



HAL
open science

Effet piezo-electrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe

Régis André

► **To cite this version:**

Régis André. Effet piezo-electrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1994. Français. NNT : . tel-00002688

HAL Id: tel-00002688

<https://theses.hal.science/tel-00002688>

Submitted on 7 Apr 2003

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.

THESE

PRESENTEE PAR

Régis ANDRE

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

(Arrêtés Ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: **PHYSIQUE**

EFFET PIEZO-ELECTRIQUE DANS LES PUITTS QUANTIQUES

CdTe/CdMnTe ET CdTe/CdZnTe

DATE DE SOUTENANCE: 16 SEPTEMBRE 1994.

COMPOSITION DU JURY:

M.VALLADE
J.Y.MARZIN
R.RESTA
LE SI DANG
H.MATHIEU
R.PLANEL

Président
Rapporteur
Rapporteur

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph
Fourier - Grenoble 1 (Unité de recherche associée au CNRS)

Sorry for foreign readers : except a short English summary on the last page, this work is only available in French... but the main results are published in the papers listed below.

Cette version électronique a été élaborée le 8 janvier 2002. Une partie des fautes de frappe présentes dans l'édition papier de 1994 a été corrigée en **rouge** et la liste de publications ci-dessous a été ajoutée.

[Régis ANDRE](#)

Publications liées à cette thèse

Cette liste n'apparaît pas dans l'édition papier de la thèse

Articles

Optical studies of the piezoelectric effect in (111) oriented CdTe/CdZnTe strained quantum wells.
R. André, C. Deshayes, J. Cibert, Le Si Dang, K. Saminadayar and S. Tatarenko,
Phys. Rev. B Rapid comm. 42 (1990) 11392.

Excitonic absorption in CdTe-based piezoelectric quantum wells.
R. André, J. Cibert and Le Si Dang,
Phys. Rev. B 52 (1995) 12013.

Optical Linewidth and Field Fluctuations in Piezoelectric Quantum Wells.
C. Bodin, R. André, J. Cibert, Le Si Dang, D. Bellet, G. Feuillet, P.H. Jouneau,
Phys. Rev. B 54 (1995) 13181.

Nonlinear piezoelectricity: The effect of pressure on CdTe.
R. André, J. Cibert, Le Si Dang, J. Zeman and M. Zigone,
Phys. Rev. B 53 (1996) 6951.

Actes de congrès

Piezoelectric fields in CdTe-based heterostructures.
J. Cibert, R. André, C. Deshayes, Le Si Dang, H. Okumura, S. Tatarenko, G. Feuillet, P.H. Jouneau,
R. Mallard and K. Saminadayar, Int. Conf. on II-VI semiconductors, Tamano, Japon, 1991
J. of Crystal Growth 117 (1992) 423.

Optical studies of the piezoelectric field effect in (111)-oriented CdTe/CdMnTe strained quantum wells.
Le Si Dang, R. André, C. Bodin-Deshayes, J. Cibert, H. Okumura, G. Feuillet and P.H. Jouneau,
Proc. 7th Trieste ICTP-IUPAP Semiconductor Symposium on wide-band-gap semiconductors, **Physica B, Vol 185 (1993) 551.**

Piezoelectric effects in II VI Heterostructures.
J.Cibert, R. André, C. Bodin-Deshayes, Le Si Dang, G. Feuillet and P.H. Jouneau,
Proc. 13th General Conf. of the Condensed Matter Division of the European Physical Society,
Physica Scripta, Vol T48 (1993) 487.

Non linear piezoelectric effect in CdTe and CdZnTe.
R. André, C. Bodin-Deshayes, J. Cibert, Le Si Dang and G. Feuillet,
Third International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems, Montpellier 1993
Journal de Physique IV C5 (1993) 429.

Piezoelectric effect in strained CdTe-based heterostructures.
J.Cibert, R. André and Le Si Dang,
XXIV International School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 1995
Acta Physica Polonica 88 (1995) 591.

For a third of a century after its discovery piezoelectricity remained a scientific curiosity, unmentioned in many textbooks, and furnishing material for a few doctor's theses.

Pr. Walter Guyton CADY

in Piezoelectricity (McGraw-Hill, New York 1946)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie Physique. Je remercie Monsieur Yves MERLE D'AUBIGNE, de m'avoir accueilli dans le groupe Optique du Solide, où j'ai trouvé un environnement scientifique particulièrement favorable pour un jeune chercheur.

Je remercie Monsieur Marcel VALLADE qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs Jean-Yves MARZIN et Raffaele RESTA qui ont été les rapporteurs de cette thèse ainsi qu'à Messieurs Henry MATHIEU et Richard PLANEL qui ont bien voulu juger ce travail.

Le sujet de cette thèse m'a été proposé par LE SI Dang. Il m'a fait bénéficier de son expérience et m'a inculqué l'essentiel de ce que je connais des puits quantiques et de la spectroscopie des semi-conducteurs. Je le remercie très sincèrement, pour m'avoir formé, conseillé et soutenu pendant trois années, ainsi que pour son calme et sa gentillesse.

Joël CIBERT a largement contribué à l'étude des puits quantiques piézo-électriques. Il m'a souvent encouragé et conseillé avec beaucoup d'efficacité. Je lui en suis très reconnaissant.

J'ai beaucoup apprécié la grande disponibilité de Guy FISHMAN, toujours prêt à répondre à mes préoccupations théoriques, et celle de Robert ROMESTAIN que j'ai questionné bien souvent sur la Physique ou l'Informatique, voire sur l'état du manteau neigeux...

Une partie de mon travail de thèse s'est déroulée en parallèle avec celui de Claire BODIN-DESHAYES. Nous étions intéressés par les mêmes échantillons: elle a résolu les difficultés d'élaboration et je me suis chargé de caractériser leurs propriétés optiques. Merci, Claire, pour cette collaboration fructueuse.

Je remercie Jan ZEMAN et Michel ZIGONE qui m'ont fait bénéficier de leur expérience des très hautes pressions. Leur aide m'a été précieuse pour l'étude expérimentale de la piézo-électricité non linéaire.

En commençant ma thèse, j'ai aussi débuté dans l'enseignement comme moniteur. Je tiens à remercier André WASIELA qui a largement contribué au bon déroulement de cette expérience.

Je remercie Sabine DOMINGUES qui m'a aidé en réalisant une partie de la frappe de ce mémoire. Elle a su garder le sourire face à d'affreuses équations rebelles.

Je remercie enfin, très chaleureusement, tous les membres du groupe Optique du Solide, pour leur aide et pour leur sympathie.

PLAN

PLAN

INTRODUCTION	7
CHAPITRE I - Piézo-électricité et puits quantiques contraints d'orientation polaire.	11
1 - Piézo-électricité dans les matériaux à structure blende de zinc.	12
1.1. - Historique	12
1.2. - Le tenseur	12
1.3. - Piézo-électricité dans les cristaux blende de zinc - Les modèles ioniques.	13
1.3.1. - Le modèle le plus simple	13
1.3.2. - Introduction du paramètre de Kleinman	15
1.3.3. - Le modèle "Valence Force Field"	18
1.3.4. - Polarisation/déformation	18
1.4. - Résultats théoriques sur e_{14}	19
2. - Calculs des effets de contraintes.	21
2.1. - Contraintes et déformations	21
2.1.1. - Formalisme	22
2.1.2. - Hypothèses de calcul et mise en équation	22
2.1.3. - Résultats	25
2.2. - Piézo-électricité dans un puits quantique contraint	26
1.2.1. - Le tenseur piézo-électrique.	26
2.2.2. - De la densité de polarisation au champ piézo-électrique.	27
2.2.3. - Résultats explicités dans quelques cas particuliers.	30
2.3. - Bande de valence d'une hétérostructure contrainte.	32
2.3.1. - Introduction	32
2.3.2. - Calculs	32

2.3.3. - Résultats explicités dans quelques cas particuliers	36
2.4. - Bande de conduction d'une hétérostructure contrainte.	36
2.4.1. - Introduction	36
2.4.2. - Résultats	37
2.5. - Masses effectives "longitudinales" d'un matériau contraint.	37
2.6. - Conclusion	39
3. - Calcul de l'énergie de transition électron-trou dans un puits quantique contraint.	39
3.1. - Structure de bande et énergie de transition.	39
3.2. - Calcul des énergies de confinement	42
4. - Conclusion	45
Références	46
CHAPITRE II - Spectroscopie Optique des Puits Quantiques Piézo-électriques	49
1. - Méthodes expérimentales de spectroscopie.	49
Introduction	49
1.1. - Réflectivité	50
1.2. - Transmission	50
1.3. - Photoluminescence	51
1.4. - Excitation de la photoluminescence - Pompage optique	51
1.5. - Dispositif expérimental	53
2. - Transitions optiques dans un puits quantique piézo-électrique.	54
2.1. - Généralités	54
2.2. - Identification des niveaux d'énergie excités.	55
2.3. - Evolution de la force d'oscillateur en présence du champ piézo-électrique.	61
2.4. - Vérification des masses longitudinales de trou par pompage optique.	64

3. - Photoluminescence et qualité des échantillons.	66
3.1. - Echantillons "nominaux et "vicinaux".	66
3.2. - Evolution des largeurs de raies avec les largeurs de puits.	67
Conclusion	69
Références	71
CHAPITRE III - Mesure du champ et du coefficient piézo-électrique dans les puits quantiques contraints.	73
1. - Détermination du champ électrique	73
1.1. - La méthode	73
1.2. - Echantillons et expériences d'optique.	76
1.3. - Résultats	78
2. - Le champ de surface	82
2.1. - Origine de l'effet	82
2.2. - Le puits piézo-électrique utilisé comme sonde.	83
2.3. - Résultats	85
3. - Non-linéarités de l'effet piézo-électrique.	87
3.1. - Détermination des contraintes.	87
3.2. - Calculs du coefficient e_{14}	89
4. - Conclusion	91
Références	92

CHAPITRE IV - Evolution du coefficient piézo-électrique avec la pression hydrostatique	93
1. - Dispositif de Haute Pression Hydrostatique à Basse Température.	93
1.1. - Introduction	93
1.2. - La cellule à enclumes de diamant	94
1.3. - Mesure de la pression	95
1.4. - Le cryostat	95
2. - Expériences sur les puits quantiques piézo-électriques.	96
2.1. - Les échantillons utilisés- Description.	96
2.2. - Domaine de pression étudié - Transition de phase	97
2.3. - Préparation des échantillons - Polissage.	97
2.4. - Résultats de photoluminescence à basse température.	97
3. - Analyse des résultats expérimentaux.	100
3.1. - Evolution de e_{14} avec le volume de la maille.	100
3.3. - Modélisation du déplacement observé des raies de luminescence avec la pression.	106
3.4. - Comparaison des résultats expérimentaux et des calculs de e_{14} .	111
4. - Conclusions	114
Références	116
CHAPITRE V - Absorption excitonique dans des puits quantiques piézo-électriques.	117
1. - Modélisation de l'exciton dans un puits quantique - Calcul de l'absorption et de l'énergie de liaison.	118
1.1 - De la règle d'or de Fermi à l'absorption excitonique.	118
1.1.1 - La règle d'or de Fermi.	118

1.1.2 - Elément de transition dipolaire électrique.	119
1.1.3 - L'absorption excitonique - cas général.	121
1.1.4 - Choix de la fonction enveloppe d'exciton dans un puits quantique.	121
1.1.5 - Calcul de l'absorption excitonique dans un puits quantique	123
1.2 - Calcul de l'énergie de liaison de l'exciton.	126
1.2.1 - Introduction.	126
1.2.2 - L'hamiltonien.	126
1.2.3 - Calcul variationnel et difficultés numériques.	128
2. - Evolution de l'exciton avec les grandeurs caractéristiques d'un puits quantique.	130
2.1 - Valeurs numériques des paramètres du calcul.	131
2.2 - Energie de liaison et paramètres variationnels.	133
2.3 - L'absorption de l'exciton $e1h1$.	138
2.3.1 - A champ piézo-électrique nul.	138
2.3.2 - En présence d'un champ piézo-électrique.	140
3. - Exploitation des résultats expérimentaux - Comparaison avec les calculs.	141
3.1 - Résultats expérimentaux.	141
3.2 - Calculs de l'absorption.	145
4. - Conclusion	149
Références	150
Chapitre "Perspectives..."	153
1. Luminescence sous forte densité d'excitation.	153
2. Modulation de la transmission	155
3. Conclusion	156
Conclusion Générale	159

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'étude des hétérostructures obtenues en juxtaposant des couches de matériaux différents a donné un nouvel essor à la physique des semi-conducteurs, tant sur le plan fondamental qu'en vue d'applications. La différence de largeurs de bandes interdites, entre les matériaux constituant une hétérostructure de semi-conducteurs, a pour effet de créer des puits de potentiels pour les électrons de conduction (ou pour les "trous" que constitue un manque d'électrons dans la bande de valence). Les techniques actuelles d'épitaxie permettent de réaliser des empilements de couches très minces, à l'échelle de quelques couches d'atomes, à l'intérieur desquelles les électrons sont confinés. Grâce à l'épitaxie et à la gravure, on peut fabriquer des milieux de basse dimensionalité (2D, 1D ou 0D) qui changent les propriétés optiques et électroniques des matériaux. A travers le confinement quantique des électrons et des trous, les densités d'état sont modifiées ainsi que les forces d'oscillateurs. L'exciton, entité hydrogénoïde formée par un électron et un trou en interaction coulombienne, présente aussi des propriétés spécifiques lorsqu'il est confiné dans un puits de potentiel.

Ces structures sont particulièrement intéressantes de par les possibilités qu'elles offrent sur le plan fondamental pour la physique des systèmes de basse dimensionalité. Il s'agit de la physique des puits quantiques et super-réseaux (2D), des fils quantiques (1D) et des boîtes quantiques (0D). Cependant, ce n'est pas seulement l'intérêt pour la physique fondamentale qui stimule l'activité de cette branche de la recherche, mais aussi le formidable potentiel qu'elle représente pour les applications dans le domaine de l'opto-électronique ou du traitement optique de l'information (détecteurs de rayonnement, micro-lasers, portes logiques optiques...). Le travail présenté ici, se situe dans le cadre des matériaux semi-conducteurs de la famille des II-VI (Il s'agit de composés binaires d'éléments chimiques dont la dernière couche électronique contient respectivement 2 et 6 électrons). En travaillant avec les composés II-VI, on dispose d'un large éventail de possibilités pour les applications optiques: ils permettent d'émettre ou

d'absorber de la lumière dans une gamme spectrale allant de l'infrarouge lointain (CdHgTe) à l'ultraviolet (MnTe, ZnS) et dans tout le spectre visible (CdTe, ZnTe, ZnSe). On les retrouve par exemple dans certaines diodes électroluminescentes, dans des micro-lasers à semi-conducteur ou dans les détecteurs de rayonnement infrarouge.

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés optiques d'un type particulier d'hétérostructures de semi-conducteurs: les puits quantiques piézo-électriques CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe. Ce qui fait la spécificité de ce sujet de recherche, c'est la piézo-électricité qui se manifeste dans certaines hétérostructures contraintes. La structure cristalline cubique du type blende de zinc ne présente pas de centre de symétrie, et une polarisation électrique apparaît sous l'effet de déformations le long d'axes polaires tels que les directions cristallographiques [111] ou [211]. Dans les hétérostructures à puits quantiques, la différence de paramètre de maille entre les différentes couches de matériaux produit des contraintes et des déformations. Les puits quantiques sont couramment élaborés selon la direction [100], non polaire, et dans ce cas les contraintes internes ne génèrent pas de champ piézo-électrique. Nous nous sommes intéressés aux puits quantiques dont l'axe de croissance est polaire. Ces puits quantiques, contraints, sont le siège d'un champ piézo-électrique perpendiculaire au puits quantique qui modifie profondément la structure de bande.

Dans le groupe Optique du Solide du Laboratoire de Spectrométrie Physique, nous avons été les premiers à étudier ces structures dès 1990 [1]. Il existait déjà des puits quantiques piézo-électriques à base de composés III-V (GaInAs/GaAs) [2,3] ou de composés II-VI (CdS/CdSe) [4], ainsi qu'une première approche théorique due à D.L. Smith (1986) [5]; mais aucun résultat n'avait été publié avec les matériaux II-VI à structure cristalline blende de zinc tels que CdTe et les alliages à base de CdTe. Les structures sur lesquelles nous avons travaillé ont toutes été réalisées par épitaxie par jets moléculaires. Nous ne présenterons pas les problèmes liés à l'élaboration de telles structures; ils ont déjà fait l'objet d'un mémoire de thèse [6]

Les hétérostructures CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe polaires, présentant un champ électrique permanent dans les puits quantiques (de l'ordre de 10^5 V/cm pour une déformation de 1%), sont particulièrement prometteuses en vue de réaliser des dispositifs de modulation optique. Leurs propriétés optiques sont très sensibles à une variation du champ électrique, obtenue soit par photo-injection de porteurs de charge (effets d'optique non linéaire) soit par application d'un champ externe. Mais en contre partie, l'existence d'un champ électrique interne est aussi une source de problèmes nouveaux: les structures piézo-électriques ne sont pas seulement sensibles aux

perturbations extérieures, mais aussi à leurs propres imperfections. De plus, dans le cas particulier de CdTe, la prévision du champ électrique est particulièrement délicate. Enfin, les propriétés optiques et excitoniques des puits quantiques sont fortement modifiées par le champ piézo-électrique. Avant de pouvoir envisager d'utiliser les hétérostructures piézo-électriques dans des dispositifs optiques, il est donc nécessaire de bien maîtriser quelques points essentiels de la physique des hétérostructures contraintes CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe. Ce mémoire de thèse contient, entre autre, des résultats de base pour des études ultérieures, par exemple pour des études davantage orientées vers les applications pratiques dans les domaines de la modulation optique ou électro-optique.

Dans ce mémoire, les semi-conducteurs massifs sont supposés connus ainsi que les principales caractéristiques des semi-conducteurs à deux dimensions [7]. Nous présentons dans le **chapitre I** tous les calculs nécessaires à la détermination de la structure de bande électronique dans un puits quantique contraint élaboré dans une direction de croissance de type $[h,h,k]$. Nous donnons les principaux résultats connus sur la piézo-électricité du tellure de cadmium et nous calculons les effets de confinement quantique dans un puits de potentiel "triangulaire". Le **chapitre II** est consacré à l'étude spectroscopique des propriétés optiques des puits quantiques piézo-électriques. Dans le **chapitre III** nous faisons une détermination précise de la valeur du champ électrique interne dans nos structures. Nous avons mis en évidence un effet piézo-électrique, dans CdTe, fortement non-linéaire en fonction des contraintes (**chapitre IV**). Nous fournissons les résultats nécessaires pour prévoir le champ électrique qui règne dans une hétérostructure polaire contrainte à base de CdTe. Ceci était impossible avec les données de la littérature. Enfin, le **chapitre V** est une étude précise des propriétés spécifiques de l'exciton dans un puits quantique piézo-électrique. Nous calculons en particulier l'effet du champ piézo-électrique sur l'énergie de liaison de l'exciton, sur son anisotropie et sur ses propriétés d'absorption, qui peuvent varier de un à deux ordres de grandeur par rapport à ce qui est observé dans un puits quantique analogue non piézo-électrique. Avant de conclure, nous présenterons quelques **perspectives** dans le cadre de l'optique non-linéaire et de la modulation optique.

