GPa}$ pour a^* et $-0.6 \pm 0.2 \text{ nm/GPa}$ pour l_0 . L'effet de la pression n'est

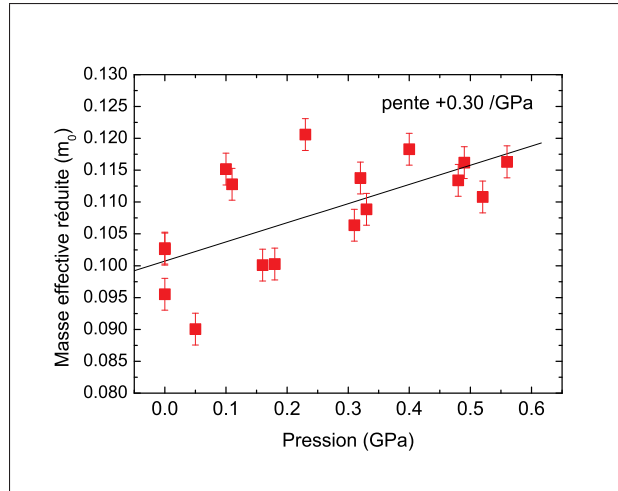


FIGURE 4.23 – Évolution de la masse effective réduite μ en fonction de la pression à 77 K.

donc pas négligeable puisqu'il représente une diminution relative d'environ 15% pour a^* et 10% pour l_0 .

Ainsi, la pression tend à augmenter le confinement des porteurs dans le plan de plus grande dimension des boîtes quantiques. En effet, on peut également noter sur la figure 4.20 que la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité des boîtes quantiques, qui est dans le cadre de notre modèle une mesure directe de l'énergie de confinement dans le plan^(x, y), augmente sous pression de $\sim 10 \text{ meV/GPa}$. Cette augmentation favorise le recouvrement des fonctions d'ondes entre les électrons et les trous et favorise donc une augmentation de l'énergie de liaison R^* ce qui se traduit par une diminution prononcée du rayon de Bohr mesurée indépendamment à travers l'évolution du décalage diamagnétique à champ faible. A l'aide de l'équation 4.19 on peut relier la diminution observée de a^* à une augmentation de R^* d'environ 2 meV/GPa .

On peut également tracer l'évolution de la masse effective réduite tirée de l'analyse selon le modèle de *Fock-Darwin*. On remarque sur la figure 4.23 une forte augmentation de $0.094 m_0$ à pression ambiante jusqu'à $0.120 m_0$. Cette augmentation peut être interprétée comme la signature de plusieurs effets dont l'augmentation du gap direct puisque dans un modèle $k.p$ la masse effective est proportionnelle au gap et la modification importante de la bande de valence fortement influencée par la déformation du cristal.

Il est alors possible de quantifier l'évolution sous pression de l'énergie de confinement des excitons selon la direction z de plus faible dimension. En effet, l'énergie de confinement quantique est inversement proportionnelle à la dimension du puits

de potentiel, et sera donc beaucoup plus importante selon la direction z que dans le plan (x, y) .

On utilise le modèle du puits de potentiel infini pour obtenir une valeur approchée de la valeur de l'énergie de confinement selon z en la divisant par deux pour décrire simplement le cas de barrières finies. Avec $L_z = 3.5 \text{ nm}$ la dimension des boîtes quantiques selon z l'énergie E_Z s'écrit :

$$E_Z = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L_z^2} \quad (4.41)$$

Une donnée est manquante ici, il s'agit de la masse effective selon l'axe z qui n'est pas nécessairement égale à la masse effective réduite que l'on mesure dans le plan (x, y) en appliquant le champ magnétique selon z . On considérera par la suite, par défaut, que $\mu_{\perp} = \mu_{\parallel}$. On a alors $E_Z \approx 160 \text{ meV}$. Sous pression, L_z et μ sont modifiées. On peut déduire la variation de $\frac{\Delta L_z}{L_z}$ de la donnée du coefficient de compressibilité adiabatique $B_0 = 71 \text{ GPa}$:

$$\frac{\Delta L_z}{L_z} = -\frac{\Delta p}{3B_0} \sim 4.7 \times 10^{-3} \quad (4.42)$$

La perturbation induite sur l'énergie de confinement est faible : $\Delta E_Z \sim +2 \text{ meV}$. En revanche, si on prend en compte l'évolution de μ sous pression tirée des mesures de magnéto-photoluminescence, on obtient avec $\mu = 0.120 m_0$ une diminution importante $\Delta E_Z \sim -35 \text{ meV}$ qui vient contrebalancer l'effet de la diminution de L_z .

4.4.5 Conclusion : évolution sous pression des différents termes de l'énergie de l'exciton

Finalement, en utilisant la valeur la plus récente pour le coefficient de pression du gap direct du phosphore d'indium déterminée à basse température : $-75 \pm 2 \text{ meV/GPa}$ [Menoni 1986], on peut résumer l'évolution des différentes contributions à l'énergie des excitons mesurés en photoluminescence :

- la déformation liée à l'application de la contrainte hydrostatique sur le cristal des boîtes quantiques comprimé par la matrice hôte entraîne une augmentation : $0.72 \times \alpha_{\Gamma-\Gamma} = +54 \text{ meV/GPa}$
- la diminution de la déformation biaxiale a peu d'influence -2 meV/GPa tout comme l'augmentation de l'énergie de liaison qui contribue pour -2 meV/GPa
- la diminution de l'énergie de confinement selon z dominée par la variation de la masse effective tend à une diminution -35 meV/GPa
- l'augmentation de l'énergie de confinement dans le plan (x, y) tend à une augmentation $+10 \text{ meV/GPa}$

Au final, on obtient alors une augmentation de $+25 \text{ meV/GPa}$, à rapprocher avec la valeur expérimentale de $+18 \text{ meV/GPa}$.

4.5 Conclusions

Ainsi, notre étude sur les boîtes quantiques auto-organisées *InP/GaP* aura permis de clarifier la structure électronique de ce système.

En particulier, l'interprétation des mesures de magnéto-photoluminescence à l'aide du modèle de *Fock-Darwin* nous a donné accès à la masse effective réduite des excitons dans ce système : $\mu = 0.094 m_0$. Un alignement de type I et le caractère direct $\Gamma - \Gamma$ de la transition responsable de la forte luminescence observée sont établis.

D'autre part, la très forte sensibilité de ce système à l'application d'une pression hydrostatique est confirmée, avec une suppression brutale de la luminescence observée à moins de 2 *GPa*, attribuée à un croisement de niveaux dans la bande de conduction conduisant à une transition type I $\Gamma - \Gamma \rightarrow$ type II $\Gamma - X$. Nous avons cependant observé un comportement sous pression original, soulignant l'importance des traitements thermiques dans les processus de synthèse de ce type de boîtes, caractérisé par un coefficient de pression très faible pour la transition de plus basse énergie, c'est-à-dire l'état fondamental des excitons. Les différentes contributions possibles pour ce coefficient ont été analysées et soulignent l'importance de la prise en compte de la géométrie particulière du système dans la modélisation. Par ailleurs, l'analyse des mesures de magnéto-photoluminescence sous pression tend à révéler une augmentation significative de la masse effective qui, en réduisant fortement l'énergie de confinement selon la direction de croissance, pourrait jouer un grand rôle dans la faible valeur du coefficient de pression.

Dans la perspective d'une meilleure compréhension de ce système, indispensable pour l'optimisation des conditions de synthèse, et pour ouvrir la voie vers la réalisation de dispositifs opto-électroniques à base de boîtes quantiques auto-organisées de *InP* dans *GaP*, il semble inévitable de réaliser une simulation numérique suffisamment précise de la déformation des boîtes de *InP* encapsulées dans la matrice de *GaP*, tenant compte de la géométrie réelle du système, et permettant ainsi de comparer nos résultats à une structure électronique réaliste. De plus, un modèle plus sophistiqué pour décrire l'évolution sous champ magnétique prenant en compte la variation de l'énergie de liaison et de l'extension spatiale des électrons et des trous sous champ magnétique devrait conduire à une meilleure compréhension des résultats expérimentaux de magnéto-photoluminescence, c'est-à-dire à une meilleure détermination de la structure électronique.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons tout d'abord mis au point un dispositif expérimental unique permettant de réaliser des expériences de spectroscopie optique sous haute pression et champ magnétique pulsé à basse température, puis successivement étudié trois systèmes : le rubis, le sélénure d'indium et les boîtes quantiques de phosphore d'indium encapsulées dans le phosphore de gallium.

L'étude du rubis par magnéto-photoluminescence nous a permis de mettre en évidence l'effet *Zeeman*, *i.e* la levée de dégénérescence de spin des états électroniques de l'ion chrome et l'effet *Paschen-Back* dû à une compétition entre champ cristallin anisotrope et champ magnétique appliqué en bon accord avec les modèles de type champ cristallin dans un domaine de champ magnétique inexploré.

