



HAL
open science

Influence du couplage électron-phonon sur les états excitoniques dans les microsphères de semi-conducteur : application à CuCl et CdSe

Jean-Claude Marini

► **To cite this version:**

Jean-Claude Marini. Influence du couplage électron-phonon sur les états excitoniques dans les microsphères de semi-conducteur : application à CuCl et CdSe. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ036S . tel-01776724

HAL Id: tel-01776724

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776724>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

THESE

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

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de METZ
en PHYSIQUE
(Physique du solide)

par

Jean-Claude MARINI

Influence du couplage exciton-phonon sur les états excitoniques dans les microsphères de semi-conducteur : application à CuCl et CdSe

soutenue le 25 novembre 1994 à 15h00 devant le jury composé de Messieurs :

| | | |
|---------------|---|----------------------------|
| J. CAMASSEL | Directeur de Recherche au CNRS, USTL Montpellier | (président) |
| J.B. GRUN | Directeur de Recherche au CNRS, ULP Strasbourg | (Rapporteur) |
| E. KARTHEUSER | Professeur à l'Université de Liège (Belgique) | (Rapporteur) |
| C. KLINGSH | BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ | e (Allemagne) (Rapporteur) |
| J.L. BRETON |  | |
| B. STEBE | 022 420454 1 | (Directeur de thèse) |

81613

| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ | |
|--------------------------------------|------------|
| N° inv. | 1994/085 |
| Cote | S/M3 94/36 |
| Loc | MaJanin |

Je dédie ce travail à mes parents, à ma soeur Christine
avec toute ma gratitude

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----------|
| Table des matières | 1 |
| Remerciements | 5 |
| INTRODUCTION GENERALE | 7 |
| Chapitre I : CONFINEMENT DES ETATS EXCITONIQUES DANS UNE MICROSPHERE | |
| I.1 Introduction | 17 |
| I.2 Approximation de la masse effective | 19 |
| I.3 Electron dans une microsphère | 21 |
| I.4 Modèle à deux bandes non dégénérées : cas de CuCl et CdSe | 23 |
| I.5 Exciton dans un cristal massif | 24 |
| I.6 Différents régimes de confinement de l'exciton | 27 |
| I.7 Calcul variationnel de l'énergie de l'exciton confiné | 30 |
| I.8 Exciton dans le modèle du pseudo-donneur | 35 |

**Chapitre II : HAMILTONIEN D'INTERACTION ELECTRON-PHONON
DANS UNE MICROSPHERE**

| | |
|---|----|
| II.1 Introduction | 39 |
| II.2 Vibrations optiques de grandes longueur d'onde dans un semi-conducteur de forme sphérique | 41 |
| II.3 Hamiltonien des phonons LO et d'interaction électron-phonon | 50 |
| II.4 Hamiltonien des phonons SO et d'interaction électron-phonon | 54 |

Chapitre III : INTERACTION ELECTRON-PHONON

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction | 59 |
| III.2 Approximation adiabatique | 60 |
| III.3 Etat fondamental 1s | 64 |
| III.4 Etats excités 2p | 71 |

**Chapitre IV : INTERACTION EXCITON-PHONON
MODELE DU PSEUDO-DONNEUR**

| | |
|---|----|
| IV.1 Introduction | 81 |
| IV.2 Transformation de Platzman | 83 |
| IV.3 Etat fondamental 1s | 85 |
| IV.4 Etats excités 2p | 94 |

**Chapitre V : INTENSITE DU COUPLAGE EXCITON-PHONON
DANS LES MICROSPHERES**

| | |
|--|-----|
| V.1 Introduction | 105 |
| V.2 Hamiltonien | 107 |
| V.3 Paire électron-trou corrélée | 111 |

| | |
|---|------------|
| V.4 Paire électron-trou non corrélée | 117 |
| V.5 Détermination expérimentale du facteur de Huang-Rhys | 125 |
| V.6 Comparaison expérience-théorie | 133 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE. | 141 |
| | |
| ANNEXE A : Détail des calculs relatifs à l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon | |
| A.1 Potentiel de polarisation des modes LO et SO dans une microsphère | 143 |
| A.2 Opérateurs de création et d'annihilation des phonons LO | 146 |
| A.3 Opérateurs de création et d'annihilation des phonons SO | 152 |
| | |
| ANNEXE B : Détail des calculs relatifs à l'interaction électron-phonon | |
| B.1 Interaction électron-phonon dans une microsphère | |
| B.1.1 Etat fondamental $1s$ | 155 |
| B.1.2 Etat excité $2p_0$ | 160 |
| B.1.3 Etat excité $2p_+$ | 165 |
| B.2 Interaction électron-phonon dans un cristal massif | |
| B.2.1 Etat fondamental $1s$ | 167 |
| B.2.2 Etat excité $2p_0$ | 171 |
| B.2.3 Etat excité $2p_+$ | 175 |
| | |
| ANNEXE C : Détail des calculs relatifs à l'exciton dans le modèle du pseudo-donneur | |
| C.1 Interaction exciton-phonon dans une microsphère | |
| C.1.1 Etat fondamental $1s$ | 177 |
| C.1.2 Etat excité $2p_0$ | 181 |
| C.1.3 Etat excité $2p_+$ | 185 |
| C.2 Interaction exciton-phonon dans un cristal massif | |

Table des matières

| | |
|---|-----|
| C.2.1 Etat fondamental $1s$ | 187 |
| C.2.2 Etat excité $2p_0$ | 190 |
| C.2.3 Etat excité $2p_+$ | 195 |
| | |
| ANNEXE D : détail des calculs relatifs à l'exciton | |
| D.1 Interaction exciton-phonon dans une microsphère | |
| D.1.1 Paire électron-trou non corrélée | 197 |
| D.1.2 Paire électron-trou corrélée | 203 |
| D.2 Interaction exciton-phonon dans un cristal massif | 217 |
| | |
| REFERENCES | 221 |

REMERCIEMENTS

J'ai effectué ce travail au sein du Laboratoire d'Optoélectronique et de Microélectronique de l'Université de Metz, sous la direction du Professeur B. Stébé, que je remercie pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et donné un sujet de thèse très intéressant et d'actualité.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur E. Kartheuser de l'Université de Liège, qui a co-dirigé mon travail, m'a beaucoup appris et donné l'envie de continuer la recherche.

Je suis très reconnaissant aux membres du laboratoire, qui m'ont soutenu moralement et apporté spontanément leur aide dès que cela leur était possible. Les discussions que j'ai eu avec monsieur E. Assaid, dont le sujet de thèse concerne également les microsphères de semi-conducteur, m'ont beaucoup apporté. J'ai bénéficié de la bonne humeur et du soutien amical de messieurs Y. Debza, A. El Hassani et de monsieur F. Dujardin, maître de conférences à l'Université, dont le travail au laboratoire et la disponibilité facilite grandement le travail de tous. Je n'oublierai pas non plus la générosité de mademoiselle D. Fristot, qui n'hésite jamais à proposer son aide, et monsieur M. Kamal pour son soutien tout au long de ces trois années et son amitié. Le travail de thèse de monsieur S. Le Goff, professeur agrégé au lycée Fabert, m'a considérablement aidé dans cette étude ; alors que mademoiselle D. Fristot et lui même m'ont permis de rédiger cette thèse dans de très bonnes conditions. J'ai également beaucoup apprécié l'entente et la bonne ambiance au laboratoire, qu'ils soient tous ici vivement remerciés.

J'exprime tous mes remerciements à monsieur J.B. Grun pour les discussions que nous avons eues à propos de mon avenir professionnel, pour avoir bien voulu participer à mon jury de thèse et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Remerciements

Monsieur J. Camassel m'a fait l'honneur de présider le jury, qu'il en soit sincèrement remercié. Je remercie également le professeur C. Klingshirn pour sa participation à mon jury de thèse et pour avoir assumé la tâche de rapporteur. Le professeur J.L. Bretonnet a fort aimablement accepté de faire partie de mon jury de thèse, qu'il en soit remercié.

J'ai beaucoup apprécié l'aide que m'ont apportée très spontanément le professeur M. Certier et monsieur J.C. Merle à la fin de ce travail. Qu'ils en soient ici remerciés, ainsi que monsieur M. Soltani pour m'avoir permis d'utiliser quelques uns de ses résultats expérimentaux et monsieur L. Belleguie pour les intéressantes discussions que nous avons eues.

J'ai une pensée toute particulière pour ma famille, mes amis, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

INTRODUCTION GENERALE

Les récents progrès dans le domaine de la technologie ont rendu possible la fabrication de structures de semi-conducteurs présentant des dimensions de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie [Esaki 1987]. Dans ces "nanostructures" l'effet de confinement quantique est prédominant et donne lieu à d'intéressantes propriétés optiques et électroniques. En particulier les énergies électroniques sont quantifiées et dépendent de la taille du matériau, la densité d'état électronique est considérablement réduite, l'interaction rayonnement-matière est renforcée par rapport aux semi-conducteurs massifs et les états excitoniques restent stables à température ambiante. Pour ces diverses raisons, les nanostructures de semi-conducteur font l'objet d'un intérêt croissant dans les domaines de l'optoélectronique et la microélectronique. Il existe en fait différents types de nanostructures : les puits quantiques et les superréseaux (arrangements périodiques de puits quantiques) à deux dimensions (2D), les fils quantiques à une dimension (1D), les boîtes quantiques à zéro dimension (0D), suivant que le confinement affecte une, deux ou les trois directions de l'espace. Dans ce travail, nous nous intéressons aux boîtes quantiques de forme sphérique qui sont étudiées en raison de remarquables propriétés optiques associées aux transitions excitoniques [Schmitt-Rink et al. 1987, Brus 1991].

Le déplacement des raies d'absorption excitoniques vers les hautes énergies ou "blue shift" a été observé pour la première fois dans des microsphères de CuCl dispersées dans une matrice de verre [Ekimov et Onushenko 1981]. Dès lors, de nombreux modèles ont été utilisés pour rendre compte de cet effet. Le problème d'un exciton confiné a tout d'abord été traité dans le cadre de l'approximation de la masse effective, à l'aide d'un modèle à deux bandes paraboliques non dégénérées, en décrivant l'effet du confinement quantique par l'intermédiaire d'un potentiel de puits carré infiniment profond. L'équation de Schrödinger correspondante ne possédant pas de solution exacte, Efros et Efros ont distingué différents régimes de confinement de l'exciton suivant l'extension spatiale de la quasi-particule et la taille du milieu [Efros

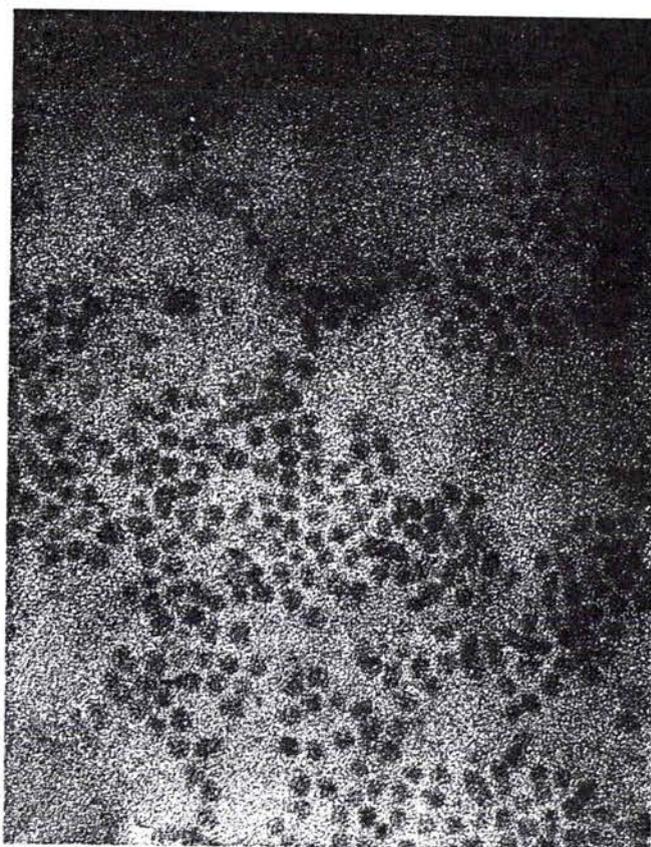


Figure 0.1 : sphères de CdSe de 1.6 nm de rayon moyen contenues dans un matériau organique, d'après [Brus 1991]

et Efros 1982]. Ces derniers ont ainsi déterminé analytiquement l'énergie de l'exciton confiné dans les deux cas limites suivants : lorsque le rayon de la sphère R est grand par rapport au rayon de Bohr excitonique a_x^{3D} (régime de confinement faible), lorsque R est petit devant a_x^{3D} (régime de confinement fort). Brus a apporté des améliorations à ce modèle en régime de confinement fort, en tenant compte de l'interaction coulombienne et des effets de polarisation électronique liés à la surface [Brus 1983, 1984]. Enfin, si la méthode variationnelle a permis de calculer l'énergie de l'exciton confiné quelle que soit la taille du milieu [Kayanuma 1986 1988, Schmidt et Weller 1986, Nair 1987], seul Kayanuma (1988) a obtenu un parfait accord avec le modèle d'Efros et Efros en régime de confinement faible. Ces travaux théoriques ont rendu compte de l'effet de déplacement des raies excitoniques et obtenu des résultats en bon accord avec l'expérience. Cependant, les différents calculs conduisent à une surestimation de l'énergie de l'exciton dans les sphères de petite taille, qui est significative dans les composés tels CdS lorsque $R \simeq 2$ nm.

En décrivant l'effet du confinement quantique à l'aide d'un potentiel de puits de hauteur finie [Kayanuma et Momiji 1990], les auteurs ont traité le cas épineux de sphères de CdS de petite taille. Ces derniers ont obtenu un bon accord avec l'expérience qu'ils jugent toutefois fortuit, en raison d'incertitudes concernant les paramètres numériques utilisés d'une part, et la validité de l'approximation de la masse effective dans les sphères de petite taille d'autre part. Notons également que l'utilisation d'un modèle de puits de hauteur finie n'est pas aisé pour traiter le problème qui nous intéresse, le matériau extérieur à la sphère n'étant pas un semi-conducteur mais plus généralement du verre ou un composé organique. Si la dégénérescence de la bande de valence a également été prise en compte pour décrire l'exciton confiné [Xia 1989, Grigorian 1990], l'accord avec l'expérience quel que soit R n'a pas été obtenu dans le cadre de l'approximation de la masse effective, mais par la méthode des pseudo-potentiels [Raman Krishna et Friesner 1991]. Cependant, cette méthode ne permet pas d'étudier les états électroniques sous l'influence de perturbations extérieures ou en interaction avec les vibrations du réseau.

Un phénomène inhérent aux microsphères de semi-conducteur complique les études expérimentales et nuit à l'efficacité de ces structures : les raies excitoniques sont élargies de manière d'autant plus importante que la taille des cristaux est réduite, comme le montre la figure (0.2). Cet élargissement est dû en grande partie à la qualité

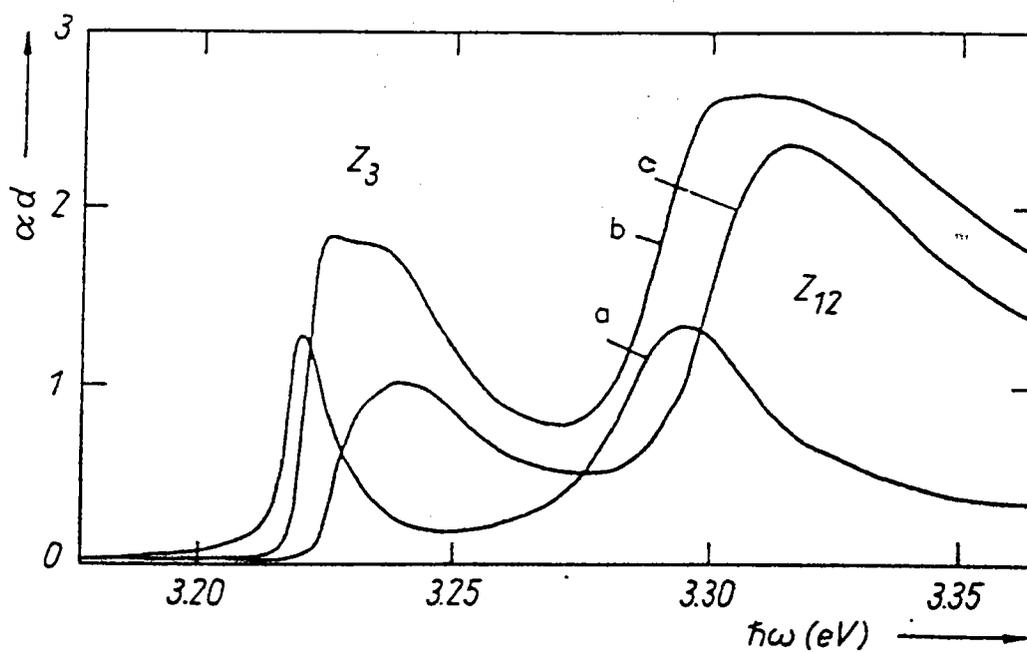


Figure 0.2 : spectres d'absorption linéaire de microsphères de CuCl contenues dans une matrice de verre ; les différents échantillons contiennent des cristaux de rayon moyen $R > 12$ nm (a), $R = 5$ nm (b), $R = 2.8$ nm (c) ; les deux raies Z_3 et Z_{12} correspondent aux états excitoniques résultant des différentes bandes de valence (voir figure I.2 p.20), d'après [Gilliot et al. 1989]

des échantillons étudiés. En effet, les microsphères de semi-conducteur ne sont pas obtenues par épitaxie, mais par précipitation des composants initialement en solution dans le cas d'une matrice de verre. Les techniques d'élaboration n'étant pas parfaitement contrôlées, les sphères contenues dans un même échantillon présentent une dispersion de taille. Les raies excitoniques correspondantes n'étant donc pas toutes à la même position spectrale, la superposition des différentes contributions conduit à une raie élargie de manière inhomogène. Notons que la dispersion de taille de cristaux de semi-conducteur inclus dans une matrice de verre a fait l'objet d'une étude théorique [Lifschitz et Slezov 1959].

L'interaction des états électroniques avec les vibrations optiques du réseau peut également contribuer de manière considérable à l'élargissement des raies excitoniques. En effet, les matériaux généralement utilisés pour la fabrication des microsphères sont des semi-conducteurs de type II-VI ou I-VII, qui présentent un caractère ionique assez marqué et des constantes de couplage électron-phonon importantes [Kartheuser 1972]. Ainsi la création ou la recombinaison de paires électron-trou peut s'accompagner avec une forte probabilité de l'émission de phonons longitudinaux optiques (LO), les spectres correspondants présentant alors une structure de raies multiples distantes de $\hbar\omega_{LO}$ (énergie du phonon LO) [Huang et Rhys 1950]. Si l'élargissement inhomogène des raies excitoniques peut être diminué voire éliminé en optimisant les techniques de fabrication des échantillons, on ne peut s'acquitter des effets liés au couplage exciton-phonon, intrinsèques aux matériaux et vraisemblablement dépendants de la taille du milieu. Ainsi, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été consacrés à l'étude du couplage exciton-phonon dans les microsphères [Alivisatos et al. 1989, Klein et al. 1990, Bawendi et al. 1990, Shiang et al. 1990, Uhrig et al. 1991, Efros 1992, Nomura et Kobayashi 1992, Chen et al. 1994, Woggon et al. 1994, Jungnickel et al. 1994]. En particulier le facteur de Huang-Rhys S associé aux transitions excitoniques [Huang et Rhys 1950], qui est une mesure de l'intensité du couplage exciton-phonon, a été déterminé de diverses manières en fonction de la taille du milieu. Les résultats correspondants étant contradictoires, il n'est pas clairement établi de quelle manière ce couplage varie avec le rayon de la sphère alors que la comparaison expérience-théorie reste médiocre. Notons que les diverses études ont concerné principalement des semi-conducteurs de type II-VI (CdSe et CdS) ainsi que les composés suivants $CdSe_{1-x}S_x$.

Dans ce mémoire, nous nous proposons d'étudier l'influence du couplage électron-phonon sur les états excitoniques dans les microsphères de semi-conducteur. Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, nous utilisons un modèle à deux bandes paraboliques non dégénérées, bien adapté au cas de CuCl. Nous décrivons l'effet du confinement quantique à l'aide d'un potentiel de puits infiniment profond, et considérons l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer pour rendre compte du couplage électron-phonon. Nous particularisons notre étude au cas de CuCl bien évidemment, mais traitons également le cas de CdSe de manière à comparer les résultats de nos travaux à l'expérience. Notre principale contribution est d'étudier, pour la première fois à notre connaissance, le couplage exciton-phonon dans des sphères de CuCl.

Ce travail est présenté en cinq parties distinctes, les quatre premières étant exclusivement théoriques. Dans le premier chapitre, nous développons les modèles que nous utilisons pour décrire un exciton confiné dans une microsphère. Le second chapitre est consacré à la mise en forme de l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon dans une boîte quantique de forme sphérique. La transposition de l'Hamiltonien de Fröhlich [Fröhlich et al. 1950] aux microsphères est en fait très récente, et a été effectuée par l'intermédiaire de différents formalismes [Schmeits et Lucas 1977, Pan et Pan 1988, Klein et al. 1990, Nomura et Kobayashi 1992, Roca et al. 1994]. Notons que le travail très récent de Roca et al. se distingue des précédents et du notre par la prise en compte de l'effet du confinement quantique sur les phonons. Dans le troisième chapitre, nous étudions l'interaction d'un électron confiné avec les vibrations optiques du réseau. Avant d'aborder l'étude du couplage exciton-phonon dans les microsphères, il est en effet indispensable de bien comprendre le problème à une particule. Au quatrième chapitre, nous rendons compte du couplage exciton-phonon en décrivant l'électron confiné d'une manière simple : le trou, bien plus lourd que l'électron, est supposé fixe au centre de la sphère. Dans le cinquième et dernier chapitre, nous reprenons cette étude en considérant le mouvement de la quasi-particule de charge positive. De manière à obtenir un couplage exciton-phonon non nul quelle que soit la taille du milieu, contrairement à d'antérieures investigations théoriques [Schmitt-Rink et al. 1987], nous tenons compte de l'inertie différente de l'électron et du trou par l'intermédiaire de paramètres variationnels. Nous comparons ensuite notre résultats à ceux obtenus par les différentes études théoriques [Efros

1992, Nomura et Kobayashi 1992, Chen et al. 1994] ainsi qu'à l'expérience dans le cas de CdSe. Le détail de tous nos calculs, effectués dans le cadre de la méthode variationnelle, sont présentés en annexe.

CHAPITRE I

CONFINEMENT DES ETATS EXCITONIQUES DANS UNE MICROSPHERE

I.1) INTRODUCTION

Le but de ce premier chapitre est de présenter les modèles que nous utilisons pour décrire un exciton confiné dans une microsphère et rappeler les résultats des principales études théoriques correspondantes. Nous ne tenons pas compte ici de l'interaction avec les vibrations du réseau supposé rigide.

Le problème d'un exciton confiné peut être abordé de différentes manières [Yoffe 1993] : dans le cadre de l'approximation de la masse effective (ou approximation de la fonction enveloppe), par la méthode des liaisons fortes, par la méthode des pseudo-potentiels. Dans ce travail, nous considérons l'approximation de la masse effective de manière à rendre compte du couplage avec les phonons, et décrivons l'exciton à l'aide d'un modèle à deux bandes paraboliques non dégénérées bien adapté au cas de CuCl. Le matériau extérieur étant un isolant, la barrière de potentiel à la surface de la sphère est importante et nous modélisons alors l'effet du confinement quantique par l'intermédiaire d'un puits de potentiel sphérique infiniment profond.

Dans un premier paragraphe, nous discutons l'approximation de la masse effective dans une boîte de semi-conducteur de forme sphérique. Nous donnons ensuite les solutions du problème d'une particule confinée dans un puits de potentiel sphérique infiniment profond. Après avoir discuté l'utilisation d'un modèle à deux bandes non dégénérées pour traiter les cas particuliers de CuCl et CdSe, nous abordons le problème de l'exciton à 3D [Wannier 1932]. Il ne s'agit pas de reprendre ici la théorie de l'exciton développée en détails dans divers ouvrages [Knox 1963, Haken 1976], mais simplement de rappeler la méthode de résolution de l'équation effective que nous étendrons au cas des microsphères. Le problème d'un exciton confiné n'a pas de solution exacte et le calcul analytique de l'énergie correspondante nécessite diverses approximations suivant la taille de la microstructure et l'extension de la quasi-particule. Après avoir détaillé les modèles couramment utilisés pour décrire l'exciton dans une sphère, nous développons un calcul variationnel de l'état fondamental de la quasi-particule et le modèle simple du pseudo-donneur, ces derniers nous permettront par la suite d'étudier la variation du couplage exciton-phonon avec la taille du milieu.

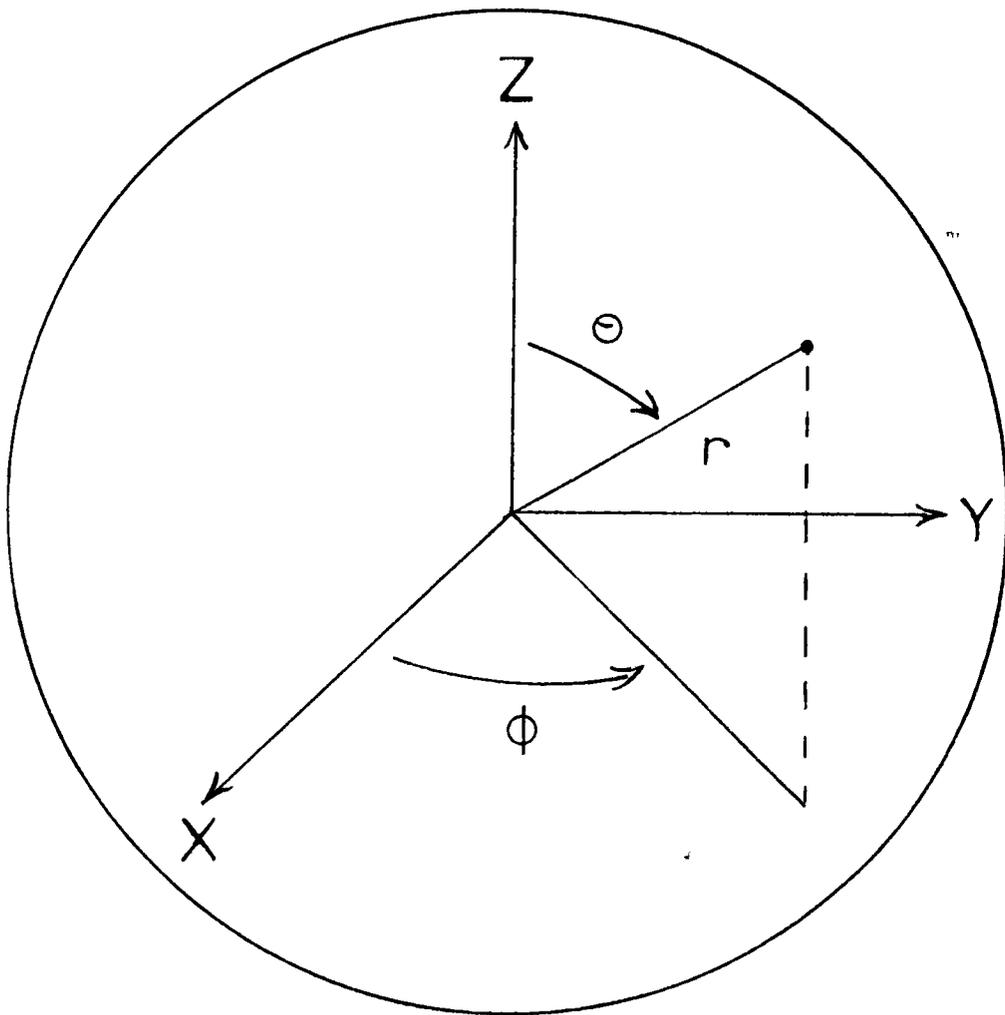
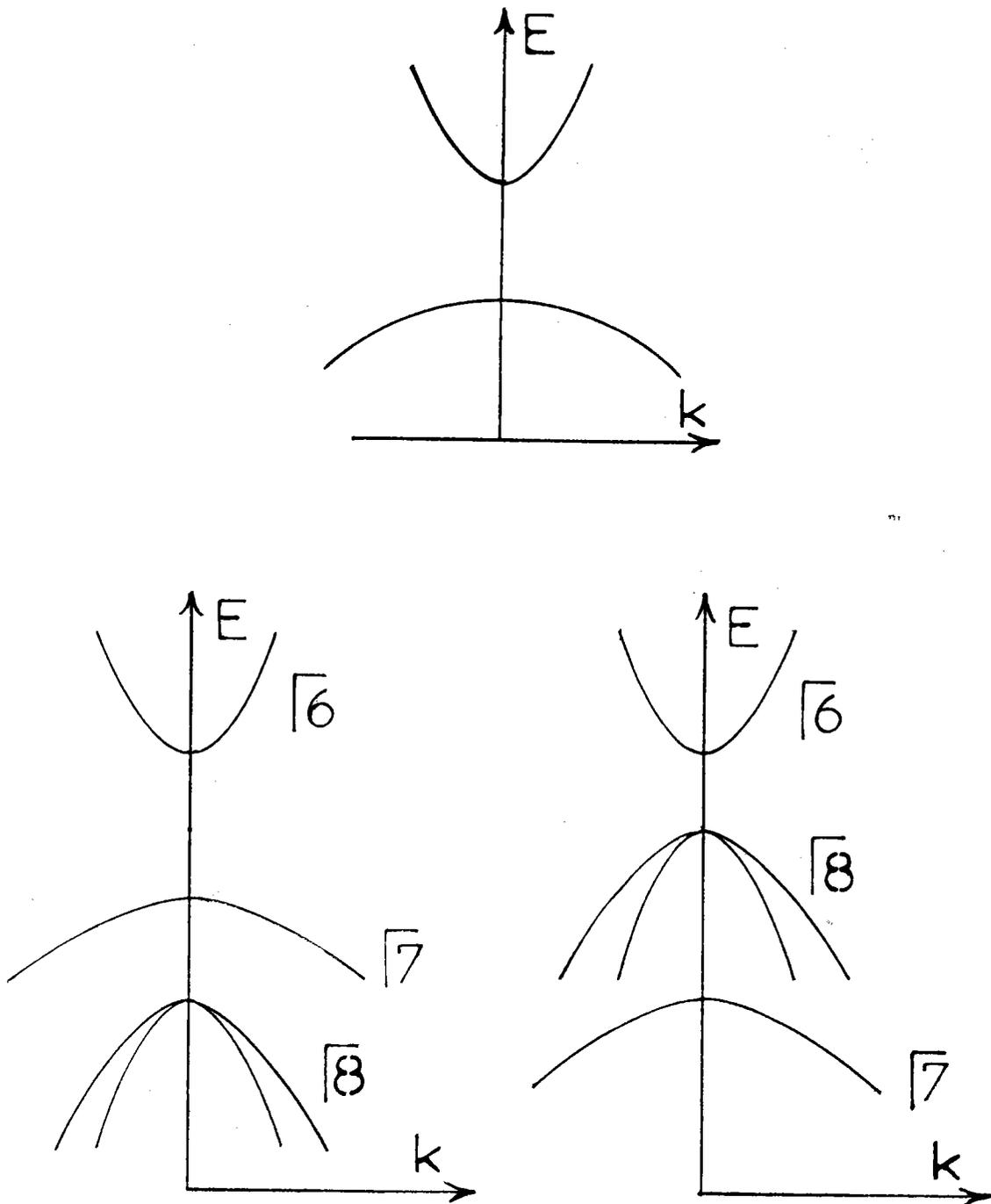


Figure I.1 : électron dans une microsphère de semi-conducteur, l'origine des coordonnées correspond au centre de la microsphère

I.2) APPROXIMATION DE LA MASSE EFFECTIVE

L'approximation de la masse effective permet d'étudier un électron de la bande de conduction sous l'action d'un champ extérieur comme un électron libre de masse m_e ; cette masse effective prenant en compte l'interaction de la particule avec le potentiel périodique du semi-conducteur massif considéré (les ions du cristal sont supposés fixes). Cette méthode est adaptée à l'étude d'états électroniques situés en $\mathbf{k} = 0$, la masse effective correspondant alors à la courbure de la bande d'énergie en son minimum [Haken 1976].

La physique du problème est modifiée lorsque l'on considère des boîtes de semi-conducteur de forme sphérique. En effet, bien que la structure cristalline des matériaux massifs soit conservée dans les sphères d'un rayon supérieur à un nanomètre [Yoffe 1993], les états électroniques subissent également l'influence du milieu extérieur principalement à proximité de la surface. Nous supposons toutefois les cristaux de taille suffisamment importante de manière à négliger ces effets de surface (cette hypothèse semble raisonnable lorsque $R \geq 2$ nm), et considérons que l'approximation de la masse effective reste valable dans une microsphère de semi-conducteur contenue dans une matrice de verre. Cette approximation est communément admise dans ce type de structure, bien que non démontrée.



Figures I.2 : modèle à deux bandes (a) et structures de bandes de CuCl (b) et CdSe (c) massifs au voisinage du centre de la zone de Brillouin

1.3) ELECTRON DANS UNE MICROSPHERE

Intéressons-nous au problème d'un électron de conduction confiné dans une boîte de semi-conducteur de forme sphérique. En considérant le zéro d'énergie au bas de la bande de conduction, la fonction d'onde enveloppe et l'énergie de la particule sont solutions de l'équation Schrödinger suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_w(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E_w \psi(\mathbf{r}) \quad (I.1)$$

Le premier terme de l'Hamiltonien correspond à l'opérateur énergie cinétique de l'électron et le second au potentiel de puits satisfaisant aux relations :

$$\begin{aligned} V_w(\mathbf{r}) &= 0 && \text{pour } r < R \\ &= \infty && \text{pour } r > R \end{aligned} \quad (I.2)$$

Le modèle utilisé pour décrire l'effet du confinement quantique impose à la fonction d'onde électronique de s'annuler à l'extérieur de la microstructure ainsi qu'à sa surface. L'équation (I.1) admet des solutions exactes données par [Flügge 1974] :

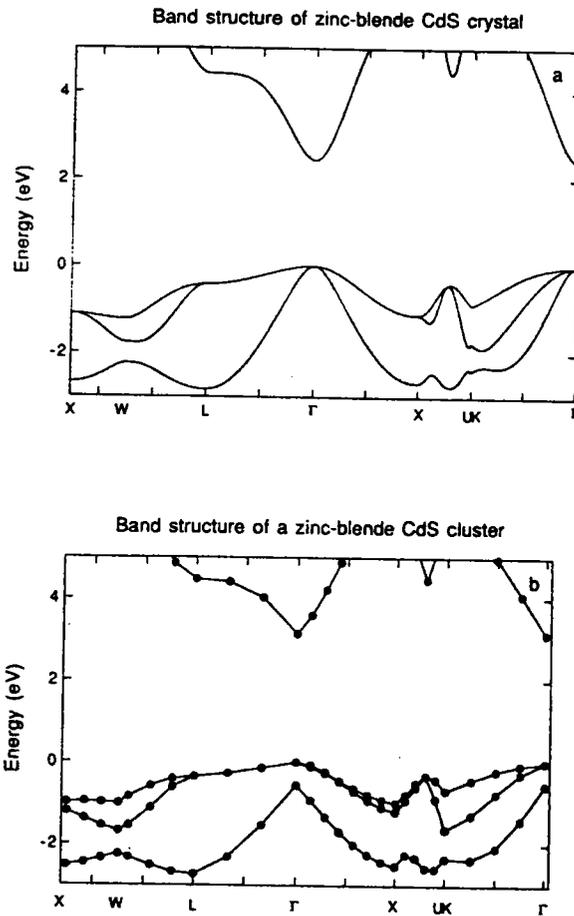
$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = j_l(\alpha_{nl} r/R) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (I.3)$$

$$E_{nlm} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\alpha_{nl}^2}{R^2} \quad (I.4)$$

où j_l et Y_{lm} sont les fonctions de Bessel sphériques et les harmoniques sphériques [Abramowitz et Stegun, 1970], les α_{nl} correspondant aux zéros de j_l . Dans l'état fondamental, la fonction d'onde normalisée et l'énergie de l'électron s'écrivent alors :

$$\psi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \quad (I.5)$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{R^2} \quad (I.6)$$



Figures I.3 : structures de bande de CdS à l'état massif (a) et d'une microsphère de CdS de rayon $R = 1.5$ nm (b) calculées par la méthode des pseudo-potentiels, d'après [Rama Krishna et Friesner 1991]

| | m_e/m_0 | m_h/m_0 | ϵ_0 | ϵ_∞ | $\hbar\omega_{LO}$ (meV) |
|------|-----------|-----------|--------------|-------------------|--------------------------|
| CuCl | 0.5 | 2.0 | 7.9 | 3.61 | 25.64 |
| CdSe | 0.13 | 0.43 - .9 | 9.56 | 6.23 | 26.46 |

Tableau I.1 : données numériques relatives à CuCl et CdSe massifs, d'après [Landolt-Börnstein 1983]

I.4) MODELE A DEUX BANDES NON DEGENEREEES CAS DE CuCl ET CdSe

Les figures (I.2) présentent la structure de bande de CuCl et CdSe à l'état massif au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Un modèle à deux bandes non dégénérées semble bien adapté au cas de CuCl, mais beaucoup moins pour CdSe dont la bande de valence est dégénérée en $k = 0$ (nous ne tenons pas compte du spin dans cette étude).

La structure de bande des cristaux massifs est globalement conservée dans les microsphères de semi-conducteur, bien que nous ne puissions plus à proprement parler de bandes d'énergie mais de niveaux discrets (voir figure I.3). Le confinement quantique des porteurs a cependant pour effet de modifier le gap et de provoquer une levée de dégénérescence des bandes de valence. En effet, nous avons vu au précédent paragraphe que l'énergie d'une particule confinée est fonction de l'inverse du produit de sa masse par le carré du rayon de la sphère. Or, les masses effectives des états électroniques correspondent à la courbure des bandes d'énergie qu'ils occupent en leur minimum. Ainsi, on comprend aisément que deux bandes de courbure différente ne soient pas déplacées de la même quantité énergétique lorsque le rayon de la sphère diminue, d'où les levées de dégénérescence. Un modèle à deux bandes non dégénérées semble donc mieux adapté aux microsphères qu'aux cristaux de CdSe massifs, ceci de manière d'autant plus importante que la taille de la structure est faible.

Dans ce travail, nous distinguons deux cas pour l'exciton dans CdSe suivant que l'on considère un trou lourd ou un trou léger. Les valeurs des masses effectives m_e et m_h de l'électron et du trou, ainsi que les constantes diélectriques statique et optique et l'énergie du phonon longitudinal optique qui nous seront utiles par la suite, sont données tableau (I.1).

I.5) EXCITON DANS UN CRISTAL MASSIF

Considérons un cristal de semi-conducteur dont la bande de valence pleine comprend N électrons. En apportant de l'énergie au matériau, par l'intermédiaire d'un photon par exemple, il est possible de provoquer la transition d'un électron vers la bande de conduction. Les états résultant de l'interaction de l'électron de conduction avec les $N-1$ électrons restants de la bande de valence sont appelés excitons. Les $N-1$ électrons de valence se comportant comme une quasi-particule de charge positive appelée trou, une manière simple de définir un exciton est de considérer une paire électron-trou en interaction coulombienne.

Dans un cristal massif, en négligeant l'interaction d'échange et le couplage avec les phonons, l'énergie et la fonction d'onde enveloppe de l'exciton sont solutions de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\mathbf{r}_h}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_\infty |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right] \psi_{\mathbf{x}}^{3D}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = E_{\mathbf{x}}^{3D} \psi_{\mathbf{x}}^{3D}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad (I.7)$$

Les différents termes de l'Hamiltonien correspondent respectivement aux opérateurs énergie cinétique de l'électron et du trou, de position \mathbf{r}_e et \mathbf{r}_h , et à l'opérateur interaction coulombienne ; la constante diélectrique optique ϵ_∞ permettant de tenir compte de la polarisation électronique. Il convient de noter que nous prenons l'origine des énergies au bas de la bande de conduction, $E_{\mathbf{x}}^{3D}$ correspond plus précisément à l'énergie de liaison de l'exciton.

En introduisant les coordonnées du centre de masse et du mouvement relatif des particules définies par :

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h} \quad (I.8a)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h \quad (I.8b)$$

L'équation (I.1) peut alors s'écrire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} \right] \psi_{\mathbf{x}}^{3D}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\mathbf{x}}^{3D} \psi_{\mathbf{x}}^{3D}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.9})$$

où M et μ correspondent aux masses totale et réduite du système :

$$M = m_e + m_h \quad (\text{I.10a})$$

$$1/\mu = 1/m_e + 1/m_h \quad (\text{I.10b})$$

L'équation (I.9) est séparable et admet des solutions analytiques bien connues. La fonction d'onde enveloppe de l'exciton est le produit d'une fonction d'onde plane, décrivant le centre de masse en mouvement de translation, par une fonction de type hydrogéoïde correspondant au mouvement relatif. Dans les cristaux massifs, les états excitoniques se manifestent par l'intermédiaire d'un spectre de type hydrogéoïde situé dans la bande interdite [Knox 1963, Haken et Nikitine 1975, Cho 1979].

Nous nous intéressons ici à l'exciton dans l'état fondamental, auquel correspondent un vecteur d'onde du centre de masse nul et une fonction d'onde du mouvement relatif de type 1s. L'énergie et la fonction enveloppe de la quasi-particule sont alors données par :

$$E_{\mathbf{x}}^{3D} = -\frac{\mu e^4}{2\epsilon_{\infty}^2 \hbar^2} \quad (\text{I.11})$$

$$\psi_{\mathbf{x}}^{3D}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi(a_{\mathbf{x}}^{3D})^3}} \exp(-r/a_{\mathbf{x}}^{3D}) \quad (\text{I.12})$$

où $a_{\mathbf{x}}^{3D}$ est le rayon de Bohr associé à l'exciton

$$a_{\mathbf{x}}^{3D} = \frac{\epsilon_{\infty} \hbar^2}{\mu e^2} \quad (\text{I.13})$$

Dans ce modèle, l'accord avec l'expérience est obtenu pour CuCl en substituant à ϵ_∞ une constante diélectrique effective tenant compte des interactions négligées ; l'énergie et le rayon de Bohr excitoniques sont donnés par $E_x^{3D} = 190$ meV et $a_x^{3D} = 0.7$ nm [Landolt-Börnstein 1982]. Dans le cas de CdSe, certains auteurs rendent compte du résultat suivant : $E_x^{3D} \simeq 15$ meV et $a_x^{3D} \simeq 5$ nm [Landolt-Börnstein 1982, Yoffe 1993], alors que pour d'autres $a_x^{3D} \simeq 3$ nm [Alivisatos et al. 1989, Brus 1991] ; des incertitudes pesant en effet sur les paramètres numériques. Afin d'éviter ce genre de problèmes, il est commode et très courant d'utiliser E_x^{3D} et a_x^{3D} comme unités d'énergie et de longueur.

Pour étudier le couplage exciton-phonon, on utilise l'Hamiltonien (I.7) (avec ϵ_∞ pour écranter le potentiel coulombien) auquel on ajoute des termes supplémentaires pour tenir compte des effets de polarisation ionique [Haken 1963]. Notons que l'application numérique des relations (I.11-13) avec les paramètres relatifs au tableau (I.1) rendent compte des résultats suivants : $E_x^{3D} = -419$ meV ($a_x^{3D} = 0.5$ nm) pour CuCl et $E_x^{3D} = -35-40$ meV ($a_x^{3D} = 3.3-2.9$ nm) pour CdSe (trou léger-lourd) encore appelés énergie (Rydberg) excitonique infinie.

I.6) DIFFERENTS REGIMES DE CONFINEMENT DE L'EXCITON

L'Hamiltonien d'un exciton confiné dans une microsphère de semi-conducteur est donné par :

$$H_x = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{r_h}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} |r_e - r_h|} + V_w(r_e) + V_w(r_h) \quad (I.14)$$

Les deux derniers termes de cette expression correspondent au potentiel de confinement défini au précédent paragraphe et auquel sont soumis l'électron et le trou. La présence de ces termes supplémentaires ne permet plus de séparer les mouvements du centre de masse et du mouvement relatif des particules. En effet, l'invariance par translation est brisée dans les microsphères de semi-conducteur et le problème d'un exciton confiné n'a pas de solution exacte. La détermination de l'énergie de la quasi-particule s'effectue alors à l'aide de méthodes approchées, et l'on distingue différents régimes de confinement suivant l'extension spatiale de l'exciton et la dimension de la microstructure [Efros et Efros 1981].

Le régime de confinement est fort lorsque le rayon de la sphère est petit devant le rayon excitonique. L'effet du confinement étant alors prépondérant, l'électron et le trou sont décrits à l'aide de fonctions de particules confinées dans un puits infiniment profond (I.8). L'interaction coulombienne est traitée en perturbation et l'énergie de l'exciton dans l'état fondamental est donnée par [Brus 1983, 1984] :

$$E_x(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\pi^2}{R^2} - \frac{1.8}{R} \frac{e^2}{\epsilon_{\infty}} \quad (I.15)$$

En régime de confinement faible le rayon de la sphère est important par rapport aux dimensions de l'exciton que l'on considère confiné dans son ensemble. La quasi-particule occupant un volume faible par rapport à celui de la microstructure, les conditions aux limites sont alors imposées au seul centre de masse.

Dans l'état fondamental, la fonction d'onde de l'exciton s'écrit alors :

$$\psi_{\mathbf{x}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = N \frac{\sin(\pi r_{\text{cm}}/R)}{r_{\text{cm}}} \exp(-r/a_{\mathbf{x}}^{3\text{D}}) \quad (\text{I.16})$$

où N est un facteur de normation et r_{cm} la distance séparant le centre de masse du centre de la sphère. L'énergie de la quasi-particule confinée est donnée par :

$$E_{\mathbf{x}}(\mathbf{R}) = E_{\mathbf{x}}^{3\text{D}} + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\pi^2}{R^2} \quad (\text{I.17})$$

Une étude mathématique [Stolz 1989] a montré que l'énergie de l'état fondamental d'un ensemble de N particules, interagissant deux à deux et confinées dans une sphère de rayon R , comprend trois contributions : l'énergie des N particules non confinées, l'énergie du centre de masse dans le puits de potentiel et un terme correctif dépendant de la taille du milieu. En se limitant à un système à deux particules, il vient alors :

$$E(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R} = \infty) + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\pi^2}{R^2} + O\left(\frac{\ln(\mathbf{R})}{R^3}\right) \quad (\text{I.18})$$

Le dernier terme de cette expression montre le caractère approximatif du modèle. En effet, la séparation des mouvements relatif et du centre de masse n'est pas rigoureuse et les conditions aux limites imposées à l'électron et au trou sont violées dans un domaine de l'ordre du rayon excitonique. En considérant le centre de masse confiné dans une sphère de rayon $R' = R - 3a_{\mathbf{x}}^{3\text{D}}/2$, le dernier terme correspondant à la distance moyenne électron-trou à 3D, il est possible d'apporter quelques améliorations au modèle.

Les différentes études théoriques montrent donc que le confinement quantique provoque un déplacement de raies excitoniques vers les hautes énergies, cet effet étant couramment observé depuis plus d'une dizaine d'années déjà. Il convient toutefois de faire plusieurs remarques à propos du développement que nous venons d'effectuer :

- en modélisant l'effet du confinement quantique à l'aide d'un puits de potentiel parabolique, il est possible de procéder à une séparation rigoureuse des

mouvements du centre de masse et relatif et d'obtenir une solution analytique à l'équation effective correspondante [Que 1992]. Le modèle de puits que nous utilisons dans ce mémoire nous apparaît cependant plus approprié à l'étude des microsphères, bien qu'il ne puisse rendre compte de l'effet tunnel et conduise à des énergies excitoniques divergentes dans la limite $R \rightarrow 0$.

- l'électron et le trou ne polarisant pas la microstructure de semi-conducteur et le milieu extérieur de manière équivalente, des charges apparaissent à la surface de la sphère modifiant alors l'interaction coulombienne. Afin de tenir compte de ces effets diélectriques, il faut ajouter au potentiel $-e^2/\epsilon_{\infty} |r_e - r_h|$ des termes supplémentaires dont l'intensité varie avec le facteur $(1 - \epsilon_{\infty}/\epsilon_{\text{ext}})$ [Böttcher 1973]. En régime de confinement fort, Brus a montré que ces effets diélectriques peuvent apporter une correction positive importante à l'énergie coulombienne [Brus 1983, 1984]. Néanmoins, le confinement^m quantique des porteurs étant prépondérant, la contribution à l'énergie totale de l'exciton de ces effets de surface est suffisamment faible pour être couramment négligée [Brus 1986, 1991]. En utilisant un modèle de puits de hauteur finie, les résultats d'une étude concernant les composés de type II-IV sont toutefois différents [Banyai et al. 1992]. En effet, les auteurs rendent compte d'effets de polarisation localisant les porteurs (le trou principalement) à la surface de la sphère lorsque R est de l'ordre de $0.4 a_x^{\text{3D}}$. La masse effective des particules est cependant supposée constante alors que le matériau extérieur n'est pas un semi-conducteur.
- le rayon de Bohr de l'exciton dans CuCl étant de l'ordre du paramètre de maille, le régime de confinement est faible quelle que soit la taille de la sphère considérée. Le second modèle précédemment développé est alors tout à fait suffisant pour décrire l'exciton confiné dans ce matériau et couramment utilisé. Nous ne ferons cependant pas usage de ce modèle pour rendre compte du couplage exciton-phonon dans CuCl. En effet, nous verrons au second chapitre de ce mémoire que l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon est un développement en ondes sphériques rendant difficile la séparation des mouvements du centre de masse et relatif.

I.7) CALCUL VARIATIONNEL DE L'ENERGIE DE L'EXCITON CONFINE

La méthode variationnelle permet de calculer une limite supérieure à l'énergie de l'exciton quelle que soit la taille de la sphère. Il est cependant essentiel d'utiliser une fonction d'onde d'essai bien appropriée au problème .