1 R.André, C.Deshayes, J.Cibert, Le Si Dang, S.Tatarenko, K. Saminadayar, Phys. Rev B 42 (1990) p 11 392-11 395.

- 2 B.K.Laurich, K.Elcess, C.G.Fonstad, J.G.Beery, C.Mailhiot and D.L.Smith, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) p 649-652.
- 3 E.A.Caridi, T.Y.Chang, K.W.Goossen and L.F.Eastman, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) p 659-661.
- 4 M.P.Halsall, J.E.Nichols, J.J.Davies, P.J.Wright, and B.Cockayne, Surf. Sci. 228 (1990) p 41-44.
- 5 D.L.Smith, Solid State Com. 57 (1986) p 919-921.
- 6 C.Bodin-Deshayes, Thèse de l'Université J.Fourier - Grenoble I (5 octobre 1993), *Epitaxie par Jets Moléculaires d'Hétérostructures CdTe-CdMnTe*.
- 7 G.Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Les Editions de Physique, Les Ulis, France 1988) p101-113.

CHAPITRE I

Chapitre I

Piézo-électricité et puits quantiques contraints d'orientation polaire.

Dans les hétérostructures de semi-conducteurs, les décalages de bande, à l'interface entre deux semi-conducteurs différents provoquent des sauts de potentiel pour les électrons. On utilise cet effet pour créer des puits de potentiel à une dimension en insérant une couche de semi-conducteur de faible largeur de bande interdite (ou gap) dans un semi-conducteur de gap plus grand. Les électrons sont libres de se déplacer dans le plan de cette couche, appelée puits quantique, d'une épaisseur de quelques couches atomiques à quelques dizaines de couches. Par contre, pour sortir de cette couche les électrons doivent vaincre une barrière de potentiel qui les confine dans un milieu à deux dimensions. Le mouvement des trous de la bande de valence peut être décrit de la même manière. Mais selon les matériaux considérés, la couche de semi-conducteur jouant le rôle de puits pour les trous de la bande de valence peut être la même que celle jouant le rôle de puits pour les électrons de la bande de conduction (puits quantique de type I) ou, au contraire, le rôle des puits et des barrières peut être inversé (puits quantique de type II). Par la suite, nous nous intéresserons exclusivement à des puits quantiques de type I.

Le but de ce chapitre sera principalement de déterminer le profil de potentiel (à une dimension) vu par un électron (ou un trou) dans un puits quantique contraint d'orientation polaire. L'orientation polaire des puits quantiques (réalisés dans un matériau piézo-électrique), associée à leur état de contrainte fait qu'un champ électrique important, intrinsèque et permanent, règne dans chaque puits. Ce champ piézo-électrique constitue un gradient de potentiel pour les porteurs de charges confinés dans les puits quantiques. De plus les contraintes ont pour effet de modifier la position en énergie des bandes de valence et de conduction et par conséquent la profondeur des puits.

Dans un premier temps nous présentons la nature piézo-électrique des matériaux que nous utilisons. Dans un second paragraphe nous présentons le calcul de l'état de contrainte d'une couche épitaxiée, en épitaxie cohérente, dans le cas d'une croissance cristalline de direction $[h,h,k]$. Nous calculons aussi le champ piézo-électrique qui en résulte, ainsi que les modifications de l'énergie des bandes de valence et de conduction. Dans un troisième paragraphe, nous calculons les énergies de confinement dans un puits quantique à une dimension présentant un gradient de potentiel dû au champ piézo-électrique. En résumé, à la fin de ce chapitre nous aurons toutes les informations pour calculer l'énergie d'une transition électron-trou dans un puits quantique de semi-conducteur à structure blende de zinc élaboré dans une direction de croissance $[h,h,k]$.

1. Piézo-électricité dans les matériaux à structure blende de zinc.

Indépendamment des problèmes d'hétérostructures de semi-conducteurs, ce paragraphe présente de manière plus générale la notion de piézo-électricité, c'est-à-dire le lien entre les déformations subies par un cristal et la polarisation électrique qui en résulte dans ce cristal. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux matériaux binaires à structure cubique blende de zinc.

1.1 Historique [1].

La découverte expérimentale de la piézo-électricité date de 1880. Ce sont les frères Pierre et Jacques Curie qui ont été les premiers à observer que: "certains cristaux, lorsqu'ils sont soumis à une pression, dans des directions particulières, voient apparaître des charges positives et négatives sur certaines portions de leur surface. Ces charges sont proportionnelles à la pression et disparaissent quand la pression cesse". La piézo-électricité est donc un phénomène réversible.

Ce premier résultat correspond à ce que l'on appelle l'effet piézo-électrique "direct". Il existe aussi un effet piézo-électrique "inverse" parfois qualifié de "réciproque" ou "converse" : quand un cristal piézo-électrique est polarisé par un champ électrique appliqué, il se déforme selon un taux proportionnel au champ électrique appliqué. Cet effet a été prédit en 1877 par Lord Kelvin et a été vérifié expérimentalement par Pierre et Jacques Curie dès 1881. Par la suite le formalisme de la piézo-électricité a été développé par P. Duhem, F. Pockels et particulièrement par Woldemar Voigt en 1894.

Les matériaux piézo-électriques ne sont pas restés une simple curiosité scientifique et sont maintenant très répandus dans de nombreuses applications allant de l'allume gaz au microscope à effet tunnel en passant par les oscillateurs à quartz des horloges électroniques. Actuellement l'introduction de la piézo-électricité dans les hétérostructures de semi-conducteurs donne des espoirs très intéressants pour le développement des modulateurs optiques et pour le traitement optique de l'information.

1.2 Le Tenseur piézo-électrique [2].

La piézo-électricité est représentée par un tenseur de rang trois, e_{ijk} qui relie déformations ϵ et polarisation P dans un cristal :

$$P_i = e_{ijk} \epsilon_{jk} \quad (\text{EQ I-1})$$

(on utilise la convention usuelle de sommation sur les indices répétés)

Le même tenseur intervient dans l'effet piézo-électrique inverse pour relier le champ électrique appliqué F aux contraintes σ subies par le cristal :

$$\sigma_{jk} = e_{ijk} F_i \quad (\text{EQ I-2})$$

Pour l'effet piézo-électrique direct, qui est celui qui nous intéresse dans les puits quantiques contraints, en utilisant les notations matricielles, on a la relation:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \text{ avec : } \begin{cases} \epsilon_1 = \epsilon_{xx} \\ \epsilon_2 = \epsilon_{yy} \\ \epsilon_3 = \epsilon_{zz} \\ \epsilon_4 = 2\epsilon_{yz} \\ \epsilon_5 = 2\epsilon_{zx} \\ \epsilon_6 = 2\epsilon_{xy} \end{cases} \quad (\text{EQ I-3})$$

Les propriétés de symétrie du cristal jouent un rôle important dans la détermination des 18 composants de la représentation matricielle du tenseur. Pour tous les cristaux possédant un centre d'inversion $\vec{P} = -\vec{P} = \vec{0}$ et tous les e_{ij} sont nuls. Pour les autres classes de symétrie une partie des e_{ij} sont nuls. Les différentes symétries possibles sont traitées de manière exhaustive dans la référence [2]. Pour les cristaux cubiques blende de zinc, $e_{14} = e_{25} = e_{36}$ et tous les autres termes sont nuls.

1.3 Piézo-électricité dans les cristaux de structure blende de zinc - Les modèles ioniques.

1.3.1 Le modèle le plus simple

Rappelons tout d'abord qu'un matériau A-B de structure blende de zinc est un cristal à réseau cubique à faces centrées avec un atome A en $(0,0,0)$ et un atome B en $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$. Un motif élémentaire de ce réseau est un site tétraédrique avec au centre du tétraèdre un atome A et à chacun des sommets un atome B (chaque atome B participe à parts égales à quatre motifs voisins):

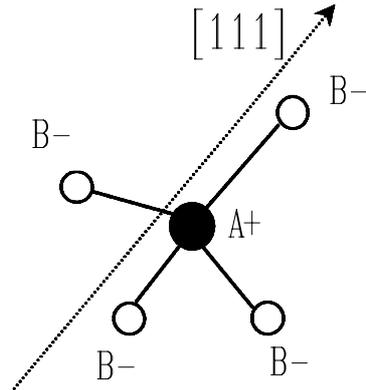


Figure I-1: Site tétraédrique dans un cristal de structure blende de zinc A-B.

Chacune des liaisons A-B correspond à une direction cristallographique de type $[111]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$ $[1\bar{1}\bar{1}]$ $[\bar{1}1\bar{1}]$. L'axe $[111]$ est arbitrairement et conventionnellement orienté positivement en partant de l'atome de type métallique, sur une droite A-B. Par exemple dans les semi-conducteurs II VI l'axe $[111]$ est orienté positivement de: Zn vers Te, de Cd vers Te, de Mn vers Te; et pour les semi-conducteurs III V, de Ga vers As, Al vers As, etc... C'est cette convention d'orientation de l'axe $[111]$ qui fixe le signe du coefficient piézo-électrique e_{14} . Voyons ce qui se passe au niveau de la cellule élémentaire dans un modèle ionique et dipolaire où on attribue à A une charge "+q" et B une charge "-q/4". En l'absence de déformations le centre de gravité des charges négatives est confondu avec le centre de gravité des charges positives et le dipôle global est nul. La figure I-2 montre ce qui se passe dans deux cas particuliers: on regarde l'effet des déformations liées à une contrainte uniaxiale parallèle à $[100]$ ou à $[111]$ sur les dipôles locaux P_i dans un site tétraédrique.

Pour raisonner simplement on peut imaginer que la longueur des liaisons est fixée alors que les angles entre liaisons sont souples. C'est proche de ce qui se passe dans les cristaux réels pour lesquels les liaisons sont plus dures à comprimer qu'à plier (en particulier dans les semi-conducteurs ioniques comme les II VI). On voit, dans ce modèle très simple, pourquoi une polarisation peut apparaître dans un cristal sous l'effet de contrainte, et on retrouve la remarque de Pierre et Jacques Curie qui précisent l'importance du choix de l'axe de contrainte.

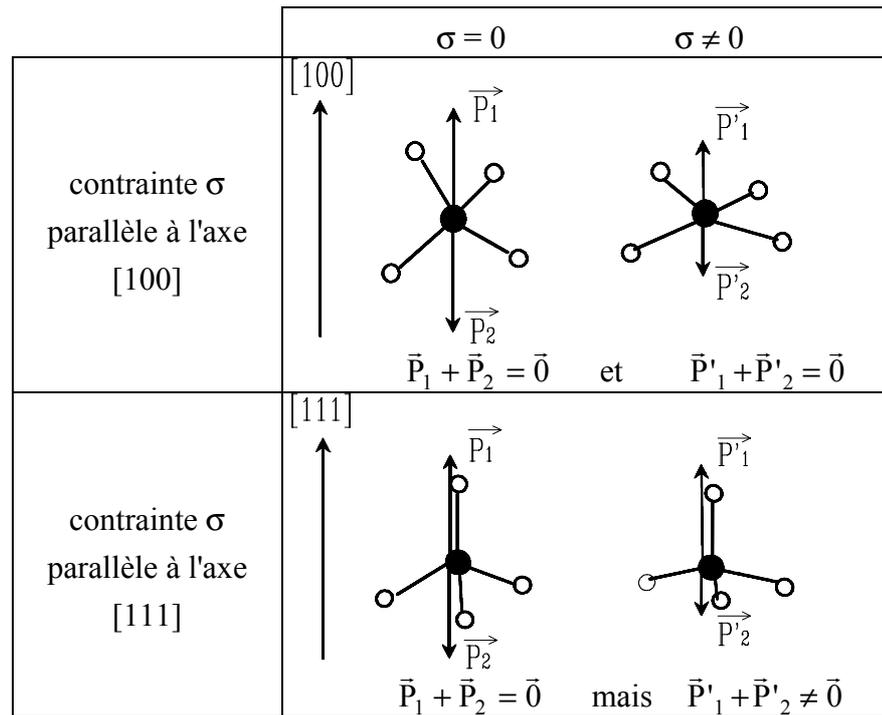


Figure I-2: Effet d'une contrainte uniaxiale sur la polarisation locale.

1.3.2 Introduction du paramètre de Kleinman

On a vu dans le modèle précédent l'importance du déplacement relatif des atomes A et B. Nous allons mettre en évidence ce déplacement de manière plus quantitative en fonction des éléments ε_{ij} du tenseur des déformations (même notation que celle employée par J.F. NYE [2]). Le tenseur des déformations est un formalisme macroscopique qui reste valable pour un raisonnement à l'échelle de la maille si on ne s'intéresse qu'à un seul des deux sous réseaux A ou B. Mais ce formalisme ne fait pas intervenir explicitement leur déplacement relatif qui est un effet microscopique.

Pour utiliser des arguments de géométrie élémentaire, plaçons le motif tétraédrique dans un cube de côté $\frac{a}{2}$ et d'arêtes parallèles aux directions cristallographiques [100], [010] et [001].

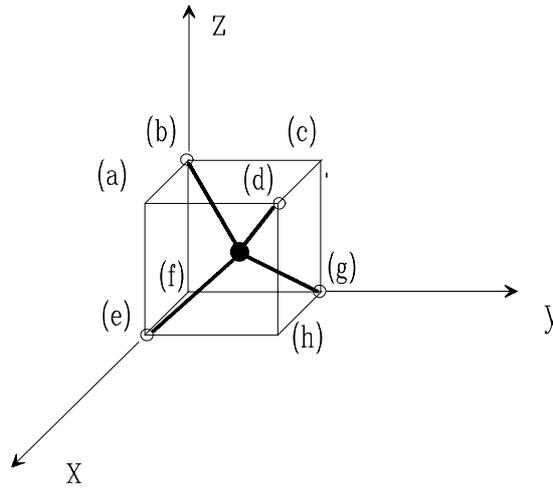


Figure I-3: Un motif élémentaire dans la structure blende de zinc.

Les déformations de type ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ou ϵ_{zz} expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées ϵ_{xy} , ϵ_{yz} , ou ϵ_{zx} représentent les variations d'angle entre les directions x et y, y et z, ou z et x. Une déformation quelconque peut toujours être décomposée sur:

$\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$	qui exprime un changement de volume,
$2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$ et $\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$	qui constitue le cisaillement tétragonal,
et ϵ_{xy} , ϵ_{yz} , et ϵ_{zx}	qui constitue le cisaillement trigonal.

Les déformations ϵ_{ii} n'induisent pas de déplacement relatif des atomes A par rapport aux atomes B. Dans une cellule élémentaire, le barycentre des charges négatives reste confondu avec le barycentre des charges positives. Le cas des déformations ϵ_{ij} ($i \neq j$) est plus complexe. Prenons l'exemple d'une déformation ϵ_{yz}

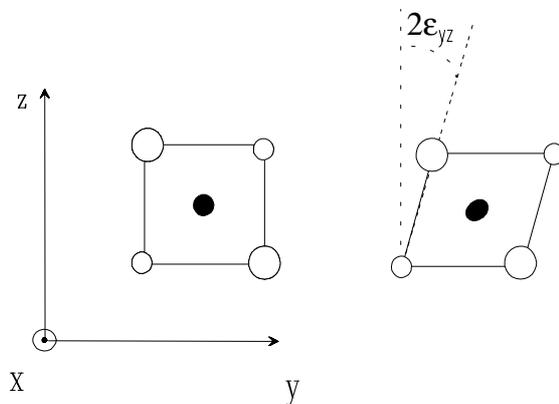


Figure I-4: Déformation de type ϵ_{yz} .

Cette déformation n'induit pas de déplacement relatif des deux sous réseaux dans le plan yz. Pour voir ce qui se passe dans la direction x, raisonnons dans le plan défini par (a), (b), (g), (h) sur la figure I-3.

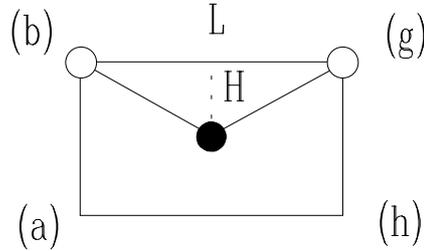


Figure I-5

En l'absence de contraintes $L = a \frac{\sqrt{2}}{2}$ et $H = \frac{a}{4}$. Une déformation de type ϵ_{yz} transforme L en $L' = L(1 - \epsilon_{yz})$ quelle que soit la nature des liaisons, mais la répercussion de ϵ_{yz} sur H va dépendre des raideurs relatives entre les effets de changement d'angle entre liaisons et de changement de longueur d'une liaison.

Traitons deux cas extrêmes :

1° Les angles sont totalement rigides.

Dans ce cas le rectangle (a) (b) (g) (h) subit une homothétie, H devient $H' = H(1 - \epsilon_{yz})$ et le déplacement relatif des sous réseaux A et B est $\bar{d} = -\frac{1}{2} \frac{a}{2} \epsilon_{yz} \vec{i}$

2° Les longueurs des liaisons A-B sont fixes :

Un raisonnement géométrique conduit alors à $H' = H(1 + 2\epsilon_{yz})$ et à un déplacement relatif des sous réseaux de :

$$\bar{d} = \frac{a}{2} \epsilon_{yz} \vec{i} \quad (\text{EQ I-4})$$

Dans le cas général le déplacement relatif des sous réseaux se situe entre ces deux cas extrêmes et on a: $\vec{d} = \zeta \frac{a}{2} \varepsilon_{yz} \vec{i}$ où ζ est le paramètre de Kleinman ($-\frac{1}{2} \leq \zeta \leq 1$). ζ traduit la compétition entre les effets de changement de longueur des liaisons et de changement d'angle entre les liaisons. En fait on est toujours très loin des conditions d'angles totalement rigides et dans les cristaux réels $0 < \zeta < 1$.

1.3.3 Le modèle "Valence Force Field"

Le modèle "Valence Force Field", présenté par Harrison [3], permet de faire le lien entre les constantes élastiques C_{ij} et le paramètre de Kleinman. Ce modèle introduit deux constantes C_0 et C_1 qui caractérisent l'énergie élastique mise en jeu quand on plie une liaison de $\delta\theta$ ou quand on l'étire de δl :

$$\delta E_0 = \frac{1}{2} C_0 \left(\frac{\delta l}{l} \right)^2 \quad (\text{EQ I-5a})$$

$$\delta E_1 = \frac{1}{2} C_1 (\delta\theta_{ij})^2 \quad (\text{EQ I-5b})$$

La minimisation de l'énergie élastique mise en jeu lors d'une déformation conduit à:

$$\zeta = \frac{C_0 - 4C_1}{C_0 + 8C_1} \quad (\text{EQ I-6})$$

En posant $C_0 = 0$ ou $C_1 = 0$ on retrouve les deux cas extrêmes traités au paragraphe précédent.

D'autre part les constantes C_0 et C_1 sont reliées au tenseur d'élasticité par :

$$C_0 = (C_{11} + C_{12}) \cdot (3a^3/16) \quad (\text{EQ I-7a})$$

$$C_1 = (C_{11} - C_{12}) \cdot (a^3/32) \quad (\text{EQ I-7b})$$

ce qui permet de se ramener à des grandeurs connues.

1.3.4 Polarisation/déformation

Dans un modèle purement ionique on peut calculer la polarisation par unité de volume sous l'effet de ε_{yz} :

$$\vec{P} = \frac{4q\vec{d}}{a^3} \quad (\text{EQ I-8})$$

Soit "e" la charge d'un électron. On introduit la charge effective transverse Z^* définie par $Z^* = \frac{q}{e}$. Il s'agit de la même charge que celle intervenant dans le splitting longitudinal - transverse des phonons optiques [3]. Ce ne sont pas des charges libres, mais des charges engagées dans les liaisons.