Nos mesures à très basse température nous ont permis également d'établir l'origine de douze raies d'émission sous champ magnétique. De plus, les paramètres de clivage des états excités \bar{E} et $2\bar{A}$ ont pu être mis en évidence et directement mesurés pour la première fois, ce qui a conduit par la suite à détecter une augmentation significative du champ trigonal. Finalement, nous avons montré que cette augmentation est une signature de l'extrême sensibilité à toute variation de distance inter-atomique du paramètre de couplage du champ trigonal pour lequel on peut déterminer une loi d'échelle en R_0^{-5} .

D'un point de vue pratique, néanmoins très important, notre étude démontre que le mélange méthanol-éthanol constitue, contre-intuitivement, un bon milieu transmetteur de pression à très basse température.

Les mesures de magnéto-absorption réalisées sur le sélénure d'indium ont apporté de nouvelles preuves expérimentales pour le modèle $\mathbf{k.p}$ spécifique à ce composé. Grâce à cette première étude sous champ intense nous avons caractérisé la non-parabolicité de la bande de conduction dans une gamme d'énergie étendue, mis en évidence l'évolution de l'exciton en régime de fort champ et déterminé une valeur fiable pour le coefficient diamagnétique σ_{\parallel} . D'autre part, l'évolution non linéaire de l'énergie de l'exciton et la disparition progressive du pic excitonique sous pression au-delà de 3 GPa sont observées tandis que la réapparition du pic d'absorption de l'exciton sous haute pression en régime de champ fort permet de confirmer l'émergence d'un maximum toroïdal pour la bande de valence suggérée par les simulations numériques NAO-DFT et d'estimer une masse pour les trous en ce maximum secondaire distant de $Z m_{vR}^* \approx 0.03 m_0$. Enfin, nous avons vérifié la prédiction du modèle $\mathbf{k.p}$ et montré que la masse effective réduite suit l'évolution sous haute pression de

la transition E'_1 et non celle de E_g .

Enfin, notre étude sur les boîtes quantiques auto-organisées *InP/GaP* aura permis d'apporter des éléments importants sur la structure électronique de ce système. En particulier, l'interprétation des mesures de magnéto-photoluminescence à l'aide du modèle de *Fock-Darwin* nous a donné accès à la masse effective réduite des excitons dans ce système : $\mu = 0.094 m_0$. Un alignement de type I et le caractère direct $\Gamma - \Gamma$ de la transition responsable de la forte luminescence observée sont établis. D'autre part, un comportement sous pression original est mis en évidence caractérisé par une suppression brutale de la luminescence à moins de 2 *GPa*, attribuée à un croisement de niveaux dans la bande de conduction conduisant à une transition type I $\Gamma - \Gamma \rightarrow$ type II $\Gamma - X$ et un coefficient de pression très faible pour la transition de plus basse énergie. Les différentes contributions possibles pour ce coefficient ont été analysées et soulignent l'importance de la prise en compte de la géométrie particulière du système dans la modélisation. Finalement, l'analyse des mesures de magnéto-photoluminescence sous pression tend à révéler une augmentation significative de la masse effective qui, en réduisant fortement l'énergie de confinement selon la direction de croissance, pourrait jouer un grand rôle dans la faible valeur du coefficient de pression.

Les résultats obtenus sur ces trois systèmes montrent ainsi l'intérêt des mesures sous conditions extrêmes de pression et champ magnétique et permettent d'envisager de nombreuses perspectives.

Ainsi, le contrôle de l'état de polarisation de la lumière dans le dispositif de photoluminescence ou d'absorption permettrait d'observer le clivage *Zeeman* des niveaux de *Landau* et de caractériser la structure électronique puisque les règles de sélection des transitions radiatives dépendent de l'état de polarisation, c'est-à-dire du spin du photon émis ou absorbé. Un tel développement capital pourrait être réalisé à l'aide de fibres optiques monomode à maintien de polarisation.

D'autre part, la mise au point d'un dispositif de mesure de magnéto-transport électronique sous pression serait également une avancée importante en permettant la caractérisation par mesure d'effet *Hall* et l'observation des oscillations quantiques de *Shubnikov-de Haas* sous haute pression. Cela ouvrirait également la voie à des mesures couplées électro-optiques : photoconductivité et électroluminescence. En fait, nous avons déjà réalisé quelques mesures préliminaires prometteuses de magnétorésistance avec *Ganza*.

Enfin, notre système pourrait également être utilisé pour réaliser des mesures de magnétisme sous conditions extrêmes. En effet, les propriétés optiques de certains

composés antiferromagnétiques dépendent fortement de l'état magnétique. Ainsi, en offrant la possibilité de perturber efficacement à la fois la composante spatiale de la fonction d'onde à travers l'utilisation de hautes pressions et la composante de spin par l'application d'un champ magnétique intense, notre dispositif permettrait d'explorer de manière originale le magnétisme de systèmes complexes.

Détails sur les techniques expérimentales

Sommaire

A.1 Description des appareils	125
A.1.1 Spectromètres	125
A.1.2 Sources	126
A.1.3 Synchronisation	126
A.2 Manipulations	126
A.2.1 Préparation et chargement de la cellule	126
A.2.2 Ajuster la pression	129
A.2.3 Déroulement d'un cycle de mesures	130

A.1 Description des appareils

A.1.1 Spectromètres

- Acton SpectraPro 500i

Il s'agit d'un spectromètre de 50 *cm* de focale, doté de trois réseaux interchangeables de 150, 300 et 600 traits/mm. La résolution maximale obtenue avec le réseau 600 traits/mm est de 0.06 *nm*. Le détecteur est une matrice CCD en silicium de 1340 × 100 pixels de largeur 20 μ m. Le temps mort entre deux spectres lié à la lecture du CCD et au transfert de données est d'environ 7 *ms*. La gamme spectrale accessible s'étend de 400 à 900 *nm* environ.

- Acton SpectraPro 2300

Il s'agit d'un spectromètre de 30 *cm* de focale, doté de trois réseaux interchangeables de 86, 150 et 300 traits/mm. La résolution maximale obtenue avec le réseau 300 traits/mm est de 0.5 *nm*. Le détecteur est une barette CCD en *InGaAs* de 512 pixels de largeur 40 μ m. Le temps mort entre deux spectres lié à la lecture du CCD et au transfert de données est d'environ 2 *ms*. La gamme spectrale accessible s'étend de 800 à 1650 *nm* environ.

A.1.2 Sources

- Laser vert : *Nd : YAG* doublé en fréquence et pompé par une diode laser à 1064 nm : $\lambda = 532\text{ nm}$, $p_{max} = 125\text{ mW}$
- Laser violet : diode laser *Nischia* : $\lambda = 444\text{ nm}$: $p_{max} \sim 200\text{ mW}$
- Supercontinuum : il s'agit d'une source blanche très intense constituée d'une source laser pulsée et d'une fibre optique à cristal photonique. La structure complexe du cristal photonique engendre un indice hautement non-linéaire qui transforme les impulsions du laser de pompe et produit un faisceau de large spectre de grande intensité.

A.1.3 Synchronisation

Lors d'une impulsion de champ d'environ 300 ms , on réalise l'acquisition de plusieurs dizaines de spectres, selon la durée d'acquisition (entre 1 et 20 ms) nécessaire pour obtenir un rapport signal/bruit suffisant. Pour des raisons de sécurité liées aux hautes tensions présentes aux bornes de la bobine pendant l'impulsion de champ ($\sim 20000\text{ V}$), toute liaison galvanique est bannie entre le box de mesure où est située la bobine et l'extérieur où se trouvent le spectromètre, les sources lumineuses et l'opérateur. Afin de déclencher l'acquisition des spectres de telle manière qu'un spectre soit mesuré au maximum du champ, et de connaître *a posteriori* la valeur du champ pendant un spectre donné, il est nécessaire d'utiliser un dispositif de synchronisation. Dans la pratique, on asservit à l'automate principal de gestion du générateur à l'aide de liaisons optique l'acquisition de la tension au bornes de la bobine *pick-up* proportionnelle à la dérivée temporelle du champ magnétique et un générateur d'impulsions réglable. Le générateur d'impulsion délivre alors des signaux électriques pour déclencher simultanément le laser et le spectromètre comme on le voit sur la figure A.1 et permettre ainsi l'acquisition de spectres à différentes valeurs du champ magnétique pendant toute la durée de l'impulsion.