En effet, les premiers calculs variationnels font usage de fonctions d'onde symétriques par rapport aux coordonnées de l'électron et du trou [Kayanuma 1986, Schmidt et Weller 1986]. En particulier, Kayanuma décrit l'exciton confiné à l'aide de la fonction d'essai suivante :

$$\psi_x(r_e, r_h) = N f(r_e) f(r_h) \exp(-\eta |r_e - r_h|) \quad (I.16)$$

avec

$$f(r) = \frac{\sin(\pi r/R)}{r}$$

où N est un facteur de normation et η un paramètre variationnel, le facteur exponentiel rendant compte de la corrélation coulombienne. Une telle fonction permet de décrire correctement le comportement énergétique de la quasi-particule en régime de confinement fort et de retrouver les valeurs limites 3D lorsque $R \rightarrow 0$. Les résultats ne sont cependant pas satisfaisants en régime de confinement faible, l'énergie excitonique étant surestimée.

Dans une étude ultérieure [Nair et al. 1987], les auteurs utilisent une fonction d'essai à trois paramètres :

$$\psi_x(r_e, r_h) = N f^{\alpha_e}(r_e) f^{\alpha_h}(r_h) \exp(-\eta |r_e - r_h|) \quad (I.17)$$

où α_e et α_h permettent de tenir compte de l'effet précédemment négligé : en raison de masses effectives différentes, les deux particules interagissantes ne ressentent pas l'effet du confinement avec la même intensité. Le calcul variationnel de Nair améliore ainsi les précédents résultats, mais rend compte d'une énergie toujours supérieure (légèrement) à celle obtenue relation (I.17) en régime de confinement faible.

En utilisant un développement de fonctions polynomiales pour décrire l'électron et le trou ainsi que le facteur suivant pour la corrélation coulombienne :

$$r_{eh}^l \exp(-r_{eh}/\alpha) \quad (I.18)$$

où l est un paramètre du développement et α un paramètre variationnel [Kayanuma 1988], Kayanuma obtient alors des résultats en accord avec les cas limites considérés au précédent paragraphe. Afin de traiter ce problème, il convient donc de décrire l'exciton confiné en tenant compte des masses effectives différentes de l'électron et du trou. Nous verrons par la suite que cela est essentiel pour étudier l'interaction de la quasi-particule avec les vibrations du réseau, l'usage d'une fonction d'onde de type (I.16) conduisant inexorablement à un couplage exciton-phonon nul quelle que soit la taille de la sphère.

Dans ce travail, nous décrivons l'exciton confiné dans une microsphère de semi-conducteur à l'aide de la fonction d'onde d'essai à cinq paramètres :

$$\psi_x(r_e, r_h) = N f^{\alpha_e}(r_e) f^{\alpha_h}(r_h) \exp(-\beta_e r_e) \exp(-\beta_h r_h) \exp(-\eta |r_e - r_h|) \quad (I.19)$$

L'ajout de deux facteurs exponentiels à la fonction de Nair est motivé par l'étude du couplage exciton-phonon. En effet, nous désirons rendre compte par la suite des interactions électron-phonon et trou-phonon d'une manière quelque peu analogue au cas d'un état monoélectronique, développé au troisième chapitre de ce mémoire.

L'énergie de l'exciton confiné est obtenue numériquement, en minimalisant par rapport aux différents paramètres l'expression suivante :

$$E_x(R) = T(R) + V_c(R) \quad (I.20a)$$

où les deux termes, représentant l'énergie cinétique et coulombienne de la quasi-particule, sont donnés par :

$$T(R) = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \langle \psi_x(r_e, r_h) | \nabla_e^2 | \psi_x(r_e, r_h) \rangle - \frac{\hbar^2}{2m_h} \langle \psi_x(r_e, r_h) | \nabla_h^2 | \psi_x(r_e, r_h) \rangle \quad (I.20b)$$

$$V_c(R) = - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \langle \psi_x(r_e, r_h) | 1/|r_e - r_h| | \psi_x(r_e, r_h) \rangle \quad (\text{I.20c})$$

Les figures (I.4) présentent la variation des énergies cinétique, coulombienne et totale de l'exciton avec le rayon de la sphère. Comme nous l'avons déjà précisé plus avant, le confinement quantique provoque une augmentation de l'énergie de l'exciton. Cet effet devenant progressivement prépondérant avec la diminution de R , les courbes relatives aux énergies cinétique et totale tendent à se superposer lorsque $R \rightarrow 0$. Si l'introduction de deux paramètres variationnels supplémentaires permet d'améliorer quelque peu les résultats obtenus avec la fonction (I.17), notre calcul présente le même inconvénient : l'énergie de l'exciton est légèrement surestimée en régime de confinement faible. Nous considérons cependant notre description suffisante pour étudier l'interaction exciton-phonon dans les microsphères.

Les études théoriques précédemment citées rendent bien compte du déplacement des raies excitoniques dans les microsphères, et présentent un accord satisfaisant avec l'expérience. Il est toutefois manifeste que le calcul numérique de [Kayanuma 1988] donne les meilleurs résultats, puisqu'il permet de retrouver avec précision les différents cas limites correspondant aux régimes de confinement fort et faible. L'utilisation d'un modèle de puits infiniment profond conduit cependant à des divergences lorsque $R \rightarrow 0$, alors que la validité de l'approximation de la masse effective est étroitement liée à la taille du milieu. Les différents calculs surestiment alors l'énergie de l'exciton confiné de manière significative lorsque le régime de confinement est fort [Yoffe 1993].

Remarque : on ne peut utiliser les fonctions (I.17) et (I.19) sans imposer certaines restrictions aux paramètres α_e et α_h . En effet, ces derniers doivent être strictement supérieurs à zéro afin de permettre à la fonction excitonique de s'annuler à la surface de la sphère. A l'aide d'un développement analytique très simple, il est également possible de montrer que l'utilisation d'un paramètre α inférieur ou égal à $1/2$ conduit à une énergie cinétique divergente. De manière à obtenir une solution approchée au problème qui nous préoccupe, nous devons alors imposer $\alpha_e > 1/2$ et $\alpha_h > 1/2$.

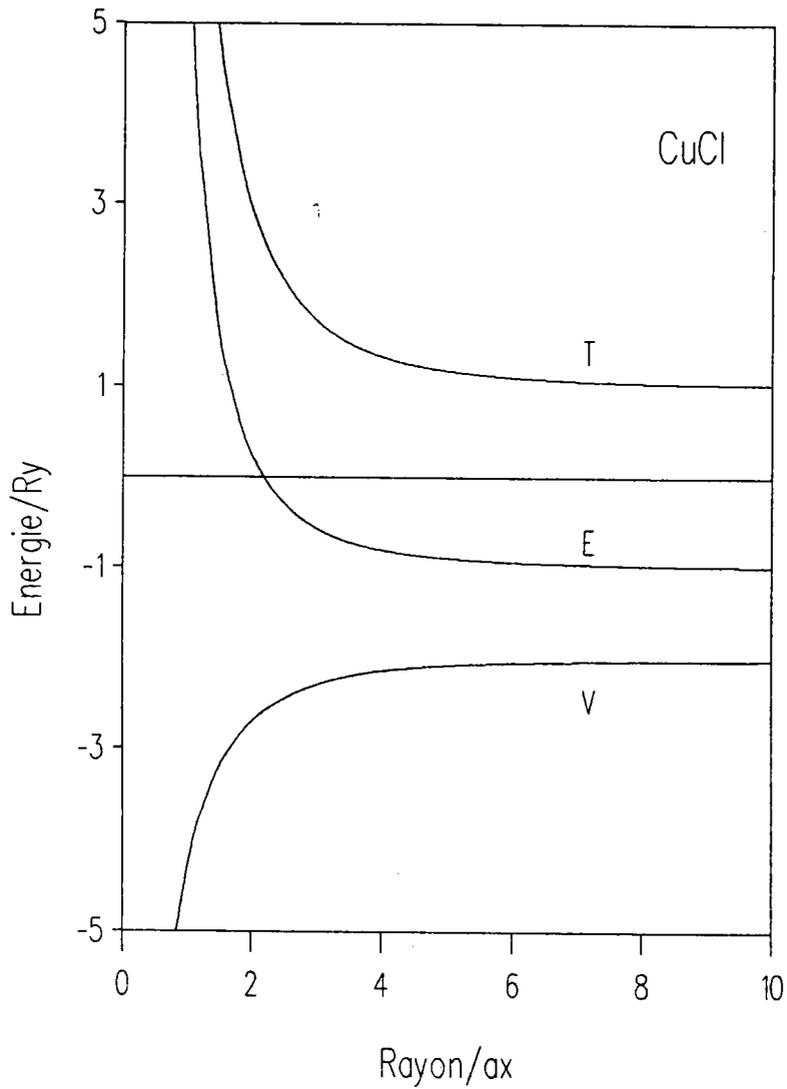


Figure I.4a : variation des énergies cinétique (T), potentielle (V) et totale (E) de l'exciton en fonction du rayon de la sphère dans CuCl ; Ry et a_x représentent l'énergie (en valeur absolue) et le rayon de Bohr de l'exciton à 3D

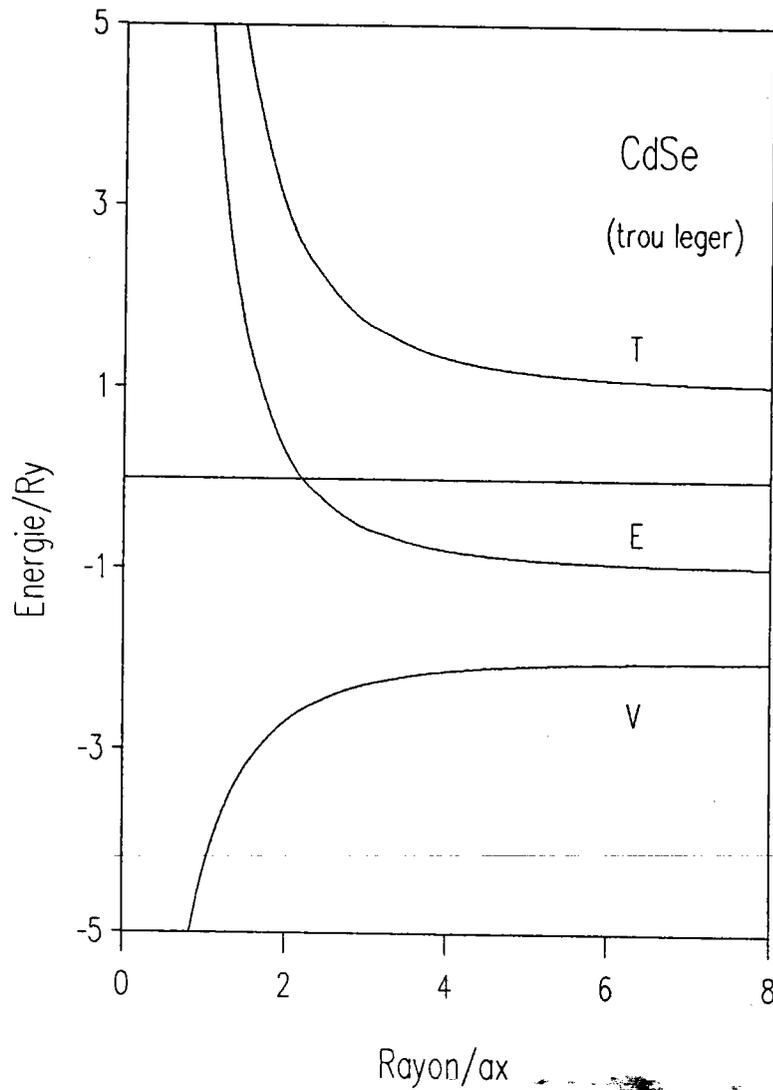


Figure I.4b : variation des énergies cinétique (T), potentielle (V) et totale (E) de l'exciton en fonction du rayon de la sphère dans CdSe ; Ry et ax représentent l'énergie (en valeur absolue) et le rayon de Bohr de l'exciton à 3D

V.8) EXCITON DANS LE MODELE DU PSEUDO-DONNEUR

Dans les semi-conducteurs tels CuCl et CdSe, la masse effective du trou est bien plus importante que celle de l'électron. Une manière simple de modéliser l'exciton confiné est de considérer alors la quasi-particule de charge positive fixe. Les différentes positions à l'intérieur de la sphère ne sont cependant pas équivalentes, l'invariance par translation étant brisée dans les microstructures. De récentes études ont montré que dans ce modèle, l'état excitonique le plus stable correspond au trou localisé au centre de la microsphère [Ekimov et al. 1991, Nomura et Kobayashi 1993].

Lorsque le trou est fixe au centre de la sphère, le problème de l'exciton confiné a été résolu de manière analytique [Hsiao et al. 1992]. En choisissant une fonction d'onde d'essai appropriée, le calcul variationnel permet néanmoins d'obtenir des résultats très proches des solutions exactes [Ekimov 1989].

CHAPITRE II

HAMILTONIEN D'INTERACTION ELECTRON-PHONON DANS UNE MICROSPHERE

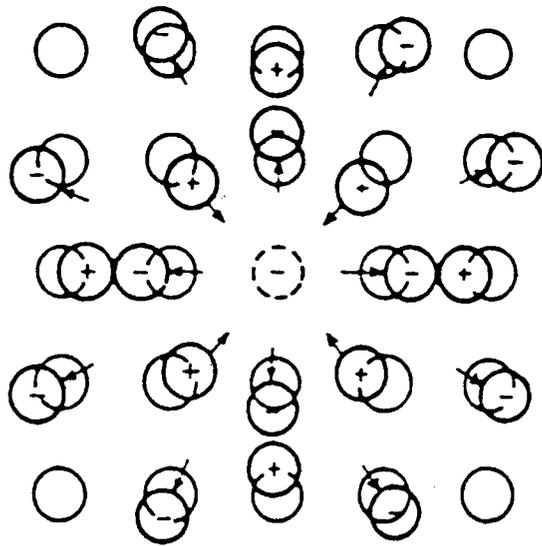


Figure II.1 : l'électron, représenté par un cercle en pointillés, déplace les ions de leur position d'équilibre, d'après [Haken 1976]

II.1) INTRODUCTION

Dans les semi-conducteurs polaires, nous devons apporter une correction au modèle que nous avons développé au précédent chapitre pour décrire les états électroniques confinés. En effet, les ions du cristal ne sont pas fixes mais animés d'un mouvement oscillant autour de leur position d'équilibre dont le quanta d'énergie est appelé phonon. Un électron interagissant de manière attractive avec les ions positifs et répulsive avec les ions négatifs provoque une déformation locale du réseau qui l'accompagne dans son mouvement. De cette déformation du réseau naît un champ électrique de polarisation auquel est soumise la particule de charge négative. L'électron accompagné du champ de polarisation qu'il a lui même provoqué forme une quasi-particule appelée polaron [Fröhlich et al. 1950].

Le but de ce second chapitre est la construction de l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon dans une microsphère de semi-conducteur, dont nous allons faire usage tout au long de ce travail. Nous nous basons sur le modèle développé par Fröhlich qui repose entièrement sur l'hypothèse suivante, justifiée dans le cas de semi-conducteurs de type III-V, II-VI et I-VII : le paquet d'onde d'un électron interagissant avec les phonons s'étend sur une distance bien plus importante que les dimensions de la cellule élémentaire. En conséquence, la particule interagit uniquement avec les vibrations optiques de grande longueur d'onde et nous pouvons considérer le matériau comme un milieu polarisable continu. En effet, les vibrations de petite longueur d'onde produisent un champ de polarisation alternativement positif/négatif sur des distances de l'ordre de la cellule élémentaire, et donc nul en moyenne sur l'étendue du paquet d'onde électronique ; alors que les vibrations acoustiques de grande longueur d'onde ne produisent pas de polarisation du réseau puisque les ions vibrent en phase.

Dans la première partie de ce chapitre, nous étudions les vibrations optiques de grande longueur d'onde dans une boîte de semi-conducteur de forme sphérique. Un traitement rigoureux de ce problème est très compliqué, puisqu'à proximité de la surface les atomes sont fortement influencés par le milieu extérieur et la structure

même du semi-conducteur est modifiée. Dans cette étude nous supposons le volume de la sphère suffisamment important pour négliger ces effets de surface, et nous considérons que les forces de rappel s'exerçant sur les ions sont indépendantes de la position de ces derniers. L'étude des vibrations optiques s'effectue alors de manière analogue au cas 3D [Born et Huang 1954], la dimension finie du matériau modifiant cependant les conditions aux limites auxquelles est soumis le champ électrique de polarisation. Il apparaît alors un nouveau type de vibrations du réseau appelées modes de surface optiques SO [Englman et Ruppin 1968], caractéristiques des microstructures de semi-conducteur et dont il faut tenir compte pour étudier le couplage électron-phonon.

Nous construisons ensuite les Hamiltoniens des phonons longitudinaux optiques LO et de surface SO ainsi que les Hamiltoniens d'interaction électron-phonon correspondants dans une sphère de semi-conducteur. Différents formalismes ont été utilisés pour effectuer ce travail [Brako et Hrncevik 1975, Schmeits et Lucas 1977, Pan et Pan 1988, Klein et al. 1990, Nomura et Kobayashi 1992], les auteurs rendant compte du même Hamiltonien. Dans ce mémoire, nous reprenons les notations relatives au travail de Klein.

Comme nous venons de le préciser, nous étudions les vibrations optiques du réseau de manière analogue au cas 3D. Un travail très récent a cependant montré que l'énergie des phonons est quantifiée et diminue avec R dans les microsphères [Roca et al. 1994], les auteurs rendant compte alors d'un Hamiltonien d'interaction électron-phonon différent de celui dont nous faisons usage tout au long de ce travail. Les résultats montrent toutefois que la taille du milieu doit être très réduite pour affecter les phonons ($R \simeq 2$ nm). Notons que l'étude dont nous venons de faire référence a été particularisée au cas de sphères de GaAs dans une matrice de AlAs.

II.2) VIBRATIONS OPTIQUES DE GRANDE LONGUEUR D'ONDE DANS UN SEMI-CONDUCTEUR DE FORME SPHERIQUE

Dans ce paragraphe, nous reprenons la théorie des vibrations optiques de grande longueur d'onde dans les cristaux ioniques développée par [Born et Huang 1954], avant de particulariser notre étude au cas des microsphères.

Considérons un cristal polaire de symétrie cubique, comprenant deux ions par cellule élémentaire et soumis à un champ électrique statique. Le champ effectif que subissent les ions du réseau en leur position d'équilibre est donné par :

$$\mathbf{E}^* = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} \quad (II.1)$$

où \mathbf{E} est le champ macroscopique et \mathbf{P} la polarisation du milieu (nous utilisons tout au long de ce mémoire le système d'unités c.g.s. électrostatique).

Soient \mathbf{u}_{\pm} , le déplacement des ions positifs/négatifs par rapport à leur position d'équilibre, Z leur valence, α_{\pm} leur polarisabilité électronique et e la charge élémentaire. Le moment dipolaire de ces ions s'écrit :

$$\mathbf{p}_+ = Ze\mathbf{u}_+ + \alpha_+ \mathbf{E}^* \quad (II.2a)$$

$$\mathbf{p}_- = -Ze\mathbf{u}_- + \alpha_- \mathbf{E}^* \quad (II.2b)$$

Le premier terme de ces équations correspond à la polarisation ionique et le second à la polarisation électronique, qui résulte de la déformation du nuage électronique. Nous déduisons des relations (II.2) la polarisation du matériau :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v_a} (\mathbf{p}_+ + \mathbf{p}_-) = \frac{1}{v_a} [Ze (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + (\alpha_+ + \alpha_-) \mathbf{E}^*] \quad (II.3)$$

où v_a représente le volume de la cellule élémentaire, la densité des paires d'ions négatif-positif étant alors $1/v_a$.

Nous devons faire cependant plusieurs remarques à propos du développement que nous venons d'effectuer :

- i) Nous avons traité la polarisabilité électronique en considérant les ions comme des entités individuelles. La validité de cette approximation a été démontrée [Pirenne et Kartheuser 1964].
- ii) En supposant le champ électrique constant dans la région occupée par les ions, nous avons considéré le mouvement de ces derniers de faible amplitude. Ce n'est d'ailleurs qu'à cette condition que l'approximation dipolaire est valable.
- iii) Nous avons traité les ions comme des charges ponctuelles alors qu'ils subissent des déformations au cours de leur mouvements, en raison notamment du chevauchement des nuages électroniques entre deux ions voisins. Ceci est d'autant plus vrai que nous considérons des vibrations optiques, pour lesquelles les ions positifs et négatifs vibrent en opposition de phase. La charge ionique est alors modifiée, nous nous attendons cependant à ce que cette modification soit proportionnelle au déplacement relatif des ions ($u_+ - u_-$). Ceci revient à considérer une contribution à la polarisation du type :

$$- \frac{q}{v_a} (u_+ - u_-) \quad (\text{II.4})$$

Nous supposons que cet effet est pris en compte dans l'expression (II.3) par le facteur Ze , Z ne correspondant plus alors à la valence des ions considérés.

En utilisant la relation (II.1), nous exprimons la polarisation P en fonction du déplacement relatif des ions et du champ macroscopique E :

$$P = \frac{1}{v_a} \left[1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{v_a} \right]^{-1} [Ze (u_+ - u_-) + \alpha E] \quad (\text{II.5})$$

où

$$\alpha = \alpha_+ + \alpha_- \quad (\text{II.6})$$

Nous pouvons à présent nous intéresser aux équations du mouvement des ions. Ces derniers sont soumis à une force à courte portée, correspondant à la force de rappel s'exerçant entre deux ions, ainsi qu'à une force à longue portée due au champ effectif E^* . Les équations du mouvement des ions positifs et négatifs, de masses respectives M_+ et M_- , s'écrivent alors :

$$M_+ \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{u}_+ = -k (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + ZeE^* \quad (\text{II.7a})$$

$$M_- \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{u}_- = -k (\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+) - ZeE^* \quad (\text{II.7b})$$

où k est la constante de rappel entre deux ions voisins. Nous supposons ici les forces de rappel du type loi de Hooke et indépendantes de la position des ions dans la sphère, comme nous l'avons annoncé en introduction de ce chapitre. En multipliant (II.7a) et (II.7b) par M_- et M_+ respectivement et en soustrayant membre à membre nous obtenons :

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) = -k (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + Ze \left[\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \right] \quad (\text{II.8})$$

où μ est la masse réduite des ions donnée par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \quad (\text{II.9})$$

En développant \mathbf{P} à l'aide de (II.5), l'expression (II.8) devient :

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) = \left[-k + \frac{4\pi(Ze)^2/3}{v_a \left(1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{v_a} \right)} \right] (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + \frac{Ze}{\left(1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{v_a} \right)} \mathbf{E} \quad (\text{II.10})$$

Chapitre II

Les relations (II.5) et (II.10) font apparaître des grandeurs non accessibles à l'expérience, comme la constante de rappel k ou la charge effective des ions Ze . Nous introduisons alors la variable W , définie par :

$$W = \sqrt{\frac{\mu}{v_a}} (u_+ - u_-) \quad (\text{II.11})$$

et réécrivons (II.5) et (II.10) sous la forme :

$$\frac{d^2}{dt^2} W = b_{11} W + b_{12} E \quad (\text{II.12a})$$

$$P = b_{21} W + b_{22} E \quad (\text{II.12b})$$

Avant de relier les coefficients b_{ij} à des grandeurs mesurables, il est important de noter que :

$b_{11} < 0$: résulte du fait que les forces à courte portée sont prépondérantes

$b_{12} = b_{21}$: découle simplement des relations (II.5) et (II.10)

Considérons le cas particulier suivant : un champ électrique alternatif est appliqué au matériau qui présente une réponse linéaire à cette sollicitation. Nous pouvons alors écrire :

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II.13a})$$

$$P = P_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II.13b})$$

$$W = W_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II.13c})$$

où ω est la pulsation du champ appliqué.

Des relations (II.12) il vient alors immédiatement :

$$\mathbf{P} = \left(b_{22} - \frac{b_{12} b_{21}}{\omega^2 + b_{11}} \right) \mathbf{E} \quad (\text{II.14})$$

Or par définition du déplacement électrique et de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, nous avons :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \quad (\text{II.15a})$$

$$= \epsilon(\omega)\mathbf{E} \quad (\text{II.15b})$$

Ce qui nous permet d'obtenir l'expression suivante :

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} - 4\pi \frac{b_{12} b_{21}}{\omega^2 + b_{11}} \quad (\text{II.16})$$

En considérant les deux cas limites $\omega = 0$ et $\omega \rightarrow \infty$, nous en déduisons alors :

$$b_{12} = b_{21} = \left(-b_{11} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{II.17a})$$

$$b_{22} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \quad (\text{II.17b})$$

où ϵ_0 et ϵ_∞ correspondent aux constantes diélectriques statique et optique du semi-conducteur.

Les relations (II.12) permettent d'étudier les vibrations optiques de grande longueur d'onde dans les cristaux diatomiques que nous considérons [Born et Huang 1954]. Nous nous intéressons ici aux oscillations libres du réseau, la charge macroscopique étant nulle l'équation de Poisson s'écrit :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (\text{II.18})$$

A l'aide de (II.15b) et de la relation de définition du potentiel Φ :

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi \quad (\text{II.19})$$

Nous obtenons alors :

$$\epsilon(\omega) \Delta\Phi = 0 \quad (\text{II.20})$$

Dans une microsphère de semi-conducteur, l'équation ci-dessus admet trois solutions distinctes :

- i) $\Phi = 0$ cette solution triviale correspond aux modes de vibrations transverses optiques de pulsation (voir relations II.12) :

$$\omega_{\text{TO}} = \sqrt{-b_{11}} \quad (\text{II.21})$$

produisant un champ électrique moyen nul et qui n'interagissent donc pas en interaction avec les charges libres du cristal

- ii) $\epsilon(\omega) = 0$ cette relation est caractéristique des modes longitudinaux optiques de pulsation ω_{LO} donnée par :

$$\omega_{\text{LO}} = \left[-b_{11} + 4\pi \frac{b_{12} b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \right]^{1/2} \quad (\text{II.22})$$

Les conditions aux limites du déplacement électrique et du champ électrique, à savoir la continuité de la partie radiale de \mathbf{D} et tangentielle de \mathbf{E} , impose au potentiel Φ des modes LO de s'annuler à la surface et à l'extérieur de la sphère. Nous choisissons alors de développer ce potentiel dans une base sphérique, en considérant une expression du type :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{qlm} \Phi_{lm}(q) j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) + \Phi_{lm}^*(q) j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (\text{II.23})$$

où l et m sont des entiers prenant les valeurs $l = 0, 1, 2, \dots$, $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$; les j_l et Y_{lm} sont les fonctions de Bessel sphériques et les harmoniques sphériques respectivement [Abramowitz et Stegun 1970], les valeurs de q étant données par les solutions de l'équation $j_l(qR) = 0$ où R est le rayon de la microsphère. Le développement ci-dessus rend bien compte d'une quantité réelle sans avoir à imposer de relation particulière aux coefficients $\Phi_{lm}(q)$, et va nous permettre de procéder à la quantification des modes de vibration caractérisés par les nombres l, m et q .

iii) $\Delta\Phi = 0$ la solution générale de cette équation est donnée par [Jackson 1962] :

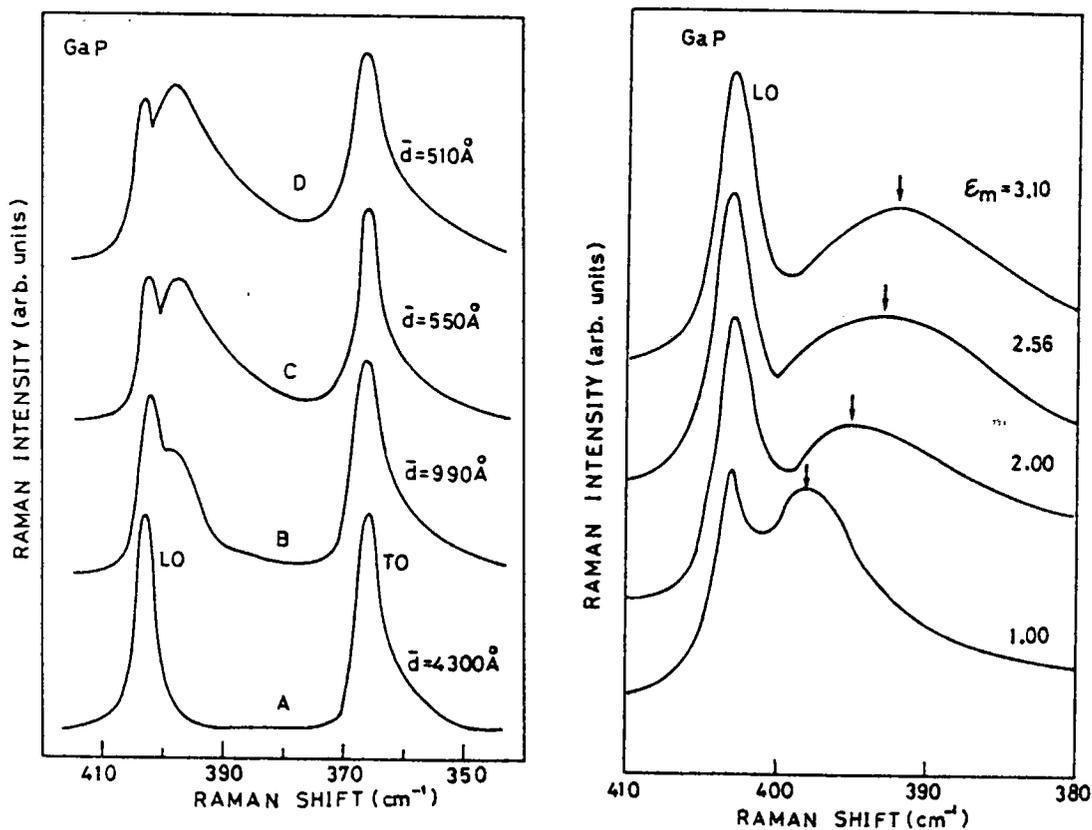
$$\Phi(r) = \sum_{lm} [A_{lm}(r/R)^l + B_{lm}(r/R)^{-l-1}] Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \dots \quad (\text{II.24})$$

où $l = 0, 1, 2, \dots$ et $m = -l, \dots, l$. En considérant le potentiel à l'intérieur de la sphère ($r < R$), nous devons imposer $B_{lm} = 0$ de manière à éliminer les problèmes de divergence. L'application des conditions de continuité à la surface de la sphère montrent que pour $l = 0$ $\Phi(r) = 0$, et permettent de déterminer la pulsation ω_l de ces nouveaux modes de vibration, appelés modes de surface optiques [Englmann et Ruppin 1968] :

$$\omega_l^2 = \frac{\epsilon_{\text{ext}} + (\epsilon_{\text{ext}} + \epsilon_0)l}{\epsilon_{\text{ext}} + (\epsilon_{\text{ext}} + \epsilon_{\infty})l} \omega_{\text{TO}}^2 \quad (\text{II.25})$$

où l prend donc des valeurs non nulles, ϵ_{ext} étant la constante diélectrique caractérisant le milieu extérieur à la sphère (la matrice de verre dans notre cas). Nous développons le potentiel de polarisation des modes SO à l'intérieur de la sphère de la manière suivante :

$$\Phi(r) = \sum_{lm} A_{lm}(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi) + A_{lm}^*(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (\text{II.26})$$



Figures (II.2) : spectres Raman d'échantillons de microsphères de GaP, d'après [Hayashi et Kanamori 1982]. \bar{d} représente le diamètre moyen des sphères et ϵ_m la constante diélectrique du milieu extérieur. Les différents pics correspondent aux phonons LO, SO et TO respectivement.

Les expériences sont réalisées :

- a) pour des sphères de différentes tailles dans le vide
- b) pour des sphères de taille constante dans diverses solutions

Les vibrations de surface sont propres aux microstructures et n'ont pas d'équivalent dans les matériaux à l'état massif. Les modes SO sont bien évidemment dépendants de la taille du microcristal ainsi que de la nature du milieu extérieur, comme le montrent les figures (II.2).

Remarquons enfin qu'à l'aide des relations (II.21) et (II.22) nous pouvons exprimer la fonction diélectrique de la manière suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} \quad (\text{II.27})$$

Et retrouver la relation bien connue de Lyddane, Sachs et Teller :

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}}} \quad (\text{II.28})$$

II.3) HAMILTONIEN DES PHONONS LO ET D'INTERACTION ELECTRON-PHONON

Nous déduisons aisément des relations (II.12), (II.15) et (II.16) l'équation du mouvement des ions :

$$\frac{d^2}{dt^2} W(\mathbf{r}) + \omega_{LO}^2 W(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.29})$$

où $W(\mathbf{r})$ correspond au déplacement relatif de deux ions voisins, à un facteur multiplicatif près (voir relation II.10). Afin de donner une expression à cette quantité $W(\mathbf{r})$, nous considérons les relations (II.12b) et (II.16). Sachant que $\epsilon(\omega_{LO}) = 0$, il vient alors :

$$W(\mathbf{r}) = \left[\frac{1 + 4\pi b_{22}}{4\pi b_{21}} \right] \nabla \Phi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.30})$$

La forme du potentiel Φ des modes de volume LO est connue. Nous considérons tout d'abord un seul mode de vibration en fixant l , m et q et développons $W(\mathbf{r})$ de la manière suivante :

$$W(\mathbf{r}) = A_{lm}(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] + A_{lm}^*(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{II.31})$$

La dépendance en temps de la quantité $W(\mathbf{r})$, de la forme $e^{-i\omega t}$, est implicitement prise en compte dans la relation ci-dessus par l'intermédiaire des coefficients $A_{lm}(q)$ et $A_{lm}^*(q)$. Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) = -i\omega_{LO} A_{lm}(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] + i\omega_{LO} A_{lm}^*(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{II.32})$$

Soit ℓ le lagrangien par unité de volume du cristal dont l'expression est donnée par :

$$\ell = \frac{1}{2} \left[\frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) \right]^2 - \frac{1}{2} \omega_{LO}^2 W^2(\mathbf{r}) \quad (\text{II.33})$$

La variable conjuguée de $W(\mathbf{r})$ étant $d/dt W(\mathbf{r})$, nous en déduisons l'Hamiltonien classique (par unité de volume du cristal) des modes LO :

$$h = \frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) \frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) - \ell = \frac{1}{2} \left[\frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) \right]^2 + \frac{1}{2} \omega_{LO}^2 W^2(\mathbf{r}) \quad (\text{II.34})$$

En prenant bien soin de ne pas modifier l'ordre des facteurs $A_{lm}(\mathbf{q})$ et $A_{lm}^*(\mathbf{q})$, nous développons h à l'aide de (II.31) et (II.32). Nous obtenons alors :

$$h = \omega_{LO}^2 [A_{lm}(\mathbf{q}) A_{lm}^*(\mathbf{q}) + A_{lm}^*(\mathbf{q}) A_{lm}(\mathbf{q})] \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{II.35})$$

Pour déterminer l'Hamiltonien classique des phonons longitudinaux optiques H_{LO} , nous devons sommer sur le volume du cristal l'expression précédente. Sachant que (voir annexe A.2) :

$$\int_{\text{sph}} d\mathbf{r} \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] = \frac{1}{2} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR) \quad (\text{II.36})$$

Et en introduisant les coefficients $a_{lm}(\mathbf{q})$ et $a_{lm}^*(\mathbf{q})$ tels que :

$$a_{lm}(\mathbf{q}) = (\omega_{LO} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)/\hbar)^{1/2} A_{lm}(\mathbf{q}) \quad (\text{II.37})$$

Il vient alors :

$$H_{LO} = \frac{\hbar \omega_{LO}}{2} [a_{lm}(\mathbf{q}) a_{lm}^*(\mathbf{q}) + a_{lm}^*(\mathbf{q}) a_{lm}(\mathbf{q})] \quad (\text{II.38})$$

Passons à présent au traitement quantique du problème. Pour ce faire, nous substituons aux variables classiques conjuguées $W(\mathbf{r})$ et $d/dt W(\mathbf{r})$ des opérateurs satisfaisant aux relations de commutation :

$$[W(\mathbf{r}), d/dt W(\mathbf{r}')] = i\hbar\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{II.39a})$$

$$[W(\mathbf{r}), W(\mathbf{r}')] = [d/dt W(\mathbf{r}), d/dt W(\mathbf{r}')] = 0 \quad (\text{II.39b})$$

Les quantités $a_{lm}(\mathbf{q})$ et $a_{lm}^*(\mathbf{q})$ sont alors remplacées par les opérateurs $a_{lm}(\mathbf{q})$ et $a_{lm}^+(\mathbf{q})$ et nous montrons, dans l'annexe A.2, que ces derniers obéissent aux relations de commutation des opérateurs de Bosons. Nous pouvons alors exprimer l'Hamiltonien des phonons LO de la manière suivante :

$$H_{LO} = \hbar\omega_{LO} \left[a_{lm}^+(\mathbf{q})a_{lm}(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] \quad (\text{II.40})$$

Les quantités $a_{lm}^+(\mathbf{q})$ et $a_{lm}(\mathbf{q})$ correspondant respectivement aux opérateurs de création et d'annihilation des phonons longitudinaux optiques définis par les nombres quantiques l, m et par \mathbf{q} .

Il nous reste à établir l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon LO. L'opérateur $W(\mathbf{r})$ peut se mettre sous la forme :

$$W(\mathbf{r}) = [\hbar/(\omega_{LO} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR))^{1/2} \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] a_{lm}(\mathbf{q}) + \text{h.c.}] \quad (\text{II.41})$$

où h.c. signifie hermitique conjugué. Nous pouvons alors déterminer l'opérateur potentiel de polarisation Φ . En effet, à l'aide de (II.30) (II.28) et en explicitant les coefficients b_{ij} nous obtenons :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \left[\frac{4\pi\hbar\omega_{LO}}{q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)} \right]^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) a_{lm}(\mathbf{q}) + \text{h.c.}] \quad (\text{II.42})$$

Notre problème est à présent résolu, puisque l'Hamiltonien d'interaction entre les vibrations du réseau et une charge libre $-e$ de vecteur position \mathbf{r} est donnée par :

$$H_{LO}^I = -e \Phi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.43})$$

Nous devons cependant tenir compte de tous les modes de vibration et sommer sur toutes les valeurs de l , m et q . L'Hamiltonien des phonons LO dans une sphère s'écrit alors :

$$H_{LO} = \sum_{qlm} \hbar\omega_{LO} \left[a_{lm}^+(q) a_{lm}(q) + \frac{1}{2} \right] \quad (\text{II.44})$$

Dans la suite de ce travail, nous ne tiendrons pas compte du terme constant

$\sum_{qlm} \hbar\omega_{LO}/2$ qui correspond à l'énergie de vibration à température nulle (point zéro).

L'Hamiltonien d'interaction électron-phonon LO est donné par :

$$H_{LO}^I = \sum_{qlm} V_1(q) j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) a_{lm}(q) + \text{h.c.} \quad (\text{II.45a})$$

avec

$$V_1(q) = - \left[4\pi \hbar\omega_{LO} \frac{e^2}{q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (\text{II.45b})$$

Les opérateurs création et annihilation satisfaisant aux relations :

$$[a_{lm}(q), a_{l'm'}^+(q')] = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{qq'} \quad (\text{II.46a})$$

$$[a_{lm}(q), a_{l'm'}^+(q')] = [a_{lm}^+(q), a_{l'm'}(q')] = 0 \quad (\text{II.46b})$$

II.4) HAMILTONIEN DES PHONONS SO ET D'INTERACTION ELECTRON-PHONON

Le développement que nous venons d'effectuer dans le cas des vibrations longitudinales optiques s'applique de la même manière aux modes de surface. Nous allons donc être plus succinct dans ce qui va suivre, les modifications par rapport à la précédente étude étant dues uniquement au potentiel de polarisation dont la forme varie bien évidemment suivant les modes de vibrations considérés.

A l'aide de la relation (II.12a) nous pouvons écrire pour les modes SO :

$$\mathbf{W}(\mathbf{r}) = \frac{b_{12}}{\omega_1^2 + b_{11}} \nabla \Phi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.47})$$

Nous en déduisons alors une expression de $\mathbf{W}(\mathbf{r})$, en ne considérant à nouveau qu'un seul mode à présent caractérisé par les entiers l et m :

$$\mathbf{W}(\mathbf{r}) = B_{lm} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] + B_{lm}^* \nabla [(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{II.48})$$

La dérivée première par rapport au temps de $\mathbf{W}(\mathbf{r})$, qui n'est autre que sa variable conjuguée, est alors donnée par :

$$\frac{d}{dt} \mathbf{W}(\mathbf{r}) = -i\omega_1 B_{lm} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] + i\omega_1 B_{lm}^* \nabla [(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{II.49})$$

En prenant bien soin à nouveau de ne pas inverser l'ordre des coefficients B_{lm} , nous déterminons l'expression de l'Hamiltonien par unité de volume du cristal :

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{2} \left[\frac{d}{dt} \mathbf{W}(\mathbf{r}) \right]^2 + \frac{1}{2} \omega_1^2 \mathbf{W}^2(\mathbf{r}) \\ &= \omega_1^2 (B_{lm} B_{lm}^* + B_{lm}^* B_{lm}) \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] \nabla [(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{II.50}) \end{aligned}$$

Sachant que (voir annexe A.3) :

$$\int_{\text{sph}} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] \nabla [(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] = Rl \quad (\text{II.51})$$

Et en introduisant les quantités b_{lm} définies par :

$$b_{lm} = \left(\frac{2\omega_l Rl}{\hbar} \right)^{1/2} B_{lm} \quad (\text{II.52})$$

Nous obtenons aisément l'Hamiltonien classique des phonons SO :

$$H_{\text{SO}} = \frac{\hbar\omega_l}{2} (b_{lm} b_{lm}^* + b_{lm}^* b_{lm}) \quad (\text{II.53})$$

De manière à traiter le problème qui nous préoccupe dans le cadre de la mécanique quantique, nous considérons à nouveau les relations (II.39). Nous en déduisons que les opérateurs b_{lm} et b_{lm}^+ obéissent aux relations de commutation des bosons (voir annexe A.3), nous obtenons alors :

$$H_{\text{LO}} = \hbar\omega_l \left(b_{lm}^+ b_{lm} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.54})$$

Afin de construire l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon SO, nous devons déterminer l'opérateur potentiel de polarisation correspondant. L'expression de W étant donnée par :

$$W(r) = \left[\frac{\hbar}{2\omega_l Rl} \right]^{1/2} \{ \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] b_{lm} + \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] b_{lm}^+ \} \quad (\text{II.55})$$

En utilisant (II.47), (II.25), (II.21) ainsi que le développement des coefficients b_{ij} il vient alors :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\pi\hbar}{R\omega_1} \right)^{1/2} \omega_{LO} \frac{\sqrt{l\epsilon_\infty}}{l\epsilon_\infty + (l+1)\epsilon_{ext}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \left[\frac{r}{R} \right]^l Y_{lm}(\theta, \phi) b_{lm} + \text{h.c.} \quad (\text{II.56})$$

Nous devons sommer sur toutes les valeurs de l et m , afin de tenir compte de tous les modes de vibration. L'expression de l'Hamiltonien des phonons SO est alors :

$$H_{SO} = \sum_{lm} \hbar\omega_l \left(b_{lm}^+ b_{lm} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.57})$$

Et l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon :

$$H_{SO}^I = \sum_{lm} S_l \left[(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi) b_{lm} + (r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) b_{lm}^+ \right] \quad (\text{II.58a})$$

où

$$S_l = - \left(\frac{2\pi\hbar e^2}{R\omega_1} \right)^{1/2} \omega_{LO} \frac{\sqrt{l\epsilon_\infty}}{l\epsilon_\infty + (l+1)\epsilon_{ext}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (\text{II.58b})$$

Comme dans le cas des modes LO, nous ne tiendrons pas compte de l'énergie constante de vibration du point zéro $\sum_{lm} \hbar\omega_l/2$.

CHAPITRE III

INTERACTION ELECTRON-PHONON

III.1) INTRODUCTION

Avant d'aborder l'étude du couplage d'un exciton confiné avec les vibrations optiques du réseau et afin de bien comprendre la physique de ce problème, il est utile de s'intéresser dans un premier temps aux états excités monoélectroniques. Nous consacrons donc la totalité de ce troisième chapitre à l'étude de l'interaction électron-phonon dans une microsphère de semi-conducteur.

La constante de couplage α_0 définie par Fröhlich [Fröhlich et al. 1950] permet d'estimer l'intensité du couplage électron-phonon dans les semi-conducteurs à l'état massif. Différentes méthodes de calcul de l'énergie d'interaction correspondante sont alors utilisées suivant que le matériau présente une constante de couplage importante, faible ou de valeur intermédiaire [Kartheuser 1972].

Dans les microsphères, le problème est toutefois différent puisque le confinement quantique des porteurs modifie de manière importante les propriétés électroniques du matériau. En effet, la vitesse des particules est augmentée de manière d'autant plus importante que le rayon de la sphère est petit. Nous considérons alors l'approximation adiabatique, à travers laquelle on suppose que les états électroniques se déplacent bien plus rapidement que les ions. Nous décrivons l'électron confiné en tenant compte de l'interaction avec les vibrations optiques du réseau, et améliorons ainsi les résultats d'une étude antérieure à la notre [Pan et Pan 1988], uniquement valable dans le cas de petites sphères.

Dans la première partie de ce chapitre nous discutons la validité de l'approximation adiabatique et développons la méthode correspondante [Landau 1933, Pekar 1954] permettant de résoudre l'équation de Schrödinger du système. Par la méthode variationnelle, nous calculons ensuite l'énergie d'interaction électron-phonon en considérant tout d'abord l'état électronique fondamental $1s$, qui n'interagit pas avec les vibrations optiques de surface, puis les états $2p$ rendant compte d'une interaction électron-phonon SO fortement dépendante de la taille de la sphère.

III.2) APPROXIMATION ADIABATIQUE

L'Hamiltonien d'un électron en interaction avec les phonons LO et SO dans une microsphère s'écrit :

$$H = H_0 + H_{LO} + H_{SO} + H_{LO}^I + H_{SO}^I \quad (\text{III.1})$$

Le premier terme de cette relation décrit l'électron confiné dans une microsphère :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V_w \quad (\text{III.2})$$

Les autres contributions sont relatives aux Hamiltoniens des phonons libres LO et SO et d'interaction électron-phonon respectivement.

Dans cette étude, nous supposons que le mouvement de l'électron est bien plus rapide que celui des ions. Cette hypothèse est justifiée dans les deux situations suivantes :

- lorsque le couplage électron-phonon est fort, l'électron oscille très rapidement dans un puits de potentiel dû à la déformation du réseau qu'il a lui même provoquée.
- dans une microsphère de semi-conducteur, l'effet du confinement produit une contraction de l'orbite de l'électron qui augmente de manière importante la vitesse de la particule.

En conséquence, les ions ne perçoivent qu'une densité de charge électronique statique et il n'y a pas de corrélation entre la position instantanée de l'électron et le champ de polarisation induit.

L'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer que nous considérons ici n'est pas très satisfaisante dans les semi-conducteurs massifs. En effet,

l'interaction électron-phonon n'est pas suffisamment importante pour justifier le modèle de l'électron auto-piégé que nous avons évoqué au premier point [Evrard 1972]. Par contre, cette approximation est tout à fait acceptable dans le cas de microsphères, ceci étant d'autant plus vrai que la taille de la structure est petite (dans le modèle du puits infiniment profond que nous considérons ici).

Les mouvements électronique et ionique étant découplés, nous pouvons écrire la fonction du système comme le produit d'une fonction électronique $\psi(\mathbf{r})$ par une fonction de phonons $|\chi\rangle$:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})|\chi\rangle \quad (\text{III.3})$$

$|\chi\rangle$ correspondant à la fonction d'onde des phonons LO et SO dans la représentation du nombre d'occupations. Dans l'approximation adiabatique, le couplage électron-phonon provoque simplement un déplacement de la position d'équilibre des ions. Nous considérons alors la transformation canonique de Pekar [Landau 1933, Pekar 1954], dont l'effet est de déplacer les oscillateurs et qui permet ainsi de séparer l'Hamiltonien du système en deux contributions relatives aux phonons et aux électrons :

$$H' = e^{-S} H e^S \quad (\text{III.4})$$

où l'opérateur S est donné par :

$$\begin{aligned} S = & \sum_{\mathbf{q}lm} \frac{V_l(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{LO}} \rho_{\mathbf{v}}(\mathbf{q}, l, m) a_{lm}(\mathbf{q}) - \frac{V_l^*(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{LO}} \rho_{\mathbf{v}}^*(\mathbf{q}, l, m) a_{lm}^+(\mathbf{q}) \\ & + \sum_{lm} \frac{S_l}{\hbar\omega_l} \rho_s(l, m) b_{lm} - \frac{S_l^*}{\hbar\omega_l} \rho_s^*(l, m) b_{lm}^+(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (\text{III.5a})$$

avec

$$\rho_{\mathbf{v}}(\mathbf{q}, l, m) = \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{III.6a})$$

$$\rho_s(l, m) = \int_{\text{sph}} dr (r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi) |\psi(r)|^2 \quad (\text{III.6b})$$

Notons que les quantités $-\rho_v(q, l, m)$ et $-\rho_s(l, m)$ correspondent aux transformées de Fourier de la distribution de charge électronique $-e|\psi(r)|^2$. Afin de déterminer l'expression de l'Hamiltonien transformé, nous faisons usage de la relation suivante :

$$e^{-S} H e^S = H - [S, H] + \frac{1}{2} [S, [S, H]] - \dots \quad (\text{III.7})$$

Seuls les deux premiers commutateurs du développement ci-dessus sont non nuls et donnés par :

$$\begin{aligned} [S, H] = & \sum_{qlm} V_1(q) \rho_v(q, l, m) a_{lm}(q) + V_1^*(q) \rho_v^*(q, l, m) a_{lm}^+(q) \\ & + \sum_{qlm} \frac{|V_1(q)|^2}{\hbar\omega_{LO}} (\rho_v(q, l, m) j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi) + \rho_v^*(q, l, m) j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)) \\ & + \sum_{lm} S_l \rho_s(l, m) b_{lm} + S_l^* \rho_s^*(l, m) b_{lm}^+ \\ & + \sum_{lm} \frac{|S_l|^2}{\hbar\omega_{LO}} (\rho_s(l, m) (r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) + \rho_s^*(l, m) (r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)) \quad (\text{III.8a}) \end{aligned}$$

$$[S, [S, H]] = 2 \sum_{qlm} |V_1(q)|^2 \frac{|\rho_v(q, l, m)|^2}{\hbar\omega_{LO}} + 2 \sum_{lm} |S_l|^2 \frac{|\rho_s(l, m)|^2}{\hbar\omega_{LO}} \quad (\text{III.8b})$$

Après transformation, la fonction d'onde des phonons s'écrit :

$$|\chi'\rangle = e^{-S} |\chi\rangle \quad (\text{III.9})$$

Et l'Hamiltonien du système se compose de termes distincts relatifs à l'état électronique ou aux phonons que nous pouvons séparer :

$$\begin{aligned}
 H_p = & \sum_{qlm} \hbar\omega_{LO} a_{lm}^+(q) a_{lm}(q) + \sum_{qlm} \hbar\omega_l b_{lm}^+ b_{lm} \\
 & + \sum_{qlm} \frac{|V_l(q)|^2}{\hbar\omega_{LO}} |\rho_v(q, l, m)|^2 + \sum_{lm} \frac{|S_l|^2}{\hbar\omega_l} |\rho_s(l, m)|^2
 \end{aligned} \tag{III.10a}$$

$$\begin{aligned}
 H_e = & H_0 - \sum_{lm} \frac{|S_l|^2}{\hbar\omega_l} [\rho_s^*(l, m)(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi) + \rho_s(l, m)(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \\
 & - \sum_{qlm} \frac{|V_l(q)|^2}{\hbar\omega_{LO}} [\rho_v^*(q, l, m) j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) + \rho_v(q, l, m) j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)]
 \end{aligned} \tag{III.10b}$$

Les deux dernières contributions de l'Hamiltonien H_p rendent compte de l'énergie de déformation du réseau due à l'interaction électron-phonon LO et SO respectivement, alors que l'énergie de l'électron E_e ainsi que sa fonction d'onde sont solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_e \psi(r) = E_e \psi(r) \tag{III.11}$$

Cette équation n'a pas de solution analytique, la fonction d'onde électronique étant contenue dans les termes $\rho_v(q, l, m)$ et $\rho_s(l, m)$ de l'Hamiltonien H_e . Dans cette étude, nous considérons un état sans phonon qui est dominant à très basse température (il n'y a pas de phonons à $T = 0$ K). L'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_0 = \langle \psi(r) | H_e | \psi(r) \rangle + \sum_{qlm} \frac{|V_l(q)|^2}{\hbar\omega_{LO}} |\rho_v(q, l, m)|^2 + \sum_{lm} \frac{|S_l|^2}{\hbar\omega_l} |\rho_s(l, m)|^2 \tag{III.12}$$

Nous déterminons cette énergie en considérant le principe variationnel de Ritz, à l'aide de fonctions d'onde électroniques d'essai que nous choisissons suivant des considérations physiques du problème.