Le déplacement étant $\vec{d} = \zeta \frac{a}{2} \epsilon_{yz} \vec{i}$, il vient:

$$\vec{P} = Z^* \frac{e}{a^2} \zeta \cdot 2 \epsilon_{yz} \cdot \vec{i} \quad (+ \text{permutations circulaires équivalentes}) \quad (\text{EQ I-9})$$

Il est intéressant de noter que la polarisation qui apparaît est perpendiculaire au plan dans lequel a lieu la déformation. De plus on peut reconstituer le tenseur piézo-électrique dans le cas particulier des structures blende de zinc: du fait que seules des déformations de type ϵ_{yz} donnent lieu à une polarisation, et comme cette polarisation est dans la direction x, on retrouve que toutes les composantes du tenseur piézo-électrique sont nulles sauf e_{14} , e_{25} et e_{36} . Par identification entre la polarisation du tenseur piézo-électrique et la polarisation calculée précédemment on obtient la composante ionique des coefficients piézo-électriques:

$$e_{14} = e_{25} = e_{36} = \frac{Z^* e}{a^2} \zeta \quad (\text{EQ I-10})$$

1.4 Résultats théoriques sur e_{14}

Les premières interprétations microscopiques de la piézo-électricité ne prenaient en compte que l'aspect que nous avons présenté dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire un modèle ionique dans lequel une polarisation apparaît sous l'effet de déformations du cristal, à cause d'un déplacement relatif du coeur ionique des atomes A et B constituant un composé binaire A-B. Les modèles ioniques présentent l'intérêt d'être relativement palpables et permettent de se faire une première idée de la piézo-électricité. En fait le déplacement relatif des ions n'explique qu'une partie de l'effet et ne permet pas de rendre compte quantitativement des coefficients piézo-électriques observés.

Par la suite, des modèles plus sophistiqués introduisant d'autres composantes à l'origine de la piézo-électricité ont été présentés dans une série d'articles théoriques. Nous qualifierons globalement ces effets supplémentaires de contribution électronique par

opposition à la contribution ionique. Il s'agit des articles de Arlt et Quadflieg [4] (1968), Martin [5] (1972), Hübner [6] (1973), et Harrison [7] (1974). Malgré les différences d'interprétations propres à chacun de ces auteurs, les tendances générales sont que les composantes ioniques et électroniques sont de signes opposés et se compensent partiellement. La valeur totale de e_{14} qui en résulte ne constitue que 4% de chacune des contributions pour CdTe et ZnTe et 20% dans le cas de GaAs (table I-1). Les calculs de Arlt et Quadflieg ainsi que ceux de Hübner tiennent compte, en plus des effets polarisation de type ionique, du changement de l'ionicté des composants et de la polarisation électronique. Pour Harrison, c'est la polarisation ionique qui induit un transfert d'électrons. Ce transfert électronique vient diminuer la charge effective à utiliser dans le calcul de l'effet piézo-électrique. Enfin, pour Martin, la correction à apporter au modèle dipolaire ionique est de considérer les effets quadrupolaires liés au changement de densité de charge dans le cristal contraint.

	$\frac{a^2}{e} e_{14}$ (expérimental)	$\frac{a^2}{e} e_{14}$ (ionique)	$\frac{a^2}{e} e_{14}$ (électronique)	Ecart relatif des deux contributions
GaAs	-0.32	1.47	-1.79	20%
GaSb	-0.29	1.48	-1.77	18%
InAs	-0.10	1.92	-2.02	5%
InSb	-0.19	1.89	-2.08	10%
ZnSe	+0.10	1.60	-1.50	6%
ZnTe	+0.06	1.58	-1.52	4%
CdTe	+0.08	2.04	-1.96	4%

Résultats tirés des références [5].et [7]. La contribution ionique est calculée et on en déduit la contribution électronique.

Table I-1-

InAs, ZnSe, ZnTe, et CdTe sont, a priori, des matériaux favorables pour observer des effets de piézo-électricité non-linéaire, dans la mesure où la compensation entre les contributions ioniques et électroniques dans l'expression de e_{14} est presque totale. Le cas de l'effet piézo-électrique dans CdTe sera longuement développé dans les chapitres III et IV où nous présentons des résultats expérimentaux qui montrent un effet piézo-électrique non-linéaire dans CdTe contraint dans un puits quantique.

2. Calculs des effets de contraintes.

Dans cette partie, on se propose de calculer l'état de contrainte d'une couche épitaxiée, ainsi que les effets qui en résultent pour un semi-conducteur de structure cristalline cubique blende de zinc dans le cas où la direction de croissance est $[h,h,k]$. On trouvera ici des résultats très généraux, sur l'état de déformation d'une couche et les effets qui en découlent: apparition d'un champ piézo-électrique, changement des niveaux d'énergie et des masses effectives.

2.1 Contraintes et déformations

Introduction

La nature des échantillons que nous étudions, élaborés en épitaxie "cohérente", met en jeu des contraintes et des déformations. On dit que deux couches, de même structure cristalline, mais de composition différente restent cohérentes si elles se déforment dans le plan de croissance de manière à avoir les mêmes distances inter-atomiques dans ce plan. Par exemple, lorsqu'on dépose sur un substrat un matériau de paramètre de maille légèrement différent de celui du substrat, la couche déposée se déforme dans le plan de croissance, pour s'adapter au substrat. La couche ainsi déformée accumule de l'énergie élastique et lorsque la couche contrainte atteint une épaisseur critique, des dislocations apparaissent pour limiter cette énergie. Par la suite, nous nous limiterons au cas de couches épitaxiées suffisamment minces pour négliger ces phénomènes de relaxation des contraintes.

Le calcul de l'état de contrainte dans un puits quantique est important pour interpréter les résultats expérimentaux d'optique: les contraintes peuvent modifier la largeur de bande interdite, lever la dégénérescence de la bande de valence et générer une polarisation d'origine piézo-électrique dès que la direction de croissance diffère de $[001]$. Les contraintes dans une couche épitaxiée sont bien connues dans le cas particulier où l'axe de croissance est parallèle à $[001]$. En ce qui concerne les autres directions de croissance, les résultats publiés sont peu nombreux et contradictoires [8, 9, 10, 11]. Nous avons donc été amenés à développer notre propre méthode de calcul pour une direction de croissance $[h,h,k]$.

2.1.1 Formalisme

Le formalisme est le même que celui utilisé par J.F. NYE (1957) [2]. Les tenseurs de déformation ϵ_{ij} , de contrainte σ_{ij} et élastique c_{ijkl} sont reliés par la loi de Hooke:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{EQ I-11})$$

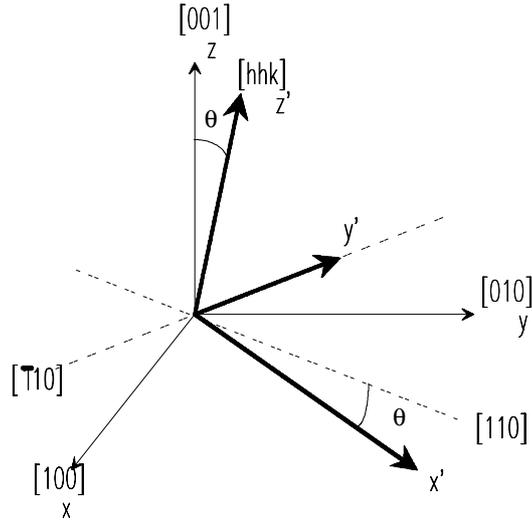
Grâce aux symétries des tenseurs, les notations peuvent être allégées en utilisant la notation matricielle qui permet de manipuler σ_{ij} et ϵ_{kl} comme des vecteurs et c_{ijkl} comme une matrice (6x6). D'autre part, en utilisant un repère dont les axes sont parallèles aux directions cristallographiques [100] [010] et [001] dans le système cubique il ne reste que trois composantes non nulles dans le tenseur d'élasticité:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{EQ I-12})$$

$$\text{avec: } \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{yx} & \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{zy} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 1/2\epsilon_6 & 1/2\epsilon_5 \\ 1/2\epsilon_6 & \epsilon_2 & 1/2\epsilon_4 \\ 1/2\epsilon_5 & 1/2\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix}$$

2.1.2 Hypothèses de calcul et mise en équation

On est amené à considérer deux repères : $R = (\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ lié aux directions cristallographiques [100], [010] et [001] et $R' = (\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}')$ pour lequel \vec{k}' est parallèle à l'axe de croissance du cristal. Dans $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ le tenseur élastique est bien connu alors que $(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}')$ est bien adapté pour exprimer les hypothèses du calcul.



La direction z' étant parallèle à l'axe $[h,h,k]$, on passe de R à R' par une rotation de $\frac{\pi}{4}$ autour de l'axe $[001]$ suivie d'une rotation d'angle θ autour de $[\bar{1}10]$. Soit (a'_{ij}) la matrice de passage du repère R' à R . On rappelle que pour des repères orthonormés:

$$\epsilon_{ij} = a'_{ik} a'_{jl} \epsilon'_{kl} \quad (\text{EQ I-13a})$$

$$\sigma_{ij} = a'_{ik} a'_{jl} \sigma'_{kl} \quad (\text{EQ I-13b})$$

Pour distinguer les contraintes et déformations exprimées dans les repères R ou R' , nous utiliserons les indices x, y, z relatifs aux trois axes du repère R , et les indices $1, 2, 3$ relatifs aux axes du repère R' .

Lors de la croissance, en épitaxie cohérente, la surface de la couche épitaxiée est libre de se déplacer selon l'axe de croissance (direction "3") jusqu'à annulation des contraintes. Cela se traduit dans le repère R' par:

$$\sigma_{13} = 0$$

$$\sigma_{23} = 0$$

$$\sigma_{33} = 0$$

De plus les déformations sont symétriques dans le plan de croissance, ce qui conduit à :

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{//}$$

$$\epsilon_{12} = 0$$

On notera: $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{33}$ et on remarque que $\epsilon_{//} = \frac{a_s - a_c}{a_c}$, écart relatif de paramètres de maille

entre le substrat et la couche épitaxiée sans contraintes. Cette grandeur peut être déduite facilement de la composition des couches épitaxiées.

Le problème de l'état de contrainte d'une couche comporte initialement 12 inconnues: 6 composantes de déformation et 6 composantes du tenseur des contraintes, mais on rappelle que:

- on a la relation $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{//}$ (et $\epsilon_{//}$ est connu)
- les 3 composantes σ_{3i} sont nulles
- et $\epsilon_{12} = 0$.

Il reste donc 6 inconnues indépendantes reliées par les 6 équations provenant de la loi de Hooke. Ceci permet d'écrire après quelques étapes de changement de repère, pénibles mais sans difficultés de calcul, le système suivant de 6 équations :

$$\textcircled{1} \cos^2\theta \sigma_{11} - 2 \cos\theta \sigma_{12} + \sigma_{22} = c_{11} \cdot ((\cos^2\theta + 1) \epsilon_{//} + 2 \sin\theta \cos\theta \epsilon_{13} - 2 \sin\theta \epsilon_{23} + \sin^2\theta \epsilon_{\hat{A}}) \\ + c_{12} \cdot ((\sin^2\theta + 2) \epsilon_{//} - 2 \sin\theta \cos\theta \epsilon_{13} + 2 \sin\theta \epsilon_{23} + (1 + \cos^2\theta) \epsilon_{\hat{A}})$$

$$\textcircled{2} \cos^2\theta \sigma_{11} + 2 \cos\theta \sigma_{12} + \sigma_{22} = c_{11} \cdot ((\cos^2\theta + 1) \epsilon_{//} + 2 \sin\theta \cos\theta \epsilon_{13} + 2 \sin\theta \epsilon_{23} + \sin^2\theta \epsilon_{\hat{A}}) \\ + c_{12} \cdot ((\sin^2\theta + 2) \epsilon_{//} - 2 \sin\theta \cos\theta \epsilon_{13} - 2 \sin\theta \epsilon_{23} + (1 + \cos^2\theta) \epsilon_{\hat{A}})$$

$$\textcircled{3} \sin^2\theta \sigma_{11} = c_{11} \cdot (\sin^2\theta \epsilon_{//} - 2 \sin\theta \cos\theta \epsilon_{13} + \cos^2\theta \epsilon_{\hat{A}}) \\ + c_{12} \cdot ((\cos^2\theta + 1) \epsilon_{//} + 2 \sin\theta \cos\theta \epsilon_{13} + \sin^2\theta \epsilon_{\hat{A}})$$

$$\textcircled{4} -\sin\theta \cos\theta \sigma_{11} - \sin\theta \sigma_{12} = 2 c_{44} \cdot (-\sin\theta \cos\theta \epsilon_{//} + (\cos^2\theta - \sin^2\theta) \epsilon_{13} + \cos\theta \epsilon_{23} + \sin\theta \cos\theta \epsilon_{\hat{A}})$$

$$\textcircled{5} -\sin\theta \cos\theta \sigma_{11} + \sin\theta \sigma_{12} = 2 c_{44} \cdot (-\sin\theta \cos\theta \epsilon_{//} + (\cos^2\theta - \sin^2\theta) \epsilon_{13} - \cos\theta \epsilon_{23} + \sin\theta \cos\theta \epsilon_{\hat{A}})$$

$$\textcircled{6} \cos^2\theta \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2 c_{44} \cdot ((\cos^2\theta - 1) \epsilon_{//} + 2 \sin\theta \cos\theta \epsilon_{13} + \sin^2\theta \epsilon_{\hat{A}})$$

Des équations $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ on tire: $2 \cos\theta \sigma_{12} = (2 c_{11} \sin\theta - 2 c_{12} \sin\theta) \epsilon_{23}$
 et de $\textcircled{3}$ et $\textcircled{4}$ on tire: $2 \sin\theta \sigma_{12} = 2 c_{44} (-2 \cos\theta) \epsilon_{23}$

ce qui implique $\sigma_{12} = 0$ et $\epsilon_{23} = 0$. Cette propriété provient du fait que le plan $(\bar{1}10)$ est un plan de symétrie quelle que soit la direction $[h, h, k]$.

Il ne reste que quatre inconnues reliées par un système de quatre équations:

$$\begin{pmatrix} \cos^2\theta & 1 & -2(c_{11}-c_{12})\sin\theta\cos\theta & -c_{11}\sin^2\theta-c_{12}(1+\cos^2\theta) \\ \sin^2\theta & 0 & 2(c_{11}-c_{12})\sin\theta\cos\theta & -c_{11}\cos^2\theta-c_{12}\sin^2\theta \\ \sin\theta\cos\theta & 0 & 2c_{44}(\cos^2\theta-\sin^2\theta) & 2c_{44}\sin\theta\cos\theta \\ \cos^2\theta & -1 & -4c_{44}\sin\theta\cos\theta & -2c_{44}\sin^2\theta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (c_{11}(1+\cos^2\theta)+c_{12}(2+\sin^2\theta))\varepsilon_{//} \\ (c_{11}\sin^2\theta+c_{12}(1+\cos^2\theta))\varepsilon_{//} \\ 2c_{44}(\sin\theta\cos\theta)\varepsilon_{//} \\ 2c_{44}(\cos^2\theta-1)\varepsilon_{//} \end{pmatrix} \quad (\text{EQ I-14})$$

2.1.3 Résultats

Après inversion du système précédent et quelques simplifications trigonométriques, on obtient le résultat suivant:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \varepsilon_{//} (4c_{44}(c_{11}+2c_{12}).(c_{11}(3+\cos 2\theta)-c_{12}(3+\cos 2\theta)+2c_{44}(1-\cos 2\theta)))/D \\ \sigma_{22} &= \varepsilon_{//} (c_{44}(c_{11}+2c_{12}).(11c_{11}-11c_{12}+10c_{44}+(-c_{11}+c_{12}+2c_{44}).(3\cos 4\theta-8\cos 2\theta)))/D \\ \varepsilon_{13} &= \varepsilon_{//} ((c_{11}+2c_{12}).(-c_{11}+c_{12}+2c_{44}).(2\sin 2\theta+3\sin 4\theta))/D \\ \varepsilon_{\perp} &= \varepsilon_{//} (c_{11}c_{44}.(1+4\cos 2\theta-5\cos 4\theta)-c_{12}c_{44}.(21+4\cos 2\theta+7\cos 4\theta) \\ &+ c_{44}^2.(6-8\cos 2\theta+2\cos 4\theta)+(-2c_{11}^2-2c_{11}c_{12}+4c_{12}^2).(1-\cos 4\theta))/D \\ \text{avec: } D &= c_{11}c_{44}.(11+4\cos 2\theta+\cos 4\theta)-c_{12}c_{44}.(1+4\cos 2\theta-5\cos 4\theta) \\ &+ c_{44}^2.(6-8\cos 2\theta+2\cos 4\theta)+(c_{11}^2+c_{11}c_{12}-2c_{12}^2).(1-\cos 4\theta) \end{aligned} \quad (\text{EQ I-15})$$

L'angle θ est relié aux indices de Miller h et k de la direction de croissance $[h,h,k]$ par:

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \frac{k}{\sqrt{2h^2+k^2}}, & \sin\theta &= \frac{\sqrt{2}h}{\sqrt{2h^2+k^2}} \\ \cos 2\theta &= \frac{k^2-2h^2}{2h^2+k^2}, & \sin 2\theta &= \frac{2\sqrt{2}hk}{2h^2+k^2} \end{aligned} \quad (\text{EQ I-24})$$

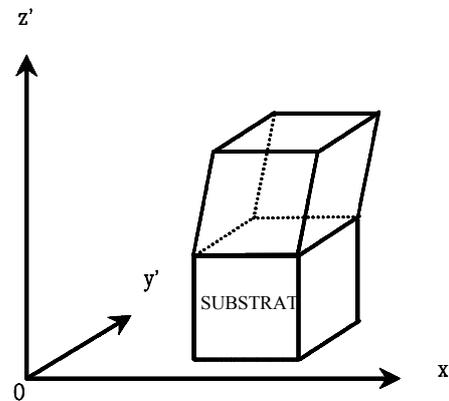
$$\cos 4\theta = 1 - \left(\frac{4hk}{2h^2 + k^2} \right)^2, \quad \sin 4\theta = \frac{4\sqrt{2}hk(k^2 - 2h^2)}{(2h^2 + k^2)^2}$$

(on ne perd rien en généralité en passant de θ aux indices h et k si on ne se limite pas à h et k entiers)

Il est intéressant de noter que, dans le cas général:

- $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$, c'est à dire que les **contraintes** peuvent être différentes selon une direction parallèle, ou perpendiculaire, au plan de symétrie $(0, x', z') \equiv (\bar{1} 10)$ bien que les **déformations** ϵ_{11} et ϵ_{22} soient égales.

- $\epsilon_{13} \neq 0$, donc la direction de croissance forme un angle $2\epsilon_{13}$ avec la direction $[h, h, k]$ du substrat.



Pour CdTe épitaxié dans la direction $[112]$ cet angle est d'environ 0.2 degré pour un désaccord de maille de 1%.

Les équations (EQ I-15) seront explicitées à la fin du paragraphe 2.2, pour les cas particuliers suivants: $[h, h, k] = [001], [112], [111]$ et $[110]$.

2.2 Piézo-électricité dans un puits quantique contraint

1.2.1 Le tenseur piézo-électrique.

Le tenseur piézo-électrique e_{ijk} est un tenseur de rang 3 qui permet, soit de calculer la déformation d'un cristal piézo-électrique lorsqu'on lui applique un champ électrique, soit de calculer la densité de polarisation \vec{P} qui résulte de l'état de contrainte du cristal. Dans le cas des puits quantiques contraints, c'est ce second cas qui nous intéresse :

$$P_i = e_{ijk} \varepsilon_{jk} \quad (\text{EQ I-16})$$

De même que le tenseur d'élasticité, le tenseur piézo-électrique peut être manipulé sous forme matricielle. Dans le cas d'un cristal cubique, en prenant comme repère les directions cristallographiques [100] [010] [001], les symétries font qu'il ne reste qu'une seule composante non nulle à cette matrice, appelée e_{14} (voir le premier paragraphe de ce chapitre):

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{EQ I-17})$$

2.2.2 De la densité de polarisation au champ piézo-électrique.

En utilisant les équations de Maxwell et la symétrie de translation dans le plan de croissance, on peut passer de la polarisation au champ piézo-électrique [11].