A.2 Manipulations

A.2.1 Préparation et chargement de la cellule

1. polir la surface du piston et du cylindre sur lesquelles on va coller les supports des diamants : papier de verre et pâte diamantée
2. coller les diamants sur les supports en contrôlant le centrage : résine epoxy Stykast[®] 2850 FT
3. ajuster le parallélisme et le centrage relatif des culasses des diamants : sous la loupe binoculaire en s'aidant des franges d'interférences du coin d'air formé par deux diamants non parallèles

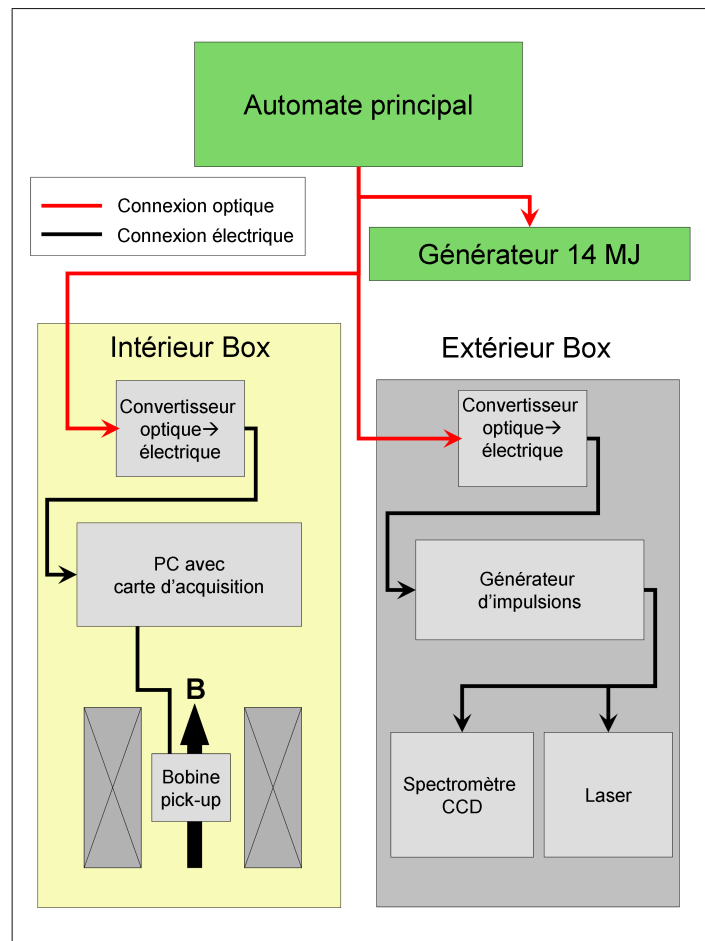


FIGURE A.1 – Schéma de principe de la synchronisation des mesures optiques et électriques avec l'impulsion de champ magnétique.

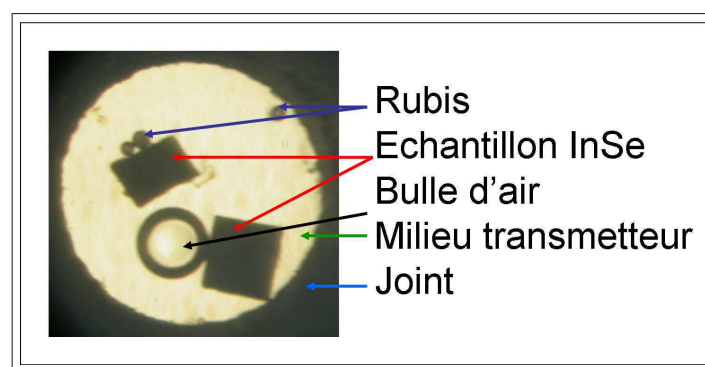


FIGURE A.2 – Vue de la chambre de compression comprenant deux cristaux de *InSe*, quelques billes de rubis et une bulle d'air apparue à la décompression : $p \sim 0.1 \text{ MPa}$

- découper puis indenter (420 daN) le joint en Inconel 718 pour passer d'une épaisseur de départ de $250 \mu\text{m}$ à une épaisseur finale $\sim 90 \mu\text{m}$: sous la presse,

la force appliquée est environ 400 daN

5. perçage par électro-érosion : diamètre typique $\sim 250 - 300 \mu\text{m}$
6. positionner le joint sur le diamant du cylindre
7. cliver et déposer un échantillon au centre de la culasse du diamant inférieur
8. sélectionner deux ou trois billes de rubis même diamètre et les déposer à l'aide d'une pointe effilée à côté de l'échantillon dans la chambre de compression
9. déposer une goutte de milieu transmetteur de pression (mélange méthanol-éthanol 4 :1)
10. positionner le piston et comprimer légèrement (à la main) pour évacuer les bulles d'air

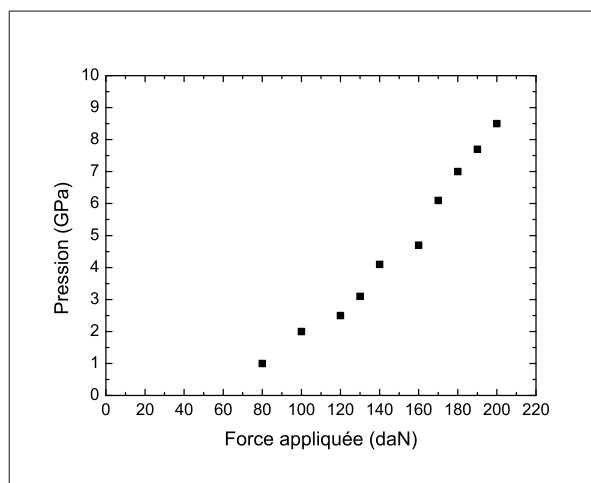


FIGURE A.3 – Courbe typique de compression : pression obtenue en fonction de la force appliquée

Remarques :

- l'épaisseur e du joint et le diamètre D du trou déterminent la pression maximale possible : pour atteindre des hautes pression on choisira e et D faibles tandis que pour contrôler précisément les pressions faibles $\sim 1 \text{ GPa}$ on les maximisera dans les limites du possible : le diamètre du trou ne doit pas dépasser la moitié du diamètre des culasses
- pour atteindre des hautes pression on prendra un soin particulier au centrage du trou du joint par rapport aux culasses des diamants.
- la pression commence à augmenter à partir d'environ 80 daN , et augmente d'environ $1 \text{ GPa}/20 \text{ daN}$ au dessus de cette compression, comme on peut le voir sur la figure A.3.

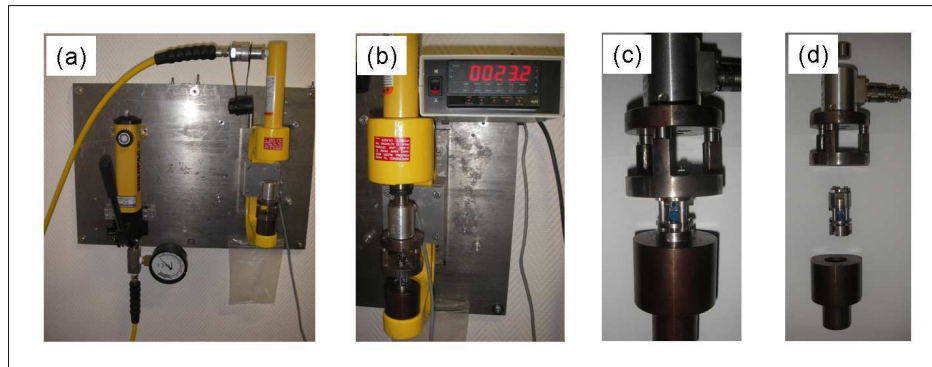


FIGURE A.4 – Presse hydraulique pour la compression de la cellule à enclumes de diamant. (a) Vue générale (b) Clamp et capteur de force (c) et (d) Vue compacte et éclatée de l'empilement utilisé pour comprimer la cellule *Ganza* sous la presse.

A.2.2 Ajuster la pression

A.2.2.1 Augmenter la pression :

1. placer la cellule sur le support adapté sous la presse
2. comprimer lentement et régulièrement la cellule jusqu'à la force désirée : la pression commence à augmenter à partir d'environ 80 daN , et augmente d'environ $1 \text{ GPa}/20 \text{ daN}$ au dessus de cette compression
3. serrer alors, à l'aide de la clé dynamométrique, les trois vis principales, tour à tour et progressivement, jusqu'au couple correspondant à la force appliquée : on appliquera $1 \text{ Nm}/100 \text{ daN}$, *e.g.* pour une force de 150 daN on utilisera un couple de 1.5 Nm .
4. relâcher la contrainte lentement
5. contrôler visuellement sous la loupe binoculaire la position et la dimension du trou : si celui-ci se rapproche du bord de la culasse il faut relâcher la pression pour éviter de briser les diamants
6. contrôler la pression à l'aide du spectromètre : on rappelle que la raie R_1 du rubis est déplacée vers le rouge de 0.365 nm/GPa : lorsque la pression n'augmente presque plus alors que l'on augmente la force appliquée, il faut éviter de continuer à comprimer pour éviter là encore de briser les pierres.

Remarque :

La pression est légèrement modifiée par le refroidissement de la cellule dans le cryostat hélium, la véritable mesure de la pression sera donc réalisée *in-situ* au moment des mesures optiques.