III.3) ETAT FONDAMENTAL 1s

Pour décrire l'état fondamental d'un électron en interaction avec les phonons optiques dans une microsphère, nous choisissons la fonction d'onde électronique d'essai suivante :

$$\psi(r) = N \frac{\sin \pi r/R}{r} \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (\text{III.13a})$$

où N est un facteur de normation donné par :

$$N = [4R F_{012}(\alpha, R)]^{-1/2} \quad (\text{III.13b})$$

avec

$$F_{hij}(\alpha, R) = \int_0^\pi dx x^h [\sin(ix)]^j \exp[-2(\alpha R x/\pi)^2] \quad (\text{III.13c})$$

Le premier terme de (III.13a) décrit l'électron confiné dans une microsphère de rayon R, alors que la fonction de type oscillateur harmonique permet de prendre en compte l'interaction avec les phonons par l'intermédiaire du paramètre variationnel α . Cette fonction a été utilisée dans l'étude du couplage électron-phonon dans les semi-conducteurs à l'état massif [Pekar 1954].

Les quantités $\rho_v(q, l, m)$ et $\rho_s(l, m)$ admettent alors pour expression :

$$\rho_v(q, l, m) = \delta_{l,0} N^2 (4\pi)^{1/2} \int_0^R dr \sin^2(\pi r/R) \frac{\sin(qr)}{qr} \exp(-2\alpha^2 r^2) \quad (\text{III.14a})$$

où $q = n\pi/R$, n étant un entier positif non nul, et

$$\rho_s(l, m) = 0 \quad (\text{III.14b})$$

La densité de charge électronique étant radiale, par raison de symétrie seule la composante radiale du potentiel de polarisation caractérisée par le nombre quantique $l = 0$ donne une contribution non nulle à l'énergie d'interaction électron-phonon. Il n'y a donc pas de couplage électron-phonon SO dans l'état $1s$ que nous considérons ici, le développement du potentiel de polarisation des modes SO n'incluant pas de composante telle que $l = 0$.

Afin de déterminer l'énergie d'interaction de l'électron avec les vibrations longitudinales optiques du réseau, nous devons minimiser l'énergie totale moyenne du système donnée par :

$$E_0(\alpha, R) = T(\alpha, R) + V_{ep}(\alpha, R) \quad (\text{III.15})$$

où les deux contributions correspondent respectivement à l'énergie cinétique de la particule confinée et à l'énergie d'interaction électron-phonon LO :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{m} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{R^2} + \alpha \left[1 + \frac{F_{121}(\alpha, R)}{F_{012}(\alpha, R)} - 2\alpha \frac{R^2}{\pi^2} \frac{F_{212}(\alpha, R)}{F_{012}(\alpha, R)} \right] \right\} \quad (\text{III.16})$$

et

$$V_{ep}(\alpha, R) = - \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [F_{012}(\alpha, R)]^{-2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) \quad (\text{III.17a})$$

avec

$$J_n(\alpha, R) = \int_0^\pi dx \sin^2(x) \frac{\sin(nx)}{x} \exp[-2(\alpha R x / \pi)^2] \quad (\text{III.17b})$$

Dans une étude antérieure [Pan et Pan 1988], les auteurs ont étudié le couplage électron-phonon dans une sphère en décrivant l'état électronique à l'aide de la fonction d'onde d'une particule confinée, c'est à dire (III.11) avec $\alpha = 0$. L'énergie totale $E_0(R)$ est alors donnée par :

$$E_0(R) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{R^2} - \frac{0.39}{R} e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{III.18})$$

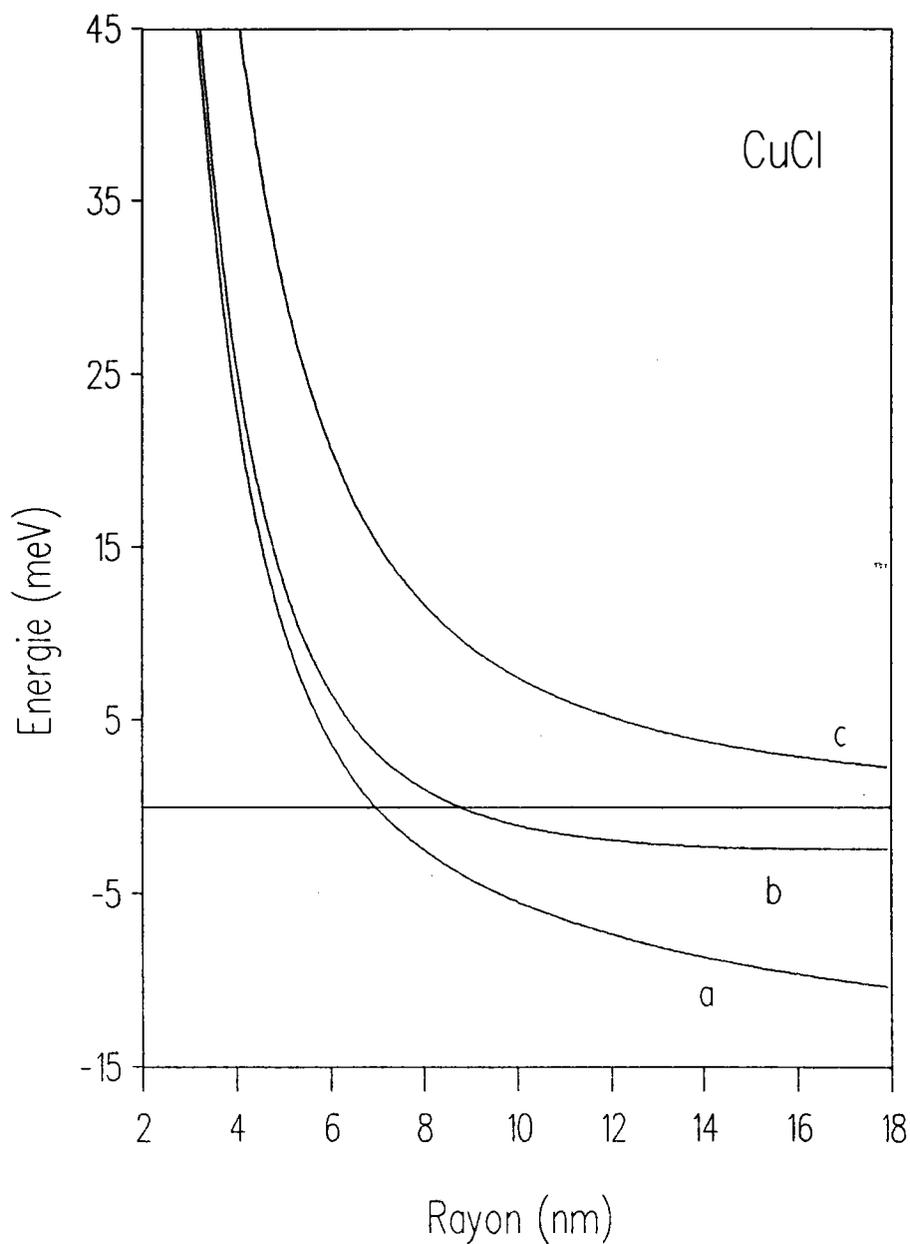


Figure (III.1) : énergie totale de l'électron 1s confiné en interaction avec les phonons longitudinaux optiques (a, b) et sans interaction (c), cas de CuCl
a) calcul variationnel
b) calcul relatif à l'étude de [Pan et Pan 1988]
(les courbes b et c tendent vers zéro lorsque $R \rightarrow \infty$)

La relation (III.18) est cependant uniquement valable dans le cas de sphères de petite taille, lorsque l'effet de confinement quantique est prépondérant. En effet, ce calcul rend compte d'une énergie d'interaction électron-phonon nulle dans les très grandes sphères, ce qui est en total désaccord avec les études correspondantes concernant les semi-conducteurs à l'état massif.

Dans la figure (III.1), nous comparons l'énergie totale du système électron-phonon à l'énergie de confinement d'un électron dans un puits sphérique infiniment profond. Le couplage avec les phonons longitudinaux optiques a pour effet de diminuer l'énergie de la particule quelle que soit la taille du milieu. Cependant, l'effet du confinement quantique est prépondérant dans les microsphères ; l'énergie totale du système augmente lorsque la taille du milieu diminue et les différentes courbes représentées convergent alors dans le cas limite $R \rightarrow 0$. Dans les sphères de grande taille l'énergie de la particule confinée (sans interaction avec les phonons) s'annule, le zéro d'énergie correspondant au bas de la bande de conduction des semi-conducteurs tridimensionnels, alors que $E_0(\alpha, R)$ tend vers une valeur limite correspondant à l'énergie du système électron-phonon dans les cristaux à l'état massif [Evrard 1972] :

$$E_{ep}^{3D} = - \frac{1}{3\pi} \alpha_0^2 \hbar \omega_{LO} \quad (III.19a)$$

où α_0 est la constante de couplage électron phonon-LO de Fröhlich donnée par :

$$\alpha_0 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{2m}{\hbar \omega_{LO}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (III.19b)$$

Remarque : nous particularisons notre travail au cas de microsphères de CuCl et CdSe. Cependant, l'énergie d'interaction électron-phonon n'étant pas suffisamment importante dans CdSe, nous avons uniquement considéré figure (III.1) le cas de CuCl dont le caractère ionique est très marqué.

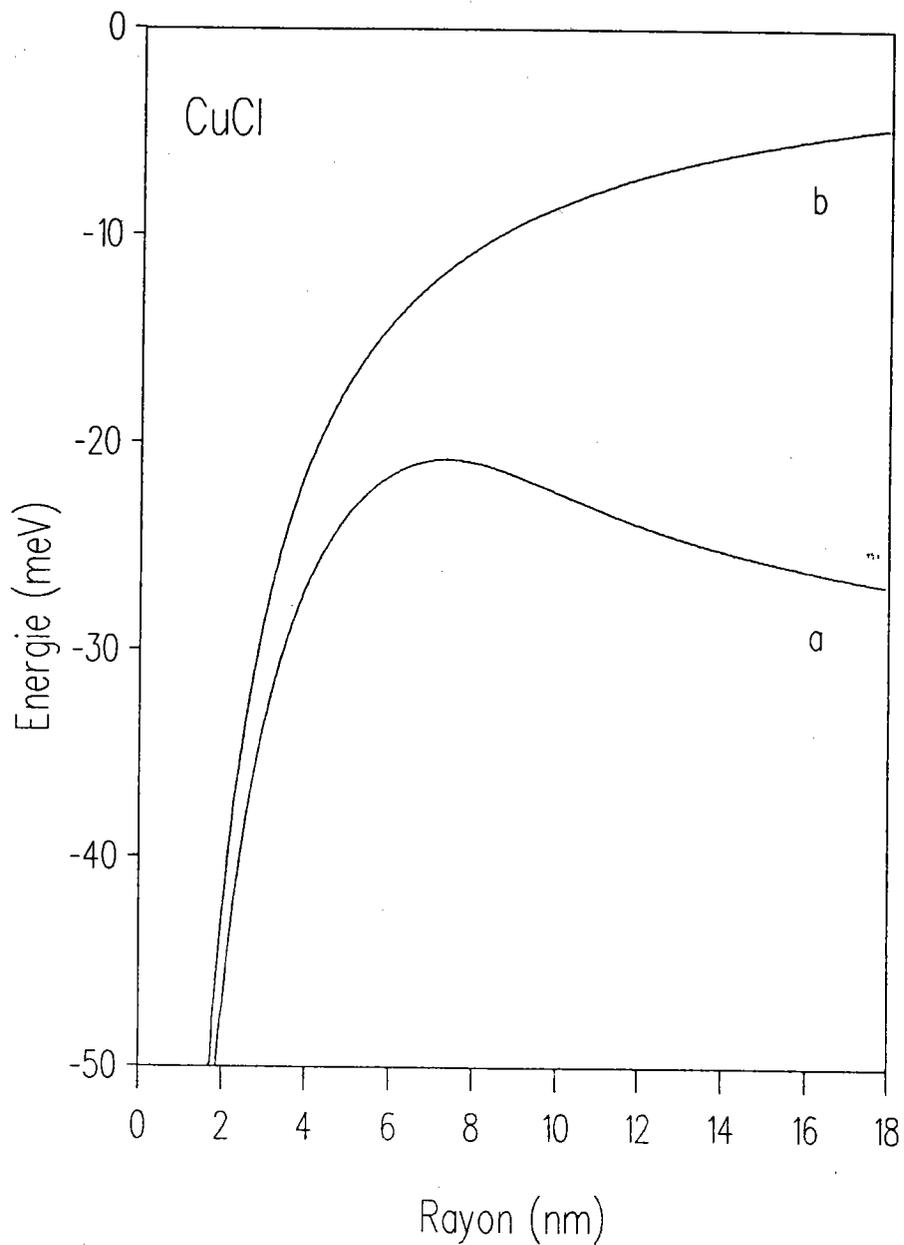


Figure (III.2a) : énergie d'interaction électron-phonon dans une sphère, état 1s, cas de CuCl

a) calcul variationnel

b) calcul relatif à l'étude de [Pan et Pan 1988]

(la courbe b tend vers zéro lorsque $R \rightarrow \infty$)

Les figures (III.2) présentent la variation de l'énergie d'interaction V_{ep} avec le rayon de la sphère. Nous constatons que V_{ep} admet un extrémum pour $R_0 = 7.3$ nm et $R_0 = 76$ nm dans les cas respectifs de CuCl et CdSe. En effet, pour des dimensions telles que $R < R_0$ le couplage électron-phonon croît de façon drastique lorsque R diminue et nous retrouvons bien les résultats correspondants à la relation (III.18) ; alors que dans les sphères de plus grande taille $V_{ep}(\alpha, R)$ augmente en valeur absolue avec R pour finalement atteindre une valeur limite correspondant à l'énergie d'interaction électron-phonon dans les cristaux à l'état massif :

$$V_{ep}^{3D} = - \frac{2}{3\pi} \alpha_0^2 \hbar \omega_{LO} \quad (III.20)$$

Ce comportement est dû à l'effet combiné du confinement quantique et de l'interaction électron-phonon. En effet, l'interaction électron-phonon dépend de la localisation de la densité de charge électronique ; ainsi plus la particule est localisée, plus le couplage avec les vibrations du réseau est important. Dans les petites sphères ($R < R_0$) le confinement quantique augmente fortement la localisation de l'électron et par conséquent le couplage avec les phonons LO. Par contre la localisation de la charge négative dans les grandes sphères, due à l'interaction avec les vibrations optiques du réseau, diminue avec la taille du milieu.

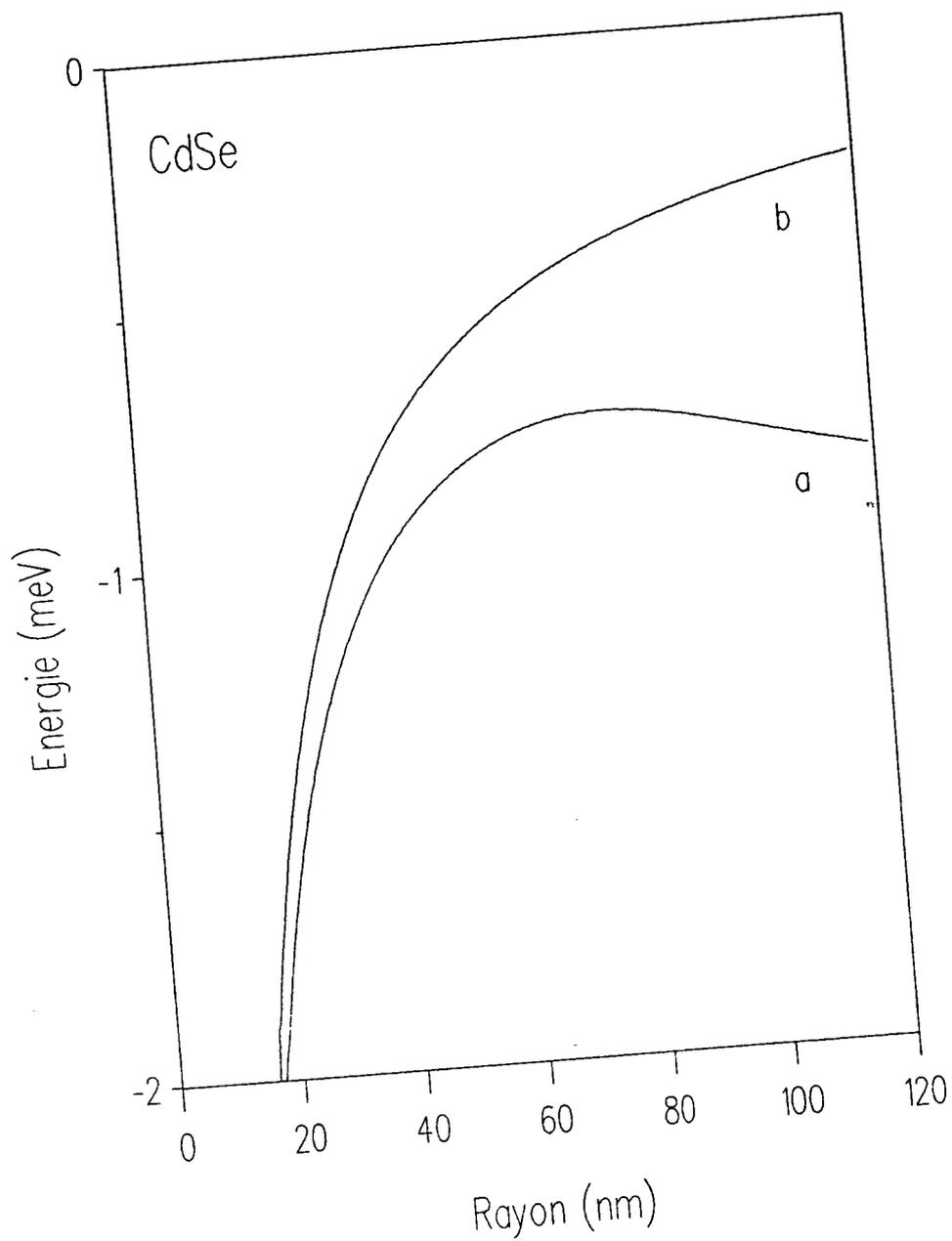


Figure (III.2b) : énergie d'interaction électron-phonon dans une sphère, état 1s, cas de CdSe

a) calcul variationnel

b) calcul relatif à l'étude de [Pan et Pan 1988]

(la courbe b tend vers zéro lorsque $R \rightarrow \infty$)

III.4) ETATS EXCITES 2p

Nous désirons également étudier l'interaction électron-phonon de surface SO. Pour réaliser ce travail, nous considérons les états électroniques excités 2p. En effet, la fonction d'onde d'un électron 2p n'étant pas radiale, la particule ne va plus uniquement interagir avec les phonons pour lesquels $l = 0$. En conséquence, l'énergie de l'électron confiné va inclure une contribution due à l'interaction avec les phonons SO qui nous intéresse ici tout particulièrement.

Considérons tout d'abord un électron dans l'état $2p_0$ ($l = 1, m = 0$), en interaction avec les phonons LO et SO, que nous décrivons à l'aide de la fonction d'onde suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N j_1(\gamma r/R) Y_{10}(\theta, \phi) \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (\text{III.21a})$$

où N est un facteur le facteur de normation donné par :

$$N = [G_{202}(\alpha, R) (R/\gamma)^3]^{-1/2} \quad (\text{III.21b})$$

γ étant le premier zéro de la fonction de Bessel sphérique d'ordre 1 [Abramowitz et Stegun 1970] et :

$$G_{ijk}(\alpha, R) = \int_0^\gamma dx x^i \sin^j(x) j_1^k(x) \exp[-2(\alpha R x/\gamma)^2] \quad (\text{III.21c})$$

Le premier terme de la fonction d'onde décrit l'électron confiné dans l'état $2p_0$ alors que le facteur exponentiel permet de tenir compte de l'interaction avec les phonons optiques d'une manière analogue au précédent calcul.

L'état électronique considéré interagit avec les phonons tels que $l = 0$ et $l = 2$ et l'énergie totale du système inclue à présent trois contributions :

$$E_0(\alpha, R) = T(\alpha, R) + V_{ep}^{LO}(\alpha, R) + V_{ep}^{SO}(\alpha, R) \quad (III.22)$$

Ces différentes contributions, rendant compte respectivement de l'énergie cinétique de la particule confinée ainsi que des interactions électron-phonon LO et électron-phonon SO, sont données par :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{m} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{R^2} - \alpha^2 \left[1 - 2 \frac{G_{211}(\alpha, R)}{G_{202}(\alpha, R)} + 2\alpha^2 \frac{R^2}{\gamma^2} \frac{G_{402}(\alpha, R)}{G_{202}(\alpha, R)} \right] \right\} \quad (III.23)$$

$$V_{ep}^{LO}(\alpha, R) = - \frac{e^2}{R} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] [G_{202}(\alpha, R)]^{-2} \left\{ (\gamma/\pi)^6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) + \frac{4}{5} \sum_{\sigma} \frac{\gamma^6}{\sigma^8} \frac{J_\sigma^2(\alpha, R)}{j_1^2(\sigma)} \right\} \quad (III.24a)$$

où

$$J_n(\alpha, R) = \int_0^\pi dx x \sin(x) j_1^2(\gamma x/\pi) \exp[-2(\alpha R x/\pi)^2] \quad (III.24b)$$

$$J_\sigma(\alpha, R) = \int_0^\sigma dx x^2 j_1^2(\gamma x/\sigma) j_2(x) \exp[-2(\alpha R x/\sigma)^2] \quad (III.24c)$$

et

$$V_{ep}^{SO} = - \frac{4}{5} \frac{e^2}{R} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{(3\epsilon_{ext} + 2\epsilon_\infty)(3\epsilon_{ext} + 2\epsilon_0)} \left[\frac{G_{402}(\alpha, R)}{G_{202}(\alpha, R) \gamma^2} \right]^2 \quad (III.25)$$

Les sommes intervenant dans le développement (III.24a) sont relatives aux phonons $l = 0$ et $l = 2$ respectivement, les valeurs de σ correspondant aux zéros de la fonction de Bessel sphérique d'ordre 2.

Afin d'étudier l'état $2p_+$, nous considérons la fonction d'onde électronique suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N j_1(\gamma r/R) Y_{11}(\theta, \phi) \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (\text{III.26})$$

Les expressions du facteur de normation N et de l'énergie cinétique de l'électron sont inchangées par rapport au précédent calcul, alors que les contributions relatives aux interactions électron-phonon LO et SO sont données par :

$$V_{\text{ep}}^{\text{LO}}(\alpha, R) = -\frac{e^2}{R} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] [G_{202}(\alpha, R)]^{-2} \left\{ (\gamma/\pi)^6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) + \frac{1}{5} \sum_{\sigma} \frac{\gamma^6}{\sigma^8} \frac{J_\sigma^2(\alpha, R)}{j_1^2(\sigma)} \right\} \quad (\text{III.27})$$

$$V_{\text{ep}}^{\text{SO}} = -\frac{1}{5} \frac{e^2}{R} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{(3\epsilon_{\text{ext}} + 2\epsilon_\infty)(3\epsilon_{\text{ext}} + 2\epsilon_0)} \left[\frac{G_{402}(\alpha, R)}{G_{202}(\alpha, R) \gamma^2} \right]^2 \quad (\text{III.28})$$

Les relations ci-dessus sont analogues à (III.24) et (III.25), à cela près qu'un facteur $1/5$ est substitué à $4/5$. Nous pouvons directement en déduire que l'état $2p_0$ interagit plus fortement avec les phonons optiques que l'état $2p_+$, l'interaction avec les vibrations du réseau provoquant donc une levée de dégénérescence pour les états $2p$. En effet, le couplage avec les phonons dépend de la distribution de charge électronique qui est différente suivant que l'on considère un état $2p_0$ ou $2p_+$ (les fonctions d'onde sont différentes).

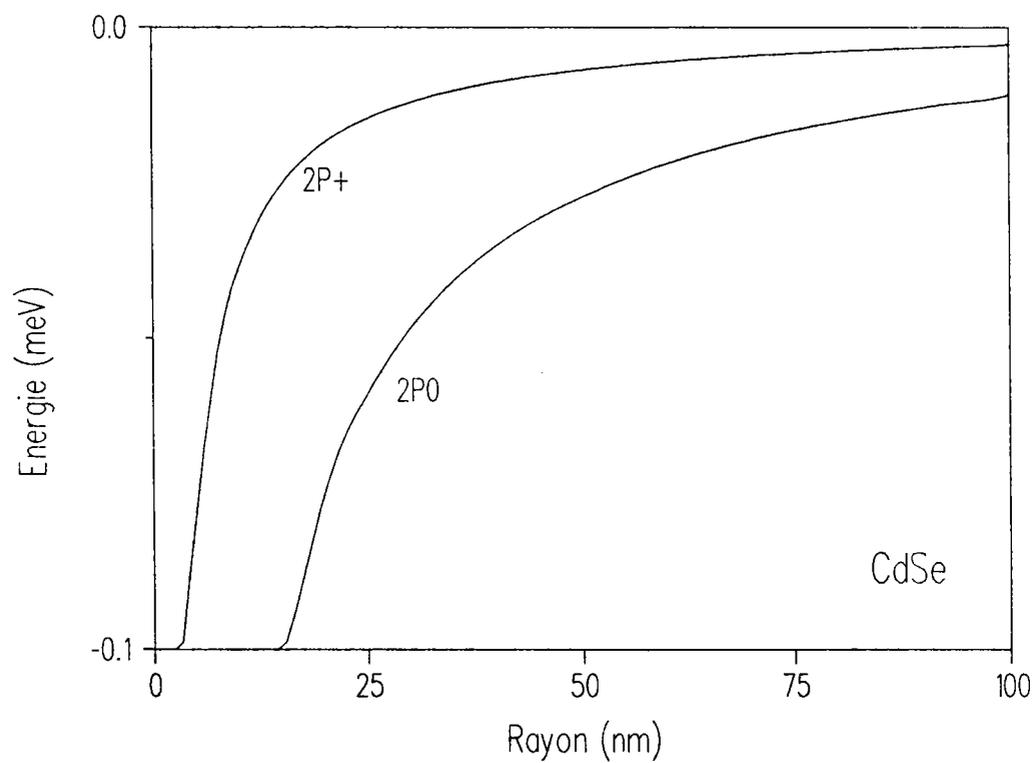
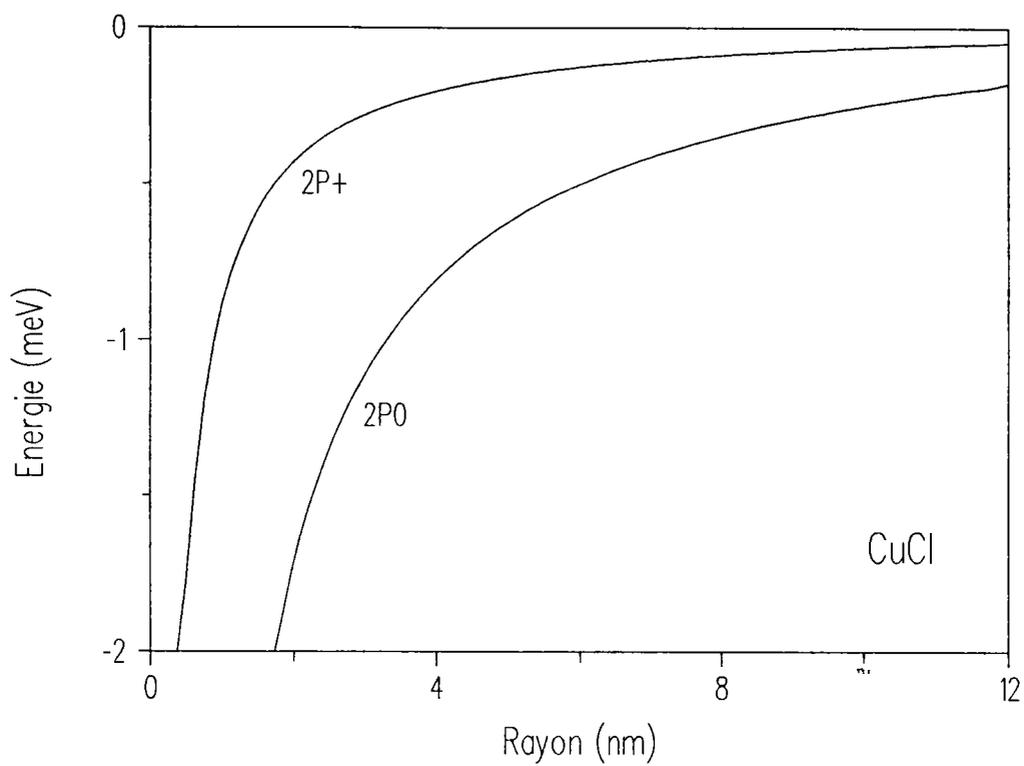
Dans les figures (III.3), nous présentons la variation avec le rayon de la microsphère de l'énergie d'interaction électron-phonon SO pour les différents états $2p$ considérés. Nous constatons que $V_{\text{ep}}^{\text{SO}}$, nulle dans la limite $R \rightarrow \infty$, augmente alors que la taille du matériau diminue. Ce comportement est inhérent aux phonons de surface, qui sont propres aux microstructures et dont l'intensité est d'autant plus importante que les dimensions du milieu sont faibles.

Les figures (III.4) montrent que quelle que soit la taille de la microsphère, l'électron interagit de manière bien plus importante avec les phonons longitudinaux optiques. Comme nous l'avons expliqué au précédent paragraphe, la variation de V_{ep}^{LO} avec la taille de la sphère est due aux effets du confinement quantique et du couplage avec les phonons. Lorsque $R \rightarrow 0$ nous retrouvons bien les résultats des études correspondantes dans les cristaux massifs [Sikivie et al. 1970], à savoir pour l'électron $2p_0$:

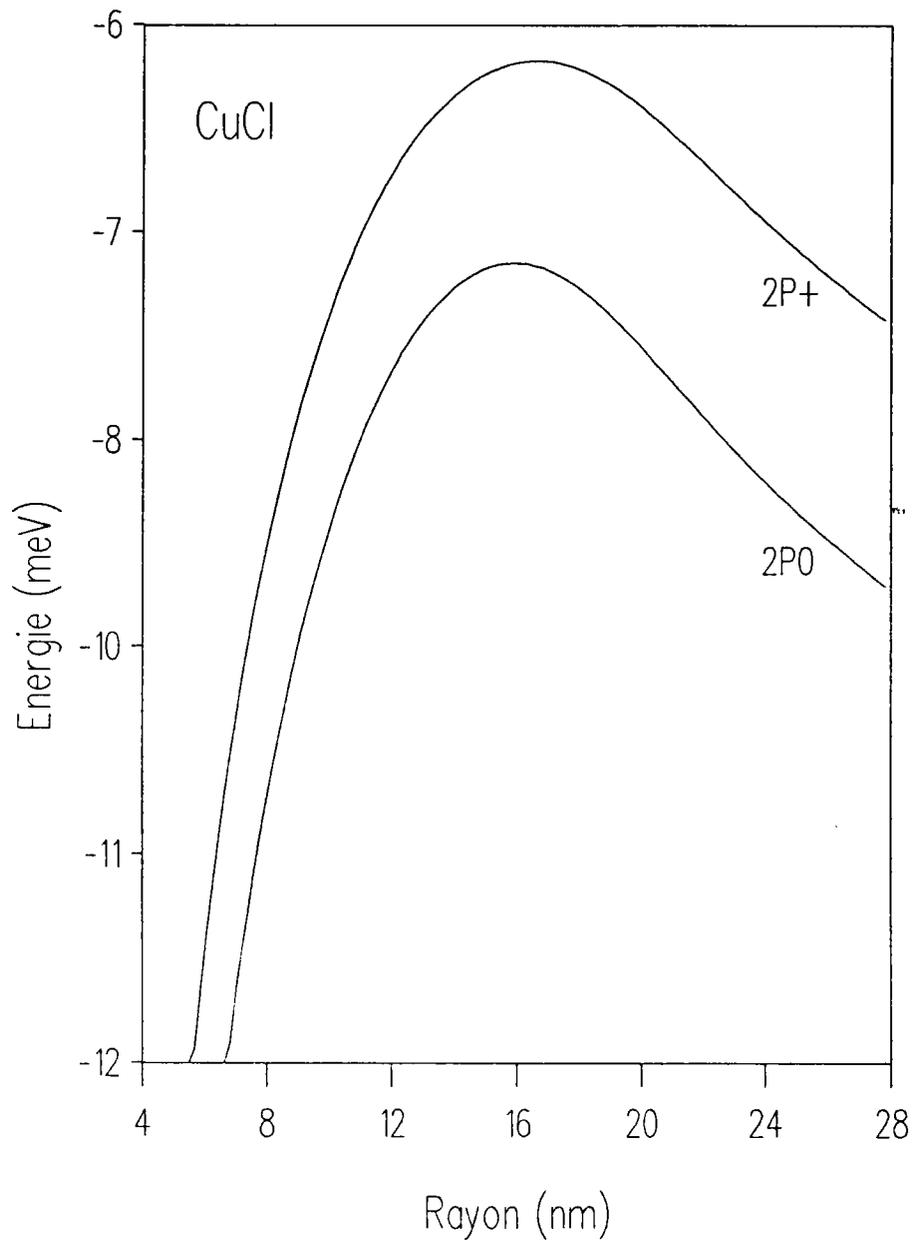
$$V_{ep}^{3D} = -\frac{1}{10\pi} \left(\frac{49}{30}\right)^2 \alpha_0^2 \hbar\omega_{LO} \quad (\text{III.30})$$

Alors que pour l'état $2p_+$ nous avons :

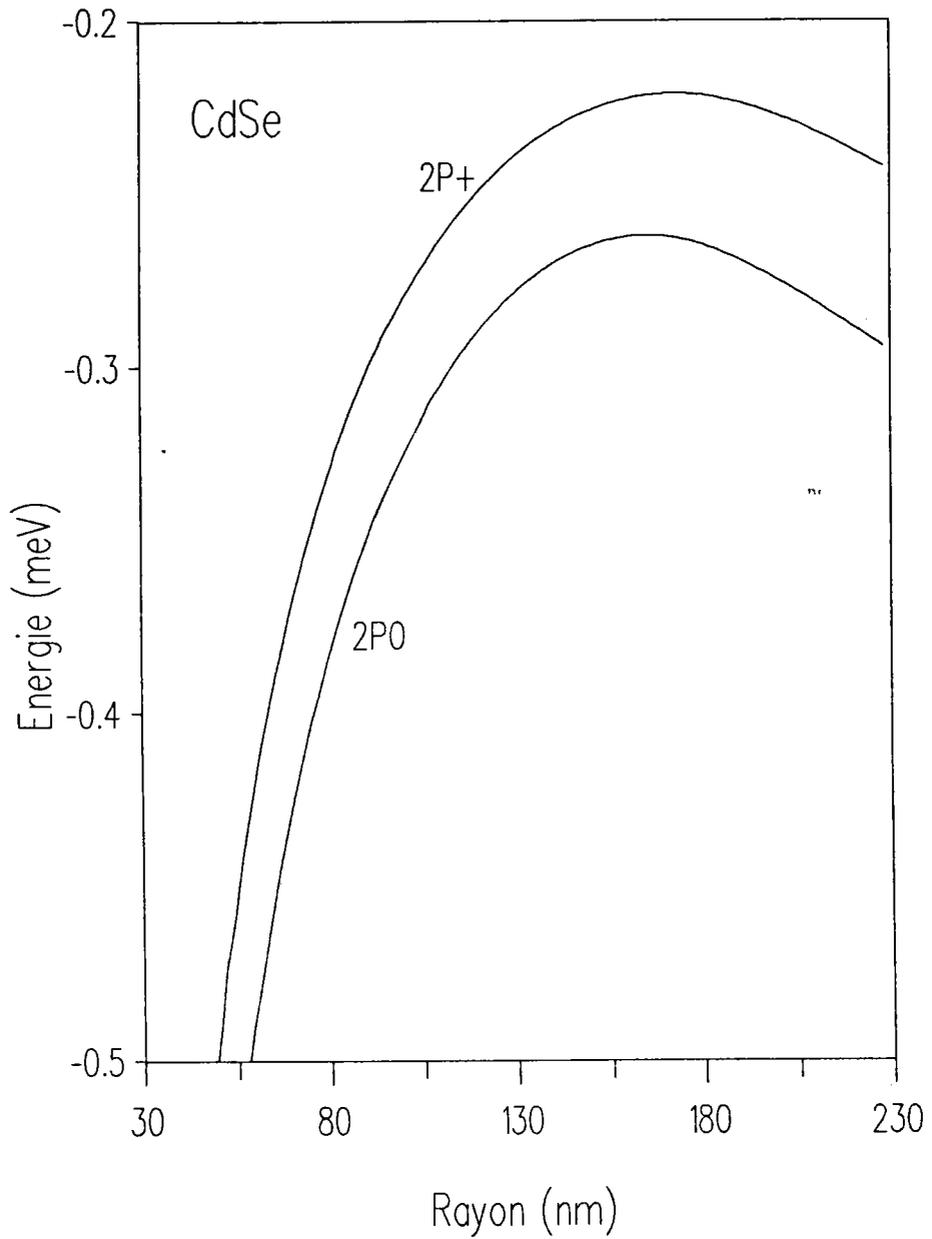
$$V_{ep}^{3D} = -\frac{1}{10\pi} \left(\frac{46}{30}\right)^2 \alpha_0^2 \hbar\omega_{LO} \quad (\text{III.31})$$



Figures (III.3) : énergie d'interaction électron-phonon SO, états $2p_0$ et $2p_+$



Figures (III.4a) : énergie d'interaction électron-phonon LO, états électroniques $2p_0$ et $2p_+$, cas de CuCl



Figures (III.4b) : énergie d'interaction électron-phonon LO, états électroniques $2p_0$ et $2p_+$, cas de CdSe

CHAPITRE IV

INTERACTION EXCITON-PHONON MODELE DU PSEUDO-DONNEUR*

*[Marini et al. 1993, 1994]

IV.1) INTRODUCTION

Le couplage exciton-phonon dans les microsphères de semi-conducteur est un problème délicat à aborder, les modèles utilisés pour décrire la quasi-particule confinée conditionnant complètement les résultats qui peuvent être alors tout à fait contradictoires. En effet, le confinement quantique localise de manière importante l'électron et le trou mais provoque également un recouvrement des densités de charge correspondantes, et la prise en compte simultanée de ces deux propriétés n'est pas aisée. Ainsi, lorsque l'électron et le trou sont décrits à l'aide de fonctions d'onde de particules confinées identiques [Schmitt-Rink 1987], l'interaction exciton-phonon est nulle quelle que soit la taille du matériau. Par contre, en considérant la "dégénérescence de la bande de valence dans le cas de CdSe [Nomura et Kobayashi 1992, Efros 1992], les calculs rendent compte d'une énergie d'interaction qui augmente lorsque le rayon de la sphère diminue pour diverger dans la limite $R \rightarrow 0$ (dans le modèle de puits infiniment profond). En outre, une étude théorique confortée par des mesures du facteur de Huang-Rhys S [Klein et al. 1990] conclut à un couplage exciton-phonon indépendant de la taille de la microstructure, l'état électronique est décrit dans le modèle du pseudo-donneur sans toutefois tenir compte de la corrélation coulombienne.

Dans ce travail, nous considérons un modèle à deux bandes paraboliques isotropes et non dégénérées. Les masses effectives de l'électron et du trou étant fort différentes dans les matériaux étudiés, nous décrivons l'exciton à l'aide de fonctions d'onde prenant en compte cette propriété par l'intermédiaire de paramètres variationnels. Le recouvrement des densités de charge négative et positive n'est donc pas total, mais conditionné par le confinement quantique et l'interaction coulombienne dont les effets sont tour à tour prédominants suivant la taille du milieu. Dans notre modèle, l'influence des effets de polarisation propres aux microstructures et induits par la surface sont négligeables [Brus 1983, 1984]. Nous reparlerons de ces effets dans la dernière partie de ce mémoire.

Ce quatrième chapitre constitue une première approche du problème dans laquelle nous considérons le modèle simple du pseudo-donneur : le trou lourd est considéré fixe au centre de la sphère. En tenant compte de la corrélation coulombienne, nous montrons alors que le couplage exciton-phonon est fortement dépendant de la taille de la sphère.

Dans un premier paragraphe, nous nous acquittons des problèmes de divergences liés au modèle ponctuel utilisé pour décrire la charge positive en appliquant au système la transformation canonique de Platzman [Platzman 1962]. Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'étude est ensuite totalement analogue à celle effectuée au précédent chapitre : après avoir appliqué la transformation canonique de Pekar [Pekar 1954], nous déterminons l'énergie d'interaction exciton-phonon par l'intermédiaire du principe variationnel de Ritz. Nous considérons tout d'abord l'état électronique $1s$, qui n'interagit pas avec les phonons de surface, puis les états $2p$ rendant compte d'un couplage exciton-phonon SO fortement dépendant du rayon de la sphère.

IV.2) TRANSFORMATION DE PLATZMAN

Dans le modèle du pseudo-donneur, en considérant le trou fixe au centre de la sphère, l'Hamiltonien du système exciton-phonon LO et SO s'écrit :

$$H_d = H - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} - \sum_{qlm} [V_1(q) j_1(0) Y_{00} a_{lm}(q) + h.c.] \quad (IV.1)$$

où H est l'Hamiltonien de l'électron défini au précédent chapitre, les deux autres termes correspondant respectivement au potentiel coulombien et à l'interaction trou-phonon LO. La charge positive n'interagit pas avec les phonons de surface puisque le potentiel de polarisation des modes SO est nul au centre de la sphère.

La présence d'une charge fixe a pour effet de déplacer la position d'équilibre des ions, nous introduisons alors de nouveaux opérateurs définis par :

$$\tilde{a}_{lm}(q) = a_{lm}(q) - V_1^*(q) \frac{j_1(0) Y_{00}}{\hbar\omega_{LO}} \quad (IV.2.a)$$

$$\tilde{a}_{lm}^+(q) = a_{lm}^+(q) - V_1(q) \frac{j_1(0) Y_{00}}{\hbar\omega_{LO}} \quad (IV.2.b)$$

Cette transformation canonique, couramment utilisée dans l'étude des états d'impuretés dans les cristaux massifs [Kartheuser et al. 1980], porte le nom de transformation de Platzman bien qu'ayant été initialement introduite par Pekar [Platzman 1962, Pekar 1954] . Elle a pour effet de substituer au dernier terme de l'Hamiltonien les deux contributions suivantes :

$$V_{self} = - \sum_{qlm} \frac{|V_1(q)|^2}{\hbar\omega_{LO}} [j_1(0) Y_{00}]^2 \quad (IV.3a)$$

$$V_{\text{ech}} = \sum_{\text{qlm}} \frac{|V_1(\mathbf{q})|^2}{\hbar\omega_{\text{LO}}} j_1(0) Y_{00} [j_1(qr) Y_{\text{lm}}(\theta, \phi) + j_1(qr) Y_{\text{lm}}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{IV.3b})$$

Le premier terme correspond à la self énergie du trou dans son propre champ de polarisation. Nous éliminons cette contribution dénuée de signification physique et divergente, puisque nous avons considéré la quasi-particule de charge positive immobile.

En développant la relation (IV.3b), il vient immédiatement :

$$V_{\text{ech}} = \frac{e^2}{r} \left(1 - \frac{r}{R} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{IV.4a})$$

Cette expression est relative à l'énergie d'échange électron-trou via les phonons, qui compense en partie l'énergie coulombienne et s'annule à la surface de la sphère. Dans la limite $R \rightarrow \infty$, nous retrouvons bien les résultats de l'étude correspondante dans les matériaux à l'état massif [Platzman 1962] :

$$V_{\text{ech}}^{\text{3D}} = \frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{IV.4b})$$

Dans une microsphère de semi-conducteur, l'Hamiltonien du système exciton-phonon est alors donné par :

$$H_d = H - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} + V_{\text{ech}} \quad (\text{IV.5})$$

où les nouveaux opérateurs définis par les relations (IV.2) ont donc remplacé les $a_{\text{lm}}(\mathbf{q})$.

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, nous considérons à présent la transformation canonique de Pekar et le traitement est totalement analogue à celui développé au précédent chapitre.

IV.3) ETAT FONDAMENTAL 1s

Afin d'étudier l'exciton dans l'état fondamental, nous décrivons l'électron confiné lié au trou fixe à l'aide de la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi(r) = N \frac{\sin \pi r/R}{r} \exp(-\alpha r) \quad (IV.6.a)$$

avec

$$N = \left[\frac{\alpha}{\pi^3} \frac{R^2 \alpha^2 + \pi^2}{1 - \exp(-2\alpha R)} \right]^{1/2} \quad (IV.6.b)$$

Le facteur exponentiel permet de tenir compte de la corrélation électron-trou par l'intermédiaire du paramètre variationnel α . La densité de charge électronique étant radiale, il n'y a pas d'interaction avec les phonons de surface et la valeur moyenne de l'énergie totale s'écrit alors :

$$E_d(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi^2}{R^2} + \alpha^2 \right) + V_c(\alpha, R) + V_{\text{exch}}(\alpha, R) + V_{\text{ep}}^{\text{LO}}(\alpha, R) \quad (IV.7)$$

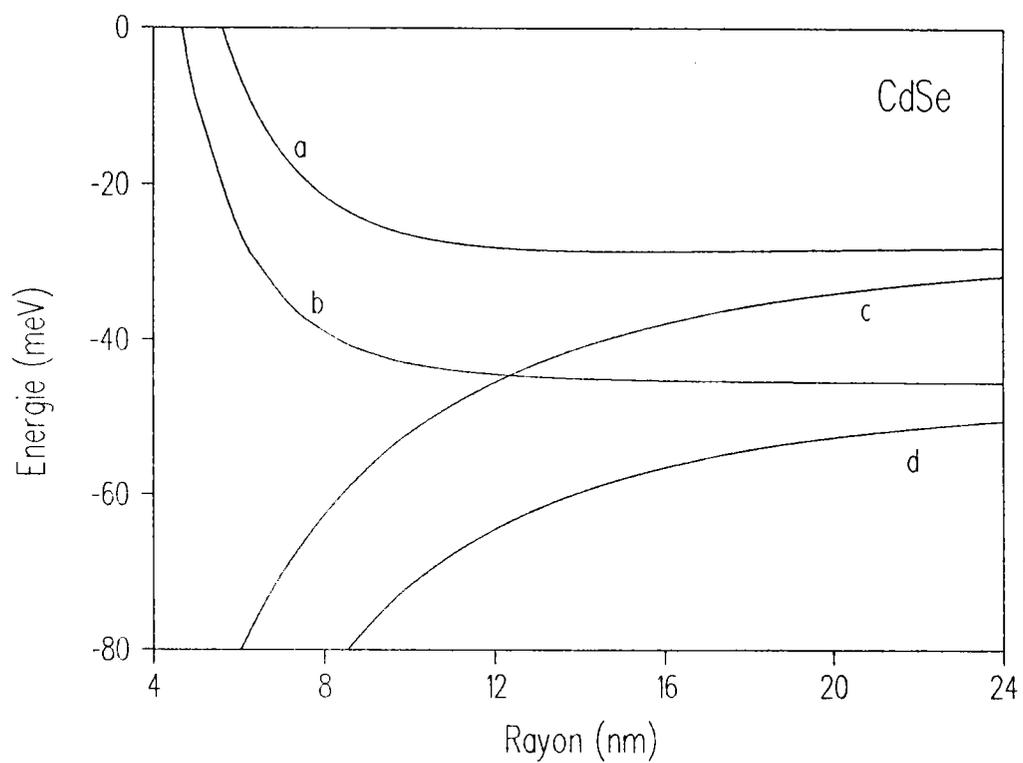
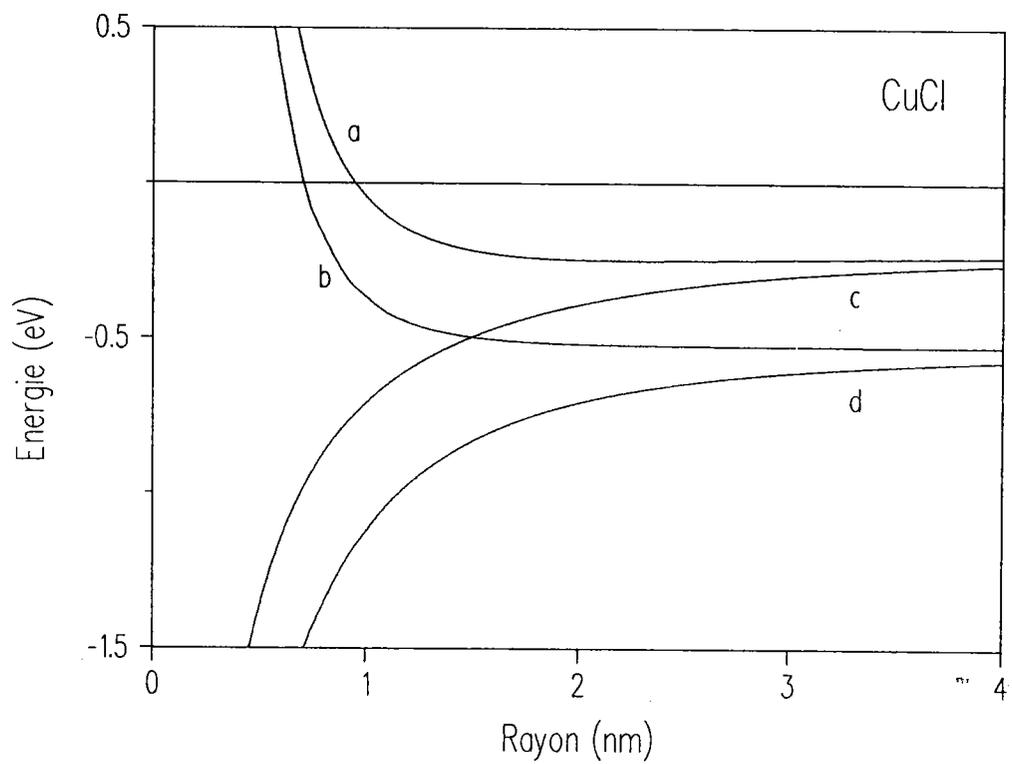
Le premier terme de cette relation correspond à l'énergie cinétique de l'électron alors que les trois autres contributions, relatives aux énergies coulombienne, d'échange électron-trou et d'interaction électron-phonon LO respectivement, sont données par :

$$V_c(\alpha, R) = - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} 4\pi N^2 I(\alpha, R) \quad (IV.8a)$$

$$V_{\text{exch}}(\alpha, R) = e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left(4\pi N^2 I(\alpha, R) - \frac{1}{R} \right) \quad (IV.8b)$$

avec

$$I(\alpha, R) = \int_0^\pi dx \frac{\sin^2(x)}{x} \exp(-2\alpha R x/\pi) \quad (IV.8c)$$



Figures (IV.1) : énergie totale et énergie de corrélation de l'exciton avec (a et c) et sans interaction avec les phonons (b et d), tracées en fonction de R.

$$V_{ep}(\alpha, R) = - S(\alpha, R) \hbar\omega_{LO} \quad (\text{IV.8d})$$

avec

$$S(\alpha, R) = \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{[4RN^2]^2}{\hbar\omega_{LO}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) \quad (\text{IV.8e})$$

$$J_n(\alpha, R) = \int_0^\pi dx \sin(nx) \frac{\sin^2(x)}{x} \exp(-2\alpha Rx/\pi) \quad (\text{IV.8f})$$

La quantité $S(\alpha, R)$ est le facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton [Huang et Rhys 1950]. Celui-ci donne de précieux renseignements sur l'importance du couplage exciton-phonon et l'extension de la densité de charge de la pseudo-particule. Ce facteur S est accessible expérimentalement, ce dont nous reparlerons en détails dans le dernier chapitre de ce mémoire.