Soit \vec{D} , \vec{E} et \vec{P} les vecteurs déplacement électrique, champ électrique et densité de polarisation. Ces vecteurs seront affectés des indices "s" dans le substrat et "c" dans la couche épitaxiée.

$$\begin{aligned} \text{On a :} \quad & \vec{D}_s = \vec{0} \\ & \vec{E}_s = \vec{0} \\ & \vec{P}_s = \vec{0} \end{aligned}$$

et les équations de Maxwell :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \vec{0} \quad \text{et} \quad \text{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \quad (\text{EQ I-18})$$

ρ_{libre} étant la densité de charges libres (non liées à un atome ou engagées dans les liaisons de la structure cristalline). Par la suite on affectera de // les composantes des champs parallèles au plan des couches et de \perp les composantes perpendiculaires au plan des couches.

1°) Le système étant invariant de translation dans les directions x et y, toutes les dérivées partielles $\frac{\partial}{\partial x}$ et $\frac{\partial}{\partial y}$ sont nulles.

Ainsi:

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \vec{0} \Rightarrow \frac{\partial E_x}{\partial z} = \frac{\partial E_y}{\partial z} = \frac{\partial E''}{\partial z} = 0$$

$$\text{alors } E_s'' = 0 \Rightarrow \overline{E_c''} = 0 \quad (\text{EQ I-19})$$

2°) $\text{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} = 0$ implique, compte tenu des symétries de translation:

$$\frac{\partial D_z}{\partial z} = \frac{\partial D^\perp}{\partial z} = 0 \quad \text{alors: } D_s^\perp = 0 \Rightarrow D_c^\perp = 0$$

$$\text{De la relation } \vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{on tire: } \epsilon \epsilon_0 E_c^\perp + P_c^\perp = 0$$

(ϵ est la constante diélectrique à fréquence nulle).

$$\overline{\|\vec{E}\|} = E_c^\perp = \frac{P_c^\perp}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{EQ I-20})$$

La grandeur importante à calculer est donc la projection du vecteur densité de polarisation sur l'axe de croissance défini, dans le repère R lié aux axes [100], [010], [001], par le vecteur

$$\text{directeur: } \vec{u}_\theta = \begin{pmatrix} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{EQ I-21})$$

$$\epsilon \epsilon_0 E_c^\perp = \vec{P} \cdot \vec{u}_\theta = e_{14} \begin{pmatrix} \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{EQ I-22})$$

$\varepsilon_4, \varepsilon_5$ et ε_6 sont reliées aux déformations calculées dans le repère R' (lié à l'axe de croissance) par :

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = (\sqrt{2} \cos 2\theta) \varepsilon_{13} + \frac{\sin 2\theta}{\sqrt{2}} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \quad (\text{EQ I-23a})$$

$$\varepsilon_6 = \sin 2\theta \varepsilon_{13} + \sin^2\theta (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \quad (\text{EQ I-23b})$$

En exprimant les lignes trigonométriques en fonction des indices de Miller, la projection du vecteur densité de polarisation sur l'axe de croissance s'écrit:

$$\begin{aligned} \vec{P} \cdot \vec{u}_\theta &= \frac{e_{14} \varepsilon_{\parallel}}{D_{\text{hkh}}} \cdot \frac{32 \cdot k \cdot h^2}{(2h^2 + k^2)^{7/2}} \cdot (c_{11} + 2c_{12}) \left[2 \frac{k^2 - h^2}{2h^2 + k^2} \cdot (-c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) - 3c_{44} (4h^4 - 2h^2k^2 + k^4) + 9h^2k^2(c_{12} - c_{11}) \right] \\ \text{avec } D_{\text{hkh}} &= \frac{16}{(2h^2 + k^2)^2} \left[(2h^4 + 2h^2k^2 + k^4)c_{11}c_{44} - 2h^2(2k^2 - h^2)c_{12}c_{44} + 4h^4c_{44}^2 + k^2h^2(c_{11}^2 + c_{11}c_{12} - 2c_{12}^2) \right] \end{aligned} \quad (\text{EQ I-25})$$

On rappelle que le champ piézo-électrique s'exprime:

$$\vec{F} = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} (\vec{P} \cdot \vec{u}_\theta) \vec{u}_\theta \quad (\text{EQ I-26})$$

2.2.3 Résultats explicités dans quelques cas particuliers.

$[h,h,k] = [001]:$

$$\varepsilon_{13} = 0$$

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \varepsilon_{//} \cdot \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})}{c_{11}}$$

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{//}$$

$$\vec{P} = \vec{0}, \vec{F} = \vec{0}$$

(EQ I-27)

$[h,h,k] = [111]:$

$$\varepsilon_{13} = 0$$

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \varepsilon_{//} \frac{6c_{44}(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}$$

$$\varepsilon_{\perp} = -2 \frac{c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \varepsilon_{//}$$

\vec{P} parallèle à l'axe de croissance

$$\vec{F} = \frac{2\sqrt{3} \mathbf{e}_{14}}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \cdot \varepsilon_{//} \cdot \vec{u}_{111}$$

(EQ I-28)

$[h,h,k] = [112]$:

$$\text{soit } D_{112} = \frac{8}{9} [13c_{11}c_{44} - 7c_{12}c_{44} + 2c_{44}^2 + 2c_{11}^2 + 2c_{11}c_{12} - 4c_{12}^2]$$

$$\epsilon_{13} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{(c_{11} + 2c_{12})(-c_{11} + c_{12} + 2c_{44})}{D_{112}} \epsilon_{//}$$

$$\sigma_{11} = \frac{8}{3D_{112}} (c_{11} + 2c_{12})c_{44} (5c_{11} - 5c_{12} + 4c_{44}) \epsilon_{//}$$

$$\sigma_{22} = \frac{16}{D_{112}} (c_{11} + 2c_{12})c_{44} (c_{11} - c_{12}) \epsilon_{//}$$

$$\epsilon_{\perp} = \left(1 - \frac{16}{3D_{112}} (c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12} + c_{44}) \right) \epsilon_{//}$$

$$\vec{F} = \frac{\epsilon_{14}}{\epsilon\epsilon_0} \frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})}{D_{112}} \epsilon_{//} \cdot \vec{u}_{112} \quad (\text{EQ I-29})$$

$[h,h,k] = [110]$:

$$D_{110} = 8c_{44}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})$$

$$\epsilon_{13} = 0$$

$$\sigma_{11} = \frac{8}{D_{110}} c_{44} (c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12} + 2c_{44}) \epsilon_{//} = \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12} + 2c_{44})}{(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})} \epsilon_{//}$$

$$\sigma_{22} = \frac{32}{D_{110}} c_{44}^2 (c_{11} + 2c_{12}) \epsilon_{//} = \frac{4c_{44}(c_{11} + 2c_{12})}{(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})} \epsilon_{//}$$

$$\epsilon_{\perp} = \left(1 - \frac{16}{D_{110}} c_{44} (c_{11} + 2c_{12}) \right) \epsilon_{//} = \frac{2c_{44} - c_{11} - 3c_{12}}{(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})} \epsilon_{//}$$

\vec{P} est perpendiculaire à l'axe de croissance et par conséquent $\vec{F} = \vec{0}$ (EQ I-30)

Commentaires :

Le cas [111] est celui pour lequel le champ électrique est le plus fort, pour un désaccord de maille fixé. L'axe [111] est de suffisamment haute symétrie pour que les contraintes, dans le plan de croissance, σ_{11} et σ_{22} soient identiques et pour que les axes du cristal épitaxié restent parallèles aux axes correspondant du substrat ($\epsilon_{13} = 0$). L'axe [110] est de moins haute symétrie et les contraintes σ_{11} et σ_{22} ne sont plus identiques bien que l'on conserve $\epsilon_{13} = 0$. Le cas [112] est représentatif du cas le plus général, avec $\epsilon_{13} \neq 0$ et $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$.

2.3 Bande de valence d'une hétérostructure contrainte.

2.3.1 Introduction

L'influence des contraintes sur le sommet de la bande de valence ($\vec{k} = \vec{0}$) est décrite par l'hamiltonien H_{BP} . Cet hamiltonien, connu sous le nom d'hamiltonien de couplage aux contraintes ou hamiltonien de Bir et Pikus [12], est régulièrement cité au sujet des problèmes de contraintes dans les semi-conducteurs ; par exemple par M. AVEROUS et al. [13] au sujet de puits quantiques contraints d'orientation [100] ou dans la thèse de F. DE MAIGRET [14] au sujet du comportement des accepteurs dans un semi-conducteur cubique massif sous contrainte uniaxe.

$$H_{BP} = a_V \sum_i \epsilon_{ii} + b \sum_i \epsilon_{ii} \left(J_i^2 - \frac{1}{3} J^2 \right) + \frac{2}{\sqrt{3}} d \sum_{\substack{i \neq j \\ i > j}} \epsilon_{ij} \{J_i, J_j\} \quad (\text{EQ I-31})$$

$$\text{avec: } \{J_i, J_j\} = (J_i J_j + J_j J_i) / 2$$

" a_V " est le potentiel de déformation hydrostatique pour la bande de valence.

" b " et " d " sont les potentiels de cisaillement.

J est le moment cinétique. $J = \frac{3}{2}$ dans le cas de la bande de valence. Au chapitre suivant on utilisera le même hamiltonien, mais avec $J = \frac{1}{2}$ pour traiter le cas de la bande de conduction.

2.3.2 Calculs

F. DE MAIGRET [14] propose, pour s'adapter aux symétries du problème et simplifier les calculs, de faire les changements de variables suivants :

-pour le moment cinétique:

$$\begin{aligned}
 J_\theta &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2) = \frac{1}{2\sqrt{6}}(4J_z^2 - J_+J_- - J_-J_+) \\
 J_\varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x^2 - J_y^2) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(J_+^2 + J_-^2) \\
 J_\xi &= \{J_y, J_z\} = \frac{1}{4i}(J_+J_z - J_-J_z + J_zJ_+ - J_zJ_-) \\
 J_\eta &= \{J_z, J_x\} = \frac{1}{4}(J_zJ_+ + J_zJ_- + J_+J_z + J_-J_z) \\
 J_\zeta &= \{J_x, J_y\} = \frac{1}{4i}(J_+^2 - J_-^2)
 \end{aligned} \tag{EQ I-32}$$

-pour les déformations:

$$\begin{aligned}
 e_A &= \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \\
 e_\theta &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \\
 e_\varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \\
 e_\xi &= \varepsilon_{yz} \\
 e_\eta &= \varepsilon_{zx} \\
 e_\zeta &= \varepsilon_{xy}
 \end{aligned} \tag{EQ I-33}$$

Ainsi l'hamiltonien de contraintes s'écrit plus simplement:

$$H_{BP} = a_v e_A + b(e_\theta J_\theta + e_\varepsilon J_\varepsilon) + \frac{2}{\sqrt{3}} d(e_\xi J_\xi + e_\eta J_\eta + e_\zeta J_\zeta) \tag{EQ I-34}$$

Remarque: on peut établir une analogie formelle entre cet hamiltonien et un autre hamiltonien de même symétrie: l'hamiltonien de Luttinger.

Exprimons les éléments de matrice de l'hamiltonien de contraintes dans la base $\left| \frac{3}{2}, m \right\rangle$ (l'axe de quantification est la direction cristallographique [001]).

m, m'	3/2,3/2	1/2,1/2	-1/2,-1/2	-3/2,-3/2	3/2,1/2	3/2,-1/2	3/2,-3/2	1/2,-1/2	1/2,-3/2	-1/2,-3/2
$\langle m J_z^2 m' \rangle$	9/4	1/4	1/4	9/4	0	0	0	0	0	0
$\langle m J_- J_+ m' \rangle$	0	3	4	3	0	0	0	0	0	0
$\langle m J_+ J_- m' \rangle$	3	4	3	0	0	0	0	0	0	0
$\langle m J_+^2 m' \rangle$	0	0	0	0	0	$2\sqrt{3}$	0	0	$2\sqrt{3}$	0
$\langle m J_-^2 m' \rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle m J_+ J_z m' \rangle$	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	-1	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{2}$
$\langle m J_- J_z m' \rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle m J_z J_+ m' \rangle$	0	0	0	0	$\frac{3\sqrt{3}}{2}$	0	0	1	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
$\langle m J_z J_- m' \rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
J_θ	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0
J_ε	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
J_ξ	0	0	0	0	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	$\frac{i\sqrt{3}}{2}$
J_η	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
J_ζ	0	0	0	0	0	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}$	0
$\langle m H_{BP} m' \rangle$	$a_V e_A + \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_0}$	$a_V e_A - \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_0}$	$a_V e_A - \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_0}$	$a_V e_A + \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_0}$	$d e_\eta - i d e_\xi$	$\frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_\varepsilon} - i d e_\zeta$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_\varepsilon} - i d e_\zeta$	$-d(e_\eta - i e_\xi)$

Table I-2-

$$H_{BP} = \begin{pmatrix} a_V e_A + \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_0} & d(e_\eta - i e_\xi) & \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_\varepsilon} - i d e_\zeta & 0 \\ d(e_\eta + i e_\xi) & a_V e_A - \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_0} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_\varepsilon} - i d e_\zeta \\ \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_\varepsilon} + i d e_\zeta & 0 & a_V e_A - \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_0} & -d(e_\eta - i e_\xi) \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_\varepsilon} + i d e_\zeta & -d(e_\eta + i e_\xi) & a_V e_A + \frac{\sqrt{3}}{2} b_{e_0} \end{pmatrix} \quad (\text{EQ I-35})$$

Cette matrice est de la forme:

$$H_{BP} = \begin{pmatrix} A+B & D & E & 0 \\ D^* & A-B & 0 & E \\ E^* & 0 & A-B & -D \\ 0 & E^* & -D^* & A+B \end{pmatrix} \quad (\text{EQ I-36})$$

Les valeurs propres de cette matrice sont: $\lambda_{v\pm} = A \pm \sqrt{B^2 + |D|^2 + |E|^2}$ (EQ I-37)

C'est à dire:

$$\lambda_{v\pm} = a_v e_A \pm \sqrt{\frac{3}{2} b^2 (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2) + d^2 (e_\xi^2 + e_\eta^2 + e_\zeta^2)} \quad (\text{EQ I-38})$$

Jusqu'à ce point du calcul, on n'a fait aucune hypothèse sur la nature des contraintes et des déformations. Pour en venir au cas qui nous intéresse, celui d'une hétérostructure épitaxiée dans la direction de croissance [h,h,k], il faut exprimer A,B,D et E, dans ce cas particulier, en fonction de grandeurs connues: l'angle θ (lié à [h,h,k]) et les déformations $\varepsilon_{//}$, ε_{\perp} et ε_{13} calculées au paragraphe 1.3 de ce chapitre.

$$\begin{aligned} e_A &= 2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp} \\ e_\theta &= \frac{2\cos^2\theta - \sin^2\theta}{\sqrt{6}} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin 2\theta \varepsilon_{13} \\ e_\varepsilon &= 0 \\ e_\xi &= \frac{\sin 2\theta}{2\sqrt{2}} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) + \frac{\cos 2\theta}{\sqrt{2}} \varepsilon_{13} \\ e_\eta &= \frac{\sin 2\theta}{2\sqrt{2}} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) + \frac{\cos 2\theta}{\sqrt{2}} \varepsilon_{13} \\ e_\zeta &= \frac{\sin^2\theta}{2} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) + \frac{\sin 2\theta}{2} \varepsilon_{13} \end{aligned} \quad (\text{EQ I-39})$$

On dispose ainsi de tout le nécessaire pour calculer l'énergie de la bande de valence en $\vec{k} = \vec{0}$ dans une couche épitaxiée contrainte en fonction du désaccord de maille entre le substrat et la couche épitaxiée.

2.3.3 Résultats explicités dans quelques cas particuliers

Considérons le cas d'une couche contrainte épitaxiée selon la direction cristallographique $[h,h,k]$:

cas $[h,h,k]=[001]$:

$$\lambda_{v\pm} = \left[\frac{2c_{11} - 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{//} \right] a_v \pm \left[\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{//} \right] b \quad (\text{EQ I-40})$$

cas $[h,h,k]=[111]$:

$$\lambda_{v\pm} = \left[\frac{12c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \varepsilon_{//} \right] a_v \pm \left[\sqrt{3} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \varepsilon_{//} \right] d \quad (\text{EQ I-41})$$

cas $[h,h,k]=[112]$:

$$\text{Posons : } \Delta = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{13c_{11}c_{44} - 7c_{12}c_{44} + 2c_{44}^2 + 2c_{11}^2 + 2c_{11}c_{12} - 4c_{12}^2}$$

$$\lambda_{v\pm} = [3 - 6\Delta(c_{11} - c_{12} + c_{44})] \varepsilon_{//} a_v \pm 3\Delta \sqrt{9b^2 c_{44}^2 + \frac{d^2}{6} (11c_{11}^2 + 11c_{12}^2 + 2c_{44}^2 - 22c_{11}c_{12} + 4c_{11}c_{44} - 4c_{12}c_{44})} \varepsilon_{//} d \quad (\text{EQ I-42})$$

On peut remarquer que dans le cas d'un matériau isotrope, caractérisé par $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$ et $b = \frac{d}{\sqrt{3}}$, ces expressions se confondent.

2.4 Bande de conduction d'une hétérostructure contrainte.

2.4.1 Introduction

L'hamiltonien de couplage aux contraintes pour la bande de conduction est formellement identique à celui de la bande de valence (paragraphe 3.1) mais avec le moment cinétique $J=1/2$. La matrice de cet hamiltonien est directement diagonale dans la base $|1/2, m\rangle$:

$$H_{BP} = \begin{pmatrix} a_c e_A & 0 \\ 0 & a_c e_A \end{pmatrix} \quad (\text{EQ I-43})$$

" a_c " est le potentiel de déformation pour la bande de conduction.

Les contraintes ne changent rien à la dégénérescence mais "déplacent" la bande de conduction d'une quantité:

$$\lambda_c = a_c e_A = a_c (2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}) \quad (\text{EQ I-44})$$

2.4.2 Résultats

$$\text{cas } [h,h,k]=[001]: \quad \lambda_{c\pm} = \left[\frac{2c_{11} - 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{//} \right] a_c \quad (\text{EQ I-45})$$

$$\text{cas } [h,h,k]=[111]: \quad \lambda_{c\pm} = \left[\frac{12c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \varepsilon_{//} \right] a_c \quad (\text{EQ I-46})$$

cas $[h,h,k]=[112]$:

$$\lambda_{c\pm} = [3 - 6\Delta(c_{11} - c_{12} + c_{44})] \varepsilon_{//} a_c \quad (\text{EQ I-47})$$

$$\text{avec: } \Delta = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{13c_{11}c_{44} - 7c_{12}c_{44} + 2c_{44}^2 + 2c_{11}^2 + 2c_{11}c_{12} - 4c_{12}^2}$$

2.5 Masses effectives "longitudinales" dans un matériau contraint.

Pour déterminer les masses effectives de trous dans une direction déterminée, on utilise l'hamiltonien de Luttinger dont on prend les valeurs propres pour un vecteur d'onde parallèle à cette direction. Une interprétation en bande parabolique permet alors d'en déduire une masse effective [15]. Ici, nous avons voulu voir l'influence des contraintes dans une couche de semi-conducteur épitaxiée sur la valeur des masses effectives de trou. Pour cela, nous avons représenté l'énergie pour la bande de valence par la somme des hamiltoniens de Luttinger et de Bir et Pikus. Avec le formalisme du paragraphe I-2.3, on obtient:

$$\lambda_{v\pm} = A \pm \sqrt{B^2 + |D|^2 + |E|^2} \quad (\text{EQ I-48})$$

avec:

$$\begin{aligned}
A &= a_v e_A - \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\
B &= \sqrt{\frac{3}{2}} b e_\theta - \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_2 (k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2) \\
D &= d(e_\eta - i e_\zeta) + \frac{\hbar^2}{2m_0} 2\sqrt{3} \gamma_3 k_z (k_x - i k_y) \\
E &= \left(\sqrt{\frac{3}{2}} b e_\epsilon - i d e_\zeta \right) + \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} [\gamma_2 (k_x^2 - k_y^2) - 2i \gamma_3 k_x k_y]
\end{aligned}$$

On s'intéresse aux masses longitudinales dans la direction de croissance d'une couche épitaxiée.