A.2.2.2 Diminuer la pression :

1. placer la cellule sur le support adapté sous la presse

2. comprimer lentement et régulièrement la cellule jusqu'à une force légèrement inférieure à la force appliquée lors de la dernière compression
3. desserrer alors légèrement les trois vis principales, tour à tour et progressivement, à l'aide de la clé dynamométrique
4. relâcher la contrainte lentement
5. contrôler la pression à l'aide du spectromètre

A.2.3 Déroulement d'un cycle de mesures

Une fois que l'on a obtenu la pression désirée, on peut intégrer la cellule dans le montage de magnéto-optique :

1. fixer avec doigté la cellule sur la canne de mesure, en prenant un soin tout particulier au couplage optique réalisé entre les fibres optiques et l'échantillon : en pratique cette partie délicate se déroulera en observant en temps réel le spectre collecté
2. positionner bobine *pick-up* et diode de mesure de température sur la cellule, vérifier les fragiles connexions électriques
3. protéger celles-ci à l'aide d'adhésif cryogénique
4. introduire la canne de mesure dans le cryostat

On peut alors réaliser les mesures désirées en faisant varier la température puis le champ magnétique à une température fixée.

Publications associées

1. *Evidence of type-I direct recombination in InP/GaP quantum dots via magnetoluminescence*, C. v. Dewitz, F. Hatami, **M. Millot**, J.-M. Broto, J. Leotin et W. T. Masselink, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 15, page 151105, 2009
2. *High-field Zeeman and Paschen-Back effects at high pressure in oriented ruby*, **M. Millot**, J.-M. Broto et J. Gonzalez, *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 15, page 155125, 2008.
3. *Photoluminescence of InP/GaP quantum dots under extreme conditions*, **M. Millot**, S. George, F. Hatami, J. Leotin, W. T. Masselink, J. Gonzalez et J.-M. Broto, *High Pressure Res.*, *accepté*. [47th European High Pressure Research Group Conference (EHPRG-47), Paris, Septembre 2009]
4. *Er³⁺ luminescence as a sensor of high pressure and strong external magnetic fields*, R. Valiente, **M. Millot**, F. Rodríguez, J. González, J.-M. Broto, S. George, S.García-Revilla, Y. Romanyuk et M. Pollnau, *High Pressure Res.*, *accepté*. [47th European High Pressure Research Group Conference (EHPRG-47), Paris, Septembre 2009]
5. *High pressure and high magnetic field behaviour of free and donor-bound-exciton photoluminescence in InSe*, **M. Millot**, S. Gilliland, J. M. Broto, J. Gonzalez, J. Leotin, A. Chevy et A. Segura, *Phys. Stat. Solidi B*, vol. 246, no. 3, pages 532 – 535, 2009. [13th High Pressure Semiconductor Physics Conference (HPSP-13), Fortaleza, Juillet 2008]
6. *New diamond anvil cell for optical and transport measurements under high magnetic fields up to 60 T*, **M. Millot**, S. George, J.-M. Broto, B. Couzinet, J.-C. Chervin, A. Polian, C. Power et J. Gonzalez, *High Pressure Res.*, vol. 28, no. 4, pages 627 – 631, 2008. [46th European High Pressure Research Group Conference (EHPRG-46), Valencia, Septembre 2008]

Bibliographie

- [Adachi 2005] S. Adachi. Properties of group *iv*, *iii – v* and *ii – vi* semiconductors. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Application. John Wiley & Sons, 2005. 115
- [Aldrich 1981] C. H. Aldrich, C. M. Fowler, R. S. Caird, W. B. Garn et W. G. Witteman. *High-field exciton spectrum of gallium selenide*. Phys. Rev. B, vol. 23, no. 8, pages 3970–3976, 1981. 76
- [Alphandéry 1999] E. Alphandéry, R. J. Nicholas, N. J. Mason, B. Zhang, P. Möck et G. R. Booker. *Self-assembled InSb quantum dots grown on GaSb : A photoluminescence, magnetoluminescence, and atomic force microscopy study*. Appl. Phys. Lett., vol. 74, no. 14, pages 2041–2043, 1999. 98
- [Aoyagi 1963] K. Aoyagi, A. Misu et S. Sugano. *Optical absorption lines of ruby in a strong magnetic field*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 18, no. 10, pages 1448–1459, 1963. 30, 32, 33
- [Aspnes 1978] D. E. Aspnes et M. Cardona. *Strain dependence of effective masses in tetrahedral semiconductors*. Phys. Rev. B, vol. 17, no. 2, pages 726–740, 1978. 108
- [Balslev 1966] I. Balslev. *Influence of uniaxial stress on the indirect absorption edge in Silicon and Germanium*. Phys. Rev., vol. 143, no. 2, pages 636–647, 1966. 93
- [Bangura 2005] A. Bangura. *Magnetotransport Studies of Organic Molecular Conductors at Ambient and High Hydrostatic Pressures*. Thèse de doctorat, University of Oxford, 2005. 1
- [Barnett 1973] J.D. Barnett, S. Block et G.J. Piermarini. *An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell*. Rev. Sci. Instr., vol. 44, no. 1, pages 1–9, 1973. 23
- [Bassett 2009] William A. Bassett. *Diamond anvil cell, 50th birthday*. High Press. Res., vol. 29, no. 2, pages 163–186, 2009. 9
- [Besson 1979] J.M. Besson et J.P. Pinceaux. *Uniform stress conditions in the diamond anvil cell at 200 kilobars*. Rev. Sci. Instr., vol. 50, no. 5, pages 541–543, 1979. 33, 35
- [Bir 1974] G.L. Bir et G.E. Pikus. Symmetry and strain-induced effects in semiconductors. John Wiley & Sons, New York, 1974. 91
- [Brancus 2005] D. E. N. Brancus, G. Stan et A. Dafinei. *Complex magneto-polaron spectrum of the layer compound InSe*. J. Phys. : Condens. Matter, vol. 17, no. 21, page 3241, 2005. 76
- [Camassel 1978] J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu et A. Chevy. *Excitonic absorption edge of indium selenide*. Phys. Rev. B, vol. 17, no. 12, pages 4718–4725, Jun 1978. 50, 51, 69
- [Camassel 1980] J. Camassel, P. Merle, L. Bayo et H. Mathieu. *Deformation potentials of the fundamental exciton spectrum of InP*. Phys. Rev. B, vol. 22, no. 4, page 2020, 1980. 108
- [Chang 1985] K. J. Chang, M. M. Dacorogna, M. L. Cohen, J. M. Mignot, G. Chouteau et G. Martinez. *Superconductivity in High-Pressure Metallic Phases of Si*. Phys. Rev. Lett., vol. 54, no. 21, pages 2375–2378, 1985. 1
- [Charrier 2009] D. Charrier. *Collapse methods for high magnetic field magneto-absorption analysis*. 2009. Notes. 74
- [Chelikowsky 1976] J.R. Chelikowsky et M.L. Cohen. *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*. Phys. Rev. B, vol. 14, no. 2, page 556, 1976. 89
- [Chervin 2001] J.C. Chervin, B. Canny et M. Mancinelli. *Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells*. High Press. Res., vol. 21, pages 305–314, 2001. 23
- [Chevy 1977] A. Chevy, A. Kuhn et M. S. Martin. *Large InSe monocrystals grown from a non-stoichiometric melt*. J. Cryst. Growth, vol. 38, no. 1, pages 118 – 122, 1977. 48, 68
- [Chijioke 2005] A.D. Chijioke, W.J. Nellis, A. Soldatov et I. Silvera. *The ruby standart to 150 GPa*. J. Appl. Phys., vol. 98, page 114905, 2005. 23