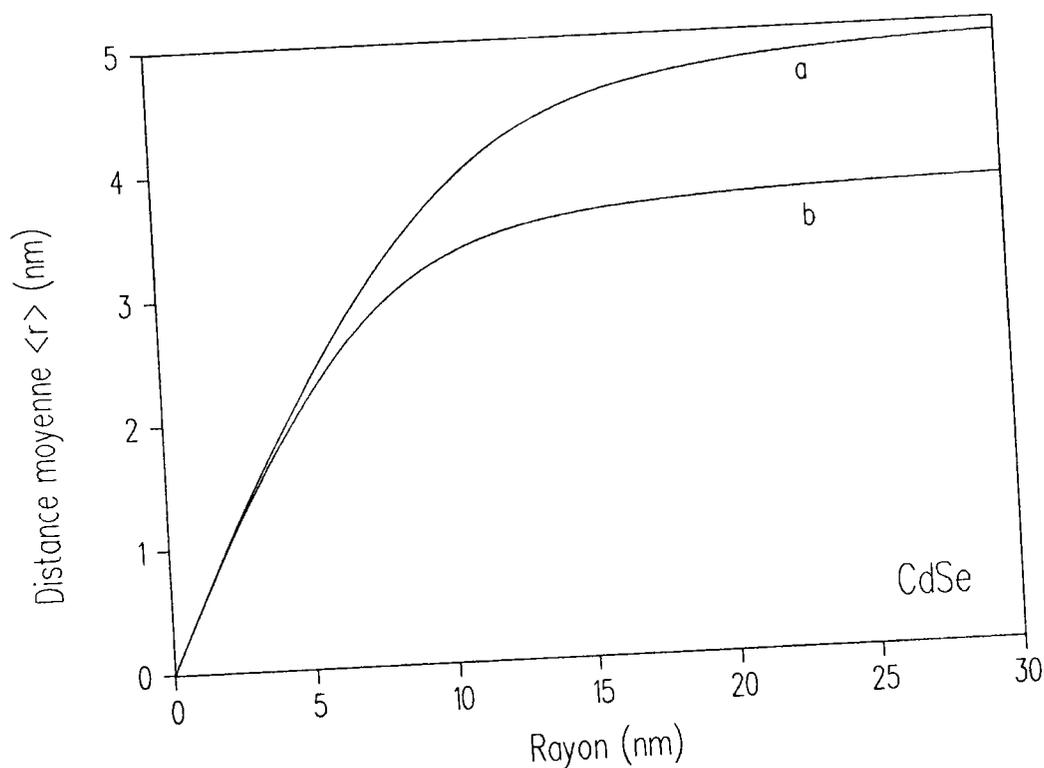
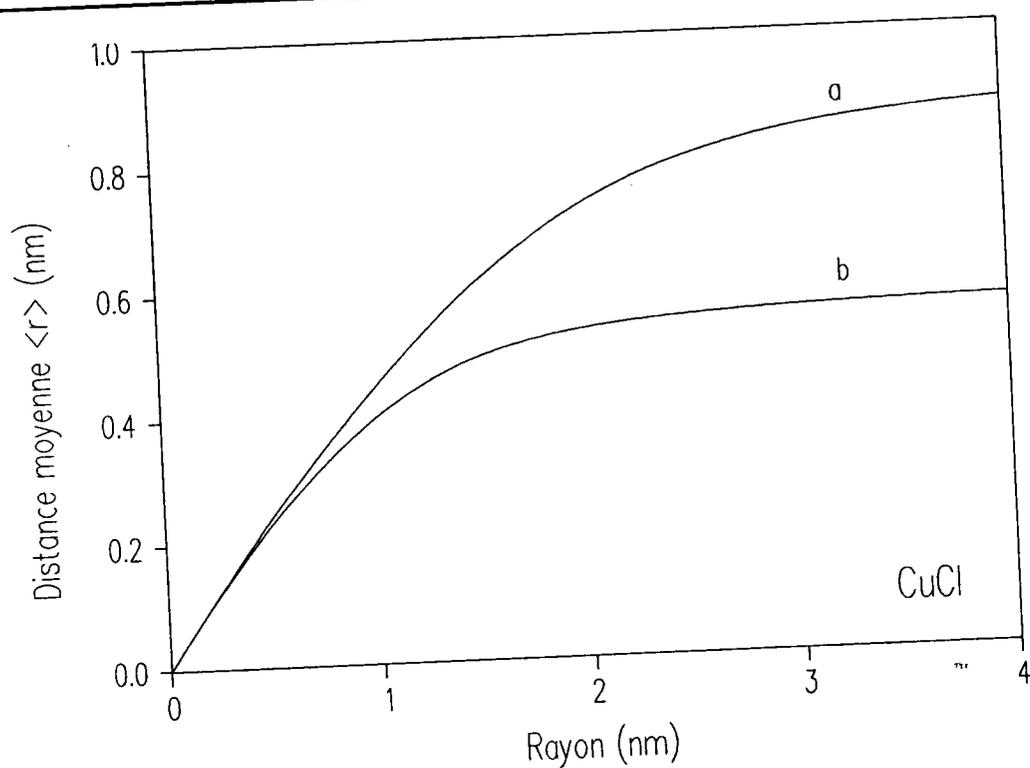
En minimisant l'expression (IV.7) par rapport au paramètre α , nous déterminons l'énergie totale du système E_d que nous comparons figures (IV.1) à l'énergie d'un exciton confiné sans interaction avec les phonons E_0 . Dans les petites sphères, le terme d'énergie cinétique est prédominant en raison du confinement quantique et les différentes courbes convergent alors lorsque $R \rightarrow 0$. Cependant, les contributions dues aux interactions électron-trou et exciton-phonon sont importantes dans les structures de plus grande taille et lorsque $R \rightarrow \infty$, nous retrouvons les valeurs limites 3D :

$$E_d^{3D} = - \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \left[\frac{11}{16\epsilon_0} + \frac{5}{16\epsilon_\infty} \right]^2 \quad (\text{IV.9a})$$

$$E_0^{3D} = - \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2 \epsilon_\infty^2} \quad (\text{IV.9b})$$

Afin d'illustrer l'influence de la corrélation électron-trou, nous avons également représenté l'énergie de corrélation de l'exciton W (que nous notons W_0 lorsque le couplage avec les phonons n'est pas pris en compte) définie par :

$$W = E_d - E_p \quad (\text{IV.10})$$



Figures (IV.2) : distance moyenne électron-trou en fonction du rayon de la microsphère, avec (a) et sans interaction exciton-phonon (b)

où E_p correspond à l'énergie d'un électron confiné dans l'état fondamental (décrit à l'aide de la fonction IV.6). Nous constatons que le confinement quantique a pour effet de diminuer fortement l'énergie de corrélation de l'exciton. Par contre, l'interaction avec les vibrations du réseau déstabilise la quasi-particule par l'ajout d'une contribution positive à son énergie. Dans les semi-conducteurs à l'état massif, l'énergie de corrélation électron-trou s'écrit :

$$W^{SD} = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \left[\frac{11}{16\epsilon_\infty} + \frac{5}{16\epsilon_0} \right]^2 + \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \left[\frac{5}{16} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^2 \quad (IV.11)$$

Alors que lorsque l'on ne tient pas compte de l'interaction avec les vibrations du réseau, nous avons $W_0^{SD} = E_0^{SD}$ puisque l'énergie de la particule libre s'annule lorsque $R \rightarrow \infty$. Les valeurs des différentes énergies à 3D sont données par :

$$\begin{array}{lll} E_d^{SD} = -196 \text{ meV} & E_0^{SD} = -525 \text{ meV} & W^{SD} = -181 \text{ meV (CuCl)} \\ = -26 \text{ meV} & = -45 \text{ meV} & = -25 \text{ meV (CdSe)} \end{array}$$

Les figures (IV.2) présentent la variation avec le rayon de la sphère de la distance moyenne électron-trou :

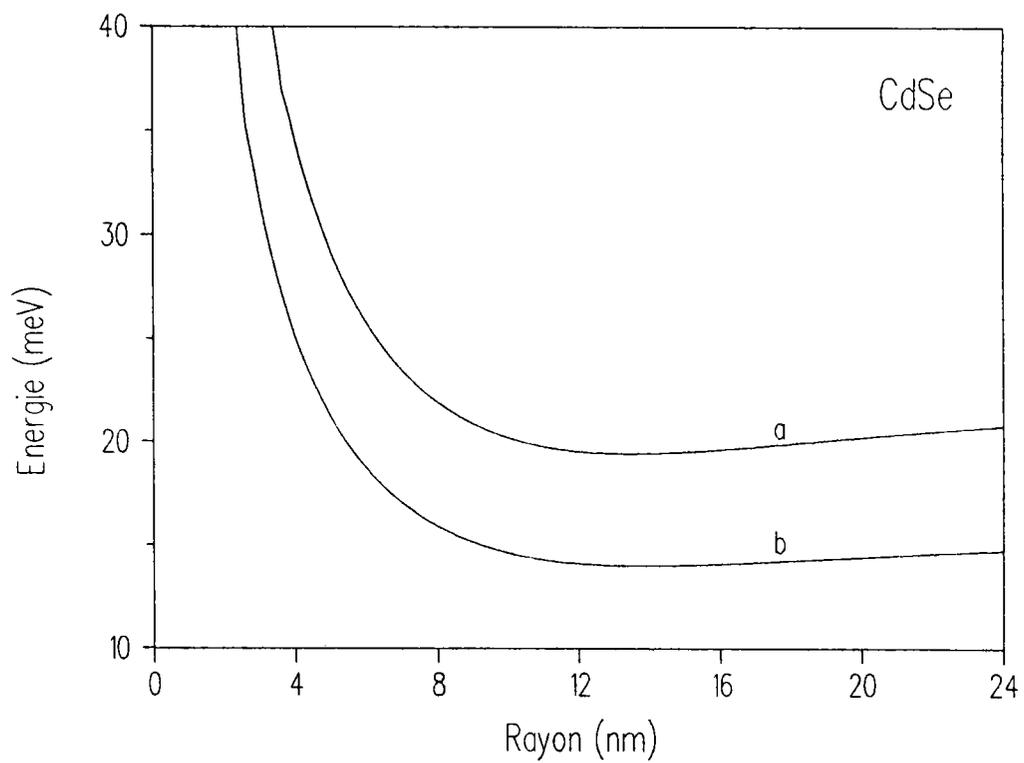
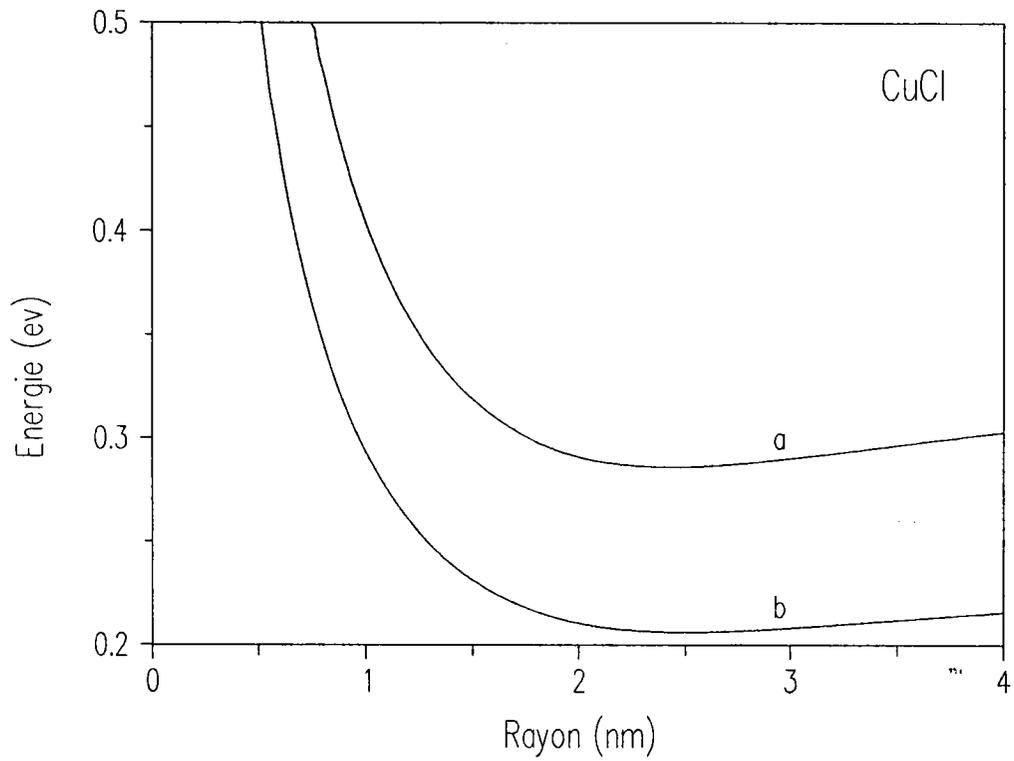
$$\langle r \rangle = \frac{1}{2} \frac{3R^2 \alpha^2 + \pi^2}{R^2 \alpha^3 + \alpha \pi^2} - R \frac{\exp(-2\alpha R)}{1 - \exp(-2\alpha R)} \quad (IV.12)$$

que nous notons $\langle r \rangle_0$ lorsque l'interaction avec les phonons n'est pas prise en compte. La distance moyenne séparant les deux particules varie peu dans les microstructures de grande taille, mais diminue très fortement avec le rayon de la sphère lorsque l'effet de confinement est important pour s'annuler dans la limite $R \rightarrow 0$ (en raison du modèle de puits infiniment profond). Le couplage avec les phonons a pour effet d'éloigner l'électron du trou fixe, et lorsque $R \rightarrow \infty$ nous retrouvons les résultats de l'étude correspondante dans les matériaux massifs :

$$\langle r \rangle^{SD} = 3a^*/2 \quad (IV.13a)$$

avec

$$a^* = \hbar^2 / [m^* e^2 (11/16\epsilon_0 + 5/16\epsilon_\infty)] \quad (IV.13b)$$



Figures (IV.3) : variation de V_{pol} et de l'énergie d'échange V_{ech} avec la taille de la sphère

$$\langle r \rangle_0^{3D} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \epsilon_{\infty}}{me^2} \quad (IV.14)$$

Dans les cas respectifs de CuCl et CdSe nous obtenons : $\langle r \rangle^{3D} = 0.9$ nm et $\langle r \rangle_0^{3D} = 0.6$ nm ; $\langle r \rangle^{3D} = 5$ nm et $\langle r \rangle_0^{3D} = 3.8$ nm.

La variation de l'énergie d'interaction exciton-phonon définie par :

$$V_{pol} = V_{ech} + V_{ep} \quad (IV.15)$$

de l'énergie d'échange V_{ech} et du facteur de Huang-rhys S avec le rayon de la microsphère sont représentées figures (IV.3) et (IV.4). Les différentes courbes présentent un minimum pour $R_0 \simeq 2$ nm et $R_0 \simeq 13$ nm dans les cas de CuCl et CdSe respectivement. En effet, l'interaction exciton-phonon diminue avec R dans les grandes sphères, mais augmente avec le confinement de l'électron lorsque $R < R_0$. Ce comportement est dû aux effets additionnés de l'interaction coulombienne et du confinement quantique, responsables de la localisation de l'électron dans les sphères de grande et petite taille. Lorsque $R \rightarrow \infty$, V_{pol} et l'énergie d'interaction électron-phonon tendent vers des valeurs limites données par [Munnix et Kartheuser 1982] :

$$V_{pol}^{3D} = \frac{11}{16} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{a^*} \quad (IV.16a)$$

$$V_{ech}^{3D} = - \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{a^*} \quad (IV.17b)$$

Le facteur de Huang-Rhys S^{3D} se déduit aisément de ces résultats à l'aide des relations (IV.8b) et (IV.15). Dans les semi-conducteurs massifs, nous avons donc :

| | | | |
|--------------------------|--------------------------|----------------|--------|
| $V_{pol}^{3D} = 246$ meV | $V_{ep}^{3D} = -111$ meV | $S^{3D} = 4.3$ | (CuCl) |
| $= 16.5$ meV | $= -7.5$ meV | $= 0.28$ | (CdSe) |

Ces résultats montrent que l'interaction exciton-phonon, qui déstabilise de manière importante la quasi-particule, est fortement dépendante de la taille de la sphère.

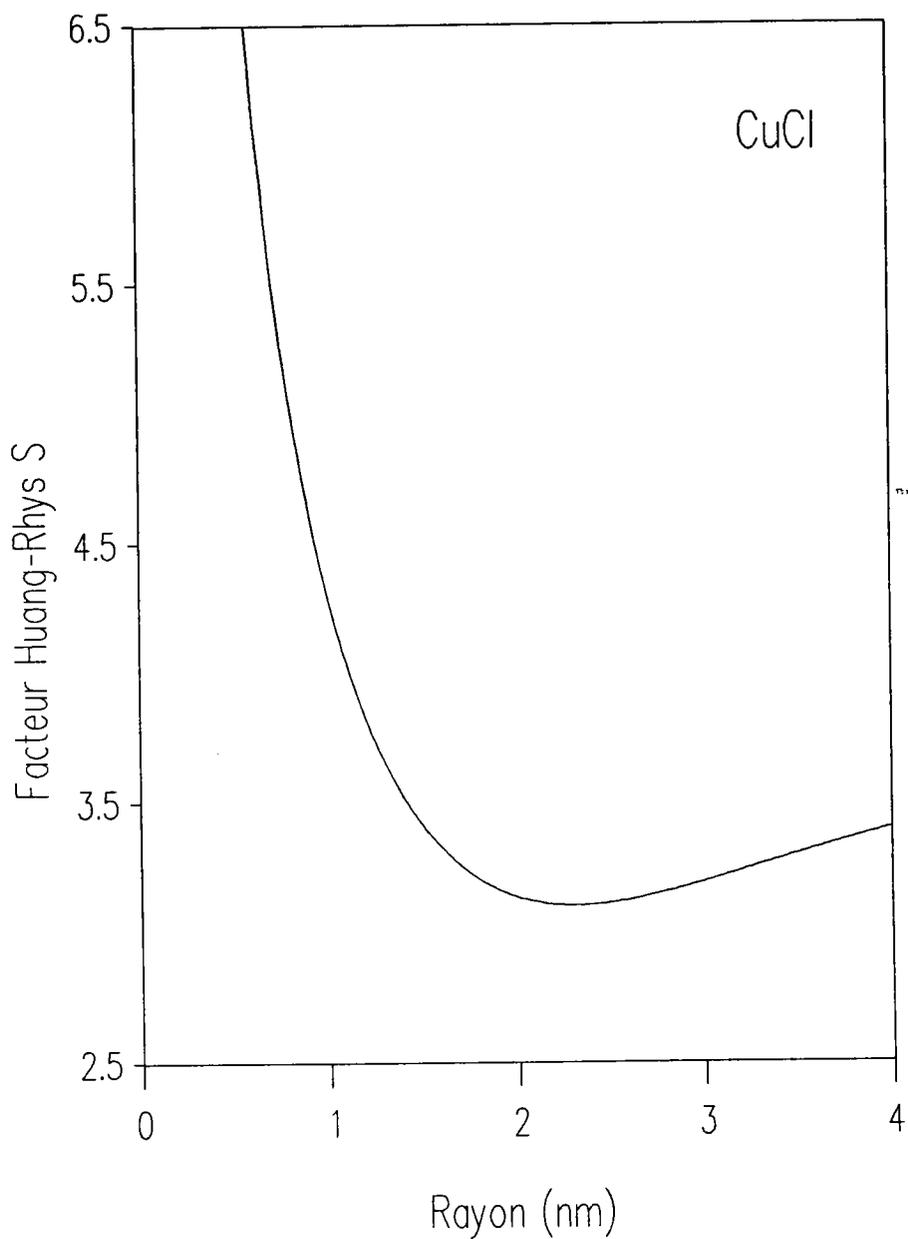


Figure (IV.4a) : facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton en fonction du rayon de la sphère, état 1s, cas de CuCl

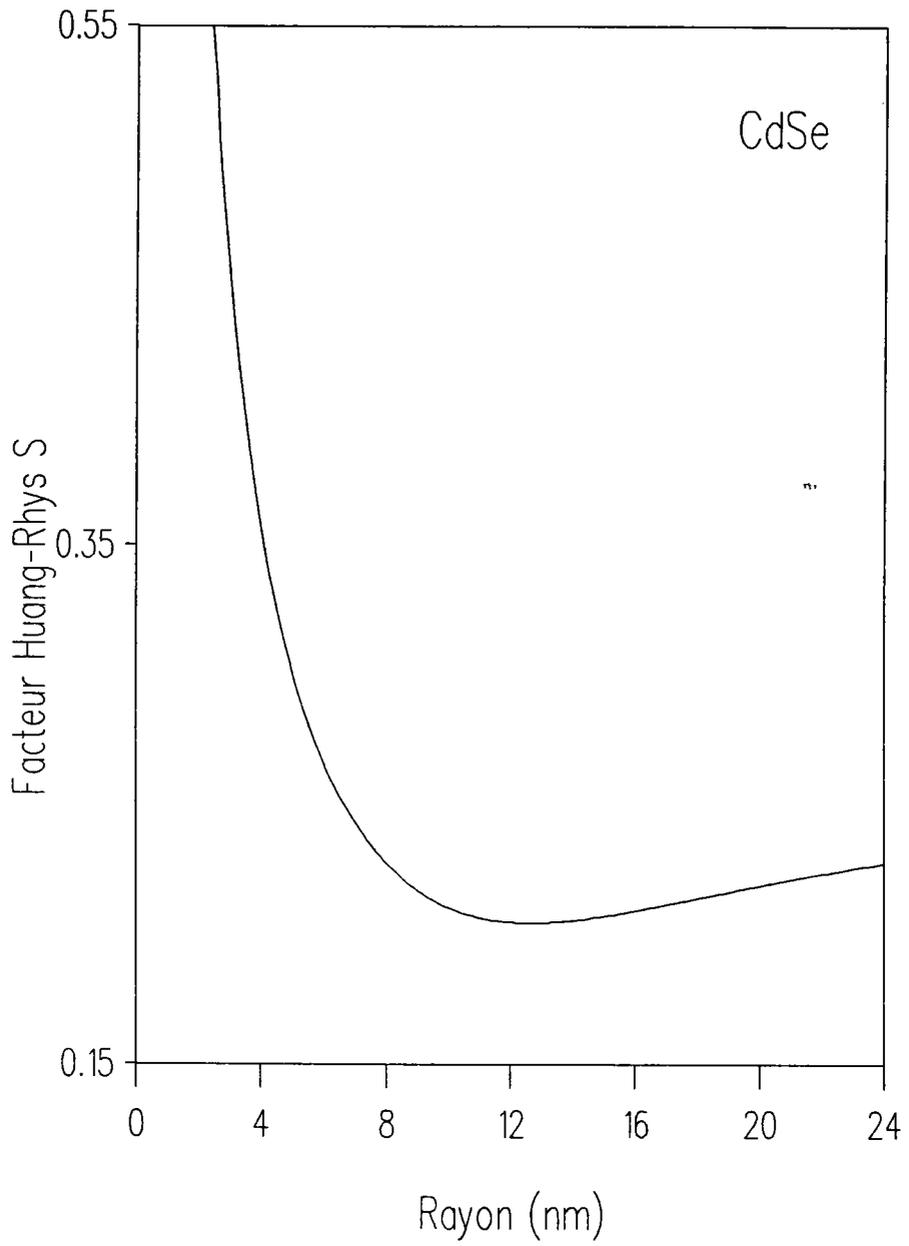


Figure (IV.4b) : facteur de Huang-Rhys en fonction du rayon de la sphère, état 1s, cas de CdSe

IV.4) ETATS EXCITES 2p

Nous considérons à présent les états excités 2p, de manière à étudier le couplage des excitons avec les phonons de surface SO.

Nous décrivons l'exciton dans l'état $2p_0$ en interaction avec les phonons à l'aide de la fonction d'onde électronique suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N j_1(\gamma r/R) Y_{10}(\theta, \phi) \exp(-\alpha r) \quad (\text{IV.18a})$$

où le facteur de normation est donné par :

$$N = [H_{202}(\alpha, R) R^3 / \gamma^3]^{-1/2} \quad (\text{IV.18b})$$

avec

$$H_{ijk}(\alpha, R) = \int_0^\gamma dx x^i \sin^j(x) j_1^k(x) \exp(-2\alpha R x / \gamma) \quad (\text{IV.18c})$$

Afin de déterminer l'énergie d'interaction exciton-phonon, nous devons minimaliser l'énergie totale du système qui s'écrit :

$$E_d = T(\alpha, R) + V_c(\alpha, R) + V_{\text{exch}}(\alpha, R) + V_{\text{ep}}^{\text{LO}}(\alpha, R) + V_{\text{ep}}^{\text{SO}}(\alpha, R) \quad (\text{IV.19})$$

où une contribution correspondant à l'interaction électron-phonon SO vient s'ajouter aux différents termes d'énergie dont les expressions sont données par :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\gamma^2}{R^2} - \alpha^2 + 2\alpha \frac{\gamma}{R} \left[\frac{H_{111}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R)} - \frac{H_{102}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R)} \right] \right\} \quad (\text{IV.20a})$$

$$V_c(\alpha, R) = - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \frac{\gamma}{R} \frac{H_{102}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R)} \quad (\text{IV.20b})$$

$$V_{\text{ech}}(\alpha, R) = (e^2) \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{R} \left[\gamma \frac{H_{102}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R)} - 1 \right] \quad (\text{IV.20c})$$

$$V_{\text{ep}}^{\text{LO}}(\alpha, R) = - \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [H_{202}(\alpha, R)]^{-2} \left\{ \frac{\gamma^6}{\pi^6} \sum_n \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) + \frac{4}{5} \sum_{\sigma} \frac{\gamma^6}{\sigma^8} \frac{1}{j_1^2(\sigma)} J_{\sigma}^2(\alpha, R) \right\} \quad (\text{IV.20d})$$

avec

$$J_n(\alpha, R) = \int_0^{\pi} dx \, x \sin(nx) j_1^2(\gamma x/\pi) \exp(-2\alpha R x/\pi) \quad (\text{IV.20e})$$

$$J_{\sigma}(\alpha, R) = \int_0^{\sigma} dx \, x^2 j_1^2(\gamma x/\sigma) j_2(x) \exp(-2\alpha R x/\sigma) \quad (\text{IV.20f})$$

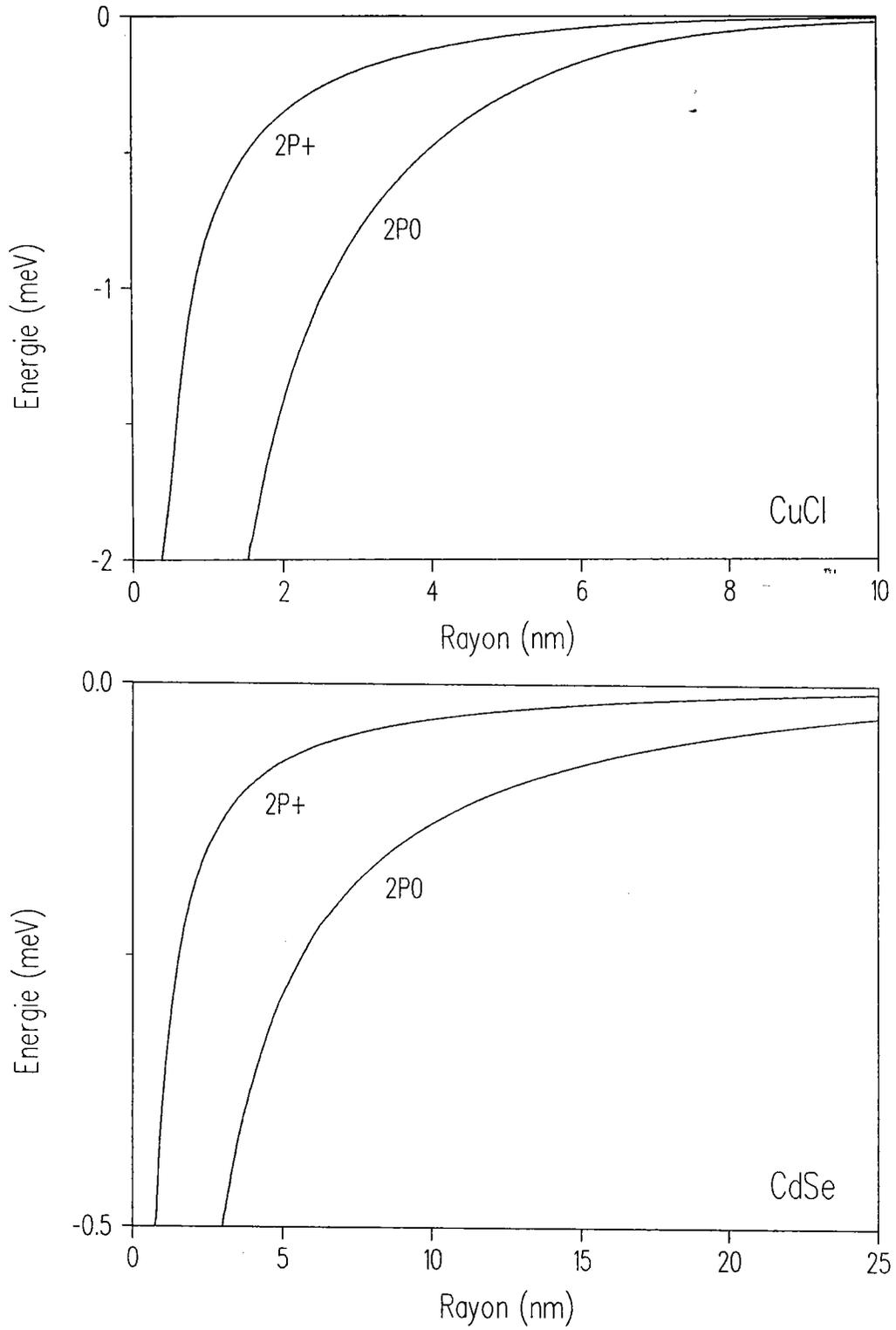
et

$$V_{\text{ep}}^{\text{SO}}(\alpha, R) = - \frac{4}{5} \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{\epsilon_{\infty} \epsilon_0}{(3\epsilon_{\text{ext}} + 2\epsilon_{\infty})(3\epsilon_{\text{ext}} + 2\epsilon_0)} \left[\frac{H_{402}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R) \gamma^2} \right]^2 \quad (\text{IV.20g})$$

De manière à étudier l'exciton dans l'état $2p_+$, nous considérons la fonction d'onde électronique suivante :

$$\psi(r) = N j_1(\gamma r/R) Y_{11}(\theta, \phi) \exp(-\alpha r) \quad (\text{IV.21})$$

Les expressions du facteur de normation, de l'énergie cinétique de l'électron, de l'énergie coulombienne et de l'énergie d'échange sont inchangées et données par les relations (IV.18b), (IV.20a), (IV.20b) et (IV.20c) respectivement.



Figures (IV.5) : variation de l'énergie d'interaction électron-phonon SO avec la taille de la microsphère, états $2p_0$ et $2p_+$

Par contre, les contributions relatives à l'interaction électron-phonon LO et SO sont à présent données par :

$$V_{ep}^{LO}(\alpha, R) = - \frac{e^2}{R} \left[\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] [H_{202}(\alpha, R)]^{-2} \left\{ \frac{\gamma^6}{\pi^6} \sum_n \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) + \frac{1}{5} \sum_{\sigma} \frac{\gamma^6}{\sigma^8} \frac{1}{j_1^2(\sigma)} J_{\sigma}^2(\alpha, R) \right\} \quad (IV.22a)$$

$$V_{ep}^{SO}(\alpha, R) = - \frac{4}{5} \frac{e^2}{R} \left[\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{\epsilon_{\infty} \epsilon_0}{(3\epsilon_{ext} + 2\epsilon_{\infty})(3\epsilon_{ext} + 2\epsilon_0)} \left[\frac{H_{402}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R) \gamma^2} \right]^2 \quad (IV.22b)$$

Nous présentons figures (IV.5) la variation de l'énergie d'interaction électron-phonon SO avec la taille du milieu. Les modes de surface sont propres aux microstructures, le couplage électron-phonon SO est donc nul dans la limite $R \rightarrow \infty$ et augmente lorsque le rayon de la sphère diminue. En comparant ces courbes à celles représentées figures (III.4), nous constatons cependant que l'interaction avec les phonons de surface est plus importante dans le cas d'un électron libre. En effet, la présence du trou localise davantage l'électron au centre de la microsphère alors que les vibrations de surfaces sont plus intenses aux limites du matériau. L'influence des modes de surface est cependant négligeable, les états électroniques interagissant de manière bien plus importante avec les phonons de volume LO.

La variation du facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton dans les états $2p_0$ et $2p_+$, et défini par :

$$V_{ep}^{LO}(\alpha, R) = - S(\alpha, R) \hbar \omega_{LO} \quad (IV.23)$$

est représentée figures (IV.6). Les différentes courbes admettent un minimum pour $R_0 \simeq 6$ nm et $R_0 \simeq 30$ nm dans les cas respectifs de CuCl et CdSe. En effet, dans les petites sphères le couplage électron-phonon augmente de façon drastique avec la

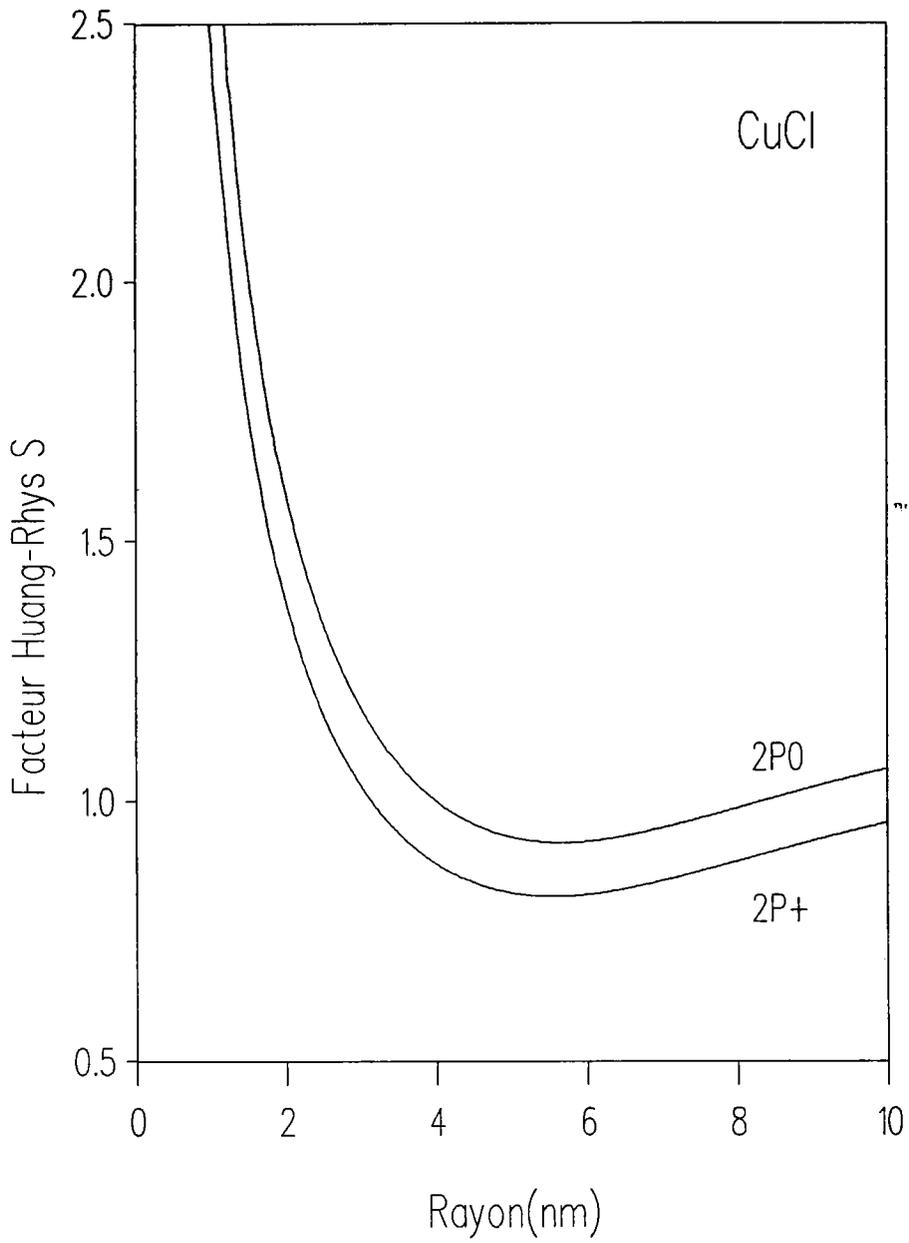


Figure (IV.6a) : facteurs de Huang-Rhys associés aux excitons $2p_0$ et $2p_+$ tracés en fonction de la taille du matériau, cas de CuCl

diminution de la taille du matériau. Par contre, lorsque $R > R_0$ le facteur S augmente avec le rayon de la microsphère pour atteindre une valeur limite correspondant au facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton dans les cristaux massifs. Dans les cas respectifs des états $2p_0$ et $2p_+$, nous avons :

$$S_{P_0}^{3D} = \frac{me^4}{\hbar^3 \omega_{LO}} \frac{1}{20} \frac{501}{256} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \frac{1}{5} \frac{501}{256} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right] \quad (IV.24)$$

$$S_{P_+}^{3D} = \frac{me^4}{\hbar^3 \omega_{LO}} \frac{1}{20} \frac{447}{256} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \frac{1}{5} \frac{447}{256} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right] \quad (IV.25)$$

Dans les semi-conducteurs qui nous intéressent, nous obtenons alors :

$$\begin{array}{lll} S_{P_0}^{3D} = 1.4 & S_{P_+}^{3D} = 1.2 & (\text{CuCl}) \\ = 0.09 & = 0.08 & (\text{CdSe}) \end{array}$$

Comme nous l'avons expliqué au précédent paragraphe, la variation de V_{ep}^{LO} avec la taille du milieu est due aux effets additionnés de l'interaction électron-trou et du confinement quantique de l'électron, responsables de la localisation de l'électron. La principale information découlant de ces résultats est que même dans le cas d'états excités, l'exciton interagit de manière bien plus importante avec les phonons de volume qu'avec les phonons de surface.

Nous présentons tableaux (IV.1) les valeurs du facteur S relatif aux différents états électroniques considérés dans des sphères de 1-6 nm de rayon.

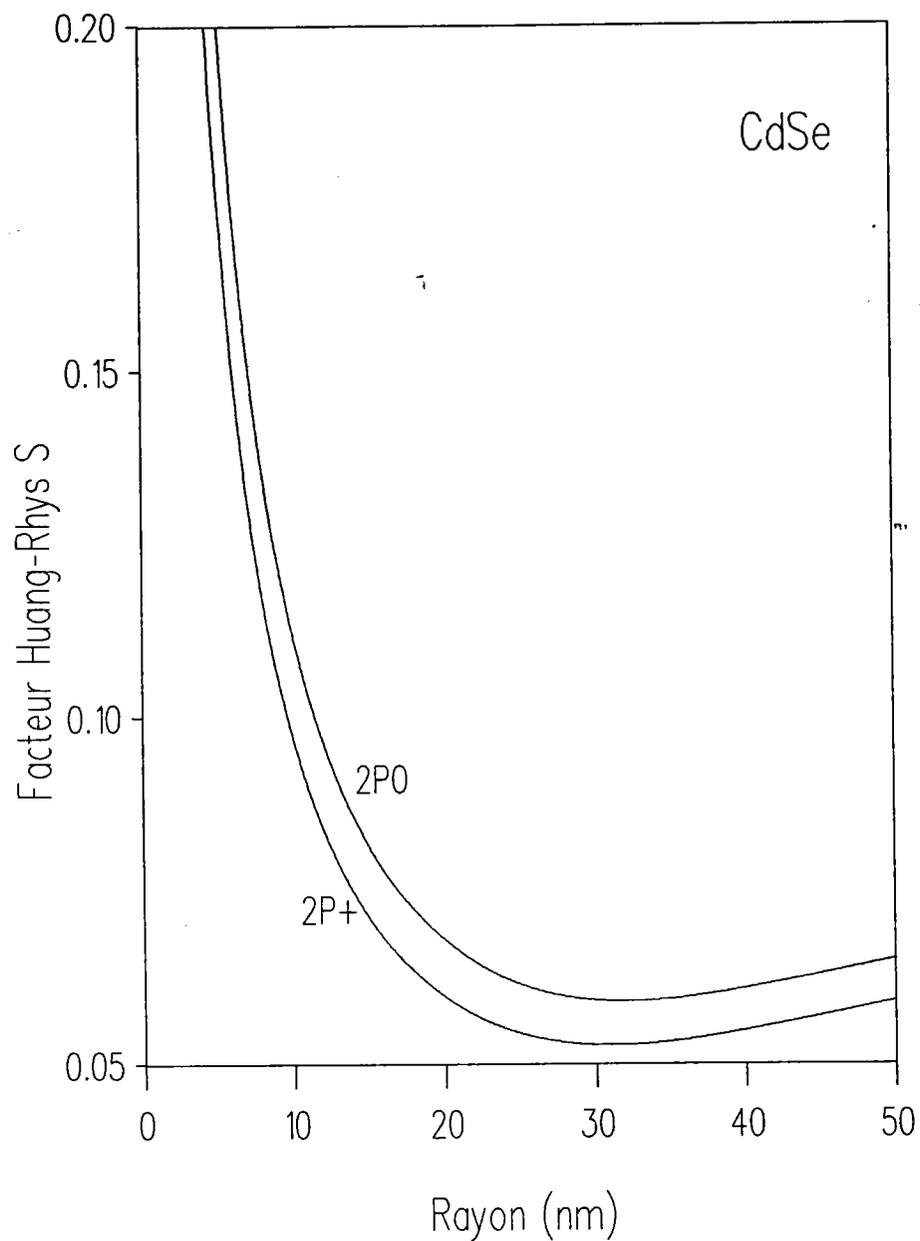


Figure (IV.6b) : Facteurs de Huang-Rhys associés aux excitons $2p_0$ et $2p_+$ tracés en fonction de la taille du matériau, cas de CdSe

| Matériau | CuCl | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| R (nm) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| S_{1s} | 4.22 | 3.14 | 3.19 | 3.39 | 3.56 | 3.68 |
| S_{2p_0} | 2.98 | 1.61 | 1.18 | 1.0 | 0.93 | 0.92 |
| S_{2p_+} | 2.57 | 1.40 | 1.03 | 0.88 | 0.82 | 0.82 |

Tableau (IV.1a) : facteur de Huang-Rhys S associé à l'exciton dans le modèle du pseudo-donneur, états $1s$, $2p_0$ et $2p_+$, cas de CuCl

| Matériau | CdSe | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| R (nm) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| S_{1s} | 1.23 | 0.64 | 0.45 | 0.35 | 0.30 | 0.26 |
| S_{2p_0} | 0.99 | 0.50 | 0.34 | 0.26 | 0.21 | 0.18 |
| S_{2p_+} | 0.85 | 0.43 | 0.29 | 0.22 | 0.18 | 0.15 |

Tableau (IV.1b) : facteur de Huang-Rhys S associé à l'exciton dans le modèle du pseudo-donneur, états $1s$, $2p_0$ et $2p_+$, cas de CdSe

CHAPITRE V

INTENSITE DU COUPLAGE EXCITON-PHONON DANS LES MICROSPHERES

V.1) INTRODUCTION

De nombreuses études expérimentales abordent le problème du couplage exciton-phonon dans les microsphères. Cette interaction contribue en effet à l'élargissement des raies excitoniques qui est d'une importance considérable dans ce type de structure. Le facteur de Huang-Rhys S , traduisant l'intensité du couplage exciton-phonon, a ainsi été mesuré dans des boîtes quantiques de taille diverses. Si les différentes études expérimentales rendent compte d'un facteur S du même ordre de grandeur, les conclusions relatives à la dépendance de ce dernier avec la taille du milieu sont diverses et contradictoires. En effet, alors que certaines font état d'un couplage exciton-phonon dont l'intensité diminue avec le rayon de la sphère [Alivisatos et al. 1989, Shiang et al. 1990, Bawendi et al. 1990], d'autres au contraire mettent en évidence une interaction exciton-phonon renforcée par le confinement quantique des porteurs [Uhrig et al. 1990, Woggon et al. 1994, Jungnickel et al. 1994] ou voire même indépendante de la taille du milieu [Klein et al. 1990]. Notons que nous considérons ici uniquement des travaux expérimentaux ayant permis une mesure effective du facteur S dans les sphères.

Le modèle du pseudo-donneur nous a permis de montrer que le couplage exciton-phonon est fortement dépendant du rayon de la microsphère. De manière à obtenir des résultats qualitatifs à ce problème, il convient cependant d'améliorer la description de l'exciton confiné. Le trou n'est bien évidemment pas fixe au centre de la sphère, mais animé d'un mouvement dont la prise en compte peut modifier de manière considérable les résultats du précédent chapitre. Rappelons en effet que la transformation canonique de Platzman nous a permis d'éliminer une contribution relative à l'énergie d'interaction trou-phonon, divergente en raison du modèle ponctuel utilisé pour décrire la quasi-particule de charge positive.

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéressons au seul facteur de Huang-Rhys S associé à l'exciton. Nous déterminons tout d'abord l'intensité du couplage exciton-phonon par l'intermédiaire d'un calcul variationnel. En utilisant une fonction d'onde d'essai à cinq paramètres, nous tenons compte de l'inertie de l'électron et du trou ainsi

que de la corrélation coulombienne. Afin de comparer notre modèle avec d'autres études théoriques [Efros 1992 1993, Nomura et Kobayashi 1992, Chen et al. 1994], nous reprenons ensuite nos calculs en modifiant la description des particules confinées et en négligeant la corrélation électron-trou. Les deux derniers paragraphes de cette cinquième partie sont consacrés à la comparaison théorie-expérience. Nous expliquons tout d'abord assez brièvement de quelle manière l'interaction avec les phonons peut provoquer un élargissement des raies excitoniques, avant de nous intéresser aux différentes méthodes de mesures du facteur S dans les microsphères. Nous confrontons ensuite nos résultats aux différentes valeurs expérimentales.