Soit k^2 le carré du module du vecteur d'onde pris dans cette direction. La masse effective dans cette direction est donnée par:

$$\left(\frac{\partial \lambda_\pm}{\partial (k^2)} \right)_{(k^2=0)} = \frac{\hbar^2}{2m_\pm} \quad (\text{EQ I-49})$$

Dans le cas où la direction de croissance est [100] ou [111], les hamiltoniens de Luttinger et de Bir et Pikus sont indépendants: les masses effectives que l'on calcule dans ces directions sont les mêmes dans une couche contrainte que pour un matériau massif non contraint:

$$m_\pm = \frac{1}{\gamma_1 \mp 2\gamma_2} \quad \text{cas [100]} \quad (\text{EQ I-50})$$

$$m_\pm = \frac{1}{\gamma_1 \mp 2\gamma_3} \quad \text{cas [111]} \quad (\text{EQ I-51})$$

Par contre dans le cas d'une épitaxie dans une direction de croissance [112] les masses effectives que l'on obtient dépendent des potentiels de déformation "b" et "d":

$$\frac{1}{m_\pm} = \gamma_1 \mp \frac{\left[\sqrt{\frac{3}{2}} b e_\theta \right] \gamma_2 + \left[\frac{d}{\sqrt{3}} (4e_\eta + e_\zeta) \right] \gamma_3}{\sqrt{\frac{3}{2}} b^2 e_\theta^2 + d^2 (2e_\eta^2 + e_\zeta^2)} \quad (\text{EQ I-52})$$

au lieu de $\frac{1}{m_\pm} = \gamma_1 \mp \sqrt{\gamma_2^2 + 3\gamma_3^2}$ dans un matériau massif en l'absence de contrainte.

Nous n'aborderons pas ici le problème des masses transverses qui sera discuté au paragraphe V-2.

2.6 Conclusion

Après ce paragraphe, nous sommes capables de calculer, dans une couche de semi-conducteur à structure cubique blende de zinc, déposée sur un substrat, tous les effets liés à l'épitaxie cohérente. En fait nous avons traité le cas d'une couche sur un substrat pour rester dans un cadre le plus général possible, mais le cas qui nous intéresse est surtout celui d'un puits quantique contraint par ses barrières. On dispose maintenant de toutes les équations nécessaires pour calculer, pour un puits quantique élaboré dans la direction $[h,h,k]$, les effets du désaccord de maille entre le puits et ses barrières. Ces effets sont: des contraintes et des déformations, l'apparition d'une polarisation et d'un champ piézo-électrique lorsque les symétries le permettent, une variation de la largeur de bande interdite et une levée de dégénérescence de la bande de valence. Nous avons pu confronter une partie de nos résultats à la littérature. Nos résultats concernant la polarisation piézo-électrique sont en accord avec les résultats de E.ANASTASSAKIS [9] qui n'utilise pas la même méthode de calcul des déformations. Par contre les calculs de déformation de E.A.CARIDI et al. [8] ne sont pas exacts dans le cas général mais donnent des résultats corrects pour les directions de croissance de haute symétrie $[100]$ et $[111]$. Les calculs de polarisation piézo-électrique de D.L.SMITH et C.MAILHIOT ne sont en accord avec les nôtres que pour une orientation $[111]$.

3. Calcul de l'énergie d'une transition électron-trou dans un puits quantique contraint.

3.1 Structure de bande et énergie de transition.

Nous avons travaillé principalement sur des structures de type puits quantique unique, réalisées par épitaxie par jets moléculaires, en épitaxie cohérente. Dans tous les cas, on dépose sur un substrat une couche "tampon" très épaisse de même composition que les barrières (CdZnTe ou CdMnTe) avant de déposer le puits de tellurure de cadmium (CdTe). Cette couche est suffisamment épaisse (2 à 3 μm) pour qu'il y ait eu relaxation des contraintes. Ainsi cette couche est indépendante du substrat sur lequel elle est déposée. Par cette méthode on réalise des puits quantiques de CdTe sous contrainte biaxiale isotrope, avec des barrières d'alliage non-contraintes. Dans les barrières, la largeur de bande interdite (ou gap) est la même

que celle d'un matériau massif de même composition. Par contre, dans le puits les contraintes modifient la valeur du gap et lèvent en partie la dégénérescence de la bande de valence (paragraphe I-2.3 et I 2.4). De plus, on décrit le décalage de bande entre les matériaux constituant le puits ou les barrières, par un paramètre empirique, parfois appelé "offset chimique" qui représente le décalage, en énergie, entre les bandes de valence sans contraintes, exprimé en pourcentage de la différence de gap entre les deux matériaux.

On obtient, en se déplaçant selon l'axe de croissance, un saut d'énergie qui constitue un puits de potentiel à une dimension pour les électrons. En ce qui concerne les trous, deux cas sont possibles. Soit ils sont eux aussi confinés dans un puits de potentiel (structure de bande de type I), soit ils évoluent selon l'axe de croissance, dans un potentiel à une dimension de type barrière (structure de bande de type II). Dans les hétérostructures contraintes CdTe/CdZnTe, les trous $\left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ correspondent à une structure de bande de type I alors que les trous $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ correspondent à une structure de bande de type II (l'axe de quantification est pris parallèle à l'axe de croissance) [16]. Dans les hétérostructures CdTe/CdMnTe les structures sont toujours de type I quelle que soit la nature du trou.

Si, en plus, l'effet piézo-électrique produit un champ électrique à l'intérieur du puits quantique, orienté perpendiculairement au puits, les porteurs de charge (électrons et trous) sont soumis à un gradient de potentiel qui incline les bandes à l'intérieur du puits. La figure I-6 représente la structure de bande d'un puits piézo-électrique de type I (par la suite nous ne nous intéresserons qu'à ce type de puits). En l'absence de contrainte, dans les barrières, nous considérerons que les barrières sont plates (on reviendra sur ce point au paragraphe III-2). On néglige, au moins localement d'éventuels effets de courbure de bande.

Les électrons et les trous confinés dans un puits de potentiel à une dimension présentent des niveaux discrets d'énergie. Les énergies et les fonctions d'onde seront calculées avec le modèle de la fonction enveloppe [17, p63].

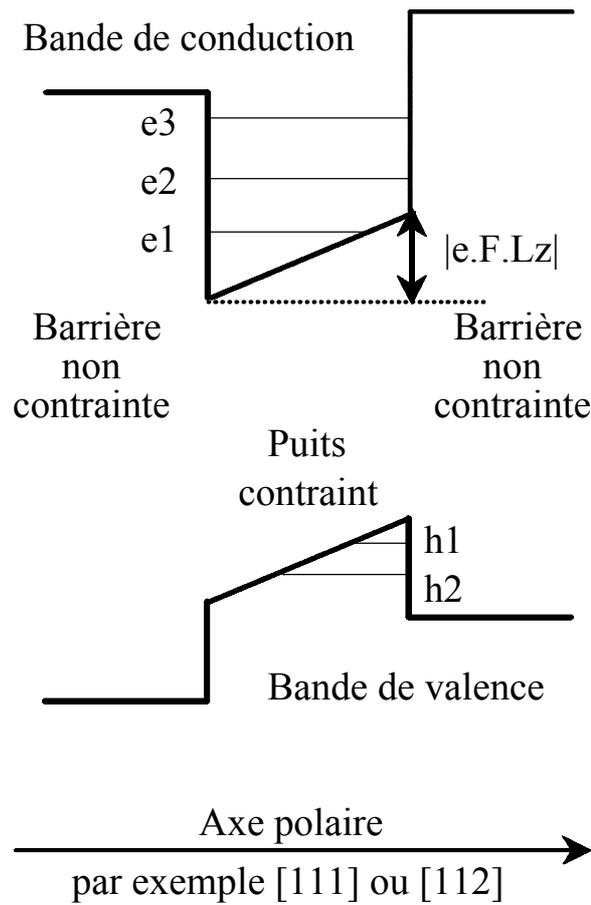


Figure I-6: Structure de bande et niveaux d'énergie dans un puits quantique piézo-électrique. Le champ piézo-électrique de module F , à l'intérieur du puits de largeur Lz , provoque une variation de potentiel $e.F.Lz$ à travers le puits (" e " est la charge de l'électron).

Appelons e_n l'énergie de confinement du $n^{\text{ième}}$ niveau d'électron et h_m l'énergie de confinement du $m^{\text{ième}}$ niveau de trou. Le zéro d'énergie sera pris au plus profond de chaque puits. Soit E_g le gap du matériau constituant le puits, compte tenu des effets de contraintes, et " $e.F.Lz$ " la rampe de potentiel d'une particule de charge " e " à travers un puits de largeur " Lz ", sous l'effet d'un champ électrique de module " F ". L'énergie de la transition entre e_n et h_m est donnée par:

$$e_n h_m = E_g + e_n + h_m - |e.F.Lz| \quad (\text{EQ I-53})$$

Il s'agit de l'énergie d'une transition de type électron-trou. Dans le cas d'une transition de nature excitonique, il convient de retrancher à ce calcul l'énergie de liaison de l'exciton. L'exciton est une entité hydrogénoïde constituée d'un électron et d'un trou en interaction

coulombienne. Le calcul de l'exciton dans un puits quantique piézo-électrique sera détaillé au chapitre V. Le calcul de la quantité $|e.F.Lz|$ ne pose aucun problème et pour calculer le gap du puits corrigé des effets de contraintes on utilise les résultats des paragraphes I-2.3 et I 2.4. Par contre le calcul des énergies de confinement n'est pas immédiat et fait l'objet du paragraphe suivant.

3.2 Calcul des énergies de confinement^[18, 19, 20].

Le calcul de l'énergie de confinement, dans l'approximation de la fonction enveloppe, reste formellement le même, que l'on s'intéresse à un électron ou à un trou. Il s'agit dans tous les cas de calculer les niveaux d'énergie E d'une particule de masse $m(z)$ dans un potentiel $V(z)$ (décrit sur la figure I-7) en résolvant l'équation de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{d}{dz} \frac{1}{m(z)} \frac{d}{dz} \right) \psi(z) + V(z) \psi(z) = E \cdot \psi(z) \quad (\text{EQ I-54})$$

$\psi(z)$ étant la fonction d'onde.

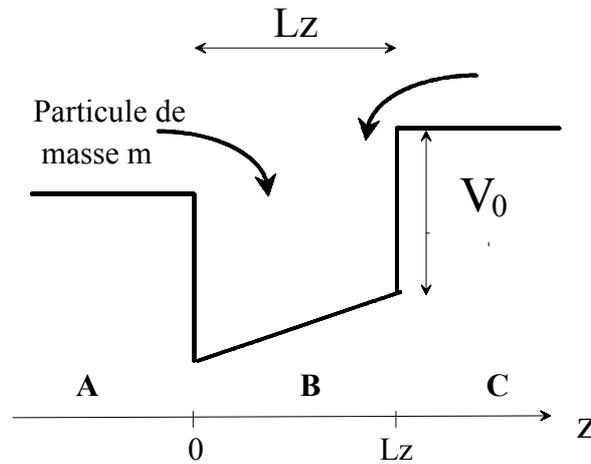


Figure I-7: Potentiel $V(z)$ défini par, un décalage de bande V_0 , une largeur de puits Lz et une rampe de potentiel $|e.F.Lz|$ à travers le puits.

Ce potentiel à une dimension étant réparti sur deux matériaux semi-conducteurs différents, nous envisagerons que la masse $m(z)$, qui est la masse effective d'un électron ou d'un trou dans un semi-conducteur, soit différente dans le puits ($m(z)=m_{PQ}$) et dans les barrières ($m(z)=m_{BA}$).

On définit trois zones (A,B et C) sur la figure I-7 en fonction de la position dans le puits sur un axe z. La table I-3- précise la valeur du potentiel, la valeur de la masse et l'expression de l'équation de Schrödinger, zone par zone.

	Zone A	Zone B	Zone C
Potentiel	V_0	$e.F.z$	$V_0+e.F.Lz$
Masse	m_{BA}	m_{PQ}	m_{BA}
Equation de Schrödinger	$-\frac{\hbar^2}{2m_{BA}} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + V_0 \cdot \psi(z) = E \cdot \psi(z)$	$-\frac{\hbar^2}{2m_{PQ}} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + e.F.z \cdot \psi(z) = E \cdot \psi(z)$	$-\frac{\hbar^2}{2m_{BA}} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + [V_0 + e.F.Lz] \psi(z) = E \cdot \psi(z)$

Table I-3-

Dans la zone B, on simplifie les calculs en introduisant:

$$\lambda = \left| \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_{PQ} \cdot e \cdot F} \right|^{\frac{1}{3}} \tag{EQ I-57}$$

et:

$$X = \left(\frac{\hbar^2 e^2 F^2}{2 \cdot m_{PQ}} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{EQ I-58}$$

λ est une longueur caractéristique, et X une énergie caractéristique du puits qui permettent de réécrire l'équation de Schrödinger en coordonnées réduites. En posant $Z = \frac{z}{\lambda} - \frac{E}{X}$, l'équation de Schrödinger devient $\frac{d^2 \psi}{dZ^2} - Z \cdot \psi = 0$. La solution générale de cette équation différentielle est une combinaison linéaire des fonctions d'Airy $Ai(Z)$ et $Bi(Z)$ [21, 22].

Dans les zones A et C, la seule solution physique de l'équation de Schrödinger est une exponentielle qui décroît quand on s'éloigne du puits [23]:

$$\Psi_A(z) \propto e^{\frac{\sqrt{2 \cdot m_{BA} \cdot (V_0 - E)}}{\hbar} \cdot z} \quad (\text{EQ I-55})$$

$$\Psi_C(z) \propto e^{-\frac{\sqrt{2 \cdot m_{BA} \cdot (V_0 + |e \cdot F \cdot Lz| - E)}}{\hbar} \cdot z} \quad (\text{EQ I-56})$$

Les conditions de continuité de la fonction d'onde ψ et du courant de probabilité $\frac{1}{m(z)} \frac{d\psi}{dz}$

aux interfaces puits - barrières conduisent à l'équation suivante:

$$\frac{\sqrt{\frac{V_0}{X} - \frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}} \cdot \text{Ai}\left(-\frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}\right) - \frac{m_{BA}}{m_{PQ}} \text{Ai}'\left(-\frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}\right)}{\sqrt{\frac{V_0}{X} - \frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}} \cdot \text{Bi}\left(-\frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}\right) - \frac{m_{BA}}{m_{PQ}} \text{Bi}'\left(-\frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}\right)} - \frac{\sqrt{\frac{V_0}{X} + \frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}} \cdot \text{Ai}\left(\frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}\right) + \frac{m_{BA}}{m_{PQ}} \text{Ai}'\left(\frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}\right)}{\sqrt{\frac{V_0}{X} + \frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}} \cdot \text{Bi}\left(\frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}\right) + \frac{m_{BA}}{m_{PQ}} \text{Bi}'\left(\frac{Lz}{2\lambda} - \frac{E}{X}\right)} = 0 \quad (\text{EQ I-59})$$

Rq : l'équation ci-dessus comporte une faute de frappe dans l'édition papier et il faut bien noter que l'origine des abscisses et l'origine des énergies sont prises au centre du puits.

Les racines de cette équation sont les niveaux discrets d'énergie dans le puits quantique. En pratique, la résolution de cette équation ne peut être envisagée que numériquement. Les fonctions d'Airy et leurs dérivées n'ont pas d'expression analytique simple. Nous utilisons des valeurs numériques de ces fonctions tirées de développements limités ou asymptotiques, selon la valeur de l'argument. Il est intéressant de savoir que le Wronskien des fonctions Ai et Bi est égal à $1/\pi$. Cela permet de tester les valeurs numériques obtenues pour ces fonctions, ou bien, si on dispose de valeurs fiables pour trois fonctions, on tire la quatrième du Wronskien pour diminuer les temps de calcul:

$$\text{Ai}(z) \cdot \text{Bi}'(z) - \text{Ai}'(z) \cdot \text{Bi}(z) = \frac{1}{\pi} \quad (\text{EQ I-60})$$

La recherche numérique des niveaux d'énergie demande un soin particulier: les variations de la fonction dont on cherche les zéros peuvent être très piquées et locales et cette fonction présente parfois des branches hyperboliques. Le calcul des fonctions d'onde et de leur nombre de noeuds permet de tester les calculs et de s'assurer que l'on n'oublie pas une racine.

Dans un puits quantique symétrique, il existe au moins un niveau confiné, quels que soient les paramètres du puits. Il faut noter que dans un puits quantique dissymétrique (c'est le cas des puits quantiques piézo-électriques), il n'existe pas forcément de niveau confiné. Ici, c'est seulement si le puits est suffisamment profond, c'est à dire si V_0/X est supérieur à une valeur proche de 1.02 qu'il existe un niveau confiné [20]. Cela revient à dire qu'il n'y a pas de niveau confiné dès que la masse est trop légère, dès que le champ est trop fort, ou le puits trop peu profond. Dans les échantillons sur lesquels nous avons travaillé, il existe toujours un niveau confiné pour les électrons. Les trous sont toujours confinés dans les structures de type

CdTe/CdMnTe pour lesquelles le décalage de bande de valence est élevé. Par contre dans le cas CdTe/CdZnTe, le décalage de bandes de valence est faible et le champ électrique plus élevé. Dans ce cas les trous sont rarement confinés et les transitions ont lieu à partir du bord de la barrière.

4. Conclusion

A l'issue de ce chapitre, on dispose de toutes les relations littérales pour calculer la structure de bande d'une hétérostructure contrainte de semi-conducteurs à structure blende de zinc. On a vu les effets de contraintes, dus à l'épitaxie cohérente, sur l'énergie des bandes de conduction et de valence. On dispose aussi de la relation entre le champ piézo-électrique et le désaccord de maille puits/barrière. Finalement, on a vu comment calculer l'énergie d'une transition entre niveaux confinés d'électrons et de trous dans un puits quantique piézo-électrique. Le calcul des niveaux d'énergie dans un puits tel qu'on l'a présenté au paragraphe I-3.2 est assez lourd bien que le profil de potentiel soit relativement simple. Dès que l'on a affaire à une structure plus complexe, par exemple deux puits piézo-électriques couplés, ou une structure avec un changement de composition à l'intérieur du puits, la mise en équation analytique des niveaux d'énergie se complique rapidement et on s'oriente alors vers une résolution totalement numérique de l'équation de Schrödinger en utilisant des méthodes classiques d'éléments finis pour la résolution d'équations différentielles. Les résultats de ce chapitre seront utiles tout au long des chapitres suivants, pour interpréter les transitions optiques, pour faire le lien entre le champ électrique mesuré expérimentalement et les déformations. Les fonctions enveloppes d'électrons et de trous, dans les puits quantiques piézo-électriques, exprimées à l'aide des fonctions d'Airy, seront réutilisées au chapitre V pour les calculs d'exciton.