- [Clare 980] J.F. Clare et S.D. Devine. *Measurement of the spin-strain coupling tensor in ruby by ultrasonically-modulated electron-paramagnetic-resonance*. J. Phys. C : Solid St. Phys. , vol. 13, no. 5, pages 865–878, 1980. 42
- [d'Amour 1978] H. d'Amour, D. Schiferl, W. Denner, Heinz Schulz et W. B. Holzapfel. *High-pressure single-crystal structure determinations for ruby up to 90 kbar using an automatic diffractometer*. J. Appl. Phys., vol. 49, no. 8, pages 4411–4416, 1978. 42
- [Eggert 1989] J.H. Eggert, K.A. Goettel et I.F. Silvera. *Ruby at high pressure. I. Optical line shifts to 156 GPa*. Phys. Rev. B, vol. 40, no. 8, pages 5724–5732, 1989. 19, 28, 33, 35, 39
- [Eremets 003] M.I. Eremets. *Megabar high-pressure cells for Raman measurements*. J. Raman Spectrosc., vol. 34, no. 7-8, pages 515–518, 2003. 23
- [Eremets 1995] M. I. Eremets, V. V. Struzhkin et A. N. Utjuzh. *Miniature high pressure cells for high magnetic field applications*. Physica B, vol. 211, no. 1-4, pages 369–371, 1995. 10
- [Eremets 1996] M.I. Eremets. High-pressure experimental methods. Oxford University Press, 1996. 35
- [Errandonea 005] D. Errandonea, A. Segura, F.J. Manjon, A. Chevy, E. Machado, G. Tobias, P. Ordejon et E. Canadell. *Crystal symmetry and pressure effects on the valence band structure of γ - InSe and ε - GaSe : Transport measurements and electronic structure calculations*. Phys. Rev. B, vol. 71, no. 12, 2005. 57
- [Errandonea 006] D. Errandonea, D. Martinez-Garcia, A. Segura, A. Chevy, G. Tobias, E. Canadell et P. Ordejon. *High-pressure, high-temperature phase diagram of InSe : A comprehensive study of the electronic and structural properties of the monoclinic phase of InSe under high pressure*. Phys. Rev. B, vol. 73, no. 23, 2006. 47
- [Errandonea 1998] D. Errandonea. *Estudio de la estructura de bandas de los semiconductores III-VI bajo presión*. Thèse de doctorat, Universitat de Valencia, 1998. 51
- [Ferrer-Roca 1997] Ch. Ferrer-Roca, A. Segura, M. V. Andrés, J. Pellicer et V. Muñoz. *Investigation of nitrogen-related acceptor centers in indium selenide by means of photoluminescence : Determination of the hole effective mass*. Phys. Rev. B, vol. 55, no. 11, pages 6981–6987, Mar 1997. 51, 59
- [Finger 1978] L.W. Finger et R.M. Hazen. *Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar*. J. Appl. Phys., vol. 49, no. 12, pages 5823–5826, 1978. 42
- [Forman 1977] R. A. Forman, B. A. Weinstein et G. Piermarini. In Spectroscopie des éléments de transition et des éléments lourds dans les solides, volume 255, page 51, Paris, 1977. Colloques Internationaux du CNRS. 39
- [Frings 2008a] P. Frings, J. Billette, J. Beard, O. Portugall, F. Lecouturier et G. Rikken. *New Developments at the National Pulsed Field Laboratory in Toulouse*. IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 18, no. 2, pages 592–595, 2008. 7
- [Frings 2008b] P. Frings, H. Witte, H. Jones, J. Beard et T. Hermannsdoerfer. *Rapid Cooling Methods for Pulsed Magnets*. IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 18, no. 2, pages 612–615, 2008. 6
- [Garcia-Lastra 005] J.M. Garcia-Lastra, M.T. Barriuso, J.A. Aramburu et M. Moreno. *Origin of the different color of ruby and emerald*. Phys. Rev. B, vol. 72, no. 11, page 113104, 2005. 2
- [Gauthier 1989] M. Gauthier, A. Polian, J. M. Besson et A. Chevy. *Optical properties of gallium selenide under high pressure*. Phys. Rev. B, vol. 40, no. 6, pages 3837–3854, 1989. 53
- [Gil 1998] B. Gil, editeur. Group *iii* nitride semiconductor compounds, volume 6 of *Semiconductor Science and Technology*. Oxford University Press, New York, 1998. 85
- [Gil 2002] B. Gil, editeur. Low-dimensional nitride semiconductors, volume 9 of *Semiconductor Science and Technology*. Oxford University Press, New York, 2002. 85, 93
- [Goñi 003] A.R. Goñi, C. Kristukat, F. Hatami, S. Dressler, W.T. Masselink et C. Thomsen. *Electronic structure of self-assembled InP/GaP quantum dots from high-pressure photoluminescence*. Phys. Rev. B, vol. 67, no. 7, 2003. 99, 100, 101, 111, 112, 113

- [Goñi 1992] A. R. Goñi, A. Cantarero, U. Schwarz, K. Syassen et A. Chevy. *Low-temperature exciton absorption in InSe under pressure*. Phys. Rev. B, vol. 45, no. 8, pages 4221–4226, 1992. 51, 52, 53, 56, 62, 67, 69, 77, 79, 81
- [Gomes da Costa 1993] P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea, R. F. Wallis et M. Balkanski. *First-principles study of the electronic structure of γ -InSe and β -InSe*. Phys. Rev. B, vol. 48, no. 19, pages 14135–14141, 1993. 49
- [Goto 1989] T. Goto, O.L. Anderson, I. Ohno et S. Yamamoto. *Elastic constants of corundum up to 1825 K*. J. Geophys. Res., vol. 94, no. 6, pages 7588–7602, 1989. 17
- [Hart 1965] H.V. Hart et H.G. Drickamer. *Effect of High Pressure on the Lattice Parameters of Al_2O_3* . J. Chem. Phys., vol. 43, no. 7, pages 2265–2266, 1965. 42
- [Hatami 001] F. Hatami, W.T. Masselink et L. Schrottke. *Radiative recombination from InP quantum dots on (100) GaP*. Appl. Phys. Lett., vol. 78, no. 15, pages 2163–2165, 2001. 85, 100
- [Hatami 2002] F. Hatami. *Indium phosphide quantum dots in GaP and in $In_{0.48}Ga_{0.52}P$* . Thèse de doctorat, Humboldt-Universität - Berlin, 2002. 87, 99
- [Hatami 2003] F. Hatami, W.T. Masselink, L. Schrottke, J.W. Tomm, V. Talalaev, C. Kristukat et A.R. Goni. *InP quantum dots embedded in GaP : Optical properties and carrier dynamics*. Phys. Rev. B, vol. 67, no. 8, 2003. 99, 101
- [Hatami 2006] F. Hatami, T.W. Masselink et J.S. Harris. *Colour-tunable light-emitting diodes based on InP/GaP nanostructures*. Nanotechnology, vol. 17, page 3703, 2006. 85, 99
- [Hayne 2000] M. Hayne, R. Provoost, M. K. Zundel, Y. M. Manz, K. Eberl et V. V. Moshchalkov. *Electron and hole confinement in stacked self-assembled InP quantum dots*. Phys. Rev. B, vol. 62, no. 15, pages 10324–10328, 2000. 98, 106
- [Herring 1956] Conyers Herring et Erich Vogt. *Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering*. Phys. Rev., vol. 101, no. 3, pages 944–961, 1956. 93
- [Hopkins 1987] M. A. Hopkins, R. J. Nicholas, M. A. Brummell, J. J. Harris et C. T. Foxon. *Cyclotron-resonance study of nonparabolicity and screening in GaAs – $Ga_{1-x}Al_xAs$ heterojunctions*. Phys. Rev. B, vol. 36, no. 9, pages 4789–4795, 1987. 75
- [Hori 1979] H. Hori, H. Mollmoto et M. Date. *Zeeman effect of R lines in ruby under high magnetic field*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 46, no. 3, page 908, 1979. 21, 29, 30
- [Hori 1992] H. Hori, S. Endo, K. Yamamoto, H. Mikami, A. Yamagishi et M. Date. *High-pressure magneto-optics in pulsed high magnetic fields*. Physica B, vol. 177, page 71, 1992. 13, 25, 38
- [Humphreys 1978] R. G. Humphreys, U. Rössler et M. Cardona. *Indirect exciton fine structure in GaP and the effect of uniaxial stress*. Phys. Rev. B, vol. 18, no. 10, pages 5590–5605, 1978. 108
- [Jacak 1998] L. Jacak, P. Hawrylak et A. Wojs. Quantum dots. Springer, 1998. 93, 95
- [Jain 1996] S.C. Jain, M. Willander et H. Maes. *Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III - V compound semiconductors*. Semicond. Sci. Technol., vol. 11, no. 5, page 641, 1996. 88, 90
- [Jeanloz 2009] R. Jeanloz. *Planets under pressure*. Physics World, pages 34–37, Avril 2009. 1
- [Kane 1957] E. O. Kane. *Band structure of indium antimonide*. J. Phys. Chem. Solids, vol. 1, no. 4, pages 249 – 261, 1957. 57
- [Kaplyanskii 1964] A. A. Kaplyanskii. Opt. Spectrosc., vol. 16, page 329, 1964. 40
- [Kim-Zajonz 999] J. Kim-Zajonz, S. Werner et H. Schulz. *High pressure single crystal X-ray diffraction study on alpha-quartz*. Z. Kristall., vol. 214, no. 6, pages 324–330, 1999. 42
- [Klein 1998] A. Klein, O. Lang, R. Schlaf, C. Pettenkofer et W. Jaegermann. *Electronically Decoupled Films of InSe Prepared by van der Waals Epitaxy : Localized and Delocalized Valence States*. Phys. Rev. Lett., vol. 80, no. 2, pages 361–364, Jan 1998. 49