V.2) HAMILTONIEN

De manière à rendre compte de l'interaction des particules avec les vibrations optiques du réseau, nous devons ajouter à l'Hamiltonien excitonique défini au premier chapitre des termes relatifs aux couplages électron-phonon et trou-phonon [Haken 1963]. Dans le cas d'une microsphère de semi-conducteur, nous obtenons alors :

$$\begin{aligned}
 H_x = & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{r_h}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_\infty |r_e - r_h|} + V_w(r_e) + V_w(r_h) \\
 & + \sum_{qlm} \hbar\omega_{LO} a_{lm}^+(q) a_{lm}(q) + \sum_{lm} \hbar\omega_l b_{lm}^+ b_{lm} \\
 & + \sum_{qlm} V_l(q) j_l(qr_e) Y_{lm}(\theta_e, \phi_e) a_{lm}(q) + \text{h.c.} \\
 & - \sum_{qlm} V_l(q) j_l(qr_h) Y_{lm}(\theta_h, \phi_h) a_{lm}(q) + \text{h.c.} \\
 & + \sum_{lm} S_l (r_e/R)^l Y_{lm}(\theta_e, \phi_e) b_{lm} + \text{h.c.} \\
 & - \sum_{lm} S_l (r_h/R)^l Y_{lm}(\theta_h, \phi_h) b_{lm} + \text{h.c.}
 \end{aligned} \tag{V.1}$$

où r_e et r_h correspondent aux vecteurs positions de l'électron et du trou. Dans le cadre de l'approximation adiabatique nous nous intéressons uniquement à l'exciton dans l'état fondamental, auquel correspond une fonction d'onde radiale. Il n'y a donc pas d'interaction exciton-phonon SO et nous éliminons de suite les termes correspondants. Le traitement est à nouveau totalement analogue à celui développé au troisième chapitre dans le cas d'un électron ; nous appliquons à l'Hamiltonien du système la transformation canonique suivante :

$$H' = e^{-S} H e^S \tag{V.2}$$

avec

$$S = \sum_{\mathbf{q}lm} \left\{ \frac{V_1(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{LO}} [\rho_e(\mathbf{q}, l, m) - \rho_h(\mathbf{q}, l, m)] a_{lm}(\mathbf{q}) - \frac{V_1^*(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{LO}} [\rho_e^*(\mathbf{q}, l, m) - \rho_h^*(\mathbf{q}, l, m)] a_{lm}^+(\mathbf{q}) \right\} \quad (\text{V.3})$$

et

$$\rho_e(\mathbf{q}, l, m) = \langle \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | j_l(q\mathbf{r}_e) Y_{lm}(\theta_e, \phi_e) | \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle \quad (\text{V.4a})$$

$$\rho_h(\mathbf{q}, l, m) = \langle \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | j_l(q\mathbf{r}_h) Y_{lm}(\theta_h, \phi_h) | \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle \quad (\text{V.4b})$$

où la quantité $\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ correspond à la fonction d'onde de la quasi-particule. L'énergie totale du système exciton-phonon LO est alors donnée par :

$$E_x(\mathbf{R}) = T_x(\mathbf{R}) + V_c(\mathbf{R}) + V_{ep}(\mathbf{R}) \quad (\text{V.5a})$$

avec

$$T_x(\mathbf{R}) = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \langle \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | \nabla_e^2 | \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle - \frac{\hbar^2}{2m_h} \langle \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | \nabla_h^2 | \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle \quad (\text{V.5b})$$

$$V_c(\mathbf{R}) = - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \langle \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | 1/|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h| | \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle \quad (\text{V.5c})$$

$$V_{ep}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{q}lm} \frac{|V_1(\mathbf{q})|^2}{\hbar\omega_{LO}} |\rho_e(\mathbf{q}, l, m) - \rho_h(\mathbf{q}, l, m)|^2 \quad (\text{V.5d})$$

Les différents termes de la relation (V.5a) rendent compte respectivement de l'énergie cinétique de la quasi-particule, de l'interaction coulombienne et du couplage exciton-phonon.

Le choix de la fonction d'onde excitonique est essentiel pour traiter le problème qui nous intéresse. En effet, les coordonnées du centre de masse et du mouvement relatif des particules ne sont pas séparables dans le cas de microsphères de semi-conducteur. En conséquence et contrairement au cas 3D (voir annexe D), nous utilisons un Hamiltonien d'interaction symétrique par rapport aux positions de l'électron et du trou

et parfaitement indépendant des masses effectives. Or le couplage exciton-phonon dépend du recouvrement des densités de charge électroniques positive et négative, lequel est non nul en raison de l'inertie différente des particules. Il est alors impératif d'utiliser une fonction d'onde excitonique prenant en compte les masses différentes de l'électron et du trou, une fonction symétrique suivant les positions des deux particules rendant compte inexorablement d'un couplage exciton-phonon nul.

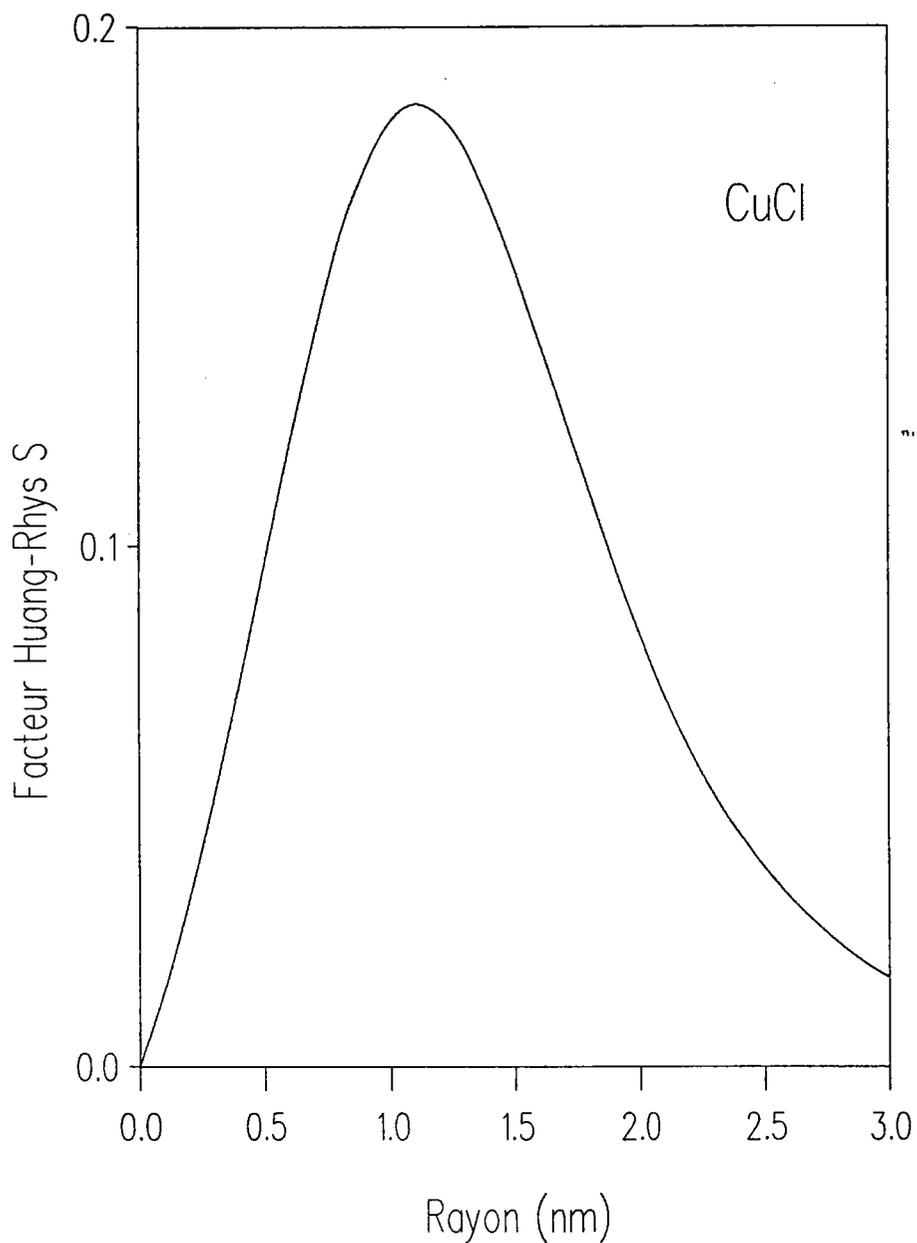


Figure V.1a : variation du facteur de Huang-Rhys S associé à l'exciton avec la taille de la sphère, cas de CuCl

V.3) PAIRE ELECTRON-TROU CORRELEE

Nous décrivons l'exciton confiné en interaction avec les vibrations du réseau à l'aide de la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = N r_e^{\alpha_e} r_h^{\alpha_h} \exp(-\beta_e r_e) \exp(-\beta_h r_h) \exp(-\zeta |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) \quad (\text{V.6})$$

avec

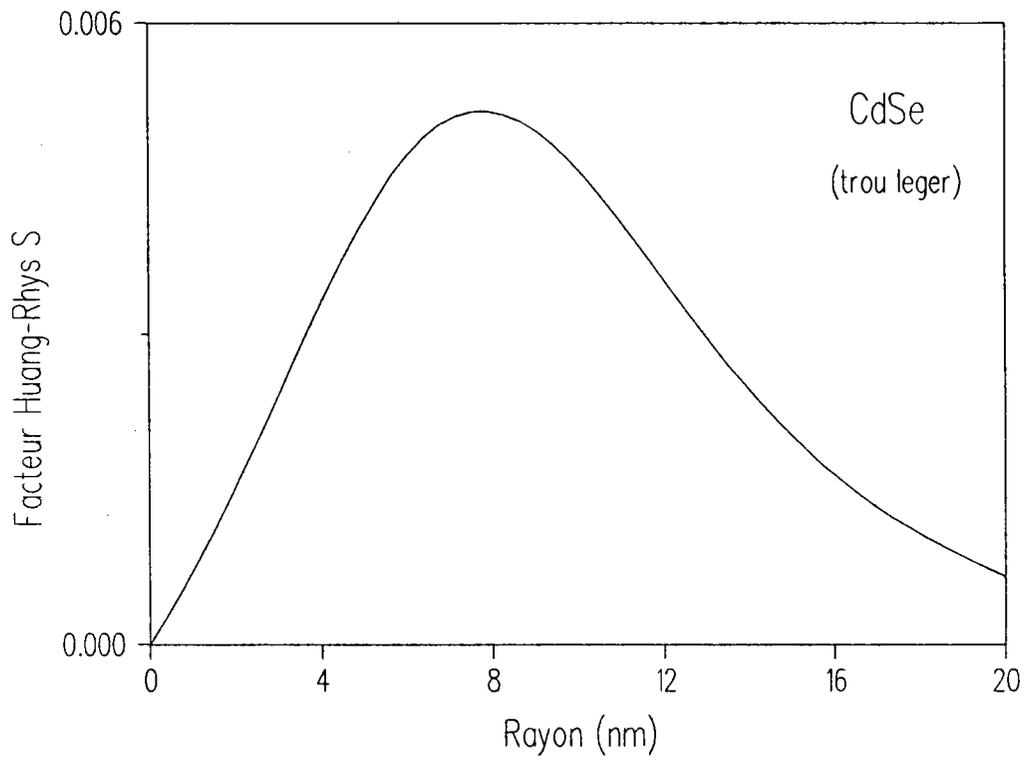
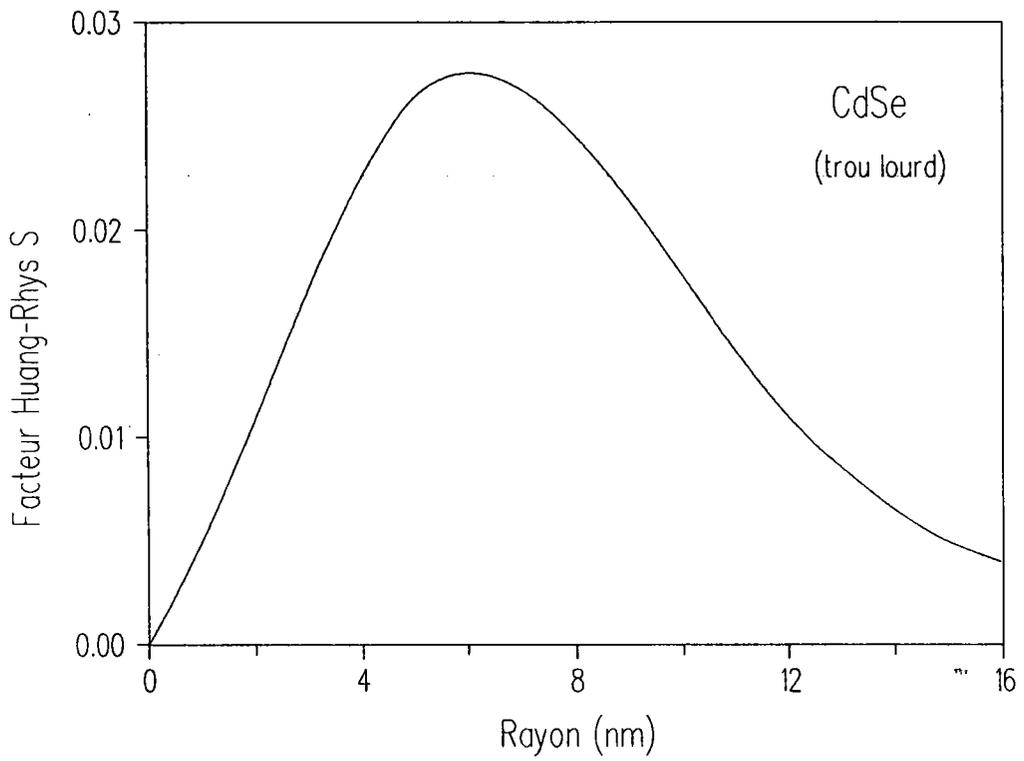
$$f(r) = \frac{\sin(\pi r/R)}{r}$$

où N est un facteur de normation, et déterminons l'énergie totale du système en minimalisant l'expression (V.5) par rapport aux paramètres variationnels α_e , α_h , β_e , β_h et ζ . Nous nous intéressons ici uniquement au terme relatif au couplage exciton-phonon. En effet, si l'interaction avec les phonons fait apparaître une contribution négative à l'énergie de la quasi-particule (relation V.5d), le calcul numérique montre que cette dernière est tout à fait négligeable puisque les énergies cinétique, coulombienne et totale de l'exciton sont inchangées par la présence de ce terme supplémentaire.

Nous présentons figures (V.1) la variation avec le rayon de la sphère du facteur de Huang-Rhys $S(R)$ associé à l'exciton et défini par :

$$V_{ep}(R) = - S(R) \hbar \omega_{LO} \quad (\text{V.7})$$

Nous constatons que le facteur $S(R)$ présente un maximum pour $R_0 \simeq 1.2$ nm et $R_0 \simeq 8-6$ nm (trou léger-lourd) dans les cas respectifs de CuCl et CdSe. En effet, le couplage exciton-phonon diminue fortement avec R dans les sphères de petite taille et s'annule lorsque $R \rightarrow 0$; le confinement quantique provoquant alors un recouvrement total des densités de charge relatives à l'électron et au trou. Par contre, lorsque $R > R_0$ notre calcul rend compte d'un facteur de Huang-Rhys qui diminue lorsque le rayon de la microsphère augmente et s'annule dans la limite $R \rightarrow \infty$. En effet, la fonction d'onde (V.6) est asymétrique par rapport aux positions de l'électron et du trou dans



Figures V.1b : variation du facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton avec la taille de la sphère, cas de CdSe

les petites sphères, mais devient progressivement symétrique lorsque la taille du matériau est plus importante pour finalement tendre vers :

$$\psi_x(r_e, r_h) = \exp(-|r_e - r_h|/a_x^{3D}) \quad (V.8)$$

qui correspond à la fonction d'onde exacte de l'exciton dans les semi-conducteurs à l'état massif. Nous obtenons alors un facteur $S(R)$ nul lorsque $R \rightarrow \infty$, quel que soit le matériau étudié. Ce comportement est en désaccord avec les études théoriques correspondantes dans les cristaux massifs, la densité de charge excitonique n'étant pas forcément nulle dans les semi-conducteurs.

Notre développement est en fait uniquement valable lorsque l'exciton correspond à un état de paire électron-trou corrélée, c'est-à-dire dans le cas d'un confinement quantique important, puisque nous étudions les interactions électron-phonon et trou-phonon de manière bien distincte. Dans les cristaux massifs comme dans les sphères de grande taille, l'étude du couplage avec les vibrations du réseau de l'exciton proprement dit nécessite la séparation des coordonnées du centre de masse et du mouvement relatif. En pratique, nous considérons que nos résultats sont valables pour des sphères de rayon $R < R_0$ et en déduisons que le couplage exciton-phonon diminue avec R dans les structures de petite taille. Nos calculs ne permettant pas de discuter d'une manière plus générale la variation du couplage exciton-phonon avec le rayon de la sphère, il est indispensable de reprendre ce travail dans les cristaux massifs.

Nous étudions l'interaction exciton-phonon à 3D dans le cadre de l'approximation adiabatique, en supposant l'exciton piégé dans un puits de potentiel dû à la déformation du réseau qu'il a lui même provoquée. En considérant le centre de masse de la quasi-particule fixe à l'origine de notre repère (le détail des calculs est donné en annexe D), le facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton est donné par [Nomura et Kabayashi 1992] :

$$S^{3D} = \frac{e^2}{\hbar\omega_{LO}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{a_x^{3D}} \frac{(m_e - m_h)^2 (5m_e^2 + 14m_e m_h + 5m_h^2)}{16m_e m_h (m_e + m_h)^2} \quad (V.9)$$

Nous obtenons alors $S^{3D} = 14-6.5$ pour CuCl ($a_x^3 = 0.5-1$ nm) et $S^{3D} = 0.5-0.35$ (trou léger, $a_x^{3D} = 3.3-5$ nm) et $S^{3D} = 2.5-1.6$ (trou lourd, $a_x^{3D} = 2.9-4.5$ nm) dans le cas de

CdSe. Il convient cependant de considérer ces résultats avec beaucoup de réserves. En effet, nous avons tout d'abord simplifié ce modèle de l'exciton auto-piégé en supposant le centre de masse immobile. D'autre part, bien que l'interaction trou-phonon soit considérable dans les composés de type II-VI et I-VII (en raison de la lourde masse m_h) alors que l'inertie de l'exciton est importante, les densités de charge de l'électron et du trou tendent à s'annuler lorsque le rayon de Bohr excitonique est petit. L'approximation adiabatique, pleinement justifiée dans les microsphères en raison du confinement quantique des porteurs, est alors discutable à 3D ; l'intensité du couplage exciton-phonon n'étant pas forcément suffisante pour considérer les mouvements électroniques et ioniques découplés. Ces considérations n'affectent toutefois en rien les résultats de notre calcul numérique, dont la validité est réduite aux sphères de petite taille pour les raisons que nous avons évoquées précédemment. Notons également que des études expérimentales font état des résultats suivants : $S^{3D} \simeq 0.2$ dans CdSe [Woggon et al. 1993] et $S^{3D} \simeq 0$ pour l'état fondamental $1s$ dans CuCl [Song 1967]. Le résultat de Song est motivé par l'observation d'une raie d'absorption excitonique dénuée de réplique phononique [Ringeissen 1967], qui apparaît de manière plus claire encore dans les spectres d'absorption à deux photons [Bivas et al. 1972].

Afin de comparer nos résultats avec le cas 3D, il serait nécessaire de reprendre également les travaux concernant le couplage exciton-phonon dans les cristaux massifs en dehors de l'approximation adiabatique. Nous avons vu en effet que cette dernière est discutable à 3D, alors que le facteur de Huang-Rhys que nous venons de calculer est défini dans le cadre de cette approximation. Il s'agit là d'un travail important n'entrant pas dans le cadre de cette thèse qui est motivée par l'étude des microsphères.

Nous pouvons dégager de nos investigations théoriques les résultats suivants :

- bien que le domaine de validité de notre calcul soit limité aux sphères de très petite taille, nous pouvons rendre compte d'une valeur réaliste du facteur de Huang-Rhys dans le cas de CuCl : $S \simeq 0.2$ pour $R \simeq 1$ nm.
- le couplage exciton-phonon diminue avec la taille du milieu dans les microsphères de CdSe de petite taille.

Remarque : Les résultats de ce paragraphe sont en total désaccord avec ceux du quatrième chapitre, qui rendent compte d'un couplage exciton-phonon déstabilisant fortement l'état électronique et d'un facteur S variant d'une tout autre manière avec le rayon de la sphère. Il faut cependant rappeler que le modèle du pseudo-donneur nécessite l'évacuation du terme d'énergie d'interaction trou-phonon par l'intermédiaire de la transformation canonique de Platzman, le facteur de Huang-Rhys correspondant alors plus précisément à l'électron. Si ce modèle simple nous a permis de montrer que le couplage exciton-phonon est fortement dépendant de la taille de la sphère, celui-ci n'est pas adapté à une étude qualitative du problème. Les résultats du précédent chapitre nous seront toutefois fort utiles par la suite, puisqu'ils sont relatifs à des états impuretés.

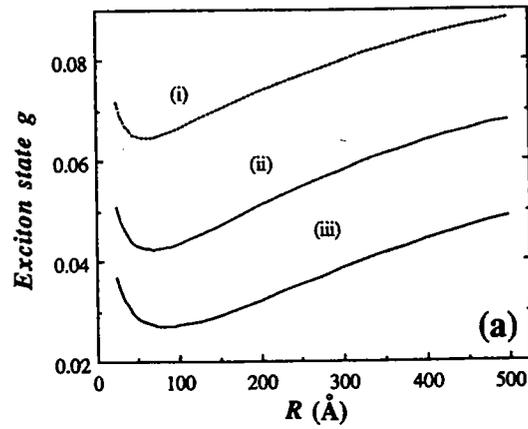


Figure V.2a : facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton dans des microsphères de CdSe, d'après [Nomura et Kobayashi 1992]. Différents paramètres sont utilisés pour décrire le trou (\Rightarrow trois courbes).

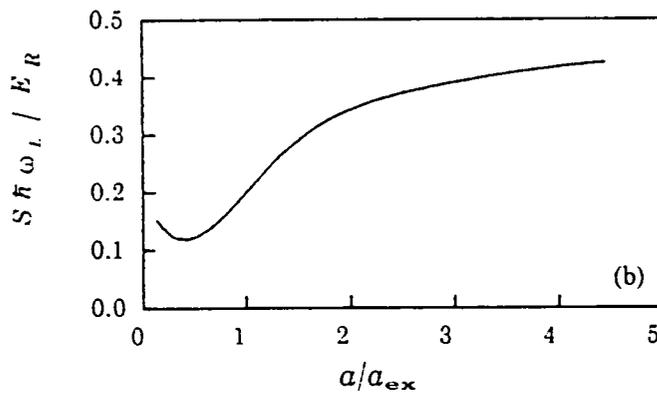


Figure V.2b : facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton dans CdS, calculé par [Chen et al. 1994] ; a correspond au rayon de la sphère et a_{ex} au rayon de Bohr excitonique.

V.4) PAIRE ELECTRON-TROU NON CORRELEE

En régime de confinement fort, la fonction d'onde enveloppe de l'exciton peut être assimilée au produit d'une fonction électronique par une fonction de trou, la corrélation coulombienne ne modifiant que très faiblement l'énergie de la quasi-particule. Une telle description nécessite cependant une distinction entre l'électron et le trou confinés, une fonction d'onde symétrique par rapport aux positions de ces derniers conduisant inexorablement à un facteur S nul quelle que soit la taille du matériau [Schmitt-Rink 1987].

Afin d'étudier l'interaction exciton-phonon dans les cas de CdSe, CdS et GaAs [Efros 1992 1993, Nomura et Kobayashi 1992, Chen et al. 1994], les auteurs ont pris en compte la dégénérescence de la bande de valence. L'expression du facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton et déterminé par Efros est donnée par :

$$S \simeq 0.02 \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{\hbar\omega_{LO}} \quad (V.11)$$

alors que les résultats obtenus par Nomura et Kobayashi et Chen et al. sont présentés figure (V.2). Les calculs concernant CdSe et CdS sont tout à fait comparables, ces semi-conducteurs de type II-IV ont en effet des caractéristiques assez proches. Les calculs de Chen et al. appliqués à CdSe devraient donner des résultats similaires à ceux présentés figure (V.2b). Notons cependant que le couplage électron-phonon est un peu plus faible dans CdSe, qui possède un caractère ionique moins marqué.

La fonction d'onde enveloppe excitonique la plus élaborée ayant été utilisée par [Chen et al. 1994], nous discutons ici uniquement les résultats correspondants présentés figure (V.2b). Nous constatons que le facteur S ainsi déterminé présente un minimum pour $R_0 \simeq 1-1.5$ nm (suivant les paramètres numériques utilisés, le rayon de Bohr excitonique est généralement donné par $a_x^{3D} = 2-3$ nm). En effet, l'interaction exciton-phonon diminue avec la taille du milieu en raison du recouvrement des densités de charge relatives à l'électron et au trou. Cependant, lorsque le rayon de la sphère est inférieur à R_0 , le facteur S augmente avec le confinement quantique. Notons par ailleurs que la relation (V.11) rend compte d'un facteur S divergent dans la

limite $R \rightarrow 0$. Sans entrer dans le détail de ces modèles compliqués, nous pouvons dire que ce comportement est étroitement lié à la bande de valence qui est dégénérée à 3D. Dans les microsphères, l'effet du confinement quantique provoque un "mélange" des états de la bande de valence et une levée de dégénérescence [Xia 1989, Grigorian et al. 1990, Koch 1992, Efros 1992-2]. En clair, on distingue différents états de trous dans les microsphères, et les fonctions d'onde enveloppe correspondantes sont des combinaisons linéaires de fonctions s'annulant à la surface de la sphère. La description du trou n'est alors en aucun cas équivalente à celle de l'électron de la bande de conduction, et la densité de charge excitonique ne s'annule pas dans les petites sphères. D'où la divergence du facteur S.

En comparant les résultats de notre étude théorique avec les précédents, nous pouvons dégager des différences importantes concernant :

- le comportement dans la limite $R \rightarrow 0$, que nous avons expliqué précédemment.
- la valeur effective du facteur S. Le modèle que nous avons utilisé conduit, dans le cas de CdSe, à une exagération du recouvrement des densités de charge relatives à l'électron et au trou. Le facteur de Huang-Rhys ainsi calculé est en effet un ordre de grandeur inférieur au facteur S présenté figure (V.2b). Notons cependant que si notre étude est en désaccord avec celles effectuées par [Efros 1992 1993, Nomura et Kobayashi 1992] à propos de la variation avec R du couplage exciton-phonon, l'ordre de grandeur du facteur S calculé est le même.

La comparaison entre les différents résultats théoriques montre qu'un modèle à deux bandes non dégénérées n'est pas adapté au cas de CdSe. Nos calculs ont toutefois permis de montrer de manière quantitative que le couplage exciton-phonon diminue avec la taille des sphères dans CdSe. Rappelons également que nous avons particularisé notre étude au cas de CuCl, composé de type I-VII pour lequel un modèle à deux bandes non dégénérées est bien adapté.

Afin de nous assurer que nos résultats sont effectivement liés au modèle à deux bandes dans la limite $R \rightarrow 0$, il nous semble intéressant de reprendre nos calculs en décrivant l'exciton confiné d'une manière quelque peu analogue aux travaux précédemment cités. Nous utilisons alors une combinaison linéaire de fonctions de Bessel d'ordre zéro pour rendre compte de la quasi-particule de charge positive.

En négligeant la corrélation coulombienne, nous décrivons l'exciton confiné à l'aide de la fonction d'essai suivante :

$$\psi_x(r_e, r_h) = N \frac{\sin(\pi r_e/R)}{r_e} \left[\frac{\sin(\pi r_h/R)}{r_h} + \alpha \frac{\sin(2\pi r_h/R)}{r_h} \right] \quad (\text{V.13a})$$

où α est un paramètre variationnel et N un facteur de normation donné par :

$$N = \frac{1}{2\pi R \sqrt{1+\alpha^2}} \quad (\text{V.13b})$$

Les fonctions de distribution de charge radiales associées au trou et à l'électron s'écrivent alors :

$$G_h(r) = \frac{2}{R} \frac{1}{1+\alpha^2} [\sin(\pi r/R) + \alpha \sin(2\pi r/R)]^2 \quad (\text{V.14a})$$

$$G_e(r) = \frac{2}{R} \sin^2(\pi r/R) \quad (\text{V.14b})$$

Nous déterminons l'énergie totale du système en minimisant par rapport à α l'expression suivante :

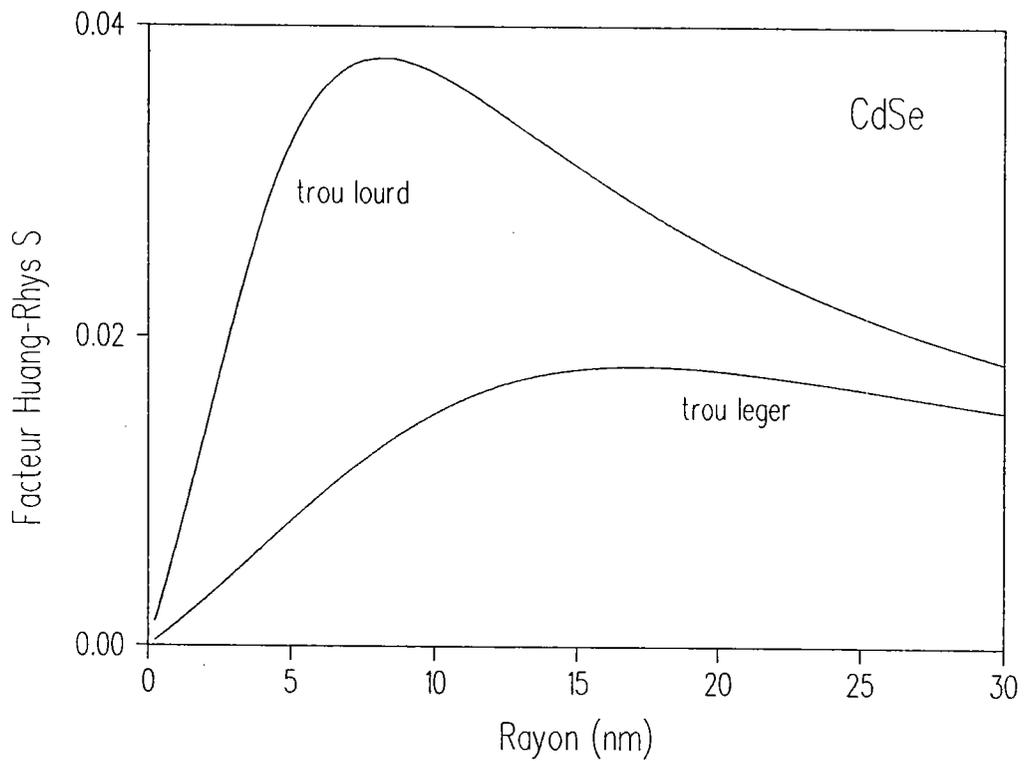
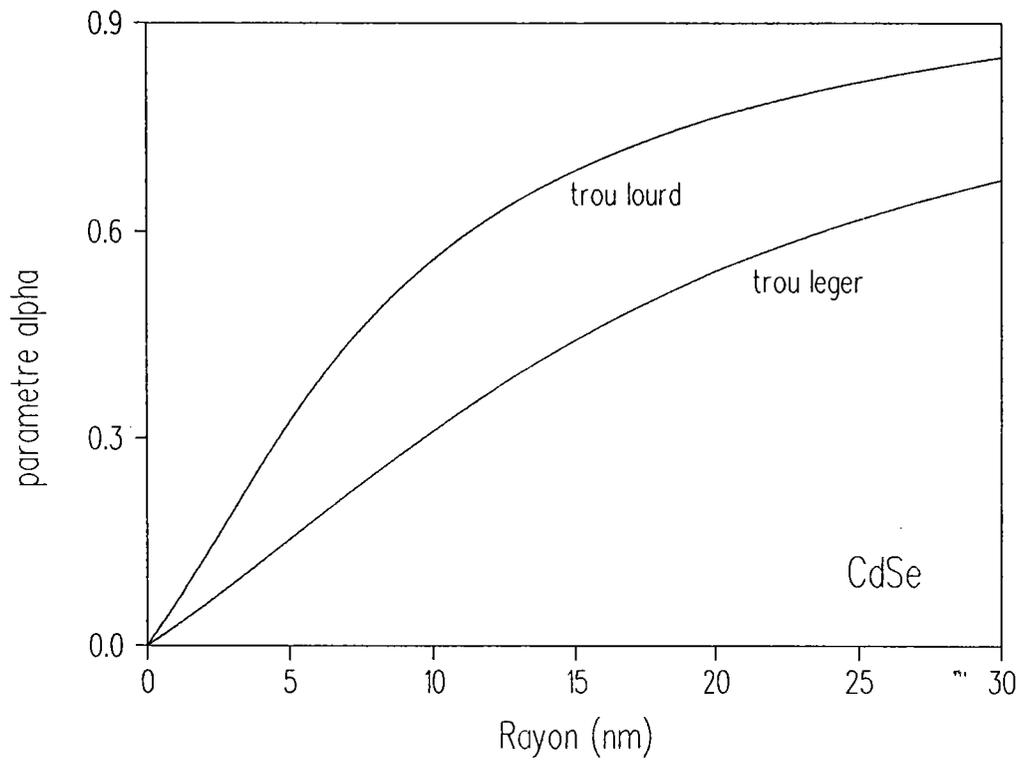
$$E_x(\alpha, R) = T(\alpha, R) + V_c(\alpha, R) + V_{ep}(\alpha, R) \quad (\text{V.15})$$

Les différents termes correspondant aux énergies cinétique, coulombienne et d'interaction exciton-phonon sont donnés par :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\pi^2}{R^2} + \frac{\hbar^2}{2m_h} \frac{\pi^2}{R^2} \frac{1+4\alpha^2}{1+\alpha^2} \quad (\text{V.16a})$$

$$V_c(\alpha, R) = - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \frac{2}{\pi R} \frac{A + 2\alpha B + \alpha^2 C}{1+\alpha^2} \quad (\text{V.16b})$$

$$V_{ep}(\alpha, R) = - S(R) \hbar \omega_{LO} \quad (\text{V.16c})$$



Figures V.3-V.4 : variation du paramètre variationnel α et du facteur S calculés avec la fonction d'onde (V.13)

avec

$$S(R) = \frac{e}{\hbar\omega_{LO}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{\alpha^2}{R\pi^2(1 + \alpha^2)} (D + 2\alpha E + \alpha^2 F) \quad (V.16d)$$

et

$$\begin{aligned} A &= 2.806 & B &= 0.513 & C &= 2.796 & D &= 5.530 \\ E &= 0.841 & F &= 0.542 \end{aligned} \quad (V.16e)$$

Nous présentons figure (V.3) la variation du paramètre variationnel α avec le rayon de la sphère. Nous constatons que ce paramètre diminue avec la taille du milieu pour s'annuler lorsque $R \rightarrow 0$. Il en est alors de même pour la densité de charge excitonique, ce qui est parfaitement corroboré par la figure (V.5) qui représente le recouvrement des densités de charge relatives à l'électron et au trou. En conséquence la variation du facteur S reste inchangée par rapport aux résultats obtenus au précédent paragraphe, comme le montre la figure (V.4). L'utilisation d'un modèle à deux bandes non dégénérées conduit donc bien au résultat suivant : le couplage exciton-phonon diminue avec R dans les petites sphères et s'annule dans la limite $R \rightarrow 0$.

Il est important de faire plusieurs remarques concernant les développements que nous venons d'effectuer :

- en considérant une fonction du type (V.13) pour laquelle le facteur α est constant et non nul (égal à l'unité par exemple), la densité de charge excitonique ne s'annule plus (voir relations V.14). Le facteur S augmente alors avec le rayon de la sphère et diverge lorsque $R \rightarrow 0$. Le choix de la fonction d'onde excitonique conditionne donc complètement les résultats.
- en posant $m_e = m_h$, l'utilisation de la fonction (V.13) ne conduit pas à un facteur S nul quelle que soit la taille du milieu. Ce comportement non physique est lié au paramètre α , parfaitement indépendant de la masse de l'électron et qui s'annule uniquement dans la limite $R \rightarrow 0$. En négligeant l'interaction avec les phonons, ce dernier possède en effet une forme analytique donnée par :

$$\alpha = - \frac{\hbar^2}{m_h} \frac{\epsilon_\infty}{e^2} \frac{3\pi^2}{8BR} - \frac{A-C}{2B} + \left[\left(\frac{\hbar^2}{m_h} \frac{\epsilon_\infty}{e^2} \frac{3\pi^2}{8BR} + \frac{A-C}{2B} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} \quad (\text{V.17})$$

Pour éviter ces inconvénients, il est nécessaire de décrire l'électron à l'aide d'une combinaison linéaire de fonctions de Bessel analogue à celle utilisée pour le trou (une telle fonction excitonique requérant bien évidemment l'usage de deux paramètres variationnels distincts) ; la fonction (V.13) n'étant pas adaptée à ce problème.

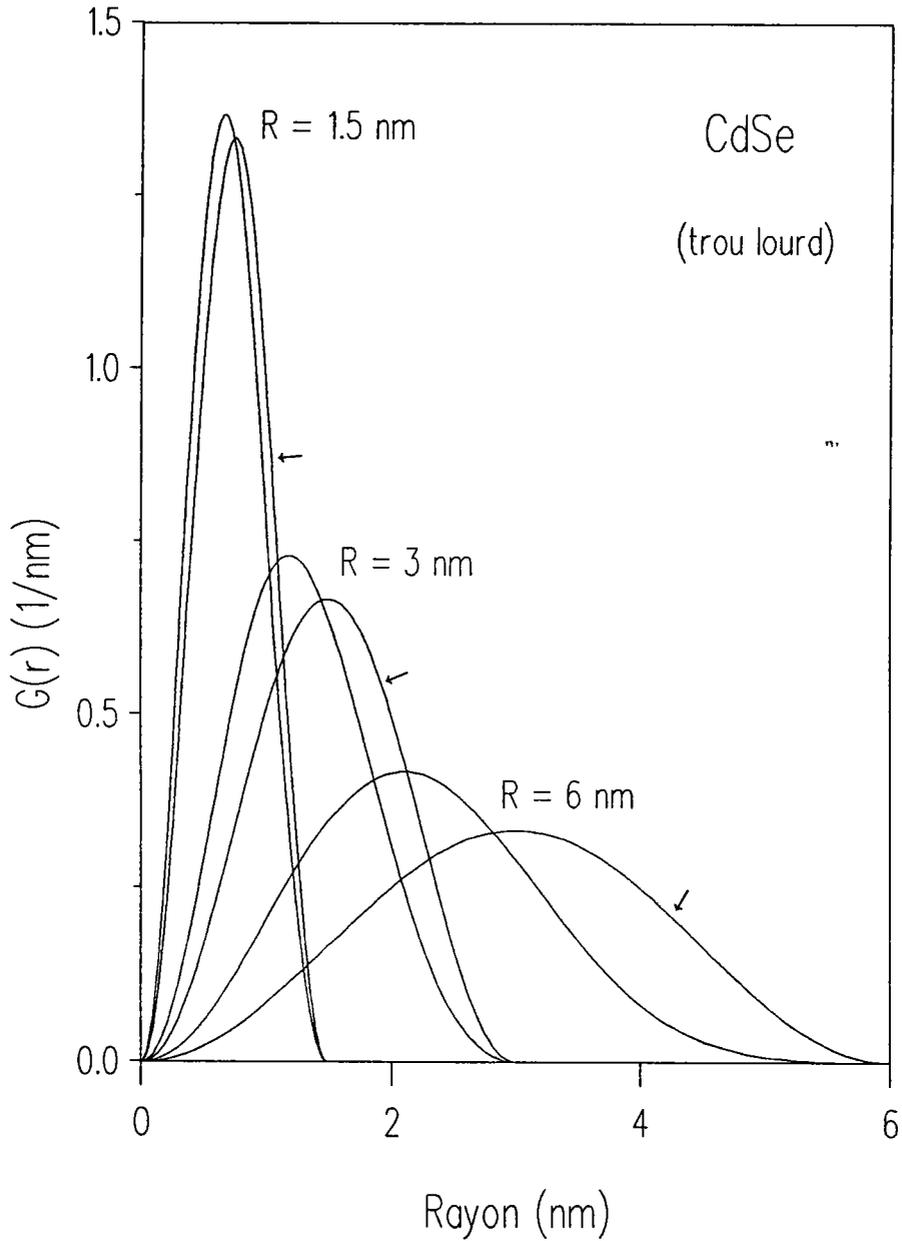


Figure V.5 : fonction de distribution de charge radiale de l'électron (courbes fléchées) et du trou dans des microsphères de différentes tailles

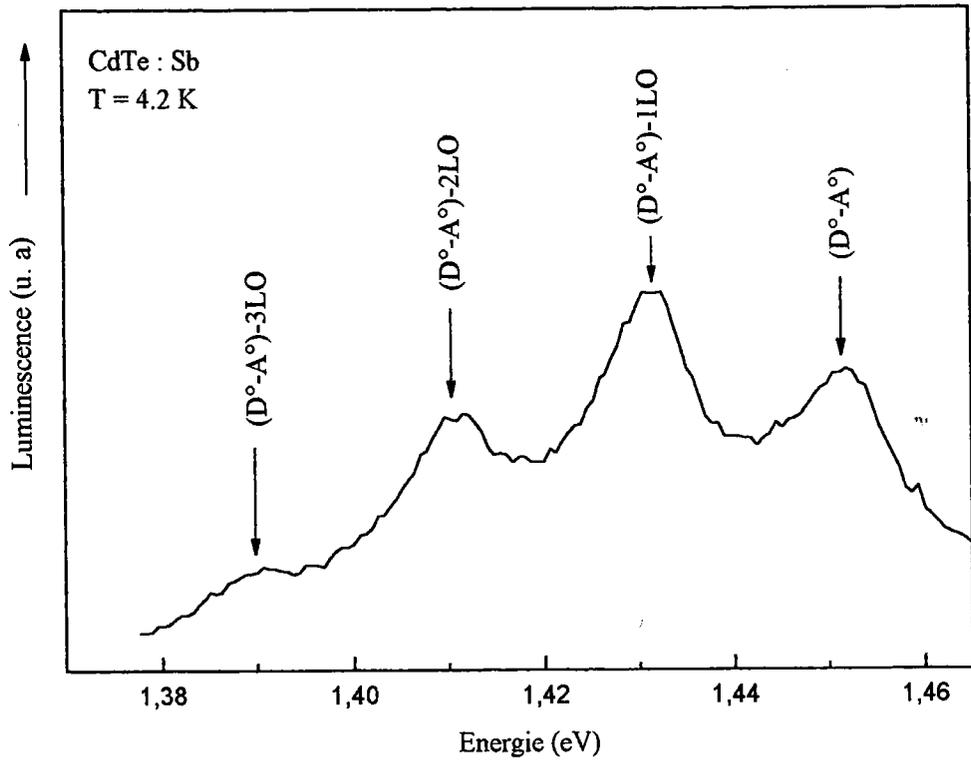


Figure V.6 : spectre de luminescence d'échantillons de CdTe à l'état massif. La raie γ et les différentes répliques phononiques γ_i correspondent à des transitions liées à des états d'impuretés (paires donneur-accepteur), le facteur de Huang-Rhys est donné par $S = 1.4$, d'après [Soltani 1994]

V.5) DETERMINATION EXPERIMENTALE DU FACTEUR DE HUANG-RHYS

Les spectres d'absorption optique et de photoluminescence peuvent permettre une mesure quasi-directe et précise du facteur S dans les cristaux massifs. En effet, considérons la transition d'un état initial noté i vers un état final f. Dans le cadre de l'approximation adiabatique, la probabilité de transition correspondante est donnée par :

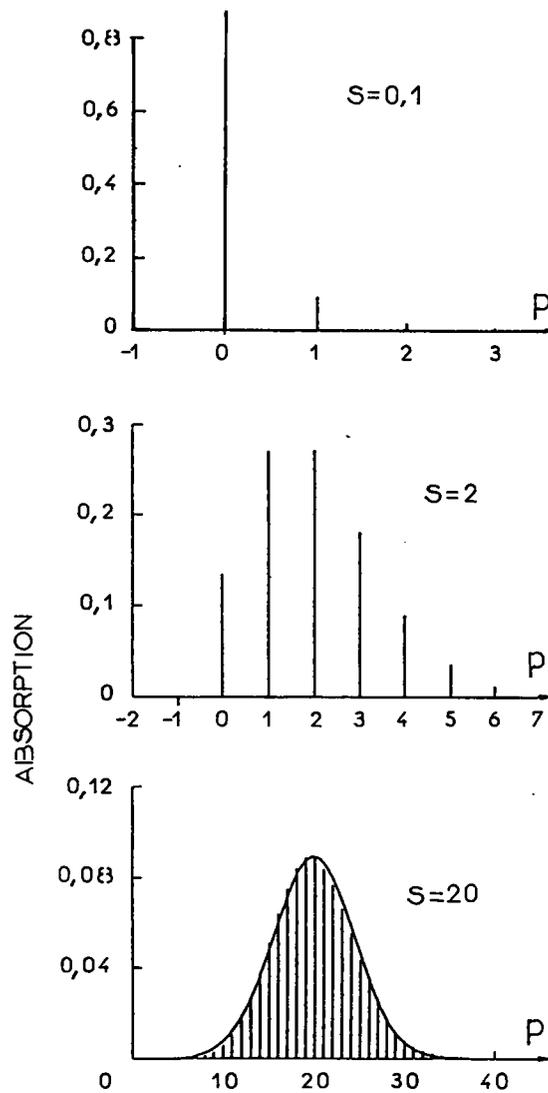
$$W \propto |\langle \psi_i | \epsilon \mathbf{p} | \psi_f \rangle|^2 |\langle \chi_i | \chi_f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_p - E_f + E_i) \quad (\text{V.18})$$

où ψ représente la fonction d'onde de l'état électronique considéré, ϵ le vecteur polarisation de la lumière, χ la fonction d'onde des phonons et $\hbar\omega_p$ l'énergie du photon absorbé ou émis au cours de la transition. Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement au second terme de l'expression (V.18) relatif au recouvrement des fonctions d'onde des phonons. En supposant que l'état électronique f interagit faiblement avec les vibrations du réseau de manière à négliger les termes correspondants, ce recouvrement à T = 0 K est donné par [Huang et Rhys 1954] :

$$\langle \chi_i | \chi_f \rangle = \exp(-S) \frac{S^n}{n!} \quad (\text{V.19})$$

où S correspond au facteur de Huang-Rhys associé à l'état électronique i et n le nombre de phonons émis au cours de la transition. Si l'étude de Huang et Rhys concernait des transitions d'états d'impuretés vers des états de bandes, la relation (V.19) reste valable dans le cas de transitions excitoniques dans les microsphères.

Les spectres de luminescence et d'absorption peuvent donc faire apparaître une structure de raies multiples distantes de la quantité $\hbar\omega_{LO}$, relatives à des transitions avec émission de phonons et dont les intensités sont fonction du facteur S. Ce phénomène s'explique à partir du principe de Franck-Condon, qui stipule que la transition de l'état électronique est tellement rapide que le déplacement des ions et



Figures V.7 : spectres d'absorption théoriques pour différentes valeurs du facteur de Huang-Rhys S à $T = 0$ K, p correspond au nombre de phonons émis au cours des transitions, d'après [Brousseau 1988]

l'énergie de déformation du réseau ne sont pas modifiés pendant qu'elle a lieu. Un transfert d'énergie au cristal se produit donc de manière ultérieure aux transitions électroniques, par émission de phonons.

Nous distinguons deux cas limites suivant la valeur du facteur de Huang-Rhys, parfaitement illustrés par les figures (V.7) qui présentent différents spectres d'absorption théoriques :

- un pic unique est observé lorsque $S = 0$, ce dernier étant relatif à une transition sans émission de phonons (raie à zéro phonons : $n = 0$).
- un nombre important de répliques de la raie à zéro phonon est observé lorsque l'état électronique considéré interagit fortement avec les vibrations du réseau. Le pic le plus intense correspond à une transition pour laquelle le nombre de phonons émis $n \simeq S$ et l'enveloppe du spectre est une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur à $T = 0\text{K}$ est donnée par $2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{S} \hbar\omega_{\text{LO}}$ [Brousseau 1988].

Les répliques sont situées à des énergies respectivement supérieures et inférieures à la raie à zéro phonon dans les spectres d'absorption et de luminescence, puisque les transitions s'accompagnent de l'émission de phonons (à $T = 0\text{K}$). Lorsque l'état électronique considéré interagit de manière importante avec les phonons, le traitement quantique rejoint les résultats du traitement semi-classique : les spectres d'absorption et de luminescence sont des gaussiennes dont les maxima respectifs sont distants de la quantité $2S\hbar\omega_{\text{LO}}$ [Brousseau 1988].

Dans les cristaux massifs, l'aspect des spectres expérimentaux dépend de la largeur des différentes raies. Lorsque ces dernières sont suffisamment fines, une structure multiphonons bien définie est observée comme le montre la figure (V.6). Le facteur S se déduit alors aisément en mesurant le rapport des intensités de deux pics successifs. Dans le cas de raies larges, l'aspect du spectre expérimental correspond plutôt à l'enveloppe de la structure multipics.

Le couplage avec les phonons peut donc avoir un impact considérable sur les raies excitoniques, en provoquant un élargissement de ces dernières. C'est ce phénomène

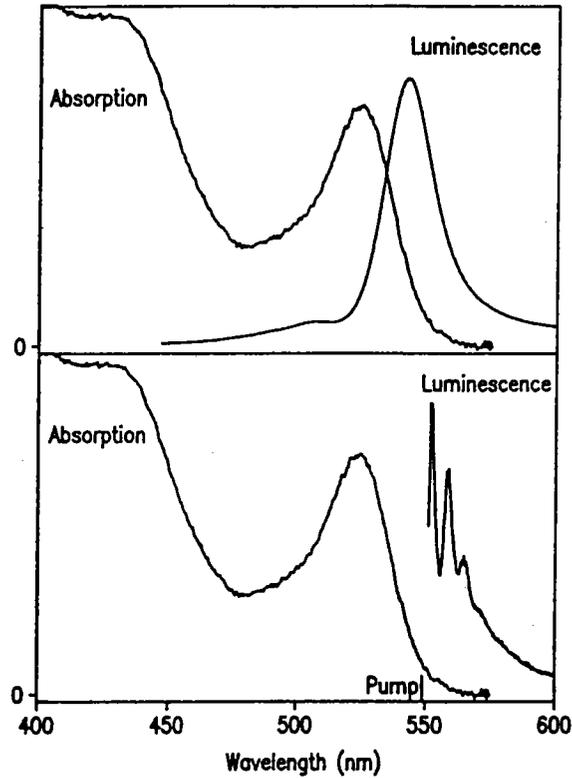


Figure V.8 : spectres d'absorption linéaire et de luminescence de sphères de CdSe ($R = 1.6$ nm) contenues dans un matériau organique. En haut, la longueur d'onde du faisceau d'excitation est à 440 nm et la raie de luminescence est large. En bas, la longueur d'onde d'excitation est à 550 nm et la raie de luminescence présente une structure multiphonons, d'après [Bawendi et al. 1992]

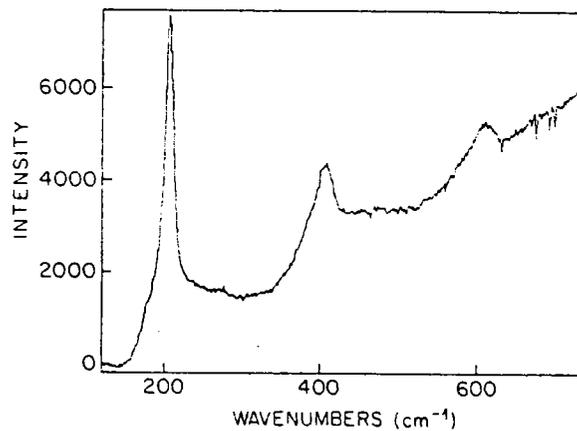


Figure V.9 : spectre Raman de microsphères de CdSe de 2.3 nm de rayon contenues dans une matrice de verre, d'après [Alivisatos et al. 1989]

qui motive notre travail ainsi que les différentes études concernant le couplage exciton-phonon dans les boîtes de semi-conducteur de forme sphérique. Les structures multiphonons sont difficiles à observer en raison de la forte dispersion de taille des microsphères dans les échantillons. En effet, les raies excitoniques relatives à des sphères de différents rayons n'étant pas à la même position spectrale, la superposition des différentes contributions conduit à une raie considérablement élargie. Différentes techniques sont alors utilisées pour mesurer l'intensité du couplage exciton-phonon dans les sphères. Nous nous proposons ici d'exposer le plus simplement possible le principe de base de quelques unes de ces expériences.