Références

- ¹ W.G.Cady, Piezoelectricity (McGraw-Hill, New York 1946).
- ² J.F.Nye, Physical Properties of Crystals (Oxford Uni. Press, Oxford, England, 1957).
- ³ Walter.A.Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids (W.H.Freeman and Company, USA, 1980)
- ⁴ G.Arlt and P.Quadflieg, Phys. Stat. Sol. 25 (1968) 323-330.
- ⁵ R.M.Martin, Phys. Rev. B, 5 (1972) 1607-1613.
- ⁶ K.Hübner, Phys. Stat. Sol.(b), 57 (1973) 627-634.
- ⁷ W.A.Harrison, Phys. Rev B, 10 (1974) 767-770.
- ⁸ E.A.Caridi and J.B.Stark, Appl. Phys.Lett. 60 (1992) 1441-1443.
- ⁹ E.Anastassakis, Phys. Rev. B 46 (1992) 4744-4747.
J.Appl.Phys. 68 (1990) 4561-4568.
Solid State com. 84 (1992) 47-50.
- ¹⁰ Liberato De Caro and Leander Tapfer , Phys. Rev B 48 (1993) 2298-2303.
- ¹¹ D.L.Smith and C.Mailhot, J. Appl. Phys. 63 (1988) 2717-2719.
- ¹² G.E.Pikus and G.L.Bir, Sov. Phys. Solid State 1 (1959) 136.
- ¹³ M.Averous, D.Bertho, D.Boiron, P.Boring, T.Cloitre, C.Jouanin, P.Lefebvre and B.Ponga, Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) A1-A7.
- ¹⁴ François de Maigret, Thèse de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, soutenue le 20 décembre 1984.
- ¹⁵ G.Fishman, *Energie et Fonction d'Onde des Semi-conducteurs* (Les Editions de Physique, Paris 1988)
- ¹⁶ P.Peyla, Y.Merle d'Aubigné, A.Wasiela, R.Romestain, H.Mariette, M.D.Sturge, N.Magnea and H.Tuffigo, Phys. Rev B 46 (1992) 1557-1563.
- ¹⁷ G.Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Les Editions de Physique, Les Ulis, France 1988) 101-113.
- ¹⁸ R.André, C.Deshayes, J.Cibert, Le Si Dang, S.Tatarenko, K. Saminadayar, Phys. Rev B 42 (1990) 11 392-11 395.

- ¹⁹ J.Cibert, R.André, C.Deshayes, Le Si Dang, H.Okumura, S.Tatarenko, G.Feuillet, P.H.Jouneau, R.Mallard and K. Saminadayar, *J. of Crystal Growth* 117 (1992) 424.
- ²⁰ J.Cibert, R.André, C.Bodin, Le Si Dang, G.Feuillet and P.H.Jouneau, *Physica Scripta* T49 (1993) 487-491.
- ²¹ M.Abramowitz and I.A.Stegun, *Handbook of Mathematical functions*, (Dover Publications, Inc. New York 1970, 9th Edition)
- ²² Wayne W. Lui and Masao Fukuma, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 1555-1559.
- ²³ A.Messiah, *Mécanique Quantique*,(Dunod, Paris 1959)

CHAPITRE II

Chapitre II

Spectroscopie Optique des Puits Quantiques Piézo-électriques

La spectroscopie optique des hétérostructures de semi-conducteurs est un moyen très sensible et non destructif d'obtenir des informations précises sur un échantillon. On a accès, grâce à la spectroscopie, à des informations à la fois sur la qualité des matériaux utilisés et sur les propriétés optiques propres aux hétérostructures. On détermine optiquement la composition des alliages utilisés; on peut détecter la présence d'impuretés ou de défauts cristallins. D'autre part, la spectroscopie fine des transitions excitoniques d'un puits quantique permet de comprendre la physique des hétérostructures à deux dimensions et de remonter aux paramètres qui les caractérisent. Ce chapitre commence par un récapitulatif des méthodes de spectroscopie que nous avons utilisées et par une description du dispositif expérimental. On présentera ensuite les propriétés optiques spécifiques des puits quantiques piézo-électriques CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe et les informations que l'on peut en déduire pour ces structures.

1. Méthodes expérimentales de spectroscopie.

Introduction

Les différentes transitions optiques que l'on est susceptible d'observer dans un semi-conducteur sont de différentes natures. Il existe des transitions dites "bande à bande" faisant intervenir un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. Ces transitions couvrent une bande d'énergie dont le minimum coïncide avec la largeur de bande interdite. A plus basse énergie se trouvent les transitions "excitoniques" mettant en jeu un électron et un trou liés par interaction coulombienne et présentant des niveaux discrets d'énergie. Les excitons sont parfois piégés sur une impureté ou sur un défaut de structure, et dans ce cas ils donnent lieu à des transitions à plus basse énergie compte tenu de leur énergie de localisation.

Selon les techniques de spectroscopie utilisées, l'information recueillie sera sensible à la densité d'états des niveaux d'énergie dans le matériau, ou bien au produit de cette densité d'état par la probabilité d'occupation des niveaux.

1.1 Réflectivité.

Un échantillon étant éclairé par un faisceau lumineux incident d'intensité I_0 , on trace un spectre de réflectivité en enregistrant l'intensité I_R réfléchi par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie à laquelle on détecte la lumière réfléchi. La réflectivité est particulièrement sensible à l'indice de réfraction des matériaux mis en jeu, et l'indice varie beaucoup au voisinage des transitions excitoniques. C'est donc une technique particulièrement adaptée pour caractériser les transitions excitoniques. La réflectivité est une méthode de caractérisation rapide à mettre en oeuvre, qui permet, par exemple dans une hétérostructure, de déterminer la composition des barrières, du substrat, ou la position des niveaux fondamentaux ou excités dans un puits quantique. Le point faible de la réflectivité est que la forme des raies, ou plus précisément des accidents de réflectivité, est liée à la géométrie de l'échantillon par des effets d'interférence. Il en résulte que le pointé précis d'une transition comporte une part de subjectivité, à moins d'avoir pu modéliser le spectre. De même, le lien entre la réflectivité et la force d'oscillateur n'est pas immédiat bien que l'information soit présente.

1.2 Transmission.

Le dispositif expérimental est quasiment le même que pour la réflectivité, à ceci près que l'on enregistre la lumière transmise à travers l'échantillon. Les photons, dont l'énergie correspond à une transition optiquement permise de l'échantillon, sont absorbés. Cela donne lieu à un minimum de transmission. Expérimentalement, il est plus délicat d'obtenir un spectre de transmission qu'un spectre de réflectivité. Les semi-conducteurs n'étant transparents que pour les photons d'énergie inférieure à leur largeur de bande interdite, on ne pourra pas voir en transmission toutes les transitions des puits quantiques qui se produisent à une énergie supérieure à la largeur de bande interdite du substrat. Notons aussi que la transmission nécessite une préparation de la face du substrat opposée à l'hétérostructure, par polissage mécanique ou chimique.

Lorsque que les effets d'absorption sont faibles, ils sont difficiles à extraire du fond continu intense de la lumière transmise et quand l'absorption est très forte on ne peut plus tirer d'information d'un spectre de transmission alors que l'on peut toujours travailler en réflectivité. Par contre, la transmission, lorsqu'on a pu l'obtenir, est particulièrement intéressante pour pointer précisément une raie ou pour estimer quantitativement la force d'oscillateur d'une transition optique: de la transmission on déduit l'absorption qui est directement proportionnelle à la force d'oscillateur (voir le calcul détaillé de l'absorption excitonique dans un puits quantique piézo-électrique au chapitre V).

1.3 Photoluminescence.

La photoluminescence consiste à détecter la lumière émise par un matériau après qu'il ait été excité par un faisceau optique (par exemple avec un laser). On envoie sur l'échantillon des photons d'énergie supérieure à l'énergie de la transition que l'on veut observer; il s'agit typiquement d'une énergie supérieure au gap du matériau étudié. Ces photons créent des paires électron-trou excitées qui perdent rapidement de l'énergie sous forme de phonons en interagissant avec le réseau. Ainsi les électrons atteignent en quelques picosecondes leur niveau d'énergie fondamental (à basse température) ou des niveaux parmi les plus bas. C'est alors que les électrons et les trous se recombinent de manière radiative avec des durées de vie de l'ordre de la nanoseconde [1]. Dans le cas d'un puits quantique, la lumière est émise à partir du niveau fondamental du puits, au plus bas de la densité d'états. A basse température, la photoluminescence permet essentiellement de repérer les niveaux fondamentaux des puits. Sous forte densité d'excitation ou à plus haute température, on peut voir les premiers états excités en modifiant l'occupation des états. Contrairement à la réflectivité ou à la transmission, la photoluminescence ne donne pas une image de la densité d'états, mais du produit de la densité d'état par la population des niveaux. C'est pour cela que l'on voit en photoluminescence tous les effets liés aux défauts et impuretés dans un échantillon (même en très faible concentration 10^{12} à $10^{13}/\text{cm}^3$): les excitons liés à une impureté ou localisés sur un défaut de structure apparaissent sur les spectres à plus basse énergie que les excitons libres.

1.4 Excitation de la photoluminescence - Pompage optique.

En excitation de photoluminescence, au lieu d'exciter l'échantillon avec un faisceau laser de longueur d'onde fixe et d'enregistrer la lumière émise en fonction de la longueur d'onde (photoluminescence standard), on détecte la lumière émise à une longueur d'onde fixée et c'est la longueur d'onde d'excitation qui varie. Dans le cas d'un puits quantique, on fixe la détection à l'énergie du niveau fondamental du puits et on enregistre l'intensité émise par l'échantillon en fonction de l'énergie des photons d'excitation. Nous avons utilisé pour cela un laser accordable de type laser à colorant ou laser saphir-titane pompé par un laser à argon. Chaque fois que l'énergie d'excitation est en résonance avec une transition optique de l'échantillon, les photons sont absorbés pour faire passer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Il y a peuplement d'un état excité de l'hétérostructure qui peut éventuellement transférer une partie de son énergie vers le niveau fondamental sur lequel s'opère la détection. L'information recueillie est donc proche de celle fournie par un spectre de transmission sans que l'on soit gêné, ici, par des problèmes de transparence de la structure. Cependant l'information que l'on tire d'un spectre d'excitation de la photoluminescence est beaucoup moins quantitative que celle que l'on obtient avec un spectre de transmission dans la

mesure où les intensités observées dépendent des mécanismes de transfert d'énergie entre le niveau excité qui a absorbé un photon et le niveau fondamental qui émet un photon.

Le pompage optique [2] permet d'identifier la nature $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ ou $\left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ de l'électron de valence (ou du trou) mis en jeu dans une transition entre bande de valence et bande de conduction. Au lieu d'exciter l'échantillon avec des photons de polarisation quelconque et de détecter l'intensité globale émise, on s'intéresse aux corrélations entre la polarisation de la lumière absorbée et de la lumière émise par l'échantillon. Le schéma de la figure II-1 résume l'idée importante: si on excite un électron de valence $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ avec un photon de polarisation σ_+ (respectivement σ_-) la lumière émise sera préférentiellement σ_- (respectivement σ_+). Il y a donc un changement de polarisation entre la lumière absorbée et la lumière émise. Par contre, si on excite un électron de valence $\left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ la lumière émise sera préférentiellement de même polarisation que la lumière absorbée.

Une des manières de procéder consiste à éclairer uniquement l'échantillon en lumière de polarisation σ_+ et à mesurer le taux de polarisation de la lumière émise par l'échantillon: $P = \frac{I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-}}{I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-}}$. Dans ce cas, compte tenu des règles de sélection et des probabilités de transitions schématisées sur la figure II-1, si P est positif, la transition observée fait intervenir un électron de valence $\left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ alors que si P est négatif, la transition observée fait intervenir un électron de valence $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$. Ce raisonnement suppose que l'électron de conduction conserve la mémoire de l'état de spin dans lequel il a été créé. En pratique, il peut y avoir une relaxation partielle du spin qui diminue le contraste du taux de polarisation.

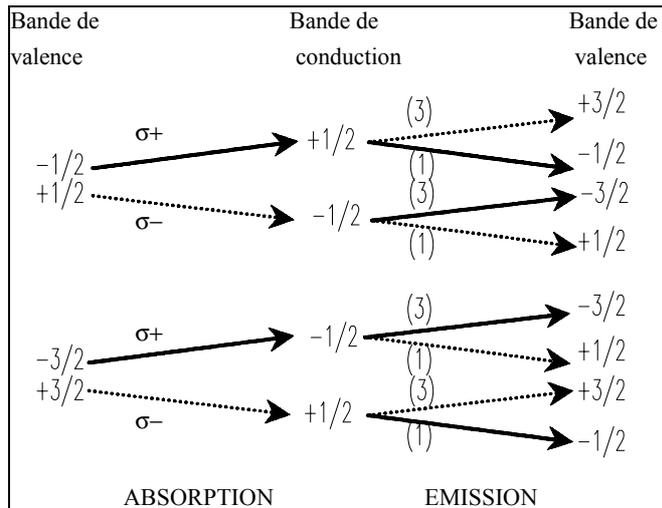


Figure II-1: Schéma des transitions optiques possibles entre bande de valence et bande de conduction, avec la polarisation de la lumière pour chaque type de transition. Ce schéma est écrit en électrons de valence et électrons de conduction, les chiffres entre parenthèses indiquent la probabilité de chaque transition.

1.5. Dispositif expérimental.

La plupart des expériences d'optique, sur les puits quantiques piézo-électriques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe, ont été réalisées à basse température ($\approx 2\text{K}$), l'échantillon étant plongé dans un cryostat à bain d'hélium pompé. Selon le type d'étude réalisée, la lumière émise, transmise ou réfléchiée par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Jobin Yvon THR 1000) et détectée à la sortie de ce monochromateur par un photomultiplicateur (P.M.). Pour chaque type d'expérience les sources de lumière sont modulées en créneaux à la fréquence de 600Hz. Ensuite les signaux détectés sont analysés par un amplificateur à détection synchrone qui ne prend en compte que le signal synchronisé avec l'excitation, ce qui permet de s'affranchir de la lumière parasite ambiante et du bruit. La figure II-2 résume de manière symbolique le dispositif expérimental de spectroscopie optique à basse température. La "lampe 1" est utilisée pour tracer les spectres de transmission et la "lampe 2" pour les spectres de réflectivité. Ces lampes sont des lampes blanches halogènes, à filament de tungstène. Pour la photoluminescence et l'excitation de la photoluminescence on utilise des sources laser: soit un laser à argon (5145 ou 4880Å) soit un laser accordable (de type colorant ou saphir-titane). La spectroscopie d'excitation est réalisée en balayant la longueur d'onde d'émission d'un laser à colorant ou d'un laser saphir-titane.

Le défilement du réseau du monochromateur et la rotation du filtre de Lyot des lasers accordables sont réalisés par des moteurs pas à pas, pilotés par un micro-ordinateur. L'enregistrement des spectres est aussi informatisé.

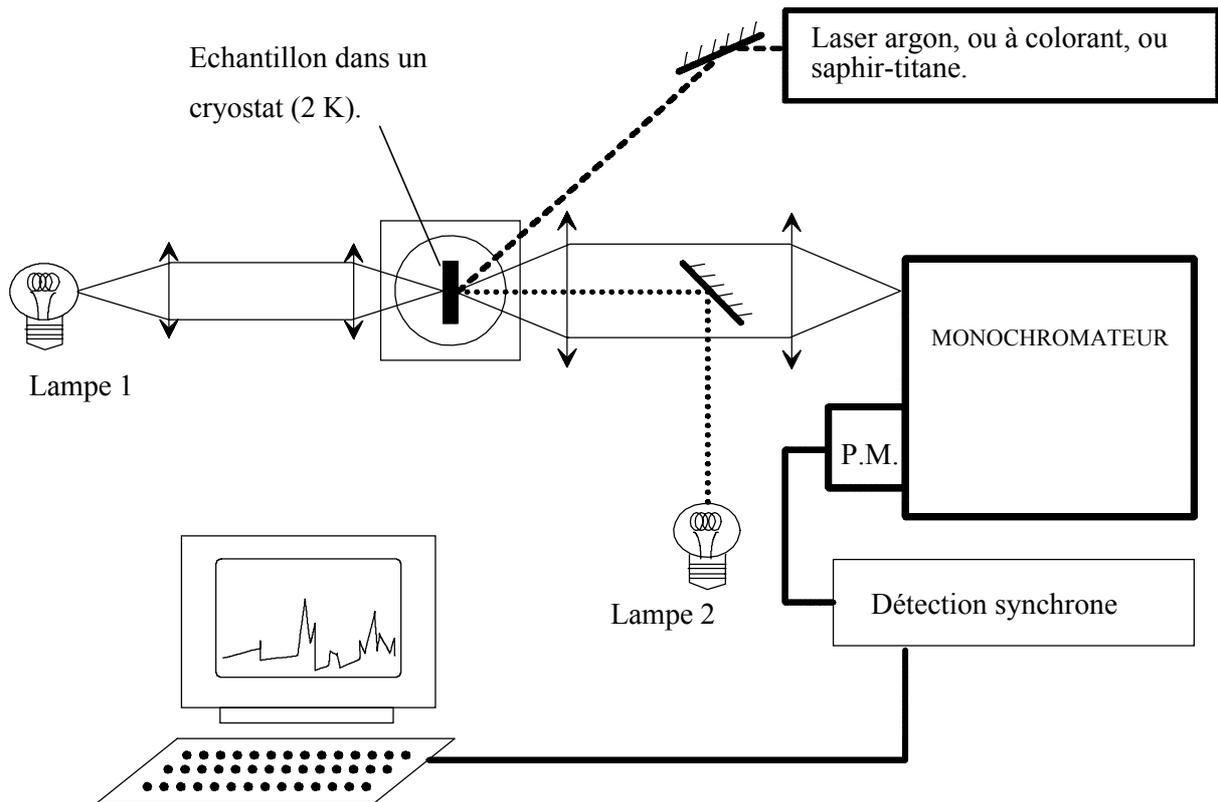


Figure II-2: Dispositif expérimental de spectroscopie optique à basse température.

2. Transitions optiques dans un puits quantique piézo-électrique.

2.1 Généralités

Dans un puits quantique carré de semi-conducteur, ou plus généralement dans un puits symétrique, les transitions optiques ne sont permises qu'entre niveaux confinés d'électrons et de trous de même parité (parité des fonctions enveloppes par rapport au centre du puits). Dans le cas des puits piézo-électriques, la symétrie est brisée par le champ électrique interne du puits. Les fonctions enveloppes des électrons et des trous sont déformées par rapport aux fonctions enveloppes telles qu'elles seraient en l'absence de champ électrique. De plus le champ électrique tend à éloigner spatialement l'électron du trou dans la mesure où ce sont des particules de charges opposées.