- [Klotz 2009] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch et G. Le Marchand. *Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 42, no. 7, page 075413, 2009. 33
- [Kohn 1965] W. Kohn et L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., vol. 140, no. 4A, pages A1133–A1138, Nov 1965. 54
- [Kohn 1999] W. Kohn. *Nobel Lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*. Rev. Mod. Phys., vol. 71, no. 5, pages 1253–1266, 1999. 54
- [Kolesov 2006] R. Kolesov. *Magnetically induced suppression and enhancement of optical excitation of ruby at anticrossing points*. Phys. Rev. A, vol. 73, no. 4, page 043808, 2006. 21
- [Kottke 1983] T. Kottke et F. Williams. *Dependence on hydrostatic pressure of the crystal structure of ruby*. J. Appl. Phys., vol. 54, no. 11, pages 6749–6750, 1983. 36
- [Kowalski 1998] B. Kowalski, S. Nomura, C. Pryor, Y. Aoyagi, N. Carlsson, M.-E. Pistol, P. Omling, L. Samuelson et W. Seifert. *Magnetoluminescence of self-assembled InP dots of various sizes*. Phys. Rev. B, vol. 58, no. 4, pages 2026–2030, 1998. 98
- [Kress-Rogers 1982] E. Kress-Rogers, R.J. Nicholas, J.C. Portal et A. Chevy. *Cyclotron resonance studies on bulk and two-dimensional conduction electrons in InSe*. Solid State Commun., vol. 44, no. 3, pages 379 – 383, 1982. 48, 50, 51
- [Kuroda 1979] N. Kuroda, Y. Nishina, H. Hori et M. Date. *High Field Magnetoabsorption of Hydrogenic Excitons at Second Direct Gap in InSe*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 47, no. 4, pages 1373–1374, 1979. 63
- [Kuroda 1980] N. Kuroda, I. Munakata et Y. Nishina. *Exciton transitions from spin-orbit split off valence bands in layer compound InSe*. Solid State Commun., vol. 33, no. 6, pages 687 – 691, 1980. 52, 61, 67
- [Kuroda 1981] N. Kuroda et Y. Nishina. *Anisotropies of energy bands in GaSe and InSe*. Physica B+C, vol. 105, no. 1-3, pages 30 – 34, 1981. 58
- [Kuroda 1992] N. Kuroda, H. Kanda, G. Kido, M. Takeda, Y. Nishina et Y. Nakagawa. *Pressure-induced Paschen-Back effect of R-lines in alexandrite under high magnetic field*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, pages 700–702, 1992. 37
- [Kuroda 986] N Kuroda, O Ueno et Y Nishina. *Supernonlinear shifts of optical-energy gaps in InSe and GaSe under hydrostatic-pressure*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 55, no. 2, pages 581–589, 1986. 77
- [Lamb 1999] W. E. Lamb, W. P. Schleich, M. O. Scully et C. H. Townes. *Laser physics : Quantum controversy in action*. Rev. Mod. Phys., vol. 71, no. 2, pages S263–S273, 1999. 15
- [Landau 1930] L.D. Landau. *Paramagnetism of metals*. Z. Phys., vol. 64, page 629, 1930. 63
- [Le Toullec 1980] R. Le Toullec, N. Piccioli et J. C. Chervin. *Optical properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K*. Phys. Rev. B, vol. 22, no. 12, pages 6162–6170, 1980. 51, 62
- [Leadley 1997] D. R. Leadley, R. J. Nicholas, D. K. Maude, A. N. Utjuzh, J. C. Portal, J. J. Harris et C. T. Foxon. *Fractional Quantum Hall Effect Measurements at Zero g Factor*. Phys. Rev. Lett., vol. 79, no. 21, pages 4246–4249, 1997. 1
- [Leotin 1974] J. Leotin, R. Barbaste, S. Askenazy, M. S. Skolnick, R. A. Stradling et J. Tuchendler. *Hole mass measurement in p-type InP and GaP by submillimetre cyclotron resonance in pulsed magnetic fields*. Solid State Commun., vol. 15, no. 4, pages 693 – 697, 1974. 108
- [Li 994] G.H. Li, A.R. Goñi, C. Abraham, K. Syassen, P.V. Santos, A. Cantarero, O. Brandt et K. Ploog. *Photoluminescence from strained InAs monolayers in GaAs under pressure*. Phys. Rev. B, vol. 50, no. 3, pages 1575–1581, 1994. 100
- [Loubeyre 002] P. Loubeyre, F. Occelli et R. LeToullec. *Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen*. Nature, vol. 416, no. 6881, pages 613–617, 2002. 23
- [Ma 009] Y. Ma, M. Eremets, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A. O. Lyakhov, M. Valle et V. Prakapenka. *Transparent dense sodium*. Nature, vol. 458, no. 7235, page 182, 2009. 1

- [Ma 1999] D.P. Ma, H.M. Zhang, Y.Y. Liu, J.R. Chen et N. Ma. *Theoretical calculations of optical and EPR spectra and their pressure-induced shifts for ruby*. J. Phys. Chem. Solids, vol. 60, no. 4, pages 463 – 473, 1999. 39
- [Macfarlane 1963] R. M. Macfarlane. *Analysis of the spectrum of d^3 ions in trigonal crystal fields*. J. Chem. Phys., vol. 39, no. 11, pages 3118–3126, 1963. 28, 40
- [Manjon 000] F.J. Manjon, A. Segura et V. Munoz. *High density photoluminescence induced by laser pulse excitation in InSe under pressure*. High Pressure Res., vol. 18, no. 1-6, pages 81–87, 2000. 52
- [Manjon 001] F.J. Manjon, D. Errandonea, A. Segura, V. Munoz, G. Tobias, P. Ordejon et E. Canadell. *Experimental and theoretical study of band structure of InSe and $In_{1-x}Ga_xSe$ ($x < 0.2$) under high pressure : Direct to indirect crossovers*. Phys. Rev. B, vol. 63, no. 12, 2001. 54, 55, 56, 80
- [Manjon 003] F.J. Manjon, A.R. Goni, K. Syassen, F. Heinrichsdorff et C. Thomsen. *Pressure dependence of photoluminescence spectra of self-assembled InAs/GaAs quantum dots*. Phys. Stat. Sol. B, vol. 235, no. 2, pages 496–500, 2003. 101
- [Manjon 004] F.J. Manjon, A. Segura, V. Munoz-Sanjose, G. Tobias, P. Ordejon et E. Canadell. *Band structure of indium selenide investigated by intrinsic photoluminescence under high pressure*. Phys. Rev. B, vol. 70, no. 12, 2004. 47, 52, 54, 56
- [Manjon 1999] F.J. Manjon. *Estudio de la estructura de bandas del selenuro de indio mediante medidas opticas bajo presión hidrostática*. Thèse de doctorat, Universitat de Valencia, 1999. 50, 51, 52, 69, 75, 77, 80, 81
- [McCumber 1963] D.E. McCumber et M.D. Sturge. *Linewidth and temperature shift of the R lines in ruby*. J. Appl. Phys., vol. 34, page 1682, 1963. 21
- [Menoni 1986] C. S. Menoni, H. D. Hochheimer et I. L. Spain. *High-pressure study of photoluminescence in indium phosphide at low temperature*. Phys. Rev. B, vol. 33, no. 8, pages 5896–5898, 1986. 118
- [Merle 1978] J. C. Merle, R. Bartiromo, E. Borsella, M. Piacentini et A. Savoia. *Direct-gap excitons in InSe by modulated magneto-optics and photoconductivity*. Solid State Commun., vol. 28, no. 3, pages 251 – 255, 1978. 63
- [Michler 2003] P. Michler, editeur. *Single quantum dots*, volume 90 of *Topics in Applied Physics*. Springer, 2003. 93
- [Miura 2008] N. Miura. *Physics of semiconductors in high magnetic fields*, volume 15 of *Semiconductor Science and Technology*. Oxford University Press, New York, 2008. 63, 66, 67, 74, 75
- [Mollenauer 1968] L. F. Mollenauer et A. L. Schawlow. *Piez spectroscopic studies of exchange-coupled Cr^{3+} ion pairs in ruby*. Phys. Rev., vol. 168, no. 2, pages 309–317, 1968. 25
- [M.S.Seehra 1997] M.S.Seehra et V.S.Babu. *Low temperature magnetic transition and high temperature oxidation in INCONEL alloy 718*. J.Mater.Res., vol. 11, no. 5, 1997. 11
- [Muñoz 1993] M. C. Muñoz et G. Armelles. *X-point deformation potentials of III – V semiconductors in a tight-binding approach*. Phys. Rev. B, vol. 48, no. 4, pages 2839–2842, 1993. 92
- [Munro 1977] R. G. Munro. *A scaling theory of solids under hydrostatic pressure*. J. Chem. Phys., vol. 67, no. 7, pages 3146–3150, 1977. 39
- [Murnaghan 1944] F. D. Murnaghan. *The compressibility of media under extreme pressures*. Proc. Natl.Acad. Sci. U.S.A., vol. 30, no. 9, pages 244–247, 1944. 114
- [Nakano 2000] K. Nakano, Y. Akahama, Y. Ohishi et H. Kawamura. *Ruby scale at low temperatures calibrated by the NaCl gauge : wavelength shift of ruby R_1 fluorescence line at high pressure and low temperature*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 39, pages 1249–1251, 2000. 23
- [Nelson 1967] H.M. Nelson, D.B. Larson et H.H. Gardner. *Very high pressure effects upon the ESR spectrum of ruby*. J. Chem. Phys., vol. 47, no. 6, page 1994, 1967. 33, 36