Luminescence sous excitation sélective

Une expérience de luminescence consiste à envoyer un faisceau lumineux sur l'échantillon étudié afin de collecter le signal émis par ce dernier dans toutes les directions de l'espace. En utilisant un faisceau très fin spectralement et situé au bord d'absorption excitonique, il est possible d'exciter sélectivement des sphères d'un même rayon et de s'acquitter de manière importante des problèmes d'élargissement inhomogène. Des spectres de luminescence présentant une structure de pics multiples ont été ainsi observés dans des sphères de CdSe, et ont permis la détermination du facteur S [Bawendi et al. 1990, Jungnickel et al. 1994].

Spectroscopie Raman

Une expérience de diffusion Raman consiste à envoyer un faisceau lumineux sur un échantillon et récupérer la partie diffusée de ce dernier ; les spectres correspondant présentent différents pics distants de $\hbar\omega_{LO}$ et relatifs à la création d'un ou de plusieurs phonons. Lorsque l'énergie du faisceau est en résonance avec les niveaux excitoniques, le nombre de pics et leurs intensités relatives sont dépendants du couplage exciton-phonon. Les spectres Raman ont ainsi permis la détermination du facteur S associé à l'exciton dans les microsphères [Alivisatos et al. 1989, Shiang et al. 1990, Klein et al. 1990].

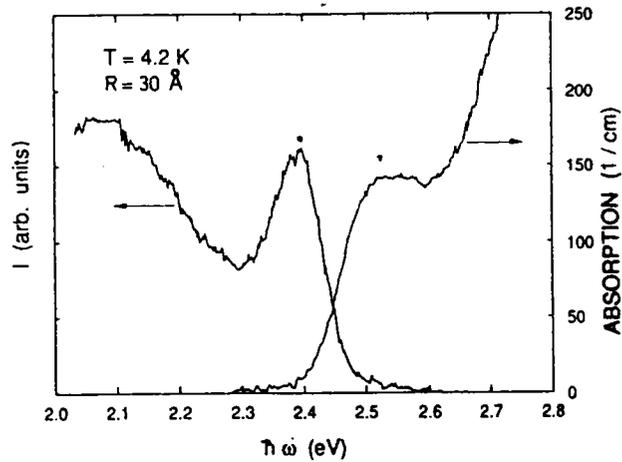


Figure V.10 : spectres de luminescence et d'absorption linéaire d'échantillons contenant des sphères de CdSe ($R = 3$ nm). La raie large située aux basses énergies (2.1 eV) et obtenue par luminescence correspond à des transitions liées à des pièges profonds. Le déplacement des raies de luminescence et d'absorption excitoniques a permis la mesure du facteur S , d'après [Uhrig et al. 1990]

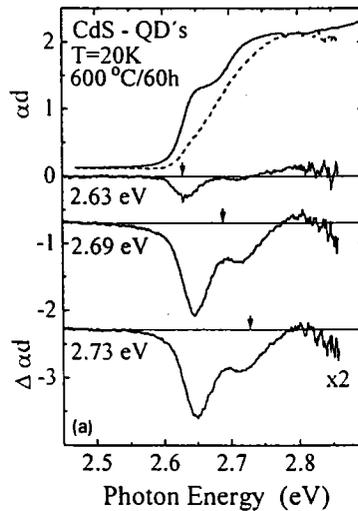


Figure V.11 : spectres d'absorption linéaire (αd) et différentielle ($\Delta\alpha d$) d'échantillons contenant des microsphères de 7 nm de rayon moyen, les flèches indiquent la position spectrale du faisceau d'excitation ($I_{\text{ex}} = 200$ kW/cm²). Le premier maximum à 2.64 eV correspond à l'exciton dans l'état fondamental, le spectre en pointillés est relatif à l'absorption du matériau sous excitation à 2.7 eV, d'après [Woggon et al. 1994].

Absorption vs luminescence

Lorsque le couplage exciton-phonon est important, les raies d'absorption et de luminescence présentent des structures dont les enveloppes respectives sont distantes en leur maximum de la quantité $2S\hbar\omega_{LO}$ [Brousseau 1988, Uhrig et al. 1990]. On parle alors de déplacement de Stokes ou "Stokes shift". La figure (V.8) présente des spectres d'absorption et de luminescence de microsphères de CdSe, la mesure de leur déplacement respectif a permis d'évaluer le facteur S associé à l'exciton [Uhrig et al. 1990].

Absorption non linéaire

Si les mesures de transmission d'un faisceau à travers un matériau donnent accès au spectre d'absorption (linéaire) de celui-ci, des informations supplémentaires peuvent être obtenues par l'utilisation d'un second faisceau. Le principe de ces expériences à deux faisceaux ou expériences test-pompe est le suivant : le matériau est excité à l'aide d'un faisceau pompe, intense et fin spectralement, situé dans la raie d'absorption excitonique. La transmission d'un faisceau test, peu intense et étendu spectralement, est alors mesurée. Le faisceau pompe provoque notamment une diminution de l'absorption des sphères d'une même taille, ou plus précisément des sphères dont l'un des niveaux d'énergie est en résonance avec l'énergie d'excitation. Cet effet se manifeste par la présence d'un trou, communément appelé "hole burning", dans les spectres d'absorption. Notons que, suivant l'intensité de l'excitation, la diminution de l'absorption peut également apparaître de manière importante à des énergies inférieures à celle du faisceau d'excitation [Gilliot 1990].

La diminution de l'absorption de sphères d'une certaine taille est clairement visible dans les spectres d'absorption différentielle, obtenus en soustrayant aux spectres à un faisceau ceux obtenus à l'aide de deux faisceaux. Cette technique permet donc d'exciter sélectivement des sphères d'un même rayon, la largeur des spectres correspondants étant liée essentiellement aux propriétés intrinsèques des microcristaux. Des mesures d'absorption non linéaire ont permis de déterminer le facteur S, en évaluant la largeur d'un trou attribué à l'exciton dans l'état fondamental (suivant

l'énergie de l'excitation, plusieurs trous peuvent apparaître) [Woggon et al. 1994]. Pour plus de précision, la raie (trou) excitonique est assimilée à une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est donnée par $2\sqrt{S}\hbar\omega_{LO}$ [Uhrig et al. 1991].

V.6) COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE

De manière à simplifier l'exposé des résultats expérimentaux, nous distinguons les études rendant compte d'un couplage exciton-phonon diminuant avec R de celles concluant au contraire à un couplage dont l'intensité augmente. Il est en effet communément admis que le facteur de Huang-Rhys associé à l'exciton est fonction de la taille du milieu, bien que certaines mesures de diffusion Raman aient permis la détermination d'un facteur $S \simeq 0.5-1.0$ constant dans des sphères de CdSe [Klein et al. 1990]. Nous ne considérons pas ici le cas de CuCl, puisque les mesures du facteur S disponibles concernent les composés de type $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$, CdSe et CdS. Notons également que les différentes études expérimentales ont été effectuées à des températures proches de zéro Kelvin.

Le couplage exciton-phonon diminue avec R

Des expériences de luminescence ont permis l'observation d'une raie excitonique possédant plusieurs répliques phononiques dans des sphères de CdSe contenues dans un milieu organique [Bawendi et al. 1990]. Les auteurs ont déduit du spectre ainsi obtenu le résultat suivant :

$$S_{\text{exp}} = 1.4 \quad \text{pour } R = 1.6 \text{ nm} \quad (\text{CdSe})$$

Le facteur S a également été déterminé par l'intermédiaire de mesures de diffusion Raman, les cristaux de CdSe étudiés étant dispersés dans un matériau organique [Alivisatos et al. 1989] :

$$S_{\text{exp}} = 0.5 \quad \text{pour } R = 2.2 \text{ nm} \quad (\text{CdSe})$$

Dans une étude antérieure, cette équipe de chercheurs a étudié des sphères de même nature et de taille identique (CdSe, $R = 2.2\text{nm}$) et obtenu $S_{\text{exp}} = 1.3$ [Alivisatos et al. 1988]. Nous considérons ici uniquement le résultat le plus récent.

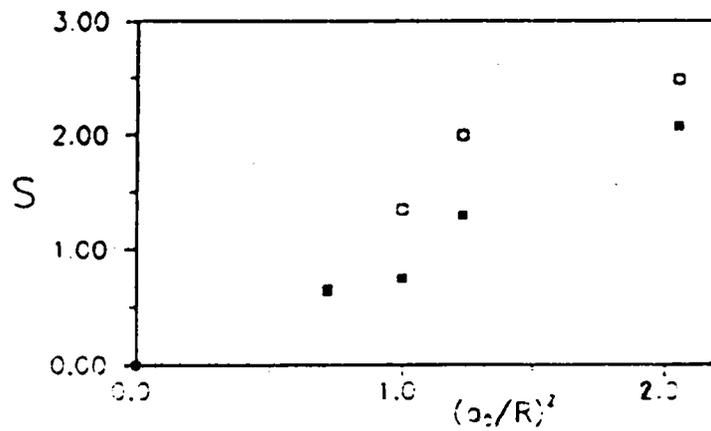


Figure V.11 : valeurs expérimentales du facteur S obtenues par mesure du déplacement de Stokes (carrés pleins) et luminescence, a_0 correspond au rayon de Bohr excitonique, les sphères de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ étudiées sont contenues dans une matrice de verre, d'après [Uhrig et al. 1990]

En comparant les précédentes valeurs à celles obtenues par l'intermédiaire d'un modèle théorique ($S^{3D} \simeq 9$ pour CdSe et CdS) [Merlin et al. 1978] et en considérant d'antérieurs travaux expérimentaux à 3D [Alivisatos et al. 1989], les différents auteurs concluent à un couplage exciton-phonon diminuant avec R. Il ne nous appartient pas de commenter les travaux expérimentaux, mais nous pouvons affirmer que les calculs de Merlin et al. ne sont pas corrects. Ces derniers décrivent l'exciton à l'aide du modèle du pseudo-donneur, sans faire usage de la transformation canonique de Platzman [Platzman 1962]. Ils contournent les problèmes de divergence liés au trou fixe en tronquant leur sommation sur les vecteurs d'onde des phonons q . Un calcul correct du facteur S associé à l'exciton dans le modèle du pseudo-donneur à 3D est développé en annexe C, nous obtenons $S^{3D} = 0.28$ pour CdSe et $S^{3D} = 0.46$ pour CdS. Les paramètres que nous utilisons pour étudier le cas de CdS sont présentés dans le tableau (V.1).

Le couplage exciton-phonon augmente lorsque R diminue

La figure (V.11) présente plusieurs valeurs expérimentales du facteur S obtenues de deux manières : par détermination du déplacement de Stokes et mesure de la largeur de raies de luminescence excitoniques [Uhrig et al. 1990]. Les sphères de $CdSe_xS_{1-x}$ étudiées sont contenues dans une matrice de verre, l'augmentation du facteur de Huang-Rhys avec le confinement est clairement observée. D'autres études concernant des sphères de CdS contenues dans une matrice de verre ont fait état des résultats suivants [Woggon et al. 1994] :

$$S_{exp} = 0.285-0.25 \quad \text{pour } R = 7.5 \text{ nm} \quad (\text{CdS})$$

Les deux valeurs de S sont obtenues respectivement par détermination du déplacement de Stokes et absorption non linéaire. Des expériences très récentes de luminescence en excitation sélective ont permis l'observation d'une raie excitonique possédant plusieurs répliques phononiques dans des sphères de CdSe contenues dans du verre, et rendu compte des résultats suivants [Jungnickel 1994] :

$$S_{exp} = 1.2-0.8-0.4 \quad \text{pour } R = 1.4-1.8-2.7 \text{ nm} \quad (\text{CdSe})$$

Comparaison théorie-expérience

Si les conclusions relatives à la dépendance en R du couplage exciton-phonon sont diverses, l'ordre de grandeur du facteur S_{exp} est toujours le même dans les microsphères. La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques ne pose donc pas de problèmes, les calculs ne tenant pas compte de la nature du milieu extérieur. Nous constatons alors que les résultats théoriques sont en total désaccord avec l'expérience. Lorsque le rayon des sphères est de l'ordre de $R = 1-3$ nm, le facteur S mesuré est trois à cinq fois supérieur au moins au facteur de Huang-Rhys théorique le plus important, calculé par [Chen et al. 1994]. Plusieurs explications ont été proposées pour expliquer le désaccord expérience-théorie :

- le facteur S_{exp} serait associé à des excitons fortement localisés par des impuretés ou des défauts de structure. Nomura et Kobayashi (1992) ont étudié l'interaction avec les phonons d'un exciton lié à une charge fixe au centre de la sphère et obtenu $S = 1$ pour $R = 3.0$ nm. Des expériences de luminescence, concernant des sphères de CdSe de 2.3 nm de diamètre, ont permis la détermination du facteur de Huang-Rhys associé à des excitons fortement liés à la surface. Les résultats font état d'un facteur $S \simeq 1$ à $T = 10$ K, qui augmente alors que la température diminue en raison d'une localisation plus importante de l'exciton à la surface [Nirmal 1993]. Notons que le problème du couplage exciton-phonon dans une sphère contenant une charge supplémentaire (non fixe) a également été abordé [Efros 1993]. L'auteur obtient un facteur S de l'ordre de grandeur de S_{exp} , vingt fois plus important que celui donné par la relation (V.11). Efros a alors proposé l'explication suivante : les expériences d'excitation optique provoqueraient une dégradation des échantillons, des électrons étant éjectés des sphères vers la matrice de verre. Les expériences seraient alors effectuées à partir d'échantillons contenant des sphères électriquement chargées.

- les fortes valeurs de S_{exp} seraient dues à des propriétés intrinsèques aux matériaux provoquant une localisation des excitons à proximité de la surface [Banyai et al. 1992]. En remarquant que les constantes diélectriques ϵ_{∞} et ϵ_{ext} sont fort différentes dans le cas de sphères de CdSe contenues dans du verre, les auteurs ont étudié l'influence des effets de polarisation électronique à la surface de la sphère sur les excitons confinés (voir paragraphe I.6). Ces derniers ont montré que ces effets localisent de manière importante le trou à proximité de la surface alors que l'électron est plus délocalisé. En conséquence ils prévoient un important couplage exciton-phonon dans les microsphères. Banyai a ainsi obtenu un facteur de Huang-Rhys de l'ordre de $S \simeq 0.1$ dans le cas de CdSe (Professeur Klingshirn, communication personnelle).

Notre étude théorique nous permet d'avoir une opinion identique à celle émise par Nomura et Kobayashi. En effet, en utilisant le modèle simple du pseudo-donneur, nous obtenons des résultats très proches de l'expérience comme le montrent les tableaux (V.2). Ce modèle correspondant plus précisément à un électron lié à une impureté de type donneur ionisée, nous pensons que le facteur S_{exp} est relatif à des excitons fortement localisés par des impuretés ou des défauts de structure dans le volume ou à la surface de la sphère, ou plus simplement encore à des donneurs. De manière à être complets, nous avons également présenté tableau (V.3) les résultats obtenus à l'aide du modèle du pseudo-donneur dans le cas de GaAs.

Remarque : dans la comparaison théorie-expérience, nous n'avons pas tenu compte des résultats suivants : $S_{\text{exp}} = 4$ pour $R = 3.5$ nm (CdS) [Shiang et al. 1990], $S_{\text{exp}} = 3.6$ pour $R = 2.9$ nm (CdS) [Kobayashi et al. 1990]. Ces valeurs sont en effet très importantes par rapport aux précédentes, qui rendent compte de facteurs de Huang-Rhys $0.2 < S_{\text{exp}} \leq 2$ (CdSe, CdS, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$). Notons également que CdSe et CdS sont des composés de type II-VI aux caractéristiques assez proches.

| | m_e/m_0 | ϵ_0 | ϵ_∞ | $\hbar\omega_{LO}$ (meV) |
|------|-----------|--------------|-------------------|--------------------------|
| CdS | 0.2 | 8.45 | 5.27 | 38 |
| GaAs | .066 | 12.5 | 10.9 | 35 |

Tableau V.1 : données numériques relatives à CdS et GaAs, d'après [Landolt-Börnstein 1983]

| Matériau | CdSe | | | | |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| R (nm) | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2.3 | 2.7 |
| S | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.6 | 0.5 |
| S_{exp} | 1.2 ^a | 1.4 ^b | 0.8 ^a | 0.5 ^c | 0.4 ^a |

Tableau V.2a : facteur de Huang-Rhys S associé à l'exciton dans le modèle du pseudo-donneur (état 1s, voir chapitre IV) comparé aux valeurs expérimentales S_{exp} , a : [Jungnickel et al. 1994], b : [Bawendi et al. 1990], c : [Alivisatos et al. 1989], cas de CdSe

| Matériau | CdS | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|----------------------|-----|
| R (nm) | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 7.5 | 9.5 |
| S | 1.1 | .46 | .35 | .33 | .34 |
| S _{exp} | | | | .28-.25 ^a | |

Tableau V.2b : facteur de Huang-Rhys S associé à l'exciton dans le modèle du pseudo-donneur (état 1s) comparé aux valeurs expérimentales S_{exp}, a : [Woggon et al. 1994], cas de CdS

| Matériau | GaAs | | | | |
|----------|------|-----|-----|-----|-----|
| R (nm) | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 7.0 | 10 |
| S | 0.2 | .07 | .04 | .03 | .02 |

Tableau V.3 : facteur de Huang-Rhys S associé à l'exciton dans le modèle du pseudo-donneur, cas de GaAs

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié, de manière théorique, l'influence du couplage électron-phonon sur les excitons dans les microsphères de semi-conducteur.

Le premier chapitre a été consacré à la présentation des modèles utilisés pour décrire les états électroniques confinés. Nous avons fait usage d'un potentiel de puits infiniment profond pour rendre compte de l'effet du confinement quantique, et considéré un modèle à deux bandes paraboliques non dégénérées dans le cadre de l'approximation de la masse effective. Nous avons déterminé l'énergie de l'exciton confiné par la méthode variationnelle, à l'aide d'une fonction d'onde enveloppe d'essai à cinq paramètres.

Dans le second chapitre, nous avons construit les Hamiltoniens d'interaction électron-phonon LO et SO dans les microsphères. La dimension finie du matériau fait en effet apparaître un nouveau type de vibrations du réseau appelés modes de surface optiques (SO), dont nous avons tenu compte dans cette étude.

Au troisième chapitre de ce mémoire, nous avons montré que le couplage électron-phonon est fortement dépendant de la taille de la sphère. Nous avons décrit l'état électronique confiné en tenant compte de l'interaction avec les vibrations optiques du réseau, et ainsi amélioré les résultats d'une étude antérieure dont le domaine de validité est limité aux sphères de petite taille. En considérant les états excités $2p$, nous avons ensuite montré que l'électron interagit de manière prépondérante avec les phonons longitudinaux optiques (LO).

Nous avons abordé le problème du couplage exciton-phonon au quatrième chapitre, en considérant le modèle du pseudo-donneur : le trou, bien plus lourd que l'électron, est supposé fixe au centre de la sphère. Ce modèle simple nous a permis d'obtenir des résultats quantitatifs au problème considéré. En effet, le facteur de Huang-Rhys S

Conclusion

associé à l'exciton, qui caractérise l'intensité du couplage exciton-phonon, a été déterminé par l'intermédiaire d'un calcul variationnel. Les résultats ont montré que le facteur S est fortement dépendant de la taille du milieu. En étudiant les états électroniques excités $2p$, nous avons fait état d'un couplage électron-phonon SO très faible et négligeable quelle que soit la taille de la microsphère.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous avons repris le calcul variationnel de l'énergie excitonique développé au début de ce travail, en tenant compte de l'interaction exciton-phonon. Les résultats ont fait état d'un facteur S diminuant avec la taille de la microstructure. Le domaine de validité de nos calculs étant restreint aux sphères de petite taille, nous avons obtenu un seul résultat qualitatif dans le cas de $CuCl$: $S \simeq 0.2$ pour $R \simeq 1$ nm. En comparant nos travaux à différentes études théoriques, nous avons constaté que le modèle développé dans ce chapitre n'est pas adapté au cas de $CdSe$.

En considérant les différents travaux ayant permis la mesure du facteur S dans les microsphères de $CdSe$, nous avons constaté que les résultats obtenus à l'aide du modèle du pseudo-donneur sont en bon accord avec l'expérience. Ce modèle correspondant plus précisément à un électron lié à une impureté de type donneur ionisée, nous avons émis l'hypothèse que le facteur S mesuré correspondrait à des états électroniques liés à des impuretés ou des défauts de structure à l'intérieur ou à la surface de la sphère.

ANNEXE A

DETAIL DES CALCULS RELATIFS A L'HAMILTONIEN D'INTERACTION ELECTRON-PHONON

Les résultats des calculs que nous détaillons ici sont utilisés dans la deuxième partie de ce mémoire consacrée à la détermination de l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon.

A.1) Potentiel de polarisation des modes LO et SO dans une microsphère

Au second chapitre de ce mémoire nous avons vu que, dans une microsphère de semi-conducteur l'équation suivante :

$$\epsilon(\omega) \Delta\Phi = 0 \tag{A.1}$$

Admet deux solutions pour lesquelles le potentiel Φ est non nul :

- $\epsilon(\omega) = 0$, cas des modes LO de pulsation ω_{LO}
- $\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} (r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)$, cas des modes de surface SO

Considérons à présent le matériau extérieur à la sphère (matrice de verre), caractérisé par sa constante diélectrique ϵ_{ext} . Dans ce milieu (B.1) s'écrit :

$$\epsilon_{\text{ext}} \Delta \Phi = 0 \quad (\text{A.2})$$

Cette équation n'admet qu'une solution non nulle [Jackson 1962, p.60] :

$$\bullet \Phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} B_{lm} (r/R)^{-l-1} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{A.3})$$

Soient \mathbf{D} le déplacement électrique et \mathbf{E} le champ électrique qui sont liés au potentiel Φ par les relations :

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (\text{A.4a})$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi \quad (\text{A.4b})$$

De la condition de continuité de la composant normale de \mathbf{D} , il en résulte alors :

$$-\epsilon(\omega) \left. \frac{\partial}{\partial r} \Phi \right|_{r=R} = -\epsilon_{\text{ext}} \left. \frac{\partial}{\partial r} \Phi_{\text{ext}} \right|_{r=R} \quad (\text{A.5})$$

La composante tangentielle de \mathbf{E} étant continue à la surface de la sphère, on a également :

$$-\left. \frac{\partial}{\partial \theta} \Phi \right|_{r=R} = -\left. \frac{\partial}{\partial \theta} \Phi_{\text{ext}} \right|_{r=R} \quad (\text{A.6a})$$

$$-\left. \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi \right|_{r=R} = -\left. \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi_{\text{ext}} \right|_{r=R} \quad (\text{A.6b})$$

Nous distinguons deux cas, suivant que l'on considère les modes de volume LO ou les modes de surface SO.

MODES LONGITUDINAUX

Sachant que $\epsilon(\omega_{LO}) = 0$ nous déduisons aisément de l'équation (A.5) que, pour ce type de vibrations du réseau, le potentiel de polarisation s'annule à l'extérieur ainsi qu'à la surface de la sphère. Il est commode alors de le développer sur la base :

$$j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (A.7)$$

où les j_l et Y_{lm} correspondent aux fonctions de Bessel sphériques et aux harmoniques sphériques, avec $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$; les valeurs de q étant telles que le potentiel s'annule bien à la surface de la sphère.

MODES DE SURFACE SO

En utilisant l'équation (A.5), nous obtenons la relation suivante :

$$\epsilon(\omega_l) l A_{lm} = -\epsilon_{\text{ext}} (l+1) B_{lm} \quad (A.8)$$

où ω_l est la pulsation des modes de vibrations de surface caractérisée par le nombre entier l . Les relations (A.6a) et (A.6b) nous permettent d'écrire :

$$\sum_{lm} A_{lm} \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{lm}(\theta, \phi) \Big|_{r=R} = \sum_{lm} B_{lm} \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{lm}(\theta, \phi) \Big|_{r=R} \quad (A.9a)$$

$$\sum_{lm} A_{lm} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) \Big|_{r=R} = \sum_{lm} B_{lm} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) \Big|_{r=R} \quad (A.9b)$$

Nous en déduisons alors que pour tout l et m :

$$A_{lm} = B_{lm} \quad (\text{A.10})$$

A l'aide de (A.8) et (A.10) nous constatons que pour $l = 0$ $A_{lm} = B_{lm} = 0$. Nous éliminons alors ce cas de figure qui n'est d'aucun intérêt puisque correspondant à un potentiel de polarisation nul. De ces deux relations nous déduisons également :

$$\epsilon(\omega_1) + \frac{l+1}{l} \epsilon_{\text{ext}} = 0 \quad (\text{A.11})$$

A l'aide de l'expression de la fonction diélectrique dans un semi-conducteur

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2} \quad (\text{A.12})$$

Nous pouvons alors déterminer l'expression de ω_1 :

$$\omega_1^2 = \frac{\epsilon_{\text{ext}} + (\epsilon_{\text{ext}} + \epsilon_0)l}{\epsilon_{\text{ext}} + (\epsilon_{\text{ext}} + \epsilon_{\infty})} \omega_{\text{TO}}^2 \quad (\text{A.13})$$

où l prend des valeurs entières non nulles.

A.2) Opérateurs de création et d'annihilation des phonons LO

Dans ce paragraphe, nous vérifions que les opérateurs de création et d'annihilation des phonons LO définis au chapitre II vérifient bien les relations de commutation des bosons. Pour ce faire, calculons d'abord l'intégrale suivante dont le résultat est également utilisé lors de la détermination de l'Hamiltonien des phonons LO :

$$I_V = \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} \nabla [j_l(q'r) Y_{lm'}(\theta, \phi)] \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)]$$

$$\begin{aligned}
 I_V &= \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} \nabla \{ j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \} \\
 &\quad - \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \Delta [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \\
 &= \int_{\text{surf}} dS \mathbf{n} \{ j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \} \\
 &\quad - \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \Delta [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)]
 \end{aligned}$$

La formule de la divergence nous a permis de transformer une intégrale sur le volume de la sphère en une intégrale de surface de vecteur \mathbf{n} qui est nulle, puisque les valeurs de q sont telles que $j_l(qR) = 0$. En utilisant les relations d'orthogonalité des harmoniques sphériques et sachant que [Flugge 1974, p.155] :

$$\Delta j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) = -q^2 j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{A.14}$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned}
 I_V &= q^2 \int_0^R dr r^2 j_{l'}(q'r) j_l(qr) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta Y_{l'm'}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta, \phi) \\
 &= q^2 \int_0^R dr r^2 j_{l'}(q'r) j_l(qr) \delta_{ll'} \delta_{mm'}
 \end{aligned}$$

En utilisant la relation suivante [Abramowitz et Stegun 1970, p.437] :

$$j_l(qr) = \left[\frac{\pi}{2qr} \right]^{1/2} J_\nu(qr) \tag{A.15}$$

Nous substituons aux fonctions de Bessel sphériques les fonctions de Bessel J_ν , d'ordre demi-entier $\nu = 1 + 1/2$ telles que [Gradshteyn et Ryzhik 1965, p.672] :

$$\int_0^1 dt J_\nu(\alpha t) J_\nu(\beta t) = \frac{1}{2} [J_{\nu+1}(\alpha)]^2 \quad \text{si } \alpha = \beta$$

$$= 0 \quad \text{si } \alpha \neq \beta \quad (\text{A.16})$$

Nous obtenons alors :

$$I_\nu = \delta_{ll'} \delta_{mm'} q^2 \sqrt{\frac{\pi}{2q'}} \sqrt{\frac{\pi}{2q}} \int_0^R dr r J_\nu(q'r) J_\nu(qr)$$

$$= \delta_{ll'} \delta_{mm'} q^2 \sqrt{\frac{\pi}{2q'}} \sqrt{\frac{\pi}{2q}} \int_0^1 dt t J_\nu(q'tR) J_\nu(qtR) R^2$$

$$= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{qq'} \frac{1}{2} q^2 R^2 \sqrt{\frac{\pi}{2q'}} \sqrt{\frac{\pi}{2q}} [J_{\nu+1}(qR)]^2$$

$$= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{qq'} \frac{1}{2} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)$$

Nous avons donc :

$$\int_{\text{sph}} dr \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] \nabla [j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}^*(\theta, \phi)] = \delta_{qq'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{1}{2} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)$$

(A.17)

De manière à étudier les vibrations du réseau dans le cadre de la mécanique quantique, nous avons considéré les relations suivantes :

$$[W(\mathbf{r}), d/dt W(\mathbf{r}')] = i\hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.18a})$$

$$[W(\mathbf{r}), W(\mathbf{r}')] = [d/dt W(\mathbf{r}), d/dt W(\mathbf{r}')] = 0 \quad (\text{A.18b})$$

Les expressions des opérateurs W et $d/dt W$ sont données par :

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{qlm} A_{lm}(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] + A_{lm}^+(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{A.19a})$$

$$\frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) = i\omega_{LO} \sum_{qlm} - A_{lm}(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] + A_{lm}^+(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{A.19b})$$

Nous prenons en compte ici tous les modes de vibration en sommant sur toutes les valeurs de l , m et q . Nous nous intéressons aux opérateurs $A_{lm}(q)$ dont nous désirons avoir une expression. En utilisant la relation [Jackson 1962, p.65] :

$$Y_{l-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (\text{A.20})$$

Nous remarquons que :

$$\begin{aligned} \sum_{qlm} A_{lm}^+(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] &= \sum_{qlm} A_{l-m}^+(q) \nabla [j_l(qr) Y_{l-m}(\theta, \phi)] \\ &= \sum_{qlm} A_{l-m}^+(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] (-1)^m \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Nous pouvons alors exprimer les opérateurs W et $d/dt W$ sous la forme :

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{qlm} A_{lm}(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] + (-1)^m A_{lm}^+(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{A.22a})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) &= i\omega_{LO} \sum_{qlm} - A_{lm}(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] \\ &\quad + (-1)^m A_{lm}^+(q) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \end{aligned} \quad (\text{A.22b})$$

En multipliant ces égalités par $\nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)]$ avant de sommer sur le volume de la microsphère, nous obtenons à l'aide de (A.17) :

$$A_{lm}(q) + (-1)^m A_{l-m}^+(q) = \frac{2}{q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)} \int_{\text{sph}} dr W(r) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{A.23a})$$

$$-A_{lm}(q) + (-1)^m A_{l-m}^+(q) = \frac{2}{i\omega_{LO} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)} \int_{\text{sph}} dr \frac{d}{dt} W(r) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \quad (\text{A.23b})$$

En soustrayant membre à membre les deux égalités ci-dessus, nous obtenons l'expression des opérateurs $A_{lm}(q)$:

$$A_{lm}(q) = \frac{1}{i\omega_{LO} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)} \left\{ i\omega_{LO} \int_{\text{sph}} dr W(r) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] - \int_{\text{sph}} dr \frac{d}{dt} W(r) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \right\} \quad (\text{A.24a})$$

En additionnant membre à membre les deux mêmes égalités et à l'aide de (A.20), nous déterminons l'expression des opérateurs A_{lm}^+ :

$$A_{lm}^+(q) = \frac{1}{i\omega_{LO} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR)} \left\{ i\omega_{LO} \int_{\text{sph}} dr W(r) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] + \int_{\text{sph}} dr \frac{d}{dt} W(r) \nabla [j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi)] \right\} \quad (\text{A.24b})$$

Nous pouvons à présent calculer les différents commutateurs qui nous intéressent.

Ainsi, par un simple développement nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 & [A_{lm}(q), A_{l'm'}^{\dagger}(q')] \\
 &= 1/(q^2 R^3 j_{l+1}(qr)) 1/(q'^2 R^3 j_{l'+1}(q'r)) 1/(i\omega_{LO}) \dots \\
 &\dots \left\{ \int_{\text{sph}} dr \int_{\text{sph}} dr' \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \nabla [j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}(\theta, \phi)] [W(r), d/dt W(r')] \right. \\
 &\quad \left. + \int_{\text{sph}} dr \int_{\text{sph}} dr' \nabla [j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}(\theta, \phi)] \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] [W(r), d/dt W(r')] \right\} \\
 &= 1/(q^2 R^3 j_{l+1}(qr)) 1/(q'^2 R^3 j_{l'+1}(q'r)) \hbar/\omega_{LO} \dots \\
 &\dots \left\{ \int_{\text{sph}} dr \int_{\text{sph}} dr' \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \nabla [j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}(\theta, \phi)] \delta(r - r') \dots \right. \\
 &\quad \left. + \int_{\text{sph}} dr \int_{\text{sph}} dr' \nabla [j_{l'}(q'r) Y_{l'm'}(\theta, \phi)] \nabla [j_l(qr) Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \delta(r - r') \right\} \\
 &= 1/(q^2 R^3 j_{l+1}(qr)) 1/(q'^2 R^3 j_{l'+1}(q'r)) \hbar/\omega_{LO} q^2 R^3 j_{l+1}^2(qr) \delta_{qq'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\
 &= \hbar/(q^2 R^3 j_{l+1}^2(qr) \omega_{LO}) \delta_{qq'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \tag{A.25}
 \end{aligned}$$

En introduisant les opérateurs $a_{lm}(q)$ définis par :

$$a_{lm}(q) = (q^2 R^3 j_{l+1}^2(qR) \omega_{LO}/\hbar)^{1/2} A_{lm}(q) \tag{A.26}$$

Nous obtenons alors :

$$[a_{lm}(q), a_{l'm'}^{\dagger}(q')] = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{qq'} \tag{A.27a}$$

En procédant exactement de la même manière on démontre facilement que les autres commutateurs sont nuls :

$$[a_{lm}(q), a_{l'm'}^{\dagger}(q')] = [a_{lm}^{\dagger}(q), a_{l'm'}(q')] = 0 \tag{A.27b}$$

A.3) Opérateurs création et annihilation des phonons de surface

Nous désirons nous assurer que les opérateurs des phonons SO définis au second chapitre vérifient bien les relations de commutation des bosons. La démonstration étant totalement analogue au développement précédent concernant les modes LO, nous allons simplement en retracer les lignes principales.

Nous devons dans un premier temps calculer l'intégrale suivante, intervenant également au paragraphe (II.3) :

$$\begin{aligned}
 I_S &= \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] \nabla [(r/R)^l Y_{l'm'}^*(\theta, \phi)] \\
 &= \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} \nabla \{ \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] (r/R)^l Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) \} \\
 &\quad - \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} (r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi) \Delta [(r/R)^l Y_{l'm'}^*(\theta, \phi)] \\
 &= \int_{\text{surf}} dS \mathbf{n} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] (r/R)^l Y_{l'm'}^*(\theta, \phi)
 \end{aligned}$$

Nous venons d'utiliser la formule de la divergence et la relation caractérisant les modes de surface, à savoir :

$$\Delta (r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi) = 0 \tag{A.28}$$

En remarquant que :

$$\mathbf{n} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] = \frac{\partial}{\partial r} (r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi) = l \frac{r^{l-1}}{R^l} Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{A.29}$$

Nous obtenons aisément :

$$\begin{aligned}
 I_S &= R \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) \\
 &= R \int \delta_{ll'} \delta_{mm'}
 \end{aligned} \tag{A.30}$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\int_{\text{sph}} d\mathbf{r} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] \nabla [(r/R)^l Y_{l'm'}^*(\theta, \phi)] = R \int \delta_{ll'} \delta_{mm'} \tag{A.31}$$

Dans le cas de modes de vibration de surface, les opérateurs $W(\mathbf{r})$ admettent les expressions suivantes :

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{lm} B_{lm} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] + B_{lm}^+ \nabla [(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \tag{A.32a}$$

$$\frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) = \sum_{qlm} -i\omega_{LO} B_{lm} \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] + i\omega_{LO} B_{lm}^+ \nabla [(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \tag{A.32b}$$

A l'aide de (A.20) et (A.30) nous développons les opérateurs B_{lm} :

$$\begin{aligned}
 B_{lm} &= 1/(2i\omega_l Rl) \left\{ i\omega_l \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} W(\mathbf{r}) \nabla [(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \right. \\
 &\quad \left. - \int_{\text{sph}} d\mathbf{r} \frac{d}{dt} W(\mathbf{r}) \nabla [(r/R)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \right\}
 \end{aligned} \tag{A.33a}$$

$$B_{lm}^+ = 1/(2i\omega_l Rl) \left\{ i\omega_l \int_{\text{sph}} dr W(r) \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] \right. \\ \left. + \int_{\text{sph}} dr \frac{d}{dt} W(r) \nabla [(r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi)] \right\}$$

A.33b

En utilisant les relations (A.18) ainsi que (A.31), il vient alors :

$$[B_{lm}, B_{l'm'}^+] = \hbar/(2\omega_l Rl) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{A.34a})$$

$$[B_{lm}, B_{l'm'}] = [B_{lm}^+, B_{l'm'}^+] = 0 \quad (\text{A.34b})$$

En introduisant les opérateurs b_{lm} définis par :

$$b_{lm} = ((2\omega_l Rl)/\hbar)^{1/2} A_{lm} \quad (\text{A.35})$$

Nous obtenons :

$$[b_{lm}, b_{l'm'}^+] = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{A.36})$$

Les autres commutateurs étant nuls.

ANNEXE B

DETAIL DES CALCULS RELATIFS A L'INTERACTION ELECTRON-PHONON

Dans cette annexe nous donnons le détail des calculs concernant le couplage électron-phonon dans une microsphère et dans un cristal massif, les résultats correspondant sont utilisés au chapitre III.

B.1) Interaction électron-phonon dans une microsphère

B.1.1) Etat fondamental 1s

B.1.1a) Fonction d'onde électronique

Afin de décrire l'état électronique confiné en interaction avec les phonons, nous utilisons la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (\text{B.1a})$$

où N est un facteur de normation tel que :

$$N^{-2} = \int_0^R dr r^2 \left[\frac{\sin(\pi r/R)}{r} \right]^2 \exp(-2\alpha^2 r^2) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta)$$

$$N^{-2} = 4\pi \int_0^R dr \sin^2(\pi r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) = 4R \int_0^\pi dx \sin^2(x) \exp[-2(\alpha R x/\pi)^2]$$

Nous pouvons donc écrire :

$$N = [4R F_{012}(\alpha, R)]^{-1/2} \quad (\text{B.1b})$$

avec

$$F_{hij}(\alpha, R) = \int_0^\pi dx x^h [\sin(ix)]^j \exp[-2(\alpha R x/\pi)^2] \quad (\text{B.1c})$$

B.1.1b) Energie cinétique

La valeur moyenne de l'énergie cinétique est donnée par la relation :

$$T(\alpha, R) = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{B.2})$$

En coordonnées sphériques l'opérateur ∇^2 s'écrit :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (\text{B.3})$$

Nous déterminons alors les quantités suivantes :

$$\nabla^2 \frac{\sin(\pi r/R)}{r} = -\frac{\pi^2}{R^2} \frac{\sin(\pi r/R)}{r}$$

$$\nabla^2 \exp(-\alpha^2 r^2) = -6\alpha^2 \exp(-\alpha^2 r^2) + 4\alpha^4 r^2 \exp(-\alpha^2 r^2)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \exp(-\alpha^2 r^2) = 2\alpha^2 \left[\frac{\sin(\pi r/R)}{r} - \frac{\pi}{R} \cos(\pi r/R) \right] \exp(-\alpha^2 r^2)$$

Nous en déduisons l'action de ∇^2 sur la fonction d'onde électronique :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = & \left[-\frac{\pi^2}{R^2} - 2\alpha^2 \right] \psi + 4\alpha^4 N r \sin(\pi r/R) \exp(-\alpha^2 r^2) \\ & - 4\alpha^2 \frac{\pi}{R} N \cos(\pi r/R) \exp(-\alpha^2 r^2) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

L'énergie cinétique de l'électron peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{1}{2} \frac{\pi^2}{R^2} + \alpha^2 + I_a(\alpha, R) + I_b(\alpha, R) \right] \quad (\text{B.5a})$$

avec

$$\begin{aligned} I_a(\alpha, R) = & -2\alpha^4 N^2 \int_{\text{sph}} dr \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha^2 r^2) r \sin(\pi r/R) \exp(-\alpha^2 r^2) \\ = & -8\pi\alpha^4 N^2 \int_0^R dr r^2 \sin^2(\pi r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) \\ = & -8\pi\alpha^4 N^2 \frac{R^3}{\pi^3} \int_0^\pi dx x^2 \sin^2(x) \exp(-2[\alpha R x/\pi]^2) \\ = & -2\alpha^4 R^2/\pi^2 F_{212}(\alpha, R)/F_{012}(\alpha, R) \end{aligned} \quad (\text{B.5b})$$

et

$$\begin{aligned} I_b(\alpha, R) = & 2\alpha^2 \frac{\pi}{R} N^2 \int_{\text{sph}} dr \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \cos(\pi r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) \\ = & 8\alpha^2 \frac{\pi^2}{R} N^2 \int_0^R dr r \sin(\pi r/R) \cos(\pi r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) \\ = & 4\alpha^2 R N^2 \int_0^\pi dx x \sin(2x) \exp[-2(\alpha R x/\pi)^2] \\ = & \alpha^2 F_{121}(\alpha, R)/F_{012}(\alpha, R) \end{aligned} \quad (\text{B.5c})$$

En regroupant les différentes contributions nous obtenons :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{m} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{R^2} + \alpha^2 \left[1 + \frac{F_{121}(\alpha, R)}{F_{012}(\alpha, R)} - 2\alpha^2 \frac{R^2}{\pi^2} \frac{F_{212}(\alpha, R)}{F_{012}(\alpha, R)} \right] \right\} \quad (B.6)$$

B.1.1c) Energie d'interaction électron-phonon LO

La valeur moyenne de l'énergie d'interaction électron-phonon dans une microsphère s'écrit :

$$V_{ep}^{LO} = - \sum_{qlm} |V_1(q)|^2 \frac{|\rho_v(q, l, m)|^2}{\hbar\omega_{LO}} \quad (B.7a)$$

avec

$$V_1(q) = - \left[4\pi \hbar\omega_{LO} \frac{e^2}{j_{l+1}^2(qR) R^3 q^2} \right]^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (B.7b)$$

et

$$\begin{aligned} \rho_v(q, l, m) &= \langle \psi(\mathbf{r}) | j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) | \psi(\mathbf{r}) \rangle \\ &= N^2 \int_0^R dr \sin^2(\pi r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) j_l(qr) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \delta_{l0} \sqrt{4\pi} N^2 \frac{1}{q} \int_0^R dr \frac{1}{r} \sin^2(\pi r/R) \sin(qr) \exp(-2\alpha^2 r^2) \end{aligned} \quad (B.7c)$$

Les valeurs de q , correspondant aux solutions de l'équation $j_0(qR) = 0$, sont données par $q = n\pi/R$ avec $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ et le carré du facteur (B.7b) à l'ordre zéro a pour expression :

$$V_0^2 = \frac{4\pi e^2 \hbar\omega_{LO}}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (B.8)$$

A l'aide des développements que nous venons d'effectuer, il vient alors :

$$V_{ep}^{LO} = - \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [F_{012}(\alpha, R)]^{-2} \sum_n \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) \quad (B.9a)$$

avec

$$J_n(\alpha, R) = \int_0^\pi dx \frac{1}{x} \sin^2(x) \sin(nx) \exp[-2(\alpha R x/\pi)^2] \quad (B.9b)$$

B.1.1d) Cas limite des petites sphères

En considérant la fonction d'onde d'une particule confinée :

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \quad (B.10)$$

Nous déterminons la quantité suivante :

$$\begin{aligned} \rho_v(q, l, m) &= \frac{1}{2\pi R} \int_0^R dr \sin^2(\pi r/R) j_l(qr) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \delta_{l0} \frac{1}{2\pi R} \sqrt{4\pi} \int_0^R dr \sin^2(\pi r/R) \frac{\sin(qr)}{qr} \\ &\equiv \delta_{l0} \rho(n) \end{aligned} \quad (B.11a)$$

avec

$$\begin{aligned} \rho(n) &= \frac{1}{n} \frac{1}{\pi^{3/2}} \int_0^R dr \sin^2(\pi r/R) \frac{\sin(n\pi r/R)}{r} \\ &= \frac{1}{2n} \frac{1}{\pi^{3/2}} \left\{ \text{Si}(n\pi) - \frac{1}{2} \text{Si}[(n+2)\pi] - \frac{1}{2} \text{Si}[(n-2)\pi] \right\} \end{aligned} \quad (B.11b)$$

Nous avons noté Si la fonction sinus intégrale définie par :

$$\text{Si}(a) = \int_0^a dx \frac{\sin(x)}{x} \quad (\text{B.12})$$

A l'aide des relations (B.11b) (B.7a) et (B.8) nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} V_{\text{ep}}^{\text{LO}} &= - \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \sum_n \frac{1}{(n\pi)^2} \left\{ \text{Si}(n\pi) - \frac{1}{2} \text{Si}((n+2)\pi) - \frac{1}{2} \text{Si}((n-2)\pi) \right\}^2 \\ &\simeq - 0.39 \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

B.1.2) Etat excité $2p_0$

B.1.2a) Fonction d'onde

Pour décrire cet état électronique, nous considérons la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N j_1(\gamma r/R) Y_{10}(\theta, \phi) \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (\text{B.14a})$$

où γ est le premier zéro de la fonction de Bessel sphérique d'ordre 1 [Abramowitz et Stegun 1970] :

$$\gamma = 4.493409457909 \quad (\text{B.14b})$$

Le facteur de normation N est tel que :

$$N^{-2} = \int_0^R dr r^2 j_1^2(\gamma r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi)$$

$$N^{-2} = \frac{R^3}{\gamma^3} \int_0^\gamma dx x^2 j_1^2(x) \exp[-2(\alpha R x / \gamma)^2]$$

Nous avons donc :

$$N = [G_{202}(\alpha, R) R^3 / \gamma^3]^{-1/2} \quad (\text{B.14c})$$

avec

$$G_{ijk}(\alpha, R) = \int_0^\gamma dx x^i \sin^j(x) j_1^k(x) \exp[-2(\alpha R x / \gamma)^2] \quad (\text{B.14d})$$

B.1.2b) Energie cinétique

En déterminant les quantités suivantes :

$$\nabla^2 j_1(\gamma r / R) Y_{10}(\theta, \phi) = - \frac{\gamma^2}{R^2} j_1(\gamma r / R) Y_{10}(\theta, \phi)$$

$$\nabla^2 \exp(-\alpha^2 r^2) = - 6\alpha^2 \exp(-\alpha^2 r^2) + 4\alpha^4 r^2 \exp(-\alpha^2 r^2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} j_1(\gamma r / R) Y_{10}(\theta, \phi) \frac{\partial}{\partial r} \exp(-\alpha^2 r^2) \\ = - 2\alpha^2 r \left[-\frac{2}{r} j_1(\gamma r / R) + \frac{\sin(\gamma r / R)}{r} \right] \exp(-\alpha^2 r^2) Y_{10}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Nous déduisons l'action de l'opérateur ∇^2 sur la fonction d'onde électronique :

$$\nabla^2 \psi(r) = \left[- \frac{\gamma^2}{R^2} + 2\alpha^2 + 4\alpha^4 r^2 \right] \psi(r) - 4\alpha^2 N \sin(\gamma r / R) Y_{10}(\theta, \phi) \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (\text{B.15})$$

La valeur moyenne de l'énergie cinétique de la particule confinée peut alors s'écrire comme la somme de plusieurs contributions :

$$T(\alpha, R) = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{\gamma^2}{R^2} + 2\alpha^2 + I_a(\alpha, R) + I_b(\alpha, R) \right] \quad (\text{B.16a})$$

où

$$\begin{aligned} I_a(\alpha, R) &= 4\alpha^4 N^2 \int_0^R dr r^4 j_1^2(\gamma r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi) \\ &= 4\alpha^4 N^2 \frac{R^5}{\gamma^5} \int_0^\gamma dx x^4 j_1^2(x) \exp[-2(\alpha R x/\gamma)^2] \\ &= 4\alpha^4 R^2/\gamma^2 G_{402}(\alpha, R)/G_{202}(\alpha, R) \end{aligned} \quad (\text{B.16b})$$

et

$$\begin{aligned} I_b(\alpha, R) &= -4\alpha^2 N^2 \int_0^R dr r^2 \sin(\gamma r/R) j_1(\gamma r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) \\ &\quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi) \\ &= -4\alpha^2 N^2 \frac{R^3}{\gamma^3} \int_0^\gamma dx x^2 \sin(x) j_1(x) \exp[-2(\alpha R x/\gamma)^2] \\ &= -4\alpha^2 G_{211}(\alpha, R)/G_{202}(\alpha, R) \end{aligned} \quad (\text{B.16c})$$

En regroupant les différents termes, il vient alors :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{m} \left\{ \frac{\gamma^2}{2R^2} - \alpha^2 \left[1 - 2 \frac{G_{211}(\alpha, R)}{G_{202}(\alpha, R)} + 2\alpha^2 \frac{R^2}{\gamma^2} \frac{G_{402}(\alpha, R)}{G_{202}(\alpha, R)} \right] \right\} \quad (\text{B.17})$$

B.1.2c) Energie d'interaction électron-phonon LO

En utilisant la relation suivante :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l0} + \frac{1}{\sqrt{5\pi}} \delta_{l2} \delta_{m0} \quad (\text{B.18})$$

Nous distinguons deux contributions distinctes relatives aux phonons $l = 0$ et $l = 2$:

$$\begin{aligned} \rho_v(q, l, m) &= \langle \psi(\mathbf{r}) | j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \rho_0(q) \delta_{l0} + \rho_2(q) \delta_{l2} \delta_{m0} \\ &\equiv \rho_0(n) \delta_{l0} + \rho_2(\sigma) \delta_{l2} \delta_{m0} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Les valeurs de q étant données par $q = n\pi/R$ avec $n = 1, 2, \dots, \infty$ pour $l = 0$ et $q = \sigma/R$ pour $l = 2$, les σ correspondant à la série des zéros de la fonction de Bessel sphérique d'ordre 2, il vient alors :

$$\begin{aligned} \rho_0(n) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} N^2 \int_0^R dr r^2 j_1(\gamma r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) \frac{\sin(n\pi/R)}{n\pi/R} \\ &= \frac{1}{n} \frac{\gamma^3}{\pi^3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} [G_{202}(\alpha, R)]^{-1} \int_0^\pi dx x \sin(nx) j_1^2(\gamma x/\pi) \exp[-2(\alpha R x/\pi)^2] \\ &= \frac{1}{n} \frac{\gamma^3}{\pi^3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} [G_{202}(\alpha, R)]^{-1} J_n(\alpha, R) \end{aligned} \quad (\text{B.20a})$$

$$\begin{aligned} \rho_2(\sigma) &= \frac{1}{\sqrt{5\pi}} N^2 \int_0^R dr r^2 j_1^2(\gamma r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) j_2(\sigma/R) \\ &= \frac{1}{\sqrt{5\pi}} \frac{\gamma^3}{\sigma^3} [G_{202}(\alpha, R)]^{-1} \int_0^\sigma dx x^2 j_1^2(\gamma x/\sigma) j_2(x) \exp[-2(\alpha R x/\sigma)^2] \\ &= \frac{1}{\sqrt{5\pi}} \frac{\gamma^3}{\sigma^3} [G_{202}(\alpha, R)]^{-1} J_\sigma(\alpha, R) \end{aligned} \quad (\text{B.20b})$$

En utilisant les relations de récurrence des fonctions de Bessel, nous montrons aisément que $j_3(\sigma) = -j_1(\sigma)$ et nous en déduisons l'expression du coefficient (B.7b) à l'ordre 2 :

$$V_2^2(\sigma) = \frac{4\pi e^2 \hbar \omega_{LO}}{R \sigma^2 j_1^2(\sigma)} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{B.21})$$

A l'aide des différents développements, nous pouvons alors donner l'expression de l'énergie d'interaction électron-phonon LO :

$$V_{ep}^{LO}(\alpha, R) = - \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [G_{202}(\alpha, R)]^{-2} \left\{ \frac{\gamma^6}{\pi^6} \sum_n \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) + \frac{4}{5} \gamma^6 \sum_\sigma \frac{J_\sigma^2(\alpha, R)}{\sigma^8 j_1^2(\sigma)} \right\} \quad (\text{B.22})$$

B.1.2d) Energie d'interaction électron-phonon SO

La valeur moyenne de l'énergie d'interaction électron-phonon SO s'écrit :

$$V_{ep}^{SO} = - \sum_{lm} \frac{|S_l|^2}{\hbar \omega_{LO}} |\rho_a(l, m)|^2 \quad (\text{B.23a})$$

avec

$$\frac{|S_l|^2}{\hbar \omega_l} = \frac{l \epsilon_\infty^2}{[l \epsilon_\infty + (l+1) \epsilon_{ext}]} \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_l^2} \frac{2\pi e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{B.23b})$$

et

$$\omega_l^2 = \frac{\epsilon_{ext} + (\epsilon_{ext} + \epsilon_0)l}{\epsilon_{ext} + (\epsilon_{ext} + \epsilon_\infty)l} \omega_{TO}^2 \quad (\text{B.23c})$$

Dans le cas de modes de surface, il convient de rappeler que l prend des valeurs entières non nulles.