Les effets du champ piézo-électrique sont multiples et se répercutent directement sur les propriétés optiques des puits quantiques. Tout d'abord, toutes les transitions optiques sont permises quels que soient les niveaux d'électron et de trou mis en jeu. Cela augmente le

nombre de raies susceptibles d'être observées sur un spectre... Le champ électrique modifie aussi notablement l'énergie à laquelle a lieu chaque transition. D'une part le potentiel de confinement est modifié, d'autre part l'énergie chute de $|e.F.Lz|$ qui est la variation de potentiel électrostatique sur la largeur du puits (EQ I-53). Typiquement, avec un champ piézo-électrique de 1.5 mV/\AA et une largeur de puits de 100\AA , la transition fondamentale d'un puits $\text{CdTe/Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ est abaissée à 100 meV en dessous de l'énergie du gap de CdTe. Enfin, les forces d'oscillateur des transitions optiques du puits vont être fortement perturbées par le champ piézo-électrique. Ainsi les transitions interdites dans un puits carré peuvent devenir prépondérantes dans un puits piézo-électrique. C'est, en première approximation, le recouvrement des fonctions enveloppes qui va régir ces variations de force d'oscillateur. Les effets sont sensibles à l'intensité du champ et à la largeur des puits. La figure II-3 montre sur deux exemples les fonctions enveloppes que l'on obtient en présence d'un champ électrique. Ces fonctions ont été calculées avec le modèle présenté au paragraphe I-3. Les paragraphes suivants montrent sur quelques exemples expérimentaux l'identification des transitions optiques, fondamentales ou excitées, ainsi que l'effet du champ électrique sur les forces d'oscillateur.

Par la suite, nous noterons **En** le $n^{\text{ième}}$ niveau d'énergie d'un l'électron dans un puits. **Hm** représente le $m^{\text{ième}}$ niveau confiné d'un trou de moment cinétique $\pm 3/2$ (lourd) et **Lm** représente le $m^{\text{ième}}$ niveau confiné d'un trou de moment cinétique $\pm 1/2$ (léger).
Remarque: les états de spin sont définis en prenant l'axe de croissance comme axe de quantification.

2.2 Identification des niveaux d'énergie excités.

Pour la spectroscopie des niveaux excités, nous avons travaillé avec des puits de type CdTe/CdMnTe pour lesquels le décalage des bandes de valence entre les matériaux constituant le puits et les barrières est d'environ 30% de la différence de gap de ces matériaux. Ceci a pour conséquence que les trous ($\pm 1/2$ ou $\pm 3/2$) voient un puits suffisamment profond pour qu'il existe plusieurs niveaux excités. Dans les puits de type CdTe/CdZnTe le décalage de bande de valence est très faible, et les effets de contrainte font que la structure de bande est de type II pour les trous légers. Il en résulte pour ces structures que l'on n'observe que des transitions vers le niveau fondamental de trous lourds: H1.

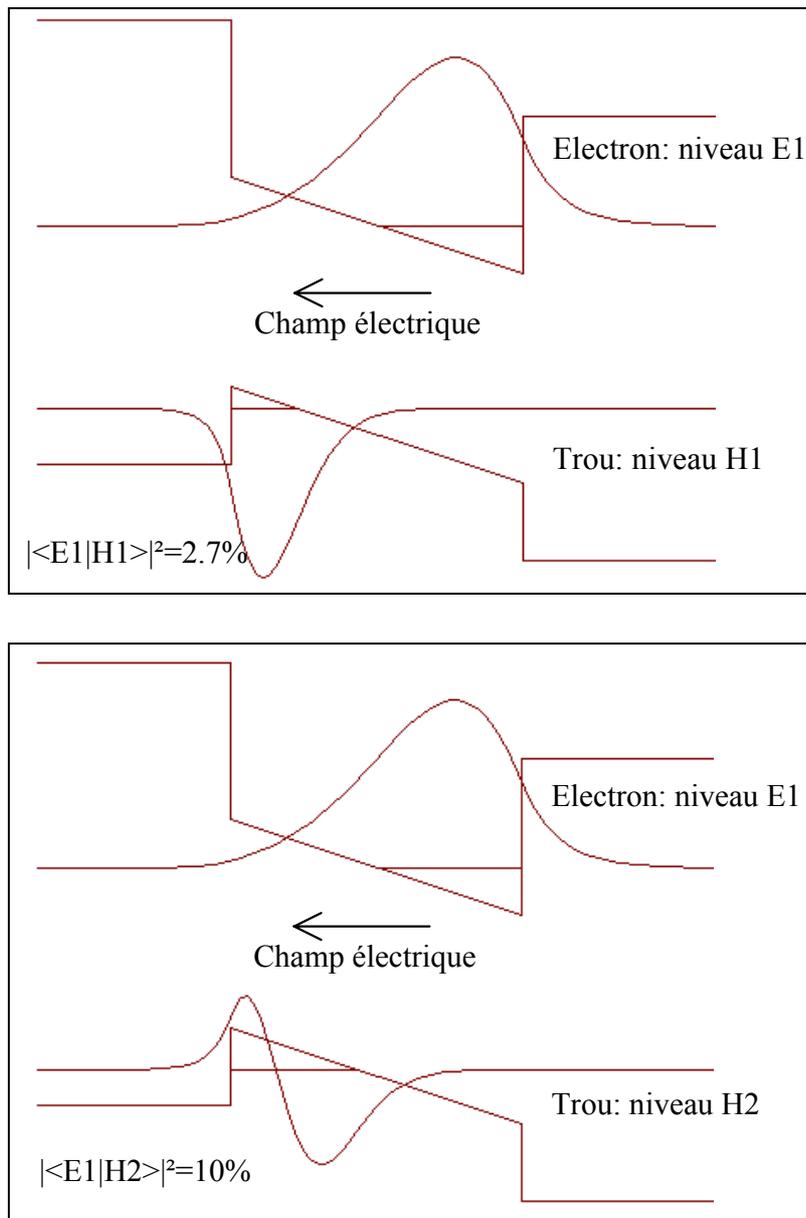


Figure II-3: Cette figure montre le résultat du calcul des fonctions enveloppes d'électron et de trou pour un puits quantique CdTe/Cd_{0.84}Mn_{0.16}Te d'orientation [111]. La largeur du puits est de 150Å et le champ électrique de 0.7 mV/Å. Le recouvrement des fonctions enveloppes est 4 fois plus élevé entre E1 et H2 qu'entre E1 et H1.

La figure II-3 présente les niveaux d'énergie et fonctions enveloppes qui interviennent pour la transition fondamentale E1H1 et pour la première transition excitée E1H2. Il s'agit du cas d'une structure contrainte CdTe/Cd_{0,84}Mn_{0,16}Te d'orientation [111]. La largeur du puits est de 150Å et le champ électrique de 0.7 mV/Å. Dans un puits similaire sans champ électrique, le recouvrement des fonctions enveloppes d'électron et de trou serait proche de 100% pour la transition E1H1 et rigoureusement nul pour E1H2, alors que sur l'exemple de la figure II-3 le recouvrement est plus fort pour E1H2 (10%) que pour E1H1 (2.7%). Ceci explique que l'on observe, en spectroscopie d'excitation ou en réflectivité un nombre important de transitions entre niveaux fondamentaux ou excités dans les puits quantiques piézo-électriques CdTe/CdMnTe. Nous avons identifié jusqu'à quatre transitions excitées sur des puits CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe de différentes largeurs ($x=16\pm 1\%$). Les figures II-4a et II-4b montrent les résultats de différentes méthodes spectroscopiques sur un échantillon dont le puits quantique a une largeur de 120Å. On observe sur cet exemple, en plus de la transition fondamentale E1H1 les transitions excitées E1H2, E2H1 et E1L1 (dégénérée avec E1H3). Chaque type de spectre ne permet pas à lui seul de pointer toutes ces transitions optiques: c'est le recouvrement des résultats obtenus avec différentes méthodes qui permet de localiser et d'identifier ces raies, ainsi que cela va être décrit maintenant.

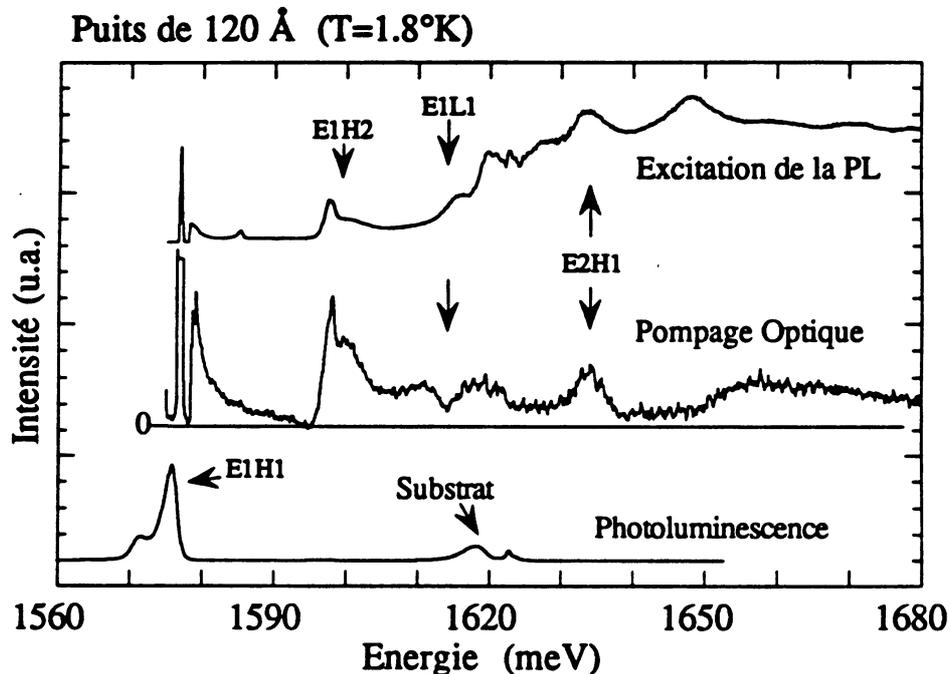


Figure II-4a: Spectres de photoluminescence, d'excitation de la photoluminescence et de pompage optique sur un puits quantique contraint CdTe/Cd_{0,84}Mn_{0,16}Te d'orientation [111]. On observe des transitions faisant intervenir des niveaux excités: E1H2, E2H1 et E1L1 (dégénérée avec E1H3).

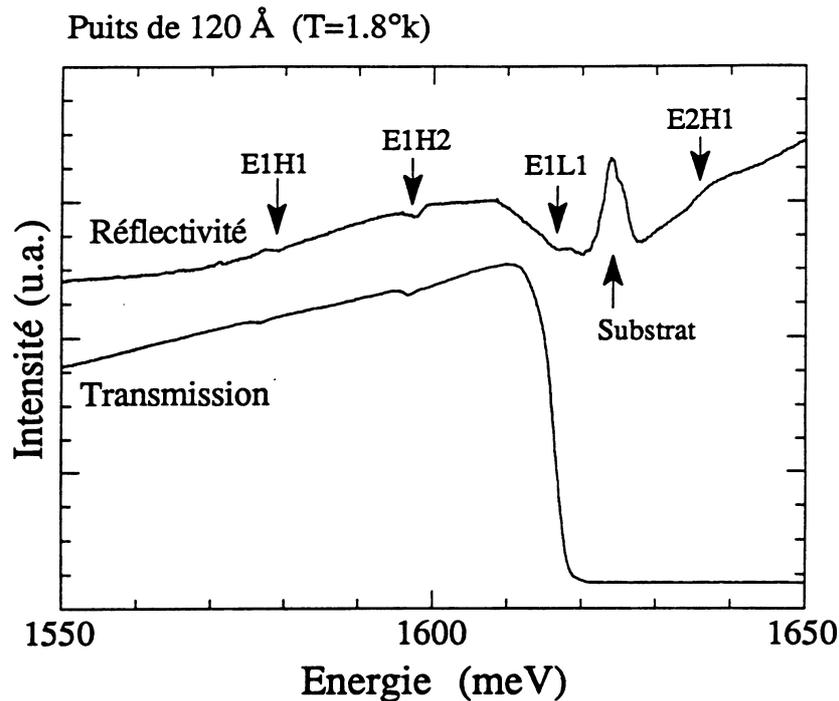


Figure II-4b: Spectres de réflectivité et de transmission d'un puits quantique contraint CdTe/Cd_{0.84}Mn_{0.16}Te d'orientation [111]. L'observation des différentes transitions optiques du puits est parfois gêné par le substrat (Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te) qui limite la transparence de l'échantillon.

La force d'oscillateur de la transition E1H1 étant très faible, cette transition ressort peu des spectres de réflectivité ou de transmission. Par contre, on la voit très nettement en photoluminescence dans la mesure où c'est la transition fondamentale du puits: avant de se recombiner, la plupart des porteurs créés à plus haute énergie redescendent vers leur état fondamental, en perdant de l'énergie en interagissant avec les phonons du réseau. La transition E1H2 ne pose pas de problème particulier. Les transitions E1L1 et E2H1 ne sont pas visibles en transmission et peu perceptibles en réflectivité, mais elles sont clairement visibles en excitation de la photoluminescence et en pompage optique. Au niveau de E1L1, le signal de pompage optique se creuse nettement sans aller toutefois jusqu'à changer de signe. Nous attribuons cet effet à une dégénérescence accidentelle des niveaux L1 (léger) et H3 (lourd) ainsi qu'à une contribution du continuum des niveaux lourd H1 et H2.

Les résultats de spectroscopie bruts tels que l'on vient de les décrire permettent seulement de localiser des transitions optiques du puits quantique et de déterminer la nature du trou mis en jeu dans chaque transition. Mais pour affecter chaque raie des spectres optiques à une transition, nous avons comparé les énergies des raies observées expérimentalement au calcul des énergies de transition par le modèle présenté au paragraphe I-3. Le calcul des

énergies de transition en fonction de la largeur du puits est présenté sur la figure II-5. Les positions en énergie des raies observées expérimentalement sur trois échantillons de largeur différente sont superposées aux calculs. C'est ainsi que nous avons pu identifier les niveaux excités pour ces trois échantillons. Tous les points expérimentaux ont été décalés de 15 meV vers les hautes énergies pour tenir compte du fait que ces transitions sont excitoniques alors que les calculs ne prennent pas en compte l'énergie de liaison de l'exciton. Ce sont donc les écarts en énergie (dus au confinement des porteurs) entre ces différentes transitions qui ont été calculés. On a supposé pour cela que les variations d'énergie de liaison entre ces excitons (quelques meV) étaient négligeables devant les écarts d'énergie dus aux effets de confinement des porteurs (environ 20 meV). Cette approximation est justifiée par le calcul complet de l'énergie excitonique présenté au chapitre V.

Le bon accord entre ces calculs et l'expérience, en ce qui concerne l'écart entre niveaux successifs, pour ces différents puits, permet non seulement d'identifier les transitions mais aussi de tester la validité des paramètres utilisés pour les calculs (voir table II-1- à la fin du chapitre).

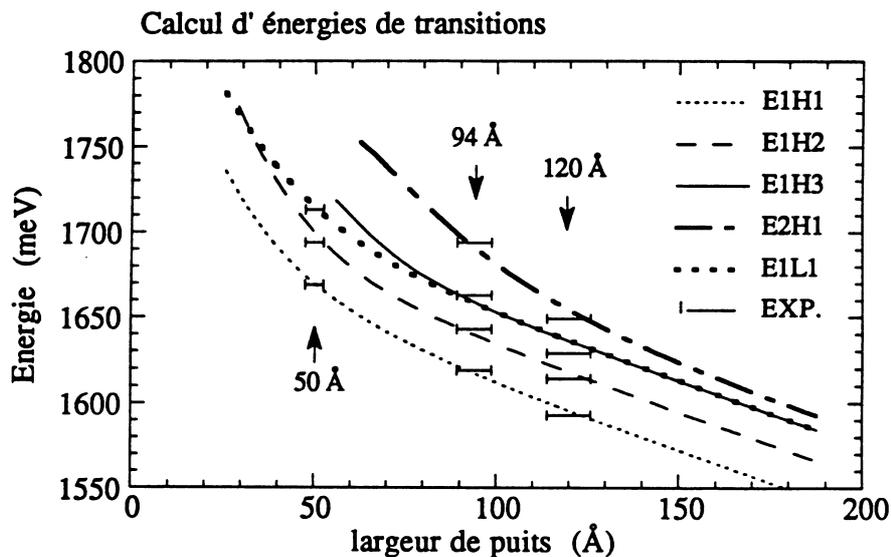


Figure II-5: Calcul des énergies de transition électron-trou dans un modèle de fonctions enveloppes (avec $m_h = 1.0 m_0$ et $m_l = 0.125 m_0$) pour des puits quantiques contraints CdTe/Cd_{0.84}Mn_{0.16}Te d'orientation [111]. Le champ piézo-électrique a été estimé à 0.7 mV/Å. Les positions des raies observées en spectroscopie optique sur trois échantillons de largeur différente sont superposées aux calculs (voir texte). Pour le puits le plus étroit, les niveaux E2 et H3 ne sont plus confinés.

Remarque: Pour déterminer avec précision l'énergie d'une transition optique dans un puits piézo-électrique, il est très important lors des expériences de luminescence et d'excitation de la photoluminescence de ne pas envoyer une densité d'excitation trop forte sur l'échantillon. En effet, les porteurs de charges photo-crés vont écranter le champ piézo-électrique et modifier l'énergie des transitions. Ces effets d'optique non-linéaire peuvent être intéressants en vue d'applications (voir le chapitre "Perspectives" à la fin de cette thèse) mais ici ils peuvent aussi perturber les mesures si on ne prend pas de précautions. La figure II-6 montre, pour un échantillon particulièrement sensible, deux spectres de luminescence de puits quantiques piézo-électriques réalisés avec deux densités d'excitation différentes. Typiquement, les spectres sont insensibles à la densité d'excitation si on reste en dessous du Watt par cm^2 . Les densités d'excitation sont déterminées en mesurant la puissance du faisceau d'excitation à l'entrée du cryostat (on connaît aussi le diamètre de la tache de focalisation sur l'échantillon). Ces valeurs ne prennent pas en compte les pertes par réflexion sur les fenêtres du cryostat (environ 30%).

L'effet d'une densité d'excitation trop forte est un déplacement des raies vers les hautes énergies, souvent accompagné d'un élargissement des raies.

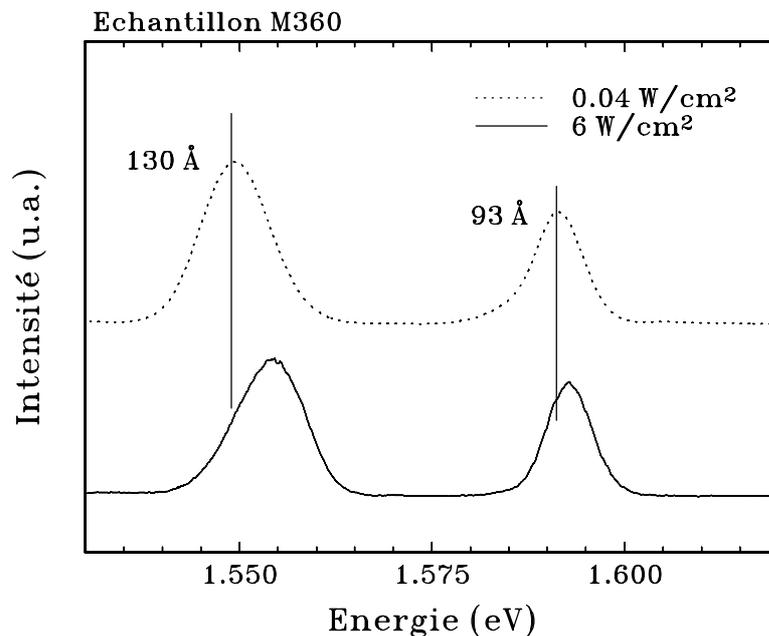


Figure II-6: Spectres de photoluminescence d'un échantillon contenant un puits de 130Å et un puits de 93Å. Il s'agit d'une structure $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.72}\text{Mn}_{0.28}\text{Te}$ contrainte d'axe de croissance [112] présentant un champ piézo-électrique de 1.2 mV/Å.