- [Nicholas 1982] R.J. Nicholas, E. Kress-Rogers, J.C. Portal, J. Galibert et A. Chevy. *Two-dimensional behaviour due to electrons bound at defects in InSe*. Surf. Sci., vol. 113, no. 1-3, pages 339 – 346, 1982. 46, 48
- [Nicholas 1992] R. J. Nicholas, M. Watts, D. F. Howell, F. M. Peeters, X.-G. Wu, J. T. Devreese, L. van Bockstal, F. Herlach, C. J. G. M. Langerak, J. Singleton et A. Chevy. *Cyclotron resonance of both magnetopolaron branches for polar and neutral optical phonon coupling in the layer compound InSe*. Phys. Rev. B., vol. 45, no. 20, pages 12144–12147, 1992. 50, 72, 74, 75
- [Palik 1961] E. D. Palik, G. S. Picus, S. Teitler et R. F. Wallis. *Infrared Cyclotron Resonance in InSb*. Phys. Rev., vol. 122, no. 2, pages 475–481, 1961. 75
- [Paskov 000] P.P. Paskov, P.O. Holtz, B. Monemar, J.M. Garcia, W.V. Schoenfeld et P.M. Petroff. *Magnetoluminescence of highly excited InAs/GaAs self-assembled quantum dots*. Phys. Rev. B, vol. 62, no. 11, pages 7344–7349, 2000. 96, 98
- [Paul 2004] W. Paul. *Early demonstrations (1952-64) of the usefulness of high pressure in semiconductor research*. Phys. Stat. Sol. B, vol. 241, page 3095, 2004. 89
- [Pellicer-Porres 1999] J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Muñoz et A. San Miguel. *High-pressure x-ray absorption study of InSe*. Phys. Rev. B, vol. 60, no. 6, pages 3757–3763, 1999. 54
- [Piccioli 1981] N. Piccioli, R. Le Toullec, F. Bertrand et J.C. Chervin. *Optical-constants of InSe between 10500 cm^{-1} (1.30 eV) and 22500 cm^{-1} (2.78 eV)*. J. Phys., vol. 42, no. 8, pages 1129–1135, 1981. 58, 72
- [Pidgeon 1966] C. R. Pidgeon et R. N. Brown. *Interband magneto-absorption and faraday rotation in InSb*. Phys. Rev., vol. 146, no. 2, pages 575–583, 1966. 65
- [Piermarini 1973] G.J. Piermarini, S. Blockland et J.D. Barnett. *Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar*. J. Appl. Phys., vol. 44, no. 12, page 5377, 1973. 33
- [Piermarini 1975] G.J. Piermarini, S. Blockand, J.D. Barnett et R.A. Forman. *Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar*. J. Appl. Phys., vol. 46, page 2774, 1975. 23, 33
- [Porsche 2000] J. Porsche et F. Scholz. *Growth of self-assembled $Ga_xIn_{1-x}P$ quantum islands on GaP*. Journal of Crystal Growth, vol. 221, no. 1-4, pages 571 – 575, 2000. 85
- [Rasulov 1987] A.G. Rasulov, P.R. Seisyan, M.V. Stam, A.A. Toropov et Al.L. Éfros. *Quasi-two-dimensional behavior of diamagnetic excitons in GaSe crystals*. Sov. Phys. Solid State, vol. 29, no. 11, pages 3308–3311, 1987. 76
- [Rogers 1986] D.C. Rogers, J. Singleton, R.J. Nicholas, C.T. Foxon et K. Woodbridge. *Magneto-optics in GaAs/ $Ga_{1-x}Al_x$ As quantum wells*. Phys. Rev. B, vol. 34, no. 6, page 4002, 1986. 106
- [Roth 1959] L. M. Roth, B. Lax et S. Zwerdling. *Theory of optical magneto-absorption effects in semiconductors*. Phys. Rev., vol. 114, no. 1, page 90, 1959. 65, 66
- [Saintonge 1982] G. Saintonge et J. L. Brebner. *The magneto-optical properties of InSe near the band gap*. Solid State Commun., vol. 44, no. 12, pages 1625 – 1628, 1982. 63
- [Saintonge 1984] G. Saintonge et J. L. Brebner. *Magneto-optical properties of the $Ga_xIn_{1-x}Se$ system near the fundamental band gap*. Phys. Rev. B, vol. 30, no. 4, pages 1957–1961, 1984. 63, 72, 73
- [Sato 1979] Y. Sato et S. Akimoto. *Hydrostatic compression of four corundum-type compounds : $\alpha - Al_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3,$ and $\alpha - Fe_2O_3$* . J. Appl. Phys., vol. 50, no. 8, pages 5285–5291, 1979. 42
- [Schawlow 1982] Arthur L. Schawlow. *Spectroscopy in a new light*. Rev. Mod. Phys., vol. 54, no. 3, pages 697–707, 1982. 15
- [Schliwa 2007] A. Schliwa, M. Winkelnkemper et D. Bimberg. *Impact of size, shape, and composition on piezoelectric effects and electronic properties of In(Ga)As/GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B, vol. 76, no. 20, page 205324, 2007. 93

- [Segura 003] A. Segura, F.J. Manjon, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, V. Munoz, G. Tobias, P. Ordejon, E. Canadell, A. San Miguel et D. Sanchez-Portal. *Specific features of the electronic structure of III-VI layered semiconductors : recent results on structural and optical measurements under pressure and electronic structure calculations*. Phys. Status Solidi B-Basic Res., vol. 235, no. 2, pages 267–276, 2003. 47, 57, 60
- [Segura 1997] A. Segura, J. Bouvier, M. V. Andrés, F. J. Manjón et V. Muñoz. *Strong optical nonlinearities in gallium and indium selenides related to inter-valence-band transitions induced by light pulses*. Phys. Rev. B, vol. 56, no. 7, pages 4075–4084, 1997. 69
- [Shantarama 1984] L.G. Shantarama, A.R. Adams, C.N. Ahmad et R.J. Nicholas. *The k.p interaction in InP and GaAs from the band-gap dependence of the effective mass*. J. Phys. C, vol. 17, pages 4429–4442, 1984. 108
- [Sharma 1991] S.M. Sharma et Y.M. Gupta. *Theoretical analysis of R-line shifts of ruby subjected to different deformation conditions*. Phys. Rev. B, vol. 43, no. 1, page 879, 1991. 33, 35
- [Sidor 2006] Y. Sidor, B. Partoens, F. M. Peeters, N. Schillemans, M. Hayne, V. V. Moshchalkov, A. Rastelli et O. G. Schmidt. *High-field magnetoexcitons in unstrained GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum dots*. Phys. Rev. B, vol. 73, no. 15, page 155334, 2006. 109
- [Smirnov 004] D. Smirnov, S. Raymond, S. Studenikin, A. Babinski, J. Leotin, P. Frings, M. Potemski et A. Sachrajda. *Electronic structure of InAs/GaAs self-assembled quantum dots studied by high-excitation luminescence in magnetic fields up to 73 T*. Physica B, vol. 346, pages 432–436, 2004. 96, 97, 98
- [Speziale 2005] S. Speziale, A. Milner, V. E. Lee, S. M. Clark, M. P. Pasternak et R. Jeanloz. *Iron spin transition in Earth's mantle*. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., vol. 102, no. 50, pages 17918–17922, 2005. 1
- [Stier 1999] O. Stier, M. Grundmann et D. Bimberg. *Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band k.p theory*. Phys. Rev. B, vol. 59, no. 8, pages 5688–5701, 1999. 93
- [Stormer 1999] Horst L. Stormer, Daniel C. Tsui et Arthur C. Gossard. *The fractional quantum Hall effect*. Rev. Mod. Phys., vol. 71, no. 2, pages S298–S305, 1999. 1
- [Stranski 1939] I. N. Stranski et L. Krastanov. Akad. Wiss. Lit. Mainz Abh. Math. Naturwiss. Kl., vol. 146, page 797, 1939. 87
- [Sugano 1958a] S. Sugano et Y. Tanabe. *Absorption spectra of Cr³⁺ in Al₂O₃. Part A. Theory*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 13, page 880, 1958. 21, 25, 26, 33, 36, 38
- [Sugano 1958b] S. Sugano et I. Tsujikawa. *Absorption spectra of Cr³⁺ in Al₂O₃. Part B. Experimental*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 13, page 899, 1958. 21, 25, 26, 32, 33, 36, 37
- [Syassen 2008] K. Syassen. *Ruby under pressure*. High Pressure Res., vol. 28, no. 2, pages 75–126, 2008. 17, 18, 19, 22, 33, 42
- [Taguchi 1988] S. Taguchi, T. Goto, M. Takeda et G. Kido. *Magneto-optical effects of the Wannier exciton in a biaxial ZnP₂ crystal. I*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 57, no. 9, pages 3256–3261, 1988. 62
- [Tateiwa 2009] N. Tateiwa et Y. Haga. *Appropriate pressure transmitting media for cryogenic experiments in the diamond anvil cell up to 10 GPa*. AIRAPT 22 Conference, to be published in J. Phys. Conf. Series (JPCS), 2009. 34, 35
- [Ugur 2008] A. Ugur, F. Hatami, W. T. Masselink, A. N. Vamivakas, L. Lombez et M. Atatüre. *Single-dot optical emission from ultralow density well-isolated InP quantum dots*. Appl. Phys. Lett., vol. 93, page 143111, 2008. 85
- [Ulrich 1996] C. Ulrich, M.A. Moginski, A.R. Goni, A. Cantarero, U. Schwarz, V. Munoz et K. Syassen. AIRAPT 15 and EHPRG 33 Conf., World Scientific, 1996. 49, 52, 61, 67, 77
- [Valiente 1999] R. Valiente et F. Rodríguez. *Electron-phonon coupling in charge-transfer and crystal-field states of Jahn-Teller CuCl₆⁴⁻ systems*. Phys. Rev. B, vol. 60, no. 13, pages 9423–9429, Oct 1999. 40