En faisant usage de la relation (B.18), nous déterminons la quantité suivante :

$$\begin{aligned}
 \rho_s(l, m) &= \langle \psi(\mathbf{r}) | (r/R)^l Y_{lm}(\theta, \phi) | \psi(\mathbf{r}) \rangle \\
 &= \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{1}{\sqrt{5\pi}} N^2 \int_0^R dr r^2 (r/R)^2 j_1^2(\gamma r/R) \exp(-2\alpha^2 r^2) \\
 &= \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{1}{\sqrt{5\pi}} [G_{202}(\alpha, R)]^{-1} \frac{1}{\gamma^2} \int_0^\gamma dx x^4 j_1^2(x) \exp[-2(\alpha R x/\gamma)^2] \\
 &= \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{1}{\sqrt{5\pi}} \frac{1}{\gamma^2} G_{402}(\alpha, R)/G_{202}(\alpha, R) \quad (B.24)
 \end{aligned}$$

Il vient alors :

$$V_{ep}^{SO} = -\frac{4}{5} \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{\epsilon_\infty \epsilon_0}{(3\epsilon_{ext} + 2\epsilon_\infty)(3\epsilon_{ext} + 2\epsilon_0)} \left[\frac{G_{402}(\alpha, R)}{G_{202}(\alpha, R)\gamma^2} \right]^2 \quad (C.25)$$

B.1.3) Etat excité $2p_+$

Nous décrivons l'électron $2p_+$ à l'aide de la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N j_1(\gamma r/R) Y_{11}(\theta, \phi) \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (B.26)$$

En raison des propriétés des fonctions harmoniques sphériques, les calculs concernant l'état $2p_+$ sont identiques à ceux développés au précédent paragraphe. Ainsi, les expressions analytiques du facteur de normation et de l'énergie cinétique sont données par les relations (B.16) et (B.17). Une modification intervient cependant dans l'intégration sur les angles relative au calcul de l'énergie d'interaction avec les phonons, nous devons alors substituer à (B.18) la relation suivante :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{11}(\theta, \phi) Y_{11}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l0} - \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{5\pi}} \delta_{l2} \delta_{m0} \quad (B.27)$$

$$I_0(q) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha^2}} \exp(-q^2/8\alpha^2) \quad (\text{B.39a})$$

De manière à alléger l'écriture, nous avons introduit dans le précédent développement la variable $a = iq/(2\sqrt{2}\alpha)$. Afin d'obtenir $I_1(q)$, il suffit à présent de dériver par rapport à q :

$$I_1(q) = \int_0^\infty dr r \sin(qr) \exp(-2\alpha^2 r^2) = - \frac{\partial}{\partial q} I_0(q) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{q}{8\alpha^3} \exp(-q^2/8\alpha^2) \quad (\text{B.39b})$$

En utilisant ce résultat dans (B.38b), nous obtenons :

$$\rho_q = \exp(-q^2/8\alpha^2) \quad (\text{B.40})$$

L'expression de la valeur moyenne de l'énergie d'interaction électron-phonon est alors donnée par :

$$\begin{aligned} V_{\text{ep}}^{3D} &= - \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^2}{q^2} \frac{2\pi}{\Omega} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \exp(-q^2/4\alpha^2) \\ &= - e^2 \frac{2\pi}{\Omega} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^2} \exp(-q^2/4\alpha^2) \\ &= - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dq \exp(-q^2/(4\alpha^2)) = - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

Le paramètre α est tel que l'énergie totale du système est minimale, et donc solution de l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{2} \alpha^2 - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha \right\} = 0 \quad (\text{B.42})$$

Il est également possible d'exprimer cet Hamiltonien d'interaction sous la forme d'un développement en ondes sphériques [Sikivie et al 1971], nous avons alors :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{lm} \int_0^\infty \hbar\omega_{LO} \beta_{lm}^+(q) \beta_{lm}(q) + \sum_{lm} \int_0^\infty dq G_1(q, r) \{ V(q) Y_{lm}(\theta, \phi) \beta_{lm}(q) + h.c. \} \quad (B.31a)$$

avec

$$V(q) = \frac{ie}{q} \frac{1}{2\pi} (\hbar\omega_{LO})^{1/2} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (B.31b)$$

et

$$G_1(q, r) = 4\pi q j_1(qr) \quad (B.31c)$$

Dans cette configuration, $\beta_{lm}(q)$ et $\beta_{lm}^+(q)$ sont les opérateurs création et annihilation des états de phonons à présent caractérisés par le module du vecteur d'onde q et les nombres quantiques l et m .

Les deux formulations sont bien entendu totalement équivalentes. Nous utilisons l'Hamiltonien "classique" en ondes planes pour étudier les états électroniques dans l'état fondamental, l'Hamiltonien développé en ondes sphériques simplifiant de manière considérable les calculs concernant les états excités.

B.2.1) Etat fondamental 1s

B.2.1a) Fonction d'onde électronique

Dans l'étude réalisée par [Pekar 1954], l'électron en interaction avec les phonons LO est décrit à l'aide d'une fonction de type oscillateur harmonique :

$$\psi(r) = N \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (B.33a)$$

où α est un paramètre variationnel et N un facteur de normation donné par :

$$N = (2\alpha^2/\pi)^{3/4} \quad (\text{B.33b})$$

B.2.1b) Energie cinétique

La fonction d'onde électronique étant radiale, nous avons :

$$\nabla^2 \psi(r) = \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] \psi(r) = (4\alpha^4 r^2 - 6\alpha^2) \psi(r) \quad (\text{B.34})$$

En utilisant la relation ci-dessous [Gradshteyn et Ryzhik 1965, p.307] :

$$\int_0^{\infty} dx \exp(-s^2 x^2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2s} \quad (\text{B.35})$$

Nous calculons l'intégrale suivante :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dr \psi(r) r^2 \psi(r) &= 4\pi N^2 \int_0^{\infty} dr r^4 \exp(-2\alpha^2 r^2) \\ &= 4\pi N^2 \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \int_0^{\infty} dr \exp(-\eta r^2) \\ &= 4\pi N^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \eta^{-1/2} = 3/4\alpha^2 \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

Et nous en déduisons l'expression de la valeur moyenne de l'énergie cinétique :

$$T(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi(r) | \nabla^2 | \psi(r) \rangle = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{2} \alpha^2 \quad (\text{B.37})$$

B.2.1c) Energie d'interaction électron-phonon LO

En utilisant l'Hamiltonien de Fröhlich développé en ondes planes, la valeur moyenne de l'énergie d'interaction électron-phonon LO s'écrit :

$$V_{ep}^{SD} = - \sum_{\mathbf{q}} |V_{\mathbf{q}}|^2 \frac{|\rho_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{LO}} \quad (\text{B.38a})$$

où

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{q}} &= \int dr |\psi(r)|^2 \exp(iqr) \\ &= N^2 \int_0^{\infty} dr r^2 \exp(-2\alpha^2 r^2) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \exp[iqr\cos(\theta)] \\ &= \frac{2\pi}{iq} N^2 \int_0^{\infty} dr r \exp(-2\alpha^2 r^2) [\exp(iqr) - \exp(-iqr)] \\ &= \frac{4\pi N^2}{q} \int_0^{\infty} dr r \sin(qr) \exp(-2\alpha^2 r^2) = 4\pi N^2 \frac{1}{q} I_1(q) \end{aligned} \quad (\text{B.38b})$$

Afin de déterminer $I_1(q)$, nous calculons tout d'abord l'intégrale $I_0(q)$ définie par :

$$\begin{aligned} I_0(q) &= \int_0^{\infty} dr \cos(qr) \exp(-2\alpha^2 r^2) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr [\exp(iqr) + \exp(-iqr)] \exp(-2\alpha^2 r^2) \\ &= \frac{1}{2} \exp(-q^2/8\alpha^2) \int_0^{\infty} dr \{ \exp[-(\sqrt{2}\alpha r + a)^2] - \exp[-(\sqrt{2}\alpha r - a)^2] \} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\exp(-q^2/8\alpha^2)}{\sqrt{2}\alpha} \left\{ \int_a^{\infty} dx \exp(-x^2) + \int_{-a}^{\infty} dx \exp(-x^2) \right\} \end{aligned}$$

$$I_0(q) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha^2}} \exp(-q^2/8\alpha^2) \quad (\text{B.39a})$$

De manière à alléger l'écriture, nous avons introduit dans le précédent développement la variable $a = iq/(2\sqrt{2}\alpha)$. Afin d'obtenir $I_1(q)$, il suffit à présent de dériver par rapport à q :

$$I_1(q) = \int_0^\infty dr r \sin(qr) \exp(-2\alpha^2 r^2) = - \frac{\partial}{\partial q} I_0(q) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{q}{8\alpha^3} \exp(-q^2/8\alpha^2) \quad (\text{B.39b})$$

En utilisant ce résultat dans (B.38b), nous obtenons :

$$\rho_q = \exp(-q^2/8\alpha^2) \quad (\text{B.40})$$

L'expression de la valeur moyenne de l'énergie d'interaction électron-phonon est alors donnée par :

$$\begin{aligned} V_{\text{ep}}^{3D} &= - \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^2}{q^2} \frac{2\pi}{\Omega} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \exp(-q^2/4\alpha^2) \\ &= - e^2 \frac{2\pi}{\Omega} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^2} \exp(-q^2/4\alpha^2) \\ &= - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dq \exp(-q^2/(4\alpha^2)) = - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

Le paramètre α est tel que l'énergie totale du système est minimale, et donc solution de l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{2} \alpha^2 - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha \right\} = 0 \quad (\text{B.42})$$

Nous déduisons alors aisément l'expression de l'énergie d'interaction électron-phonon :

$$V_{ep}^{SD} = -\frac{1}{3\pi} \frac{m}{\hbar^2} e^4 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^2 = -\frac{2}{3} \alpha_0^2 \hbar \omega_{LO} \quad (\text{B.43})$$

où α_0 est la constante de couplage de Fröhlich.

B.2.2) Etat excité $2p_0$

B.2.2a) Fonction d'onde électronique

A l'état $2p_0$ de l'oscillateur harmonique correspond la fonction d'onde suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N r \exp(-\alpha^2 r^2) Y_{10}(\theta, \phi) \quad (\text{B.44a})$$

Le facteur de normation N étant donné par :

$$N = \left[\frac{2}{3} \frac{(2\alpha)^5}{\sqrt{2\pi}} \right]^{1/2} \quad (\text{B.44b})$$

B.2.2b) Energie cinétique

Soit L l'opérateur moment angulaire orbital l'électron, nous savons que les harmoniques sphériques sont fonctions propres de L^2 :

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{B.45})$$

De manière à simplifier nos calculs, nous considérons alors le développement suivant :

$$p^2 = -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{r^2} \quad (\text{B.46})$$

Sachant que :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) r \exp(-\alpha^2 r^2) = \left(\frac{2}{r} - 10\alpha^2 r + 4\alpha^4 r^3 \right) \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (\text{B.47})$$

Il vient alors :

$$p^2 \psi(r) = \hbar^2 (10\alpha^2 - \alpha^4 r^2) \psi(r) \quad (\text{B.48})$$

En déterminant l'intégrale suivante :

$$\begin{aligned} I_a(\alpha) &= \int dr r^4 \exp(-2\alpha^2 r^2) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi) = \int_0^\infty dr r^6 \exp(-2\alpha^2 r^2) \\ &= -\frac{\partial^3}{\partial \eta^3} \int_0^\infty dr \exp(-\eta r^2) = -\frac{\partial^3}{\partial \eta^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\eta}} = \frac{15}{16} \sqrt{\pi} (2\alpha^2)^{-7/2} \end{aligned} \quad (\text{B.49})$$

Nous obtenons directement l'expression de l'énergie cinétique de la particule :

$$T(\alpha) = \langle \psi(r) | p^2 / 2m | \psi(r) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} [10\alpha^2 - \alpha^4 N^2 I_a(\alpha)] = \frac{\hbar^2}{m} \frac{5}{2} \alpha^2 \quad (\text{B.50})$$

B.2.2c) Energie d'interaction électron-phonon

En utilisant l'Hamiltonien développé en ondes sphériques, l'énergie d'interaction électron-phonon s'écrit :

$$V_{ep}^{3D} = - \sum_{lm} \int_0^{\infty} dq \frac{(|V(q)|^2)}{\hbar\omega_{LO}} |\rho(q, l, m)|^2 \quad (B.51a)$$

avec

$$\rho(q, l, m) = \langle \psi(r) | G_l(q, r) Y_{lm}(\theta, \phi) | \psi(r) \rangle \quad (B.51b)$$

A l'aide de la relation (B.18), nous distinguons deux contributions relatives aux phonons $l = 0$ et $l = 2$:

$$\begin{aligned} \rho(q, l, m) &= 4\pi q N^2 \int_0^{\infty} dr r^4 \exp(-2\alpha^2 r^2) j_l(qr) \\ &\quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= 4\pi q N^2 \left\{ \delta_{l0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{\infty} dr r^4 \exp(-2\alpha^2 r^2) j_0(qr) \right. \\ &\quad \left. + \delta_{l0} \delta_{m0} \frac{1}{\sqrt{5\pi}} \int_0^{\infty} dr r^4 \exp(-2\alpha^2 r^2) j_2(qr) \right\} \\ &= \delta_{l0} \sqrt{4\pi} N^2 I_3(q) + \delta_{l0} \delta_{m0} \frac{4\pi}{\sqrt{5\pi}} N^2 \left\{ \frac{3}{q^2} \left[\frac{1}{q} I_1(q) - I_2(q) \right] - I_3(q) \right\} \end{aligned} \quad (B.53)$$

Les intégrales $I_l(q)$ se déduisent de $I_1(q)$ donnée par la relation (B.39b).

$$\begin{aligned}
 I_2(q) &= \int_0^{\infty} dr r^2 \cos(qr) \exp(-2\alpha^2 r^2) \\
 &= \frac{\partial}{\partial q} I_1(q) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{(2\alpha)^3} \left(1 - \frac{q^2}{4\alpha^2} \right) \exp(-q^2/8\alpha^2)
 \end{aligned} \tag{B.54a}$$

$$\begin{aligned}
 I_3(q) &= \int_0^{\infty} dr r^3 \sin(qr) \exp(-2\alpha^2 r^2) \\
 &= - \frac{\partial}{\partial q} I_2(q) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{q}{(2\alpha)^5} \left(3 - \frac{q^2}{4\alpha^2} \right) \exp(-q^2/8\alpha^2)
 \end{aligned} \tag{B.54b}$$

En développant (B.53) à l'aide des résultats ci-dessus, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 \rho(q, l, m) &= \delta_{l0} \frac{2}{3} \sqrt{\pi} q \left(3 - \frac{q^2}{4\alpha^2} \right) \exp(-q^2/8\alpha^2) \\
 &\quad + \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{q^3}{\alpha^2} \exp(-q^2/8\alpha^2)
 \end{aligned} \tag{B.55}$$

L'énergie d'interaction avec les phonons s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ep}}^{3D} &= -e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{9} \left\{ \int_0^{\infty} dq (3 - q^2/4\alpha^2)^2 \exp(-q^2/4\alpha^4) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{20\alpha^4} \int_0^{\infty} dq q^4 \exp(-q^2/4\alpha^4) \right\} \\
 &= -e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left\{ \int_0^{\infty} dq (\exp(-q^2/4\alpha^4) - \frac{1}{6\alpha^2} \int_0^{\infty} dq q^2 \exp(-q^2/4\alpha^4) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{80\alpha^4} \int_0^{\infty} dq q^4 (\exp(-q^2/4\alpha^4)) \right\}
 \end{aligned} \tag{B.56}$$

En posant $\eta = 1/(4\alpha^2)$, nous déterminons les différentes intégrales intervenant dans ce calcul.

$$K_0(\alpha) = \int_0^{\infty} dq \exp(-\eta q^2) = \sqrt{\pi}/(2\eta)^{1/2} = \sqrt{\pi} \alpha \quad (\text{B.57a})$$

$$K_2(\alpha) = \int_0^{\infty} dq q^2 \exp(-\eta q^2) = -\frac{\partial}{\partial \eta} K_0(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \eta^{-3/2} = 2 \sqrt{\pi} \alpha^3 \quad (\text{B.57b})$$

$$K_4(\alpha) = \int_0^{\infty} dq q^4 \exp(-\eta q^2) = -\frac{\partial}{\partial \eta} K_2(\alpha) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \eta^{-5/2} = 12 \sqrt{\pi} \alpha^5 \quad (\text{B.57c})$$

Il vient alors :

$$V_{\text{ep}}^{3D} = -e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{49}{60} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{B.58})$$

Le paramètre α s'obtient en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\hbar^2}{m} \frac{5}{2} \alpha^2 - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{49}{60} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{B.59})$$

Nous en déduisons l'expression de la valeur moyenne de l'énergie d'interaction électron-phonon :

$$V_{\text{ep}}^{3D} = -\frac{m}{\hbar^2} e^4 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{20\pi} \left(\frac{49}{30} \right)^2 = -\frac{1}{10\pi} \left(\frac{49}{30} \right)^2 \hbar \omega_{\text{LO}} \alpha_0^2 \quad (\text{B.60})$$

B.2.3) Etat excité $2p_+$

Pour décrire cet état électronique, nous considérons la fonction d'essai suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N r \exp(-\alpha^2 r^2) Y_{11}(\theta, \phi) \quad (\text{B.61a})$$

où N est un facteur de normation d'expression :

$$N = \left[\frac{2}{3} \frac{(2\alpha)^5}{\sqrt{2\pi}} \right]^{1/2} \quad (\text{B.61b})$$

La valeur moyenne de l'énergie cinétique est donnée par la relation (B.50), alors qu'en utilisant la relation (B.27) l'énergie d'interaction électron-phonon est déterminée de manière tout à fait analogue au cas de l'état $2p_0$. Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} \rho(q, l, m) &= 4\pi q N^2 \int_0^\infty dr r^4 \exp(-2\alpha^2 r^2) j_l(qr) \\ &\quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{11}(\theta, \phi) Y_{11}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \delta_{l0} \sqrt{4\pi} q N^2 \int_0^\infty dr r^4 \exp(-2\alpha^2 r^2) j_0(qr) \\ &\quad - \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{1}{2} \frac{4\pi}{\sqrt{5\pi}} \frac{1}{q} \int_0^\infty dr r^4 \exp(-2\alpha^2 r^2) j_2(qr) \\ &= \delta_{l0} \frac{2}{3} \sqrt{\pi} q \left[3 - \frac{q^2}{4\alpha^2} \right] \exp(-q^2/8\alpha^2) \\ &\quad - \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{1}{6} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{q^3}{\alpha^2} \exp(-q^2/8\alpha^2) \end{aligned} \quad (\text{B.63})$$

$$V_{\text{ep}}^{3D} = - \frac{m}{\hbar^2} e^4 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{20\pi} \left(\frac{46}{60} \right)^2 = - \frac{1}{10\pi} \left(\frac{46}{30} \right)^2 \hbar\omega_{\text{LO}} \alpha_0^2 \quad (\text{B.64})$$

**DETAIL DES CALCULS RELATIFS A L'EXCITON
DANS LE MODELE DU PSEUDO-DONNEUR**

Nous présentons ici le détail des calculs concernant l'interaction exciton-phonon dans une microsphère et à 3D, les résultats correspondants sont utilisés au quatrième chapitre de ce mémoire.

C.1) Interaction exciton-phonon dans une microsphère

C.1.1) Etat fondamental 1s

C.1.1a) Fonction d'onde électronique

Dans le modèle du pseudo-donneur, le trou est supposé fixe alors que l'électron est décrit à l'aide de la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi(r) = N \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha r) \quad (C.1)$$

où N est un facteur de norme tel que :

$$N^{-2} = \int_{\text{sph}} dr \left[\frac{\sin(\pi r/R)}{r} \right]^2 \exp(-2\alpha r)$$

$$\begin{aligned}
 N^{-2} &= 2\pi \left\{ \int_0^R dr \exp(-2\alpha r) - \int_0^R dr \cos(2\pi r/R) \exp(-2\alpha r) \right\} \\
 &= 2\pi \left\{ \frac{1}{2\alpha} (1 - \exp(-2\alpha R)) - \int_0^R dr \cos(2\pi r/R) \exp(-2\alpha r) \right\}
 \end{aligned}$$

La dernière intégrale se calcule aisément en intégrant par parties :

$$\int_0^R dr \cos(2\pi r/R) \exp(-2\alpha r) = \frac{\alpha}{2} \frac{[1 - \exp(-2\alpha R)]}{\alpha^2 + \pi^2/R^2} \quad (C.2)$$

L'expression du facteur de normation est alors donnée par :

$$N = \left[\frac{\alpha}{\pi^3} \frac{R^2 \alpha^2 + \pi^2}{1 - \exp(-2\alpha R)} \right]^{1/2} \quad (C.3)$$

C.1.1b) Energie cinétique

En déterminant les quantités suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial r} \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha r) = - \left(\frac{1}{r} + \alpha \right) \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha r) + \frac{\pi}{R} \frac{\cos(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha r)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha r) &= \left(\frac{2}{r^2} + \frac{2\alpha}{r} + \alpha^2 - \frac{\pi^2}{R^2} \right) \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha r) \\
 &\quad - 2 \frac{\pi}{R} \left(\frac{1}{r} + \alpha \right) \frac{\cos(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha r)
 \end{aligned}$$

Nous déduisons l'action de l'opérateur ∇^2 sur la fonction d'onde électronique :

$$\nabla^2 \psi(r) = \left[\alpha^2 - \frac{\pi^2}{R^2} \right] \psi(r) - 2\alpha \frac{\pi}{R} N \frac{\cos(\pi r/R)}{r} \exp(-\alpha r) \quad (C.4)$$

La valeur moyenne de l'énergie cinétique peut alors s'écrire :

$$T(\alpha, R) = - \frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi(r) | \nabla^2 | \psi(r) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\pi^2}{R^2} - \alpha^2 + 2\alpha \frac{\pi}{R} N^2 I_a(\alpha, R) \right] \quad (C.5)$$

avec

$$\begin{aligned} I_a(\alpha, R) &= \int_{\text{sph}} dr \frac{\sin(\pi r/R)}{r} \frac{\cos(\pi r/R)}{r} \exp(-2\alpha r) \\ &= 2\pi \int_0^R dr \sin(2\pi r/R) \exp(-2\alpha r) \end{aligned}$$

En développant par parties nous obtenons :

$$I_a(\alpha, R) = \frac{\pi^2}{R} \frac{[1 - \exp(-2\alpha R)]}{\alpha^2 + \pi^2/R^2} \quad (C.6)$$

Il vient alors :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi^2}{R^2} + \alpha^2 \right) \quad (C.7)$$

C.1.1c) Energie d'interaction électron-trou

Nous considérons respectivement l'énergie coulombienne et l'énergie d'échange :

$$V_c(\alpha, R) = - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \langle \psi(r) | 1/r | \psi(r) \rangle$$

$$\begin{aligned}
 V_c(\alpha, R) &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} 4\pi N^2 \int_0^R dr \frac{1}{r} \sin^2(\pi r/R) \exp(-2\alpha r) \\
 &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} 4\pi N^2 \int_0^\pi dx \frac{\sin^2(x)}{x} \exp(-2\alpha R/\pi) \\
 &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} 4\pi N^2 I(\alpha, R)
 \end{aligned} \tag{C.8}$$

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ech}}(\alpha, R) &= e^2 \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \langle \psi(\mathbf{r}) | 1/r (1 - r/R) | \psi(\mathbf{r}) \rangle \\
 &= e^2 \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \left[4\pi N^2 I(\alpha, R) - \frac{1}{R} \right]
 \end{aligned} \tag{C.9}$$

..

C.1.1d) Energie d'interaction électron-phonon LO

L'énergie d'interaction électron-phonon se déduit aisément des résultats de l'annexe B. En effet, la fonction d'onde de l'électron lié (C.1) diffère de celle de l'électron libre par le seul facteur exponentiel, qui n'influe en rien sur nos calculs analytiques. A l'aide de la relation (B.7c), nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned}
 \rho_v(q, l, m) &= \langle \psi(\mathbf{r}) | j_l(q\mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \phi) | \psi(\mathbf{r}) \rangle \\
 &= \delta_{l0} \sqrt{4\pi} N^2 \int_0^R dr \sin^2(\pi r/R) \frac{\sin(qr)}{qr} \exp(-2\alpha r)
 \end{aligned} \tag{C.10}$$

En utilisant (B.8), il vient alors :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ep}}^{\text{LO}} &= - \sum_{qlm} |V_l(q)|^2 \frac{|\rho_v(q, l, m)|^2}{\hbar\omega_{\text{LO}}} \\
 &= - \frac{e^2}{R} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] (4\pi N^2)^2 \sum_n \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R)
 \end{aligned} \tag{C.11a}$$

avec

$$J_n(\alpha, R) = \int_0^\pi dx \frac{1}{x} \sin(nx) \sin^2(x) \exp(-2\alpha R x / \pi) \quad (C.11b)$$

C.1.1e) Distance moyenne électron-trou

Le trou étant fixe au centre de la sphère, la distance moyenne électron-trou est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \langle \psi(r) | r | \psi(r) \rangle = 4\pi N^2 \int_0^R dr r \sin^2(\pi r / R) \exp(-2\alpha r) \\ &= N^2 \left[-\frac{1}{2} \right] \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^R dr \sin^2(\pi r / R) \exp(-2\alpha r) = N^2 \left[-\frac{1}{2} \right] \frac{\partial}{\partial \alpha} N^{-2} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1}{\pi^3} \frac{R^2 \alpha^3 + \alpha \pi^2}{1 - \exp(-2\alpha R)} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \pi^3 \frac{(1 - \exp(-2\alpha R))}{R^2 \alpha^3 + \alpha \pi^2} \right\} \\ &= \frac{1}{2\alpha} \frac{3R^2 \alpha^2 + \pi^2}{R^2 \alpha^2 + \pi^3} - R \frac{\exp(-2\alpha R)}{1 - \exp(-2\alpha R)} \end{aligned} \quad (C.12)$$

C.1.2) Etat excité $2p_0$

C.1.2a) Fonction d'onde

Nous décrivons cet état électronique à l'aide de la fonction d'onde d'essai suivante :

$$\psi(r) = N j_1(\gamma r / R) Y_{10}(\theta, \phi) \exp(-\alpha r) \quad (C.13a)$$

Le facteur de normation N étant donné par :

$$\begin{aligned}
 N^{-2} &= \int_{\text{sph}} dr j_1^2(\gamma r/R) \exp(-2\alpha r) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi) = \int_0^R dr r^2 j_1^2(\gamma r/R) \exp(-2\alpha r) \\
 &= \frac{R^3}{\gamma^3} \int_0^\gamma dx x^2 j_1^2(x) \exp(-2\alpha R x/\gamma)
 \end{aligned}$$

Nous avons donc :

$$N = \left[\frac{R^3}{\gamma^3} H_{202}(\alpha, R) \right]^{-1/2} \quad (\text{C.13b})$$

où

$$H_{ijk}(\alpha, R) = \int_0^\gamma dx x^i \sin^j(x) j_1^k(x) \exp(-2\alpha R x/\gamma) \quad (\text{C.13c})$$

C.1.2b) Energie cinétique

Les fonctions de Bessel sphériques obéissant à la relation de récurrence suivante [Abramowitz et Stegun 1970, p.439] :

$$\frac{d}{dx} j_l(x) = j_{l-1}(x) - \frac{l+1}{x} j_l(x) \quad (\text{C.14})$$

Nous pouvons directement écrire :

$$\frac{d}{dr} j_1(\gamma r/R) = \frac{\gamma}{R} j_0(\gamma r/R) - \frac{2}{r} j_1(\gamma r/R) = \frac{\sin(\gamma r/R)}{r} - \frac{2}{r} j_1(\gamma r/R)$$

A l'aide également de la relation (A.14) et sachant que :

$$\nabla^2 \exp(-\alpha r) = (\alpha^2 - 2\alpha/r) \exp(-\alpha r)$$

Nous pouvons en déduire :

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \left[\alpha^2 + 2 \frac{\alpha}{r} - \frac{\gamma^2}{R^2} \right] \psi(\mathbf{r}) - 2\alpha N \frac{\sin(\gamma r/R)}{r} Y_{10}(\theta, \phi) \exp(-\alpha r) \quad (\text{C.15})$$

L'énergie cinétique de la particule confinée peut alors s'écrire comme la somme de plusieurs contributions :

$$T(\alpha, R) = - \frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\gamma^2}{R^2} - \alpha^2 + I_a(\alpha, R) + I_b(\alpha, R) \right] \quad (\text{C.16a})$$

avec

$$\begin{aligned} I_a(\alpha, R) &= - 2\alpha \langle \psi(\mathbf{r}) | 1/r | \psi(\mathbf{r}) \rangle \\ &= - 2\alpha N^2 \int_0^R dr r j_1^2(\gamma r/R) \exp(-2\alpha r) \\ &= - 2\alpha N^2 \frac{R^2}{\gamma^2} \int_0^\gamma dx x j_1^2(x) \exp(-2\alpha R x/\gamma) \\ &= - 2\alpha \gamma/R H_{102}(\alpha, R)/H_{202}(\alpha, R) \end{aligned} \quad (\text{C.16b})$$

$$\begin{aligned} I_b(\alpha, R) &= 2\alpha N^2 \int_{\text{sph}} dr r^2 \frac{\sin(\gamma r/R)}{r} j_1(\gamma r/R) \exp(-2\alpha r) \\ &\quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi) \\ &= 2\alpha N^2 \frac{R^2}{\gamma^2} \int_0^\gamma dx x \sin(x) j_1(x) \exp(-2\alpha R x/\gamma) \\ &= 2\alpha \gamma/R H_{111}(\alpha, R)/H_{202}(\alpha, R) \end{aligned} \quad (\text{C.16c})$$

En regroupant les différents termes nous obtenons alors :

$$T(\alpha, R) = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\gamma^2}{R^2} - \alpha^2 + 2\alpha \frac{\gamma}{R} \left[\frac{H_{111}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R)} - \frac{H_{102}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R)} \right] \right\} \quad (C.17)$$

C.1.2c) Energie d'interaction électron-trou

Nous pouvons directement déduire des résultats du précédent paragraphe l'énergie coulombienne et de l'énergie d'échange :

$$V_c(\alpha, R) = -\frac{e^2}{\epsilon_\infty} \langle \psi(\mathbf{r}) | 1/r | \psi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{e^2}{\epsilon_\infty} \frac{\gamma}{R} \frac{H_{102}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R)} \quad (C.18)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{ech}}(\alpha, R) &= e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \langle \psi(\mathbf{r}) | 1/r (1 - r/R) | \psi(\mathbf{r}) \rangle \\ &= e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{R} \left[\gamma \frac{H_{102}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R)} - 1 \right] \end{aligned} \quad (C.19)$$

C.1.2d) Interaction électron-phonon LO

Comme dans le cas de l'état $1s$, la fonction d'onde utilisée ici diffère de celle de l'électron non lié $2p_0$ uniquement par le facteur exponentiel. A l'aide des relations (B.22) nous pouvons alors directement écrire :

$$\begin{aligned} V_{\text{ep}}^{\text{LO}}(\alpha, R) &= -\frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [H_{202}(\alpha, R)]^{-2} \\ &\quad \left\{ \frac{\gamma^6}{\pi^6} \sum_n \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) + \frac{4}{5} \sum_\sigma \frac{\gamma^6}{\sigma^8} \frac{1}{j_1^2(\sigma)} J_\sigma^2(\alpha, R) \right\} \end{aligned} \quad (C.20a)$$

avec

$$J_n(\alpha, R) = \int_0^\pi dx \, x \sin(nx) j_1^2(\gamma x/\pi) \exp(-2\alpha R x/\pi) \quad (C.20b)$$

$$J_\sigma(\alpha, R) = \int_0^\sigma dx \, x^2 j_1^2(\gamma x/\sigma) j_2(x) \exp(-2\alpha R x/\sigma) \quad (C.20c)$$

C.1.2e) Energie d'interaction électron-phonon SO

L'expression de la valeur moyenne de l'énergie d'interaction électron-phonon SO se déduit de la relation (B.25) :

$$V_{ep}^{SO}(\alpha, R) = -\frac{4}{5} \frac{e^2}{R} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{\epsilon_\infty \epsilon_0}{(3\epsilon_{ext} + 2\epsilon_\infty)(3\epsilon_{ext} + 2\epsilon_0)} \left[\frac{H_{402}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R) \gamma^2} \right]^2 \quad (C.21)$$

C.1.3) Etats excités $2p_+$

Afin de décrire l'état $2p_+$, nous utilisons la fonction d'onde suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N j_1(\gamma r/R) Y_{11}(\theta, \phi) \exp(-2\alpha^2 r^2) \quad (C.22)$$

Le facteur de normation, l'énergie cinétique de l'électron, l'énergie coulombienne et l'énergie d'échange électron-trou sont donnés par les relations (C.13b) (C.17) (C.18) et (C.19) respectivement. L'expression de l'énergie d'interaction avec les phonons LO et SO se déduit des relations (C.20) et (C.21).

$$V_{\text{ep}}^{\text{LO}}(\alpha, R) = -\frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [H_{202}(\alpha, R)]^{-2} \left\{ \frac{\gamma^6}{\pi^6} \sum_n \frac{1}{n^2} J_n^2(\alpha, R) + \frac{1}{5} \sum_{\sigma} \frac{\gamma^6}{\sigma^8} \frac{1}{j_1^2(\sigma)} J_{\sigma}^2(\alpha, R) \right\} \quad (\text{C.23})$$

$$V_{\text{ep}}^{\text{SO}}(\alpha, R) = -\frac{1}{5} \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{\epsilon_{\infty} \epsilon_0}{(3\epsilon_{\text{ext}} + 2\epsilon_{\infty})(3\epsilon_{\text{ext}} + 2\epsilon_0)} \left[\frac{H_{402}(\alpha, R)}{H_{202}(\alpha, R) \gamma^2} \right]^2 \quad (\text{C.24})$$

où les intégrales $J_n(\alpha, R)$ et $J_{\sigma}(\alpha, R)$ sont données par les relations (C.20).

C.2) Interaction exciton-phonon dans un cristal massif

Pour traiter le problème d'un électron lié à une charge positive fixe en interaction avec les phonons dans un semi-conducteur à l'état massif, nous appliquons à l'Hamiltonien du système :

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\text{LO}} a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q}} \{ V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} [\exp(i\mathbf{q}r) - 1] + \text{h.c.} \} \quad (\text{C.25})$$

la transformation canonique de Platzmann [Platzman 1962], en introduisant les opérateurs :

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{\mathbf{q}} &= a_{\mathbf{q}} - \frac{V_{\mathbf{q}}^*}{\hbar\omega_{\text{LO}}} \\ \tilde{a}_{\mathbf{q}}^+ &= a_{\mathbf{q}}^+ - \frac{V_{\mathbf{q}}}{\hbar\omega_{\text{LO}}} \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

Cette transformation a pour effet de faire apparaître un terme relatif à la self énergie du trou que nous éliminons, ainsi qu'une contribution correspondant à l'interaction d'échange électron-trou qui s'écrit :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ech}} &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{\text{LO}}} [\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) + \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})] \\
 &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{2}{\hbar\omega_{\text{LO}}} \frac{2\pi}{\Omega} \hbar\omega_{\text{LO}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \int d\mathbf{q} \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}) \\
 &= \frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \tag{C.27}
 \end{aligned}$$

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, nous appliquons la transformation canonique de [Pekar 1954] et déterminons l'énergie d'interaction exciton-phonon en considérant les états électroniques 1s et 2p.

C.2.1) Etat fondamental 1s

C.2.1a) Fonction d'onde électronique

Le système étant invariant par translation dans un cristal massif, nous choisissons de positionner le trou fixe à l'origine de notre repère et décrivons l'électron lié à l'aide d'une fonction de type hydrogénoïde :

$$\psi(\mathbf{r}) = N \exp(-\alpha r) \tag{C.28a}$$

où le facteur de normation N est donné par :

$$N = \sqrt{\alpha^3/\pi} \tag{C.28b}$$

C.2.1b) Energie cinétique

En déterminant les quantités suivantes :

$$\nabla^2 \exp(-\alpha r) = \left(\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right) \exp(-\alpha r)$$

$$\langle \psi(\mathbf{r}) | 1/r | \psi(\mathbf{r}) \rangle = 4\pi N^2 \int_0^\infty dr r \exp(-2\alpha r) = -2\pi N^2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty dr \exp(-2\alpha r) = \alpha$$

Nous obtenons l'expression de l'énergie cinétique de la particule :

$$T(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 \quad (\text{C.29})$$

C.2.1c) Energie d'interaction électron-trou

A l'aide des précédents résultats, nous pouvons directement déduire l'énergie coulombienne et de l'énergie d'échange électron-trou :

$$V_c(\alpha) = -\frac{e^2}{\epsilon_\infty} \langle \psi(\mathbf{r}) | 1/r | \psi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{e^2}{\epsilon_\infty} \alpha \quad (\text{C.30})$$

$$V_{\text{ech}}(\alpha) = e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \alpha \quad (\text{C.31})$$

C.2.1d) Energie d'interaction électron-phonon

Nous considérons l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon développé en ondes planes (B.31) et déterminons la quantité $\rho_{\mathbf{q}}$:

$$\begin{aligned}
 \rho_{\mathbf{q}} &= \langle \psi(\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}) \rangle \\
 &= 2\pi N^2 \int_0^\infty dr r^2 \exp(-2\alpha r) \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \exp[iq r \cos(\theta)] \\
 &= \frac{4\pi}{q} N^2 \int_0^\infty dr r \sin(qr) \exp(-2\alpha r) = -\frac{2\pi}{q} N^2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty \sin(qr) \exp(-2\alpha r) \\
 &= -\frac{2\pi}{q} N^2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{q}{q^2 + 4\alpha^2} = 16\pi N^2 \frac{\alpha}{(q^2 + 4\alpha^2)^2} \tag{C.32}
 \end{aligned}$$

L'énergie d'interaction électron-phonon est donnée par :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ep}}^{3D} &= - \sum_{\mathbf{q}} |V_{\mathbf{q}}|^2 \frac{|\rho_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{\text{LO}}} = - \sum_{\mathbf{q}} e^2 \frac{2\pi}{\Omega} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \frac{1}{q^2} (16\pi N^2)^2 \frac{\alpha^2}{(q^2 + 4\alpha^2)^4} \\
 &= - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) (16\pi\alpha N^2)^2 \frac{2\pi}{\Omega} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^2} \frac{1}{(q^2 + 4\alpha^2)^4} \\
 &= - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) (16\alpha N^2)^2 \pi \int_0^\infty dq \frac{1}{(q^2 + 4\alpha^2)^4}
 \end{aligned}$$

En utilisant la relation suivante [Gradshteyn et Ryzhik 1965, p.294] :

$$\int_0^\infty \frac{dx}{(x^2 + a^2)^n} = \frac{(2n-3)!!}{2(2n-2)!!} \frac{\pi}{a^{2n-1}} \tag{C.33}$$

Et à l'aide de (C.28b), nous obtenons alors :

$$V_{ep}^{3D} = - \frac{5}{16} e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \alpha \quad (C.34)$$

Le paramètre variationnel est solution de l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0} \alpha - \frac{5}{16} e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \alpha \right] = 0 \quad (C.35)$$

Il vient alors :

$$\alpha = \frac{me^2}{\hbar^2} \left(\frac{11}{16\epsilon_0} + \frac{5}{16\epsilon_{\infty}} \right) \quad (C.36)$$

C.2.2) Etat excité $2p_0$

C.2.2a) Fonction d'onde électronique

Nous décrivons l'électron $2p_0$ lié au trou fixe en interaction avec les phonons à l'aide de la fonction d'essai suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = N r \exp(-\alpha r) Y_{10}(\theta, \phi) \quad (C.37a)$$

où le facteur de normation N est donné par :

$$N = (4/3 \alpha^5)^{1/2} \quad (C.37b)$$

C.2.2b) Energie cinétique

Nous considérons le développement de l'opérateur p^2 donné par la relation (B.46) et faisons usage des propriétés associées aux harmoniques sphériques, fonctions propres de l'opérateur L^2 .

En remarquant que :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) r \exp(-\alpha r) = \left(\frac{2}{r^2} - \frac{4\alpha}{r} + \alpha^2 \right) r \exp(-\alpha r)$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{p^2}{2m} \psi(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(4 \frac{\alpha}{r} - \alpha^2 \right) \psi(r) \quad (C.38)$$

A l'aide de la relation [Gradshteyn et Ryzhik 1965, p.310] :

$$\int_0^{\infty} dr r^n \exp(-ar) = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (C.39)$$

Nous calculons l'intégrale suivante :

$$\langle \psi(r) | 1/r | \psi(r) \rangle = N^2 \int_0^{\infty} dr r^3 \exp(-2\alpha r) = \frac{\alpha}{2} \quad (C.40)$$

Nous déduisons de ces résultats l'énergie cinétique de la particule :

$$T(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 \quad (C.41)$$

C.2.2c) Energie d'interaction électron-trou

A l'aide de la relation (C.40), nous pouvons directement exprimer l'énergie coulombienne et de l'énergie d'échange électron-trou :

$$V_c(\alpha) = -\frac{e^2}{\epsilon_\infty} \langle \psi(\mathbf{r}) | 1/r | \psi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{e^2}{\epsilon_\infty} \frac{\alpha}{2} \quad (C.42)$$

$$V_{\text{ech}}(\alpha) = \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \langle \psi(\mathbf{r}) | 1/r | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{\alpha}{2} \quad (C.43)$$

C.2.2d) Energie d'interaction électron-phonon

Pour étudier les états électroniques excités, les calculs sont appréciablement simplifiés par l'utilisation de l'Hamiltonien de Fröhlich développé en ondes sphériques (B.31). L'expression de l'énergie d'interaction électron-phonon s'écrit alors :

$$V_{\text{ep}}^{3D} = - \sum_{lm} \int_0^\infty dq \frac{(|V(q)|^2)}{\hbar\omega_{LO}} |\rho_{lm}(q)|^2 \quad (C.44)$$

Afin de déterminer la quantité $\rho_{lm}(q)$, nous utilisons la relation (B.18) :

$$\begin{aligned} \rho_{lm}(q) &= \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) G_l(qr) Y_{lm}(\theta, \phi) \psi(\mathbf{r}) \\ &= 4\pi q N^2 \int_0^\infty dr r^4 \exp(-2\alpha r) j_l(qr) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{10}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{lm}(q) = & \delta_{l0} \sqrt{4\pi} q N^2 \int_0^\infty dr r^4 \exp(-2\alpha r) \frac{\sin(qr)}{qr} \\ & + \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{4\pi}{\sqrt{5\pi}} q N^2 \int_0^\infty dr r^4 \exp(-2\alpha r) \left[\frac{3}{(qr)^3} \sin(qr) \right. \\ & \left. - \frac{3}{(qr)^2} \cos(qr) - \frac{1}{qr} \sin(qr) \right] \end{aligned} \quad (C.45)$$

Les différentes intégrales intervenant dans ce calcul se déduisent les unes des autres. En effet, en déterminant I_0 par parties il vient alors :

$$I_0 = \int_0^\infty dr \cos(qr) \exp(-2\alpha r) = \frac{2\alpha}{4\alpha^2 + q^2} \quad (C.46)$$

$$I_1 = \int_0^\infty dr r \sin(qr) \exp(-2\alpha r) = -\frac{\partial}{\partial q} I_0 = \frac{4\alpha q}{(4\alpha^2 + q^2)^2} \quad (C.47)$$

$$I_2 = \int_0^\infty dr r^2 \cos(qr) \exp(-2\alpha r) = \frac{\partial}{\partial q} I_1 = 4\alpha \left[\frac{1}{(4\alpha^2 + q^2)^2} - \frac{4q^2}{(4\alpha^2 + q^2)^3} \right] \quad (C.48)$$

$$I_3 = \int_0^\infty dr r^3 \sin(qr) \exp(-2\alpha r) = -\frac{\partial}{\partial q} I_2 = 48\alpha \left[\frac{q}{(4\alpha^2 + q^2)^3} - \frac{2q^3}{(4\alpha^2 + q^2)^4} \right] \quad (C.49)$$

La quantité $\rho_{lm}(q)$ admet donc pour expression :

$$\begin{aligned} \rho_{lm}(q) = & \delta_{l0} \sqrt{4\pi} q (2\alpha)^6 \left[\frac{1}{(4\alpha^2 + q^2)^3} - \frac{2q^2}{(4\alpha^2 + q^2)^4} \right] \\ & + \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{8\pi}{\sqrt{5\pi}} (2\alpha)^6 \frac{q^3}{(4\alpha^2 + q^2)^4} \end{aligned} \quad (C.50)$$

A l'aide de (B.31b), nous pouvons alors écrire :

$$V_{ep}^{3D} = -\frac{e^2}{\pi} \left[\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] (2\alpha)^{12} \left[\int_0^{\infty} dq \frac{1}{(4\alpha^2 + q^2)^6} \right. \\ \left. - 4 \int_0^{\infty} dq \frac{q^2}{(4\alpha^2 + q^2)^7} + \frac{36}{5} \int_0^{\infty} dq \frac{q^4}{(4\alpha^2 + q^2)^8} \right] \quad (C.51)$$

En utilisant (C.33) ainsi que la relation suivante [Gradshteyn et Ryzhik 1965, p.295] :

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2m}}{(ax^2 + c)^n} = \frac{(2m-1)!! (2n-2m-3)!! \pi}{2 (2n-2)!! a^m c^{n-m-1} \sqrt{ac}} \quad (C.52)$$

Nous déterminons les différentes intégrales :

$$\int_0^{\infty} dq \frac{1}{(4\alpha^2 + q^2)^6} = \frac{63}{2^9} \frac{\pi}{(2\alpha)^{11}} \quad (C.53)$$

$$\int_0^{\infty} dq \frac{q^2}{(4\alpha^2 + q^2)^7} = \frac{21}{2^{11}} \frac{\pi}{(2\alpha)^{11}} \quad (C.54)$$

$$\int_0^{\infty} dq \frac{q^4}{(4\alpha^2 + q^2)^7} = \frac{9}{2^{12}} \frac{\pi}{(2\alpha)^{11}} \quad (C.55)$$

En regroupant les différents termes, nous obtenons l'expression de l'énergie d'interaction électron-phonon :

$$V_{ep}^{3D} = -e^2 \left[\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \alpha \frac{1}{10} \frac{501}{256} \quad (C.56)$$

Le paramètre α est solution de l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{\alpha}{2} - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \alpha \frac{1}{10} \frac{501}{256} \right] \quad (C.57)$$

Il vient alors :

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{m}{\hbar^2} \left[\frac{e^2}{\epsilon_0} + e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{5} \frac{501}{256} \right] \quad (C.58)$$

C.2.3) Etat $2p_+$

Afin de décrire l'électron $2p_+$, nous considérons la fonction d'onde suivante :

$$\psi(r) = N r \exp(-\alpha r) Y_{11}(\theta, \phi) \quad (C.59)$$

L'expression du facteur N, de l'énergie cinétique, de l'énergie coulombienne et de l'énergie d'échange électron-trou sont données par les relations (C.36b), (C.40) (C.41) et (C.42) respectivement. Seule l'intégration sur les angles dans le calcul de l'énergie d'interaction électron-phonon est modifiée. En faisant usage de la relation (B.27), il vient :

$$\begin{aligned} \rho_{lm}(q) = & \delta_{l0} \sqrt{4\pi} q (2\alpha)^6 \left[\frac{1}{(4\alpha^2 + q^2)^3} - \frac{2q^2}{(4\alpha^2 + q^2)^4} \right] \\ & - \delta_{l2} \delta_{m0} \frac{1}{2} \frac{8\pi}{\sqrt{5\pi}} (2\alpha)^6 \frac{q^3}{(4\alpha^2 + q^2)^4} \end{aligned} \quad (C.60)$$

Par un développement totalement identique à celui opéré au précédent paragraphe, nous obtenons alors :

$$V_{ep}^{3D} = - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \alpha \frac{1}{10} \frac{447}{256} \quad (C.61a)$$

Le paramètre variationnel étant donné par :

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{me^2}{\hbar^2} \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{5} \frac{447}{256} \right] \quad (\text{C.61b})$$

ANNEXE D

DETAIL DES CALCULS RELATIFS A L'EXCITON

Dans cette annexe, nous donnons le détail des calculs relatifs à l'exciton dans une microsphère et dans un cristal massif ; les résultats correspondants sont utilisés aux chapitres I et IV.