- [Van de Walle 1989] Chris G. Van de Walle. *Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory*. Phys. Rev. B, vol. 39, no. 3, pages 1871–1883, Jan 1989. 88
- [Vignolles 008] D. Vignolles, A. Audouard, R. B. Lyubovskii, M. Nardone, E. Canadell, E. I. Zhilyaeva et R. N. Lyubovskaya. *Shubnikov-de Haas oscillations spectrum of the strongly correlated quasi-2D organic metal $(ET)_8[Hg_4Cl_{12}(C_6H_5Br)_2]$ under pressure*. Eur. Phys. J. B, vol. 66, no. 4, pages 489–495, 2008. 1
- [Vurgaftman 2001] I. Vurgaftman, R.J. Meyer et L.R. Ram-Mohan. *Band parameters for III-V compounds semiconductors and their alloys*. J. Appl. Phys., vol. 89, no. 11, page 5815, 2001. 85, 92, 107
- [Wang 1996] P. D. Wang, J. L. Merz, S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, P. M. Petroff, K. Uchida, N. Miura, H. Akiyama et H. Sakaki. *Magnetoluminescence studies of $In_yAl_{1-y}As$ self-assembled quantum dots in $Al_xGa_{1-x}As$ matrices*. Phys. Rev. B, vol. 53, no. 24, pages 16458–16461, 1996. 98
- [Watanabe 2003] K. Watanabe, K. Uchida et N. Miura. *Magneto-optical effects observed for GaSe in megagauss magnetic fields*. Phys. Rev. B, vol. 68, no. 15, page 155312, 2003. 62, 72, 76
- [Wei 1999] S.H. Wei et A. Zunger. *Predicted band-gap pressure coefficients of all diamonds and zinc-blende semiconductors : Chemical trends*. Phys. Rev. B, vol. 60, no. 8, page 5404, 1999. 90, 92
- [Weinstein 1986] B.A. Weinstein. *Ruby thermometer for cryobaric DAC*. Rev. Sci. Instr., vol. 57, no. 5, page 910, 1986. 22, 24
- [Williams 1985] Q. Williams et R. Jeanloz. *Pressure shift of Cr^{3+} ion-pair emission lines in ruby*. Phys. Rev. B, vol. 31, no. 11, page 7449, 1985. 25
- [Williamson 1998] A. J. Williamson, A. Zunger et A. Canning. *Prediction of a strain-induced conduction-band minimum in embedded quantum dots*. Phys. Rev. B, vol. 57, page R4253, 1998. 94, 98, 99
- [Williamson 1999] A. J. Williamson, A. Franceschetti, H. Fu, L. W. Wang et A. Zunger. *Indirect band gaps in quantum dots made from direct-gap bulk materials*. J. Electron. Mater., vol. 28, page 414, 1999. 99
- [Wilson 1998] L. R. Wilson, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Morifuji, M. J. Steer, I. A. Larkin et M. Hopkinson. *Magneto-optical studies of self-organized InAs/GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B, vol. 57, no. 4, pages R2073–R2076, 1998. 98
- [Yafet 1956] Y. Yafet, R. W. Keyes et E. N. Adams. *Hydrogen atom in a strong magnetic field*. J. Phys. Chem. Solids, vol. 1, no. 3, pages 137–142, 1956. 74
- [Yamamoto 1991] K. Yamamoto, S. Endo et A. Yamagishi. *A ceramic-type diamond anvil cell for optical measurements at high pressure in pulsed high magnetic fields*. Rev. Sci. Instrum., vol. 62, no. 12, page 2988, 1991. 10
- [Yokoi 1999] H. Yokoi, S. W. Tozer, Y. Kim, D. Rickel, Y. Kakudate, S. Usuba, S. Fujiwara, S. Takeyama, G. Karczewski, T. Wojtowicz et J. Kossut. *Pressure effect on magneto-optical properties in $CdTe/(Cd, Mn)Te$ single quantum wells with high Mn concentration*. J. Appl. Phys., vol. 85, no. 8, pages 5935–5937, 1999. 1
- [Yu 1996] P. Yu et M. Cardona. Fundamentals of semiconductors. Springer, 1996. 51, 52, 57, 63, 72, 89, 96, 108
- [Zawadzki 1985] W. Zawadzki, P. Pfeffer et H. Sigg. *Five-level $k.p$ model for conduction electrons in GaAs. Description of cyclotron resonance experiments*. Solid State Commun., vol. 53, no. 9, pages 777 – 782, 1985. 75
- [Zwerdling 1959] S. Zwerdling, B. Lax, L. M. Roth et K. J. Button. *Exciton and magneto-absorption of the direct and indirect transitions in germanium*. Phys. Rev., vol. 114, no. 1, pages 80–89, 1959. 65, 70
- [Zwiller 2004] V. Zwiller, T. Aichele et O. Benson. *Quantum optics with single quantum dot devices*. New J. Phys., vol. 6, no. 1, page 96, 2004. 85

Title : Spectroscopy under high pressure and high magnetic field

Abstract :

This PhD thesis presents some optical spectroscopy measurements under extreme conditions of pressure and high magnetic field at low temperature. The main objective of this work was to develop a new setup allowing to combine these outstanding extreme conditions. We have successfully extended the experimentally achievable phase diagram area up to 56 T, 10 GPa and 4 K. We have then studied two kinds of system to demonstrate the interest of our new technique : transition metal ions and semiconductors. We have first measured by magneto-photoluminescence experiments at high field on ruby the *Zeeman* effect, *i.e* the lift of spin degeneracy and the *Paschen-Back* effect, due to the competition between the anisotropic crystal field and the applied magnetic field. We unveiled and explained a significant increase of the trigonal component induced by the pressure. We have also investigated the electronic structure of indium selenide, a layered semiconductor with noteworthy excitonic properties by magneto-absorption spectroscopy. Oscillatory magneto-absorption unraveled the electrons and holes *Landau* quantization, allowed us to deeply probe the band structure in a wide energy range around the direct gap and to confirm the validity of the specific *k.p* model for this compound. Eventually, magneto-photoluminescence measurements on self-assembled indium phosphide quantum dots embedded in a gallium phosphide matrix yielded us to elucidate the origin of the strong luminescence observed in this material. We have determined the confinement of the charge carriers and clarified the effects of the native biaxial strain.

Keywords :

Semiconductors, ruby, quantum dots, photoluminescence, high magnetic field, high pressure, diamond anvil cell.

Auteur : Marius MILLOT

Titre : Spectroscopies sous haute pression et champ magnétique intense

Directeurs de thèse : Jean-Marc Broto et Jesús González

Spécialité : Physique

Lieu et date de soutenance : LNCMI, le 13 novembre 2009

Laboratoire : Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI), CNRS - UPR 3228, 143 avenue de Rangueil, 31400 Toulouse

Résumé :

Cette thèse présente des mesures de spectroscopie optique sous conditions extrêmes de pression et champ magnétique intense à basse température. L'objectif premier de ce travail de thèse était de développer et mettre au point un dispositif expérimental original permettant d'atteindre ces conditions extrêmes inédites. Nous avons étendu le domaine de pression, champ magnétique et température accessibles conjointement jusqu'à $56 T$, $10 GPa$ et $4 K$ et étudié les propriétés de deux types de système pour lesquels les spectroscopies sous haute pression et champ magnétique intense sont particulièrement adaptées : les ions de métaux de transition et les semiconducteurs. L'étude du rubis par magnéto-photoluminescence nous a permis de mettre en évidence dans un domaine de champ magnétique inexploré l'effet *Zeeman*, *i.e* la levée de dégénérescence de spin des états électroniques de l'ion chrome, et l'effet *Paschen-Back* dû à une compétition entre le champ cristallin anisotrope et le champ magnétique appliqué. Une augmentation significative du champ trigonal induite par la pression a été ainsi détectée et interprétée. Nous avons également étudié la structure de bandes du séléniure d'indium, un semiconducteur lamellaire aux propriétés excitoniques remarquables par des mesures de magnéto-absorption. Le phénomène de magnéto-absorption oscillatoire, signature de la quantification de *Landau* des électrons et des trous, nous a permis d'explorer la structure de bandes dans une large gamme d'énergie autour du gap et de valider le modèle *k.p* spécifique proposé pour ce composé. Enfin, une étude par magnéto-photoluminescence des propriétés électroniques de boîtes quantiques auto-organisées de phosphore d'indium encapsulées dans une matrice de phosphore de gallium nous a permis d'élucider l'origine de la forte luminescence caractéristique de ce système en déterminant clairement le confinement des porteurs et les effets induits par les fortes contraintes biaxiales inhérentes à la croissance par auto-assemblage.

Mots-clefs :

Semiconducteurs, rubis, boîtes quantiques, photoluminescence, champ magnétique intense, haute pression, cellule à enclumes de diamant.