D.1) Interaction exciton-phonon dans une microsphère

D.1.1) Paire électron-trou non corrélée

D.1.1a) Fonction d'onde

Nous utilisons la fonction d'onde électronique suivante :

$$\psi_e(r_e) = N_e \frac{\sin(\pi r_e/R)}{r_e} \quad (D.1a)$$

avec

$$N_e = 1/\sqrt{2\pi R} \quad (D.1b)$$

Et nous décrivons le trou à l'aide de la fonction d'essai :

$$\psi_h(r_h) = N_h \left[\frac{\sin(\pi r_h/R)}{r_h} + \alpha \frac{\sin(2\pi r_h/R)}{r_h} \right] \quad (D.2a)$$

où α est un paramètre variationnel et N_h un facteur de normation tel que :

$$\begin{aligned} \int_{\text{sph}} dr \psi_h(r) \psi_h^*(r) &= N_h^2 4\pi \int_0^R dr r^2 \left[\frac{\sin(\pi r/R)}{r} + \alpha \frac{\sin(2\pi r/R)}{r} \right]^2 \\ &= N_h^2 4R \int_0^\pi dx [\sin^2(x) + \alpha \sin(x) \sin(2x) + \alpha^2 \sin^2(2x)] \\ &= N_h^2 4R \left[\frac{1}{2} \pi + \alpha^2 \frac{1}{2} \pi \right] = 1 \end{aligned}$$

Nous pouvons alors écrire :

$$N_h = 1/\sqrt{2\pi R (1 + \alpha^2)} \quad \text{(D.2b)}$$

D.1.1b) Energie cinétique

La valeur moyenne de l'énergie cinétique de l'électron confiné s'écrit :

$$T_e(R) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{R^2} \quad \text{(D.3)}$$

Alors que l'énergie cinétique du trou est donnée par :

$$\begin{aligned} T_h(R) &= - \frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi_h(r) | \nabla^2 | \psi_h(r) \rangle \\ &= - \frac{\hbar^2}{2m} N_h^2 4\pi \int_0^R dr r^2 \left[\frac{\sin(\pi r/R)}{r} + \alpha \frac{\sin(2\pi r/R)}{r} \right] \\ &\quad \left[- \frac{\pi^2}{R^2} \frac{\sin(\pi r/R)}{r} - \alpha \frac{4\pi^2}{R^2} \frac{\sin(2\pi r/R)}{r} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_h(R) &= \frac{\hbar^2}{2m} N_h^2 4 \frac{\pi^2}{R} \int_0^\pi dx [\sin(x) + \alpha \sin(2x)] [\sin(x) + 4\alpha \sin(2x)] \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} N_h^2 4 \frac{\pi^2}{R} \left(\frac{\pi}{2} + 4\alpha^2 \frac{\pi}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{R^2} \frac{1 + 4\alpha^2}{1 + \alpha^2} \quad (D.4)
 \end{aligned}$$

D.1.1c) Energie coulombienne

La valeur moyenne de l'énergie coulombienne s'écrit :

$$\begin{aligned}
 V_c(R) &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \int_{\text{sph}} dr_e \int_{\text{sph}} dr_h \psi_e(r_e) \psi_h(r_h) \frac{1}{|r_e - r_h|} \psi_e^*(r_e) \psi_h^*(r_h) \\
 &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} N_e^2 N_h^2 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \sin^2(\pi r_e/R) [\sin(\pi r_h/R) + \alpha \sin(2\pi r_h/R)]^2 \\
 &\quad \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \frac{1}{\sqrt{r_e^2 + r_h^2 - 2 r_e r_h \cos(\theta)}} \\
 &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} N_e^2 N_h^2 8\pi^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h \frac{1}{(r_e r_h)} \sin^2(\pi r_e/R) [\sin(\pi r_h/R) \\
 &\quad + \alpha \sin(2\pi r_h/R)]^2 (r_e + r_h - |r_e - r_h|) \\
 &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} N_e^2 N_h^2 8\pi R \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy \frac{\sin^2(x)}{xy} [\sin(y) + \alpha \sin(2y)]^2 \\
 &\quad (x + y - |x - y|) \\
 &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \frac{2}{\pi R} \frac{A + 2\alpha B + \alpha^2 C}{1 + \alpha^2} \quad (D.5a)
 \end{aligned}$$

$$A = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy \frac{\sin^2(x)}{x} \frac{\sin^2(y)}{y} (x + y - |x - y|) \quad (D.5b)$$

$$B = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy \frac{\sin^2(x)}{x} \frac{\sin(y) \sin(2y)}{y} (x + y - |x - y|) \quad (D.5c)$$

$$C = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy \frac{\sin^2(x)}{x} \frac{\sin^2(2y)}{y} (x + y - |x - y|) \quad (D.5d)$$

D.1.1d) Energie d'interaction avec les phonons

L'énergie d'interaction de la paire électron-trou avec les phonons longitudinaux optiques est donnée par :

$$V_{xp}^{LO} = - \sum_{qlm} \frac{|V_l(q)|^2}{\hbar\omega_{LO}} |\rho_e(q, l, m) - \rho_h(q, l, m)|^2 \quad (D.6)$$

avec

$$\begin{aligned} \rho_h(q, l, m) &= \langle \psi_h(\mathbf{r}) | j_l(q\mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \phi) | \psi_h(\mathbf{r}) \rangle \\ &= N_h^2 \int_0^R dr r^2 \left[\frac{\sin(\pi r/R)}{r} + \alpha \frac{\sin(2\pi r/R)}{r} \right]^2 j_l(qr) \\ &\quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \delta_{l0} N_h^2 \sqrt{4\pi} \int_0^R dr [\sin(\pi r/R) + \alpha \sin(2\pi r/R)]^2 j_0(qr) \\ &= \delta_{l0} N_h^2 \sqrt{4\pi} \frac{R}{n\pi} \int_0^\pi dx [\sin(x) + \alpha \sin(2x)]^2 \frac{\sin(nx)}{x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_h(q, l, m) = \delta_{10} N_h^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{n} 4R \{ & \int_0^\pi dx \frac{1}{x} \sin(nx) \sin^2(x) \\ & + 2\alpha \int_0^\pi dx \frac{1}{x} \sin(nx) \sin(x) \sin(2x) \\ & + \alpha^2 \int_0^\pi dx \frac{1}{x} \sin(nx) \sin^2(2x) \} \end{aligned} \quad (D.7)$$

Sachant que :

$$\begin{aligned} \int_0^\pi dx \frac{1}{x} \sin(nx) \sin(ax) \sin(bx) = \frac{1}{4} \{ & \text{Si}[(a - b + n)\pi] + \text{Si}[(b - a + n)\pi] \\ & - \text{Si}[(a + b + n)\pi] - \text{Si}[(-a - b + n)\pi] \} \end{aligned} \quad (D.8)$$

où Si est la fonction sinus intégrale dont nous avons fait usage en annexe B, nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} \rho_h(q, l, m) = \delta_{10} N_h^2 \frac{2R}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{n} \{ & \text{Si}(n\pi) - 1/2 (\text{Si}[(n + 2)\pi] + \text{Si}[(n - 2)\pi]) \\ & + \delta_{10} N_h^2 \frac{\alpha}{\sqrt{4\pi}} 2R \frac{1}{n} \{ \text{Si}[(n - 1)\pi] + \text{Si}[(n + 1)\pi] \\ & \quad - \text{Si}[(n - 3)\pi] - \text{Si}[(n + 3)\pi] \} \\ & + \delta_{10} N_h^2 \frac{\alpha^2}{\sqrt{4\pi}} 2R \frac{1}{n} \{ \text{Si}(n\pi) - 1/2 (\text{Si}[(n + 4)\pi] + \text{Si}[(n - 4)\pi]) \} \} \end{aligned} \quad (D.9)$$

En développant le facteur de normation et utilisant les notations suivantes :

$$S1(n) = \text{Si}(n\pi) - \frac{1}{2} \{ \text{Si}[(n + 2)\pi] + \text{Si}[(n - 2)\pi] \} \quad (D.10a)$$

$$S2(n) = \text{Si}[(n - 1)\pi] + \text{Si}[(n + 1)\pi] - \text{Si}[(n - 3)\pi] - \text{Si}[(n + 3)\pi] \quad (D.10b)$$

$$S3(n) = \text{Si}(n\pi) - \frac{1}{2} \{ \text{Si}[(n + 4)\pi] + \text{Si}[(n - 4)\pi] \} \quad (D.10c)$$

Il vient alors :

$$\rho_h(q, l, m) = \delta_{l0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\pi (1 + \alpha^2)} \frac{1}{n} [S1(n) + \alpha S2(n) + \alpha^2 S3(n)] \quad (D.11)$$

A l'aide des résultats de l'annexe B.1d, nous pouvons directement écrire :

$$\rho_e(q, l, m) = \delta_{l0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\pi} \frac{1}{n} S1(n) \quad (D.12)$$

En utilisant les relations (B.8), (D.6), (D.10) et (D.11) nous obtenons :

$$V_{xp}^{LO} = - \frac{e^2}{\pi^2 R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{\alpha^2}{(1 + \alpha^2)^2} [D + 2\alpha E + \alpha^2 F] \quad (D.13a)$$

avec

$$D = \sum_n \frac{1}{n^2} [S2(n)]^2 \quad (D.13b)$$

$$E = \sum_n \frac{1}{n^2} S2(n) [S3(n) - S1(n)] \quad (D.13c)$$

$$F = \sum_n \frac{1}{n^2} [S3(n) - S1(n)]^2 \quad (D.13d)$$

Les constantes A, B, C, D, E et F sont déterminées numériquement.

D.1.2) Paire électron-trou corrélée

Par convenance, nous utilisons dans ce calcul le système de coordonnées introduites par [Hylleraas, 1929] pour déterminer l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium. Dans l'état fondamental, l'exciton est alors caractérisé par les trois variables :

$$\begin{aligned} r_e &= |\mathbf{r}_e| \\ r_h &= |\mathbf{r}_h| \\ r_{eh} &= |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h| \end{aligned} \quad (D.14)$$

Et l'élément de volume est donné par :

$$dr_e r_e dr_h r_h dr_{eh} r_{eh} d\phi_e d\phi_h d\theta_e \sin(\theta_e) \quad (D.15)$$

D.1.2a) Fonction d'onde

Afin de décrire l'exciton confiné dans une microsphère, nous utilisons une fonction d'onde à cinq paramètres variationnels :

$$\psi_x(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = N f^{\alpha_e}(r_e) f^{\alpha_h}(r_h) \exp(-\beta_e r_e) \exp(-\beta_h r_h) \exp(-\zeta r_{eh}) \quad (D.16)$$

avec

$$f(r) = \frac{\sin(\pi r/R)}{r/R} \quad (D.17)$$

Le facteur de normation N est tel que :

$$\int_{\text{sph}} dr_e \int_{\text{sph}} dr_h |\psi_x(r_e, r_h)|^2 = 1$$

En développant l'expression ci-dessus, nous obtenons :

$$\begin{aligned} N^2 8\pi^2 \int_0^R dr_e r_e \int_0^R dr_h r_h f^{2\alpha_e}(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \\ \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} r_{eh} \exp(-2\zeta r_{eh}) \\ = - N^2 \frac{4\pi^2}{\zeta} \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h F_n(r_e, r_h) \\ = - N^2 \frac{4\pi^2}{\zeta} \frac{R^4}{\pi^4} \pi^{2(\alpha_e + \alpha_h)} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_n(x, y) \end{aligned} \quad (D.18)$$

avec

$$\begin{aligned} F_n(r_e, r_h) = r_e r_h f^{2\alpha_e}(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \\ \{ \exp[-2\zeta (r_e + r_h)] (r_e + r_h + 1/2\zeta) \\ - \exp[-2\zeta |r_e - r_h|] (|r_e - r_h| + 1/2\zeta) \} \end{aligned} \quad (D.19)$$

et

$$\begin{aligned} G_n(x, y) = xy \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \\ \{ \exp[\eta (x + y)] (x + y - 1/\eta) \\ - \exp[\eta |x - y|] (|x - y| - 1/\eta) \} \end{aligned} \quad (D.20)$$

où nous avons introduit la variable :

$$\eta = - 2\zeta R/\pi \quad (D.21)$$

Nous pouvons alors écrire :

$$8\pi^2 N^2 = \eta \frac{\pi^6}{R^6} \pi^{-2(\alpha_e + \alpha_h)} [Q_n(e, h)]^{-1} \quad (D.22)$$

L'intégrale double $Q_n(e, h)$ étant définie par :

$$Q_n(e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_n(x, y) \quad (D.23)$$

D.1.2b) Energie coulombienne

L'énergie coulombienne de l'exciton s'écrit :

$$\begin{aligned} V_c(R) &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \langle \psi_x(r_e, r_h) | 1/|r_e - r_h| | \psi_x(r_e, r_h) \rangle \\ &= - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} N^2 8\pi^2 \int_0^R dr_e r_e \int_0^R dr_h r_h f^{2\alpha_e}(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \\ &\quad \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} \exp(-2\zeta r_{eh}) \\ &= \frac{e^2}{\epsilon_\infty} N^2 \frac{4\pi^2}{\zeta} \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h F_v(r_e, r_h) = - \frac{\pi}{R} \frac{Q_v(e, h)}{Q_n(e, h)} \end{aligned} \quad (D.24)$$

où

$$\begin{aligned} F_v(r_e, r_h) &= r_e r_h f^{2\alpha_e}(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \\ &\quad \{ \exp[-2\zeta (r_e + r_h)] - \exp[-2\zeta |r_e - r_h|] \} \end{aligned} \quad (D.25)$$

et

$$Q_v(e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_v(x, y) \quad (D.26a)$$

avec

$$G_v(x, y) = xy \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \\ \{ \exp[\eta (x + y)] - \exp[\eta |x - y|] \} \quad (D.26b)$$

D.1.2c) Action de l'opérateur énergie cinétique

La valeur moyenne de l'énergie cinétique de l'exciton s'écrit :

$$T(R) = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \langle \psi_x(r_e, r_h) | \nabla_e^2 | \psi_x(r_e, r_h) \rangle \\ - \frac{\hbar^2}{2m_h} \langle \psi_x(r_e, r_h) | \nabla_h^2 | \psi_x(r_e, r_h) \rangle \quad (D.27)$$

où les deux termes correspondent respectivement à l'électron et au trou. Nous allons déterminer la première contribution à l'énergie cinétique uniquement, la seconde se déduisant aisément du résultat correspondant en permutant les paramètres variationnels α_e, β_e et α_h, β_h .

Dans le système de coordonnées de Hylleraas l'opérateur ∇_e^2 admet pour expression :

$$\nabla_e^2 = \frac{\partial^2}{\partial^2 r_{eh}} + \frac{2}{r_{eh}} \frac{\partial}{\partial r_{eh}} + \frac{\partial^2}{\partial^2 r_e} + \frac{2}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} + \frac{r_e^2 + r_{eh}^2 - r_h^2}{r_e r_{eh}} \frac{\partial^2}{\partial r_e \partial r_h} \quad (D.28)$$

Les fonctions de Bessel sphériques $j_n(z)$ étant solutions de l'équation différentielle [Abramowitz et Stegun 1970, p.437] :

$$z^2 w''(z) + 2z w'(z) + [z^2 - n(n + 1)] w(z) = 0 \quad (D.29)$$

Nous en déduisons la relation suivante :

$$f''(r) + \frac{2}{r} f'(r) + \frac{\pi^2}{R^2} f(r) = 0 \quad (D.30)$$

Il vient alors :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r_e^2} + \frac{2}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} \right] f^{\alpha_e}(r_e) = -\alpha_e \frac{\pi^2}{R^2} f^{\alpha_e}(r_e) + \alpha_e (\alpha_e - 1) f^{\alpha_e - 2}(r_e) [f'(r_e)]^2$$

avec

$$f'(r_e) = -\frac{\sin(\pi r_e/R)}{r_e^2/R} + \frac{\pi}{R} \frac{\cos(\pi r_e/R)}{r_e/R}$$

Après avoir déterminé les quantités suivantes :

$$\frac{\partial^2}{\partial r_{eh}^2} \psi_x(r_e, r_h) = \zeta^2 \psi_x(r_e, r_h)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_e \partial r_{eh}} \psi_x(r_e, r_h) &= \zeta \beta_e \psi_x(r_e, r_h) \\ &\quad - \zeta \alpha_e N f^{\alpha_e - 1}(r_e) f'(r_e) f^{\alpha_h}(r_h) \exp(-\beta_e r_e - \beta_h r_h) \exp(-\zeta r_{eh}) \end{aligned}$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r_e^2} + \frac{2}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} \right] \exp(-\beta_e r_e) = \beta_e \left[\beta_e - \frac{2}{r_e} \right] \exp(-\beta_e r_e)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_e} f^{\alpha_e}(r_e) \frac{\partial}{\partial r_e} \exp(-\beta_e r_e) = -\alpha_e \beta_e f^{\alpha_e - 1}(r_e) f'(r_e) \exp(-\beta_e r_e)$$

Nous regroupons les différents termes et obtenons alors :

$$\begin{aligned}
 \nabla_e^2 \psi_x = & \zeta^2 \psi_x + \beta_e^2 \psi_x - \alpha_e \frac{\pi^2}{R^2} \psi_x - 2\zeta \frac{1}{r_{eh}} \psi_x - 2\beta_e \frac{1}{r_e} \psi_x \\
 & - \zeta \alpha_e N \frac{r_e^2 - r_h^2}{r_e r_{eh}} f^{\alpha_e - 1}(r_e) f'(r_e) f^{\alpha_h}(r_h) \exp(-\beta_e r_e - \beta_h r_h) \exp(-\zeta r_{eh}) \\
 & - \zeta \alpha_e N \frac{r_{eh}}{r_e} f^{\alpha_e - 1}(r_e) f'(r_e) f^{\alpha_h}(r_h) \exp(-\beta_e r_e - \beta_h r_h) \exp(-\zeta r_{eh}) \\
 & - 2\alpha_e \beta_e N f^{\alpha_e - 1}(r_e) f'(r_e) f^{\alpha_h}(r_h) \exp(-\beta_e r_e - \beta_h r_h) \exp(-\zeta r_{eh}) \\
 & + \alpha_e (\alpha_e - 1) N f^{\alpha_e - 2}(r_e) [f'(r_e)]^2 f^{\alpha_h}(r_h) \exp(-\beta_e r_e - \beta_h r_h) \exp(-\zeta r_{eh})
 \end{aligned}
 \tag{D.31}$$

D.1.2d) Calcul des différentes contributions

Nous calculons la quantité $\langle \psi_x(r_e, r_h) | \nabla_e^2 | \psi_x(r_e, r_h) \rangle$ en considérant le développement (D.31) dans l'ordre d'écriture :

$$\bullet I_a(R) = \langle \psi_x(r_e, r_h) | \zeta^2 + \beta_e^2 - \alpha_e \pi^2 / R^2 | \psi_x(r_e, r_h) \rangle = \zeta^2 + \beta_e^2 - \alpha_e \frac{\pi^2}{R^2} \tag{D.32}$$

$$\bullet I_b(R) = - 2\zeta \langle \psi_x(r_e, r_h) | 1/r_{eh} | \psi_x(r_e, r_h) \rangle = - 2\zeta \frac{\pi}{R} \frac{Q_v(e, h)}{Q_n(e, h)} \tag{D.33}$$

$$\bullet I_c(R) = - 2\beta_e 8\pi^2 N^2 \int_0^R dr_e r_e \int_0^R dr_h f^{2\alpha_e}(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} r_{eh} \exp(-2\zeta r_{eh})$$

$$I_c(R) = - 2\beta_e \frac{\pi}{R} \frac{Q_c(e, h)}{Q_n(e, h)} \quad (D.34)$$

avec

$$Q_c(e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_c(x, y) \quad (D.35a)$$

et

$$G_c(x, y) = y \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \{ \exp[\eta (x + y)] - \exp[\eta |x - y|] \} \quad (D.35b)$$

$$\begin{aligned} \bullet I_d(R) &= - \zeta\alpha_e 8\pi^2 N^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h r_h (r_e^2 - r_h^2) f^{2\alpha_e-1}(r_e) f'(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \\ &\quad \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \int_{|r_e-r_h|}^{r_e+r_h} dr_{eh} \exp(-2\zeta r_{eh}) \\ &= - \zeta\alpha_e \pi/R [Q_n(e, h)]^{-1} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_0(x, y) \end{aligned} \quad (D.36a)$$

avec

$$G_0(x, y) = y (x^2 - y^2) \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e-1} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \left[-\frac{\sin(x)}{x^2} + \frac{\cos(x)}{x} \right] \exp[-2R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \{ \exp[\eta (x + y)] - \exp[\eta |x - y|] \} \quad (D.36b)$$

Afin d'éviter d'éventuels problèmes de divergence dans le calcul numérique, nous devons pousser le calcul analytique plus loin en intégrant par parties la sommation sur la variable x. Nous éliminons ainsi l'exposant $(2\alpha_e - 1)$ qui peut devenir négatif. Après un calcul élémentaire nous obtenons :

$$I_d(R) = \zeta \frac{\pi}{R} \frac{Q_v(e, h)}{Q_n(e, h)} - \zeta\beta_e \frac{Q_x(e, h)}{Q_n(e, h)} - \zeta^2 \frac{Q_d(e, h)}{Q_n(e, h)} \quad (D.37)$$

où

$$Q_x(e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_x(x, y) \quad (D.38)$$

avec

$$G_x(x, y) = y (x^2 - y^2) \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \{ \exp[\eta (x + y)] - \exp[\eta |x - y|] \} \quad (D.38b)$$

et

$$Q_d(e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_d(x, y) \quad (D.39a)$$

avec

$$G_d(x, y) = y (x^2 - y^2) \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \{ \exp[\eta (x + y)] - (x - y)/|x - y| \exp[\eta |x - y|] \} \quad (D.39b)$$

$$\begin{aligned} \bullet I_e(R) &= -\zeta\alpha_e 8\pi^2 N^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h r_h f^{2\alpha_e-1}(r_e) f'(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e) \\ &\quad \exp(-2\beta_h r_h) \int_{|r_e-r_h|}^{r_e+r_h} dr_{eh} r_{eh}^2 \exp(-2\zeta r_{eh}) \\ &= \alpha_e (4\pi^2) N^2 \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h F_0(r_e, r_h) \\ &= -\zeta\alpha_e \frac{\pi}{R} [Q_n(e, h)]^{-1} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_0(x, y) \quad (D.40a) \end{aligned}$$

avec

$$F_0(r_e, r_h) = r_h f^{2\alpha_e-1}(r_e) f'(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e) \exp(-2\beta_h r_h) \\ \{ \exp[-2\zeta(r_e+r_h)] (1/2\zeta^2 + 1/\zeta (r_e + r_h) + (r_e + r_h)^2) \\ - \exp[-2\zeta|r_e-r_h|] (1/2\zeta^2 + 1/\zeta |r_e - r_h| + (r_e - r_h)^2) \} \quad (D.40b)$$

et

$$G_0(x, y) = y \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e-1} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \left[-\frac{\sin(x)}{x^2} + \frac{\cos(x)}{x} \right] \exp(-2\beta_e Rx/\pi) \\ \exp(-2\beta_h Ry/\pi) \{ \exp[\eta(x+y)] (2/\eta^2 - 2/\eta(x+y) + (x+y)^2) \\ - \exp[\eta|x-y|] (2/\eta^2 - 2/\eta|x-y| + (x-y)^2) \} \quad (D.40c)$$

En intégrant par parties suivant la variable x , de manière à éliminer l'exposant $(2\alpha_e-1)$, nous obtenons :

$$I_e(R) = -\zeta\beta_e \frac{Q_y(e, h)}{Q_n(e, h)} - \delta^2 \frac{Q_e(e, h)}{Q_n(e, h)} \quad (D.41)$$

où

$$Q_y(e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_y(x, y) \quad (D.42a)$$

avec

$$G_y(x, y) = y \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi (\beta_e x + 2\beta_h y)] \\ \{ \exp[\eta(x+y)] (2/\eta^2 - 2/\eta(x+y) + (x+y)^2) \\ - \exp[\eta|x-y|] (2/\eta^2 - 2/\eta|x-y| + (x-y)^2) \} \quad (D.42b)$$

et

$$Q_e(e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_e(x, y) \quad (D.43a)$$

avec

$$G_e(x, y) = y \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \\ \{ \exp[\eta (x + y)] (x - y)^2 - \exp[\eta |x - y|] (x - y) |x - y| \}$$

(D.43B)

$$\bullet I_f(R) = \alpha_e \beta_e 8\pi^2 \frac{1}{\zeta} N^2 \int_0^R dr_e r_e \int_0^R dr_h r_h f^{2\alpha_e-1}(r_e) f'(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \\ \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \int_{|r_e-r_h|}^{r_e+r_h} dr_{eh} r_{eh} \exp(-2\zeta r_{eh}) \\ = -2\alpha_e \beta_e \frac{\pi}{R} [Q_n(e, h)]^{-1} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_0(x, y) \\ = -2\beta_e^2 + \beta_e \frac{\pi}{R} \frac{Q_c(e, h)}{Q_n(e, h)} - 2\zeta \beta_e \frac{Q_f(e, h)}{Q_n(e, h)}$$

(D.44a)

où

$$G_0(x, y) = xy \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e-1} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \left[-\frac{\sin(x)}{x^2} + \frac{\cos(x)}{x} \right] \exp(-2\beta_e Rx/\pi) \\ \exp(-2\beta_h Ry/\pi) \{ \exp[\eta (x + y)] (x + y - 1/\eta) \\ - \exp[\eta |x - y|] (|x - y| - 1/\eta) \}$$

(D.44b)

et

$$Q_f(e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_f(x, y)$$

(D.45a)

avec

$$G_f(x, y) = xy \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \\ \{ \exp[\eta (x + y)] (x + y) - \exp[\eta |x - y|] (x - y) \}$$

(D.45b)

$$\begin{aligned}
 \bullet \ I_g(R) &= \alpha_e(\alpha_e - 1) 8\pi^2 N^2 \int_0^R dr_e r_e \int_0^R dr_h r_h f^{2\alpha_e-2}(r_e) [f'(r_e)]^2 f^{2\alpha_h}(r_h) \\
 &\quad \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \int_{|r_e-r_h|}^{r_e+r_h} dr_{eh} r_{eh} \exp(-2\zeta r_{eh}) \\
 &= \alpha_e (\alpha_e - 1) \frac{\pi^2}{R^2} [Q_n(e, h)]^{-1} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_0(x, y) \tag{D.46a}
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 G_0(x, y) &= xy \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e-2} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \left[-\frac{\sin(x)}{x^2} + \frac{\cos(x)}{x} \right]^2 \\
 &\quad \exp[-R/\pi (\beta_e x + \beta_h y)] \{ \exp[\eta (x + y)] (x + y - 1/\eta) \\
 &\quad \quad - \exp[\eta |x - y|] (|x - y| - 1/\eta) \} \tag{D.46b}
 \end{aligned}$$

Il faut à présent intégrer par parties deux fois consécutivement, afin d'éliminer l'exposant $(2\alpha_e-2)$. Ce calcul long ne comportant aucune difficulté, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 I_g(R) &= \frac{\alpha_e(\alpha_e - 1)}{2\alpha_e - 1} \frac{\pi^2}{R^2} + 2 \frac{\alpha_e - 1}{2\alpha_e - 1} (\beta_e^2 + \zeta^2) \\
 &\quad + 4\zeta\beta_e \frac{\alpha_e - 1}{2\alpha_e - 1} \frac{Q_f(e, h)}{Q_n(e, h)} - 2\zeta \frac{\alpha_e - 1}{2\alpha_e - 1} \frac{\pi}{R} \frac{Q_v(e, h)}{Q_n(e, h)} \tag{D.47}
 \end{aligned}$$

D.1.2e) Expression de la valeur moyenne de l'énergie cinétique

En regroupant les différentes contributions, nous pouvons écrire :

$$T(R) = - \frac{\hbar^2}{2m_e} T_e(R) - \frac{\hbar^2}{2m_h} T_h(R) \tag{D.48}$$

avec

$$\begin{aligned}
 T_e(R) &= \langle \psi_x(r_e, r_h) | \nabla_e^2 | \psi_x(r_e, r_h) \rangle \\
 &= \zeta^2 - \beta_e^2 - \alpha_e \frac{\pi^2}{R^2} + 2 \frac{\alpha_e - 1}{2\alpha_e - 1} (\zeta^2 + \beta_e^2) + \alpha_e \frac{\alpha_e - 1}{2\alpha_e - 1} \frac{\pi^2}{R^2} \\
 &\quad - \zeta \left[1 + \frac{2(\alpha_e - 1)}{2\alpha_e - 1} \right] \frac{\pi}{R} \frac{Q_v(e, h)}{Q_n(e, h)} - \beta_e \frac{\pi}{R} \frac{Q_c(e, h)}{Q_n(e, h)} - \zeta^2 \frac{Q_d(e, h)}{Q_n(e, h)} \\
 &\quad - \zeta^2 \frac{Q_e(e, h)}{Q_n(e, h)} - 2\zeta\beta_e \left[1 - 2 \frac{\alpha_e - 1}{2\alpha_e - 1} \right] \frac{Q_f(e, h)}{Q_n(e, h)} \tag{D.49}
 \end{aligned}$$

L'expression de la quantité $T_h(R)$ se déduit de $T_e(R)$ en permutant les paramètres variationnels relatifs à l'électron et au trou.

D.1.2f) Energie d'interaction exciton-phonon

L'énergie d'interaction exciton-phonon dans une microsphère de semi-conducteur est donnée par :

$$V_{xp}^{LO} = - \sum_{qlm} \frac{|V_1(q)|^2}{\hbar\omega_{LO}} |\rho_e(q, l, m) - \rho_h(q, l, m)|^2 \tag{D.50a}$$

avec

$$\rho_e(q, l, m) = \langle \psi_x(r_e, r_h) | j_1(qr_e) Y_{lm}(\theta_e, \phi_e) | \psi_x(r_e, r_h) \rangle \tag{D.50b}$$

et

$$\rho_h(q, l, m) = \langle \psi_x(r_e, r_h) | j_1(qr_h) Y_{lm}(\theta_h, \phi_h) | \psi_x(r_e, r_h) \rangle \tag{D.50c}$$

Nous ne déterminons que la première de ces deux quantités, le résultat correspondant permettant de déduire l'expression de $\rho_h(q, l, m)$ par simple permutation des paramètres variationnels relatifs à l'électron et au trou.

Introduisons la fonction $\rho_x(r_e)$ définie par :

$$\begin{aligned}
 \rho_x(r_e) &= \int_{\text{sph}} dr_h |\psi(r_e, r_h)|^2 \\
 &= 2\pi N^2 \int_0^R dr_h r_h \frac{1}{r_e} f^{2\alpha_e}(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \\
 &\quad \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr_{eh} r_{eh} \exp(-2\zeta r_{eh}) \\
 &= -\frac{\pi}{\zeta} N^2 \frac{1}{r_e} f^{2\alpha_e}(r_e) \exp(-2\beta_e r_e) \int_0^R dr_h F_x(r_e, r_h) \quad (D.51a)
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 F_x(r_e, r_h) &= r_h f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_h r_h) \{ \exp[-2\zeta(r_e + r_h)] (r_e + r_h + 1/2\zeta) \\
 &\quad - \exp[-2\zeta|r_e - r_h|] (|r_e - r_h| + 1/2\zeta) \} \quad (D.51b)
 \end{aligned}$$

Nous pouvons alors exprimer $\rho_e(q, l, m)$ de la manière suivante

$$\begin{aligned}
 \rho_e(q, l, m) &= \int_{\text{sph}} dr_e \rho_x(r_e) j_l(qr_e) Y_{lm}(\theta_e, \phi_e) \\
 &= \delta_{l0} \sqrt{4\pi} \int_0^R dr_e r_e^2 \rho_x(r_e) j_0(qr_e) \\
 &= \delta_{l0} \sqrt{4\pi} \frac{R}{n\pi} \int_0^R dr_e r_e \rho_x(r_e) \sin(n\pi r_e/R) \\
 &= \delta_{l0} 2\sqrt{\pi} \frac{R}{(-\zeta)} N^2 \frac{1}{n} \int_0^R dr_e \int_0^R dr_h F_p(r_e, r_h) \\
 &= \delta_{l0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{n} \frac{Q_{01}(n, e, h)}{Q_n(e, h)} \quad (D.52a)
 \end{aligned}$$

où

$$F_p(r_e, r_h) = r_h \sin(n\pi r_e/R) f^{2\alpha_e}(r_e) f^{2\alpha_h}(r_h) \exp(-2\beta_e r_e - 2\beta_h r_h) \\ \{ \exp[-2\zeta(r_e + r_h)] (r_e + r_h + 1/2\zeta) \\ - \exp[-2\zeta|r_e - r_h|] (|r_e - r_h| + 1/2\zeta) \} \quad (D.52b)$$

et

$$Q_{ij}(n, e, h) = \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy G_{ij}(x, y) \quad (D.53a)$$

avec

$$G_{ij}(x, y) = x^i y^j \sin(nx) \left[\frac{\sin(x)}{x} \right]^{2\alpha_e} \left[\frac{\sin(y)}{y} \right]^{2\alpha_h} \exp[-2R/\pi(\beta_e x + \beta_h y)] \\ \{ \exp[\eta(x+y)] (x+y-1/\eta) \\ - \exp[\eta|x-y|] (|x-y|-1/\eta) \} \quad (D.53b)$$

A l'aide de la relation (B.8) nous en déduisons alors :

$$V_{xp}^{LO} = - \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [Q_n(e, h)]^{-2} \sum_n \frac{1}{n^2} [Q_{10}(n, e, h)]^2 \\ - \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [Q_n(e, h)]^{-2} \sum_n \frac{1}{n^2} [Q_{01}(n, e, h)]^2 \\ + \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) [Q_n(e, h)]^{-2} \sum_n \frac{2}{n^2} Q_{10}(n, e, h) Q_{01}(n, e, h) \quad (D.54)$$

D.2) Interaction exciton-phonon dans un cristal massif

En introduisant les coordonnées du centre de masse et du mouvement relatif que nous avons définies au premier chapitre, l'Hamiltonien d'un exciton en interaction avec les phonons longitudinaux optiques est donné par :

$$\begin{aligned}
 H_x^{3D} = & -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\epsilon_\infty r} \\
 & + \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r} m_e/(m_e + m_h)] a_{\mathbf{q}} + \text{h.c.} \\
 & - \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r} m_h/(m_e + m_h)] a_{\mathbf{q}} + \text{h.c.} \quad (D.55)
 \end{aligned}$$

Nous étudions le couplage exciton-phonon dans le cadre de l'approximation adiabatique en considérant un modèle simple : l'interaction avec les vibrations du réseau localise fortement la quasi-particule dont le centre de masse est alors fixe en un point de l'espace que l'on choisit à l'origine de notre repère. La fonction d'onde de l'exciton dans l'état fondamental est donnée par :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi^3 a_x^{3D}}} \exp(-r/a_x^{3D}) \quad (D.56)$$

où a_x^{3D} est le rayon de Bohr excitonique. Cependant, de manière à simplifier les notations nous introduisons la constante $c = 1/a_x^{3D}$ ainsi que s_e et s_h définies par :

$$s_h = \frac{m_h}{m_h + m_e} \quad (D.57a)$$

$$s_e = \frac{m_e}{m_h + m_e} \quad (D.57b)$$

L'énergie d'interaction exciton-phonon s'écrit :

$$V_{xp}^{3D} = - \sum_{\mathbf{q}} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{LO}} | \rho_{\mathbf{q}}(s_e, s_h) |^2 \quad (D.58a)$$

avec

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{q}}(s_e, s_h) &= \int dr |\psi(r)|^2 [\exp(is_h qr) - \exp(-is_e qr)] \\ &= 2c^3 \int_0^{\infty} dr r^2 \exp(-2cr) \\ &\quad \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \{ \exp[is_h qr \cos(\theta)] - \exp[-is_e qr \cos(\theta)] \} \dots \end{aligned} \quad (D.58b)$$

Sachant que :

$$\begin{aligned} &\int_0^{\infty} dr r^2 \exp(-2cr) \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \exp[isqr \cos(\theta)] \\ &= \frac{2}{qs} \int_0^{\infty} dr r \exp(-2\alpha r) \sin(sqr) = -\frac{1}{qs} \frac{\partial}{\partial c} \int_0^{\infty} dr \exp(-2cr) \sin(sqr) \\ &= -\frac{1}{qs} \frac{\partial}{\partial c} \frac{sq}{4c^2 + s^2 q^2} = 8c \frac{1}{(4\alpha^2 + s^2 q^2)^2} \end{aligned} \quad (D.59)$$

Nous obtenons l'expression suivante :

$$\rho_{\mathbf{q}}(m_e, m_h) = c^2 \left[\frac{1}{s_h^4 (s_h^{-2} + q^2/4c^2)^2} - \frac{1}{s_e^4 (s_e^{-2} + q^2/4c^2)^2} \right] \quad (D.60)$$

L'énergie d'interaction exciton-phonon est alors donnée par :

$$V_{xp}^{3D} = - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dq \left[\frac{1}{s_h^4 (s_h^{-2} + q^2/4c^2)^2} - \frac{1}{s_e^4 (s_e^{-2} + q^2/4c^2)^2} \right] \quad (D.61)$$

En introduisant la variable $x = q/2c$, nous pouvons écrire :

$$V_{xp}^{3D} = - e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{2c}{\pi} \left\{ \frac{1}{s_h^8} \int_0^\infty dx \frac{1}{(s_h^{-2} + x^2)^4} + \frac{1}{s_e^8} \int_0^\infty dx \frac{1}{(s_e^{-2} + x^2)^4} - \frac{2}{s_h^4 s_e^4} \int_0^\infty dx \frac{1}{(s_e^{-2} + x^2)^2 (s_h^{-2} + x^2)^2} \right\} \quad (D.62)$$

Nous déterminons les deux premières intégrales à l'aide de la relation (C.33) :

$$\int_0^\infty dx \frac{1}{(s^{-2} + x^2)^4} = s^7 \frac{\pi}{2} \frac{5}{16} \quad (D.63)$$

En remarquant que :

$$\int_0^\infty dx \frac{1}{(x^2 + a)^2 (x^2 + b)^2} = \frac{\partial^2}{\partial a \partial b} \int_0^\infty dx \frac{1}{(x^2 + a)(x^2 + b)} \quad (D.64)$$

Et en utilisant la relation suivante [Gradshteyn et Ryzhik 1980, p.300] :

$$\int_0^\infty dx \frac{x^{u-1}}{(x^2 + \beta)(x^2 + \nu)} = \frac{\pi}{2} \frac{\nu^{u/2-1} - \beta^{u/2-1}}{\beta - \nu} \frac{1}{\sin(u\pi/2)} \quad (D.65)$$

Nous calculons la dernière intégrale du développement (D.62) :

$$\int_0^{\infty} dx \frac{1}{(s_e^{-2} + x^2)^2 (s_h^{-2} + x^2)^2} = \frac{\pi}{4} \left[\frac{s_e^3 + s_h^3}{(s_h^{-2} - s_e^{-2})^2} - 4 \frac{s_e - s_h}{(s_h^{-2} - s_e^{-2})^3} \right] \quad (\text{D.66})$$

A l'aide de (D.57) il vient alors :

$$\begin{aligned} V_{xp}^{3D} &= -e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) c \left[\frac{5}{16} \frac{(m_e + m_h)^2}{m_e m_h} - \frac{(m_e + m_h)^2 + m_e m_h}{(m_e + m_h)^2} \right] \\ &= -e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{a_x^{3D}} \frac{(m_e - m_h)^2 (5m_e^2 + 14m_e m_h + 5m_h^2)}{16m_e m_h (m_e + m_h)^2} \quad (\text{D.67}) \end{aligned}$$

REFERENCES

- M. Abramowitz et I. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover (1970).
- A.P. Alivisatos, N.J. Harris, N.J. Levinos, M.L. Steigerwald et L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **89**, 4001 (1988).
- A.P. Alivisatos, T.D. Harris, P.J. Carrol, M.L. Steigerwald et L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **90**, 3463 (1989).
- L. Banyai, P. Gilliot, Y.Z. Hu et S.W. Koch, *Phys. Rev.* **B45**, 14136 (1992).
- M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg, P.J. Carrol, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald et L.E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1623 (1990).
- M.G. Bawendi, P.J. Carrol, W.L. Wilson et L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **96**, 946 (1992).
- A. Bivas, C. Marangé, J.B. Grun et C. Schwab, *Optics Commun.* **6**, 142 (1972).
- M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford (1954).
- C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam (1973).
- R. Brako et J. Hrnčević, *Z. Physik* **B21**, 193 (1975).
- M. Brousseau, *Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs*, Les éditions de physique, Paris (1988).

Références

- L.E. Brus, J. Chem. Phys. **79**, 5566 (1983).
- L.E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- L.E. Brus, IEEE J. Quantum Electronics QE-22, 1909 (1986).
- L.E. Brus, Appl. Phys. A53, 465 (1991).
- Y. Chen, S. Huang, J. Yu et Y. Chen, J. of Lumin. **60-61**, 786 (1994).
- K. Cho, *Excitons, Topics in Current Physics 14*, Springer Verlag (1979).
- A.I.L. Efros et A.L. Efros, Sov Phys. Semicond. **16**, 772 (1982).
- A.I.L. Efros, Superlattices and Microstructures **11**, 167 (1992).
- A.I.L. Efros, Phys. Rev. B**46**, 7448 (1992-2).
- A.I.L. Efros, *Phonons in Semiconductor Nanostructures*, édité par J.P. Leburton et al., NATO ASI series, series E : Applied Sciences, Vol. 236 (Kluwer Academic Publishers, Netherland 1993).
- A.I. Ekimov et A.A. Onushchenko, JETP Lett. **34**, 345 (1981).
- A.I. Ekimov, A.I.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onuschchenko et S.K. Shumilov, Solid State Commun. **69**, 565 (1989).
- A.I. Ekimov, I.A. Kudravtsev, M.G. Ivanov et A.I.L. Efros, J. of lumin. **46**, 83 (1990).
- R. Englman et R. Ruppin, J. Phys. C **1**, 614 (1968).
- L. Esaki, *Physics and Applications of Quantum Welles and Superlattices*, édité par E.E. Mendez et K. von Klitzing, NATO ASI series, Serie B : Physics, Vol. 170 (Plenum Press, New York, 1987), p.1.

- R. Evrard, *Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors*, édité par J.T. Devreese, North Holland (1972), p.29.
- S. Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, Springer Verlag (1974).
- H. Fröhlich, H. Pelzer et S. Zienau, *Phil. Mag.*, **41**, 221 (1950).
- P. Gilliot, J.C. Merle, R. Levy, M. Robino et B. Hönerlage, *Phys. Stat. Sol. (b)* **153**, 403 (1989).
- P. Gilliot, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1990).
- I.S. Gradshteyn et I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press (1965).
- G.B. Grigorian, E.M. Kazaryan, A.I.L. Efros et T.V. Yazeva, *Sov. Phys. Solid State* **32**, 1031 (1990).
- H. Haken, *Polarons and excitons*, édité par C.G. Kuper et G.D. Whitfield, Oliver and Boyd (1962).
- H. Haken et Nikitine, *Excitons at High Density, Springer Tracts in Modern Physics* **73**, Springer Verlag (1975).
- H. Haken, *Quantum Field Theory of Solids*, North Holland (1976).
- S. Hayashi et H. Kanamori, *Phys. Rev. B* **26**, 7079 (1982).
- C.M. Hsiao, W.N. Mei et D.S. Chuu, *Solid State Commun.* **81**, 807 (1992).
- K. Huang et A. Rhys, *Proc. R. Soc. London ser. A* **204**, 406 (1950).
- E.A. Hylleraas, *Z. Phys.* **54**, 347 (1929).
- J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley (1962).

Références

V. Jungnickel, F. Henneberg et J. Puls, à paraître dans *Proceeding of 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors*, Vancouver, Canada (1994).

E. Kartheuser, *Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors*, édité par J.T. Devreese, North Holland (1972), p.717.

E. Kartheuser, R. Evrard et F. Williams, *Phys. Rev.* B21, 648 (1980).

Y. Kayanuma, *Solid State Commun.* 59, 405 (1986).

Y. Kayanuma, *Phys. Rev.* B38, 9797 (1988).

Y. Kayanuma et H.Momiji, *Phys. Rev.* B41, 10261 (1990).

M.C. Klein, F. Hache, D. Ricard et C. Flytzanis, *Phys. Rev* B42, 11123 (1990).

R.S. Knox, *Theory of Excitons, Solid State Physics*, suppl. 5, édité par F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press (1963).

T. Kobayashi, S. Nomura et K. Misawa, *SPIE Vol.1216, Nonlinear Materials and Devices for Photonic Switching* (1990).

S.W. Koch, Y.Z. Hu, B. Fluegel et N. Peyghambarian, *J. of Crystal Growth* 117, 592 (1992).

L.D. Landau, *Phys. Z. Sü* 3, 664 (1933).

Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, édité par K.H. Hellwege, Springer Verlag (1983), Vol. 17b.

I.M. Lifshitz et V.V. Slezov, *Sov. Phys. JETP* 8, 331 (1959).

J.C. Marini, B. Stébé et E.Kartheuser, *Solid state Commun.* 87, 435 (1993).

J.C. Marini, B. Stébé et E.Kartheuser, à paraître dans *Phys. Rev. B*.

- R. Merlin, G. Guntherodt, R. Humphreys, M. Cardona, R. Suryanarayanan et F. Holtzberg, *Phys. Rev.* B17, 4951 (1978).
- S. Munnix et E. Kartheuser, *Phys. Rev.* B26, 6776 (1982).
- S.V. Nair, S. Sinha et K.C. Rustagi, *Phys. Rev.* B35, 4098 (1987).
- M. Nirmal, C.B. Murray, D.J. Norris et M.G. Bawendi, *Z. Phys.* D26, 361 (1993).
- S. Nomura et T. Kobayashi, *Phys. Rev.* B45, 1305 (1992).
- S. Nomura et T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* 75, 382 (1994).
- J.S. Pan et H.B. Pan, *Phys. Stat. Sol.* B148, 129 (1988).
- P.M. Platzman, *Phys. Rev.* 125, 1961 (1962).
- S.I. Pekar, *Untersuchungen über die Elektrontheorie der Kristalle*, Akademie Verlag, Berlin (1954).
- J. Pirene et E. Kartheuser, *Physica* 30, 2005 (1964).
- W. Que, *Solid State Commun.* 81, 721 (1992).
- M.V. Raman Krishna et R.A. Friesner, *Phys. Rev. Lett.* 65, 629 (1991) ; *J. Chem. Phys.* 95, 8309 (1991).
- J. Ringeissen, thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1967).
- E. Roca, C. Trallero et M. Cardona, *Phys. Rev.* B49, 13704 (1994).
- M. Schmeits et A.A. Lucas, *Surface Science* 64, 176 (1977).
- H.M. Schmidt et H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* 129, 615 (1986).

Références

- S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller et D.S. Chemla, *Phys. Rev.* B35, 8113 (1987).
- J.J. Shiang, A.N. Goldstein et A.P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* 92, 3232 (1990).
- B. Stébé, J.C. Marini et E. Kartheuser, *Phonons in Semiconductor Nanostructures*, édité par J.P. Leburton et al., NATO ASI series, series E : Applied Sciences, Vol. 236 (Kluwer Academic Publishers, Netherland 1993), p.373.
- P. Sikivie, E. Kartheuser et R. Evrard, *Phys. Stat. Sol.(b)* 44, 795 (1971).
- M. Soltani, Thèse de Doctorat, Université de Metz (1994).
- G. Stolz, *Asymptotik des Grundzustand von quantenmechanischen N-Teilchen-Systemen in Kugeln*, Institut für Mathematik, Universität Frankfurt (1989).
- K.S Song, thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1969).
- A. Uhrig, L. Banyai, Y.Z. Hu, S.W. Koch, C. Klingshirn et N. Neuroth, *Z. Phys.* B81, 385 (1990).
- A. Uhrig, L. Banyai, S. Gaponenko, A. Wörner, N. Neuroth et C. Klingshirn, *Z. Phys.* D20, 345 (1991).
- G. Wannier, *Phys. Rev.* 52, 191 (1932).
- U. Woggon, S. Gaponenko, W. Langbein, A. Uhrig et C. Klingshirn, *Phys. Rev.* B47, 3684 (1993).
- U. Woggon, M. Saleh, A. Uhrig, M. Portuné et C. Klingshirn, *J. of Crystal Growth* 138, 988 (1994).
- A.D. Yoffe, *Adv. in Physics* 42, 173 (1993).
- J.B. Xia, *Phys. Rev.* B40, 8500 (1989).