2.3 Evolution de la force d'oscillateur en présence du champ piézo-électrique.

Nous reprenons les trois échantillons dont nous avons identifié les transitions entre niveaux excités dans le paragraphe précédent, pour comparer leurs spectres de réflectivité. On voit sur la figure II-7 la superposition des spectres de réflectivité de ces échantillons contenant respectivement des puits de 50, 94 et 120Å de largeur. Ces trois échantillons sont de composition très voisine: $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ avec x dans la fourchette de $16 \pm 1\%$. On a estimé que le champ piézo-électrique dans ces échantillons était de $0.7\text{mV}/\text{Å}$ (la mesure du champ piézo-électrique sera présentée au chapitre III). L'observation des spectres sur la figure II-7 donne une idée qualitative de la force d'oscillateur des transitions E1H1 et E1H2 dans différents cas de figure.

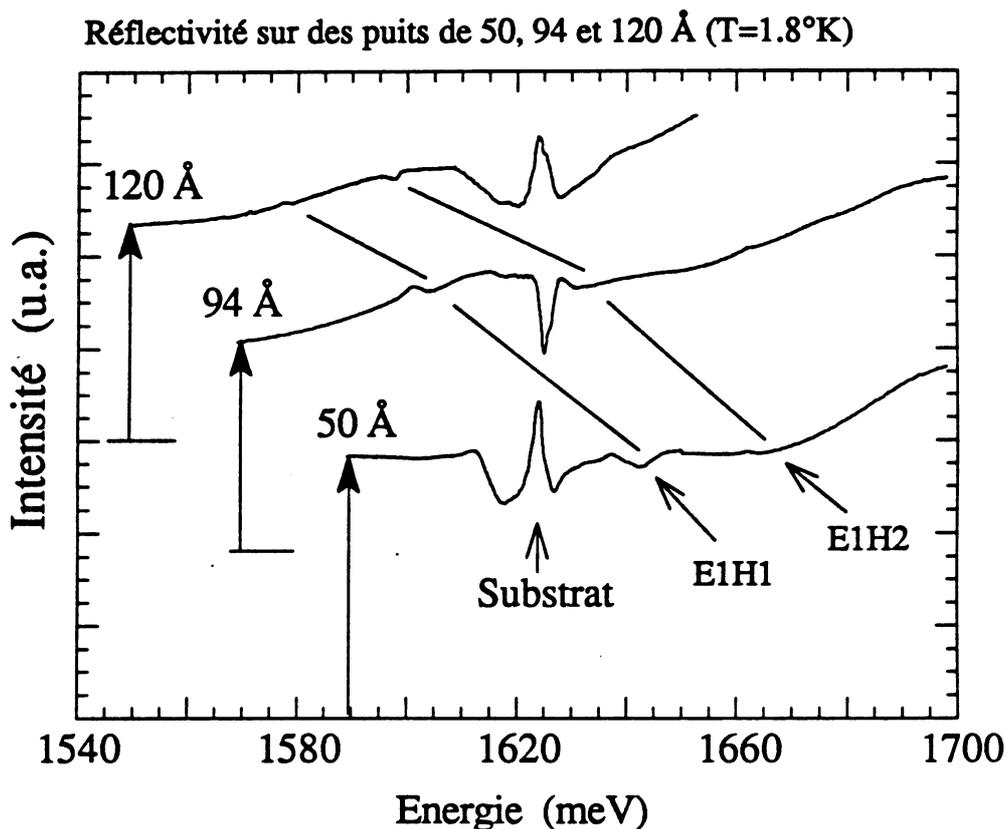


Figure II-7: Comparaison des spectres de réflectivité de 3 échantillons de composition identique et de largeurs différentes. Chaque échantillon présente un champ piézo-électrique interne de $0.7\text{mV}/\text{Å}$. On observe qualitativement l'évolution des forces d'oscillateur avec la largeur du puits pour les transitions E1H1 et E1H2.

Pour le puits le plus étroit (50Å) la transition E1H2 est à peine perceptible alors que la transition E1H1 est fortement marquée. C'est une situation voisine de celle d'un puits quantique carré: le puits étant étroit, le confinement est important, les fonctions enveloppes des porteurs s'étalent largement dans les barrières et sont peu sensibles au champ électrique dans le puits. La symétrie est peu perturbée et il n'y a quasiment pas d'effet de séparation spatiale entre l'électron et le trou (figure II-8).

Pour le puits de 120Å on observe un renversement des tendances: la transition E1H1 présente un accident de réflectivité très peu marqué alors que E1H2 domine. Dans le cas intermédiaire du puits de 94Å, la séparation spatiale de l'électron E1 et du trou H1 se traduit par une diminution de la force d'oscillateur alors que la dissymétrie du puits augmente le recouvrement des fonctions enveloppes entre E1 et H2. Ces effets sont expliqués qualitativement par les fonctions enveloppes et leur recouvrement calculé dans chaque cas (figure II-8). On reviendra sur ce type d'effets de manière très quantitative au chapitre V.

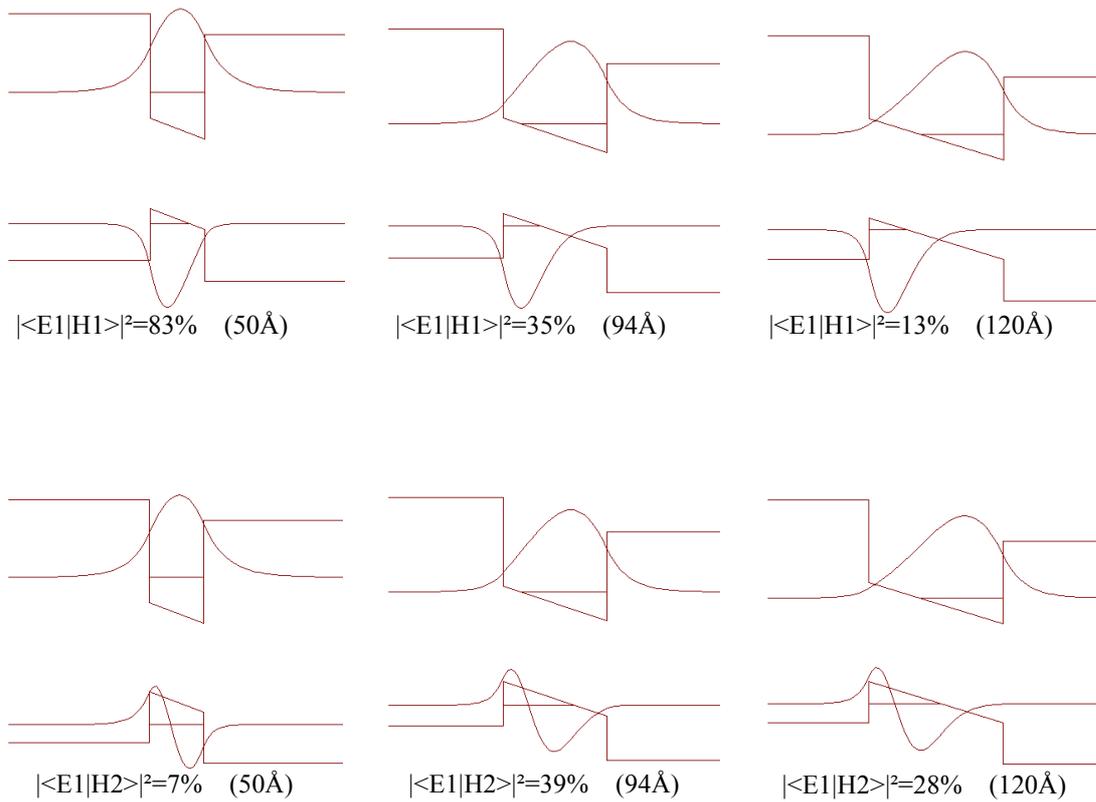


Figure II-8: Evolution avec la largeur du puits de la forme des fonctions enveloppes et de leur recouvrement. Ces résultats de calculs sont à mettre en parallèle avec les spectres de réflectivité de la figure II-7.

Pour illustrer l'effet du champ électrique, nous avons tracé, pour un puits quantique de 100\AA , l'évolution du recouvrement $|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2$ des fonctions enveloppes des niveaux E1 et H1 d'une part, E1 et H2 d'autre part, en fonction du champ piézo-électrique présent dans le puits (figure II-9). On retrouve à champ nul la situation des puits non piézo-électriques, avec une transition E1H2 interdite et un recouvrement E1H1 proche de 100%. Quand le champ augmente le recouvrement pour E1H1 ne fait que décroître: cela provient de la séparation spatiale de l'électron E1 et du trou H1. En ce qui concerne la transition E1H2, dans une première étape, entre 0 et 0.5 mV/\AA , le recouvrement augmente parce que le champ brise la symétrie. Au delà de 0.5 mV/\AA , c'est l'effet de séparation spatiale qui domine (comme pour E1H1) et le recouvrement diminue. Vers 0.7 mV/\AA , on retrouve l'effet observé précédemment sur les puits de 94\AA et 120\AA pour lesquels le recouvrement est plus fort pour la transition "habituellement interdite" E1H2 que pour la transition E1H1.

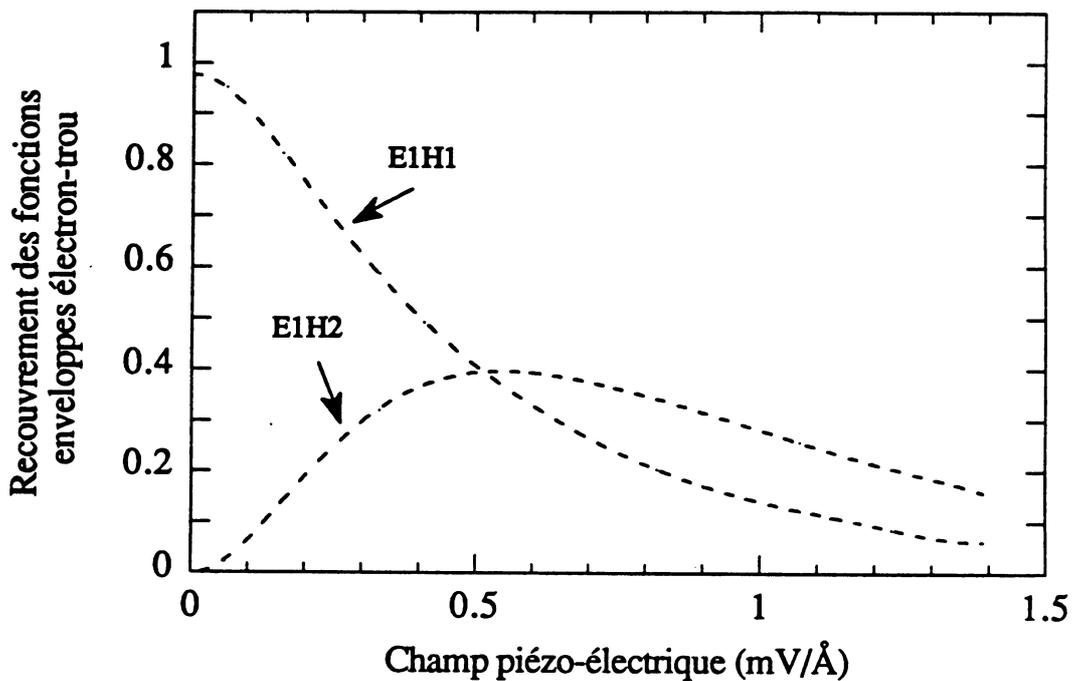


Figure II-9: Evolution, avec le champ piézo-électrique, du recouvrement électron-trou, pour un puits quantique CdTe/Cd_{0.84}Mn_{0.16}Te de 100\AA de large.

Au chapitre V, nous reparlerons de manière plus quantitative de ces effets de chute de force d'oscillateur sous l'effet du champ électrique. Nous présenterons dans ce chapitre le calcul détaillé de l'absorption excitonique dans les puits quantiques piézo-électriques et nous comparerons les calculs à des mesures expérimentales de l'absorption.

2.4 Vérification des masses longitudinales de trou par pompage optique.

Le nombre de paramètres qui interviennent dans la modélisation d'un puits quantique contraint est important: masses effectives, potentiels de déformation, décalage de bandes de valence, et dans le cas des hétérostructures polaires le champ piézo-électrique. Ceci fait qu'il est difficile d'ajuster un de ces paramètres pris séparément en comparant les résultats de spectroscopie aux modélisations.

En ce qui concerne les masses effectives longitudinales de trous prises pour les calculs de confinement dans la direction [111], nous utilisons des valeurs déduites d'expériences de résonance cyclotron publiées par LE SI DANG et al.^[3]:

$$m_h = 1.0 m_0 \quad m_l = 0.125 m_0$$

La masse longitudinale de trous lourds est assez anisotrope puisqu'elle vaut $0.6m_0$ dans la direction [001].

Nous avons testé la validité de ces masses en faisant la spectroscopie de puits quantiques d'orientation [111] **non contraints**. Ces puits ont été obtenus en incorporant du zinc dans le CdTe de manière à adapter le paramètre de maille du puits sur celui des barrières. Dans ce cas, on s'affranchit du champ électrique et des potentiels de déformation. Dans une structure de ce type, l'écart entre les niveaux quantifiés de trous H1 et L1 provient uniquement de leur différence de masse. La figure II-10 montre la luminescence de trois puits non contraints, de largeurs différentes, élaborés dans un même échantillon. Pour chacun de ces puits nous avons identifié par pompage optique les transitions E1H1 et E1L1. La composition exacte de ces puits est $\text{Cd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{Te}$ avec des barrières de $\text{Cd}_{0.834}\text{Mn}_{0.166}\text{Te}$ (ces compositions ont été déduites du gap excitonique des barrières et de l'énergie des niveaux fondamentaux des puits). Ces compositions ne correspondent pas rigoureusement à l'accord de maille: le désaccord résiduel est de 0.1%, il en résulte un champ très faible de $0.1 \text{ mV}/\text{\AA}$. La figure II-11 montre l'évolution calculée et mesurée de l'écart d'énergie E1L1-E1H1 pour cet échantillon, en fonction de la largeur des puits. Pour le calcul, nous avons pris en compte la contrainte résiduelle du puits ainsi que l'énergie de liaison excitonique pour les excitons E1H1

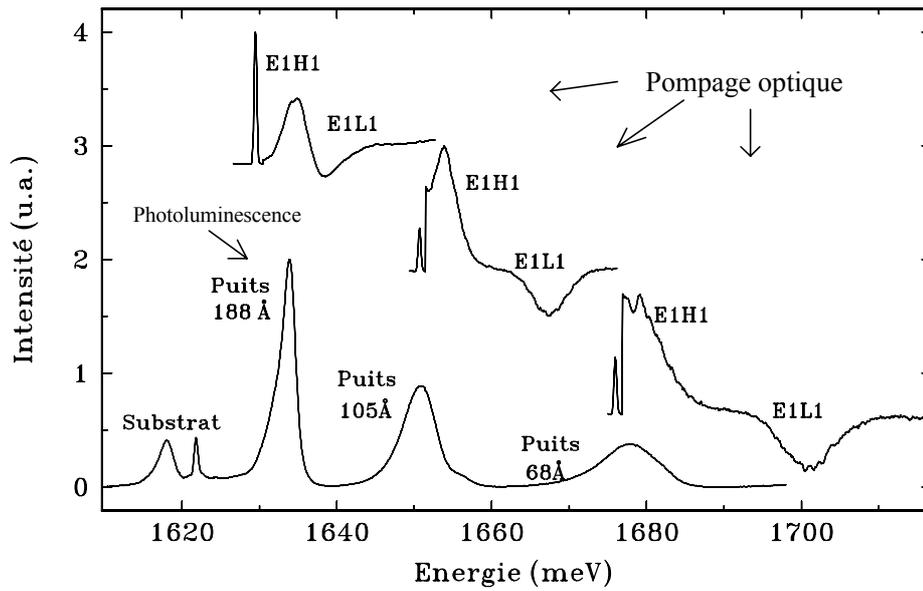


Figure II-10: Spectres de photoluminescence et de pompage optique pour trois puits non contraints d'orientation [111] (échantillon M231V). Les écarts entre les transition E1 et H1 proviennent principalement des différences de masses longitudinales entre les trous lourds et légers.

et E1L1. Etant donnée la valeur assez faible de l'écart d'énergie (surtout pour le puits le plus large: 3.8 meV) on ne pouvait pas négliger d'éventuelles variations d'énergie de liaison (la méthode utilisée pour le calcul de l'énergie de liaison est une méthode variationnelle présentée au chapitre V).

Le bon accord entre ce calcul et l'expérience, sur la figure II-11, montre la validité des masses effectives utilisées dans le calcul des énergies de confinement dans la mesure où c'est de la différence de masse que provient l'essentiel de la différence d'énergie entre les transitions E1H1 et E1L1.

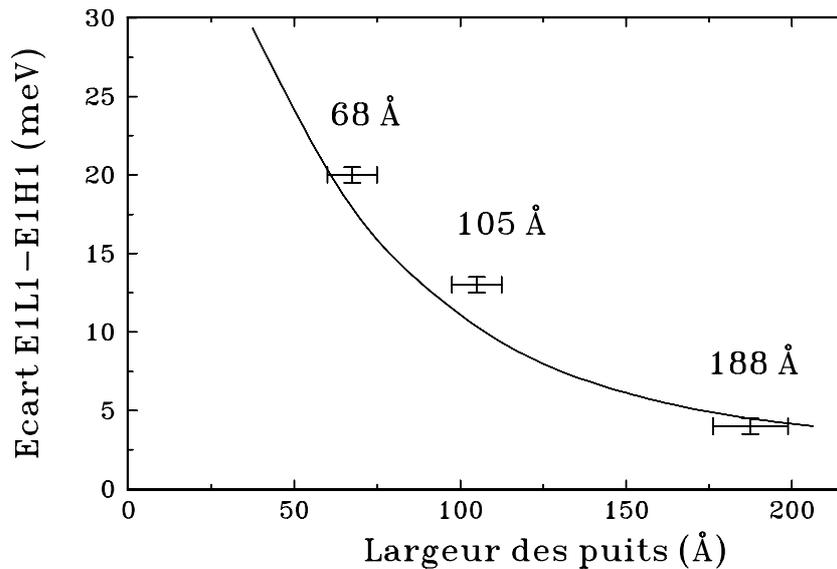


Figure II-11: Les trois points représentent les écarts en énergie entre les excitons E1H1 et E1L1 mesurés expérimentalement. La courbe est le résultat d'un calcul (voir texte ci-dessus). L'échantillon est de composition $\text{Cd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{Te}/\text{Cd}_{0.834}\text{Mn}_{0.166}\text{Te}$ et les spectres correspondant sont présentés sur la figure II-10.

3 Photoluminescence et qualité des échantillons.

3.1 Échantillons "nominaux" et "vicinaux".

Dans les échantillons de direction de croissance [111] la qualité de structure cristalline peut se trouver fortement amoindrie par une forte densité de macles. Pour limiter la formation et la propagation des macles, on peut utiliser, pour l'épitaxie, un substrat dont le plan de croissance n'est pas rigoureusement un plan (111) mais un plan légèrement désorienté (de 4° autour de l'axe [-110] vers [110]). On appelle ces substrats désorientés "vicinaux" par opposition aux substrats non désorientés, dits "nominaux". Les substrats vicinaux présentent des marches qui bloquent la formation des macles. Pour les échantillons d'axe de croissance [112] il n'est pas utile d'utiliser des substrats désorientés: du point de vue structural, un substrat [112] peut être considéré comme un substrat [111] très fortement désorienté. Les qualités optiques des échantillons vicinaux sont nettement meilleures que celles des échantillons nominaux comme le montrent les spectres de photoluminescence de la figure II-12. En pratique tous nos résultats concernant des échantillons élaborés sur substrat $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ d'orientation [111] proviennent d'échantillons élaborés sur des substrats vicinaux.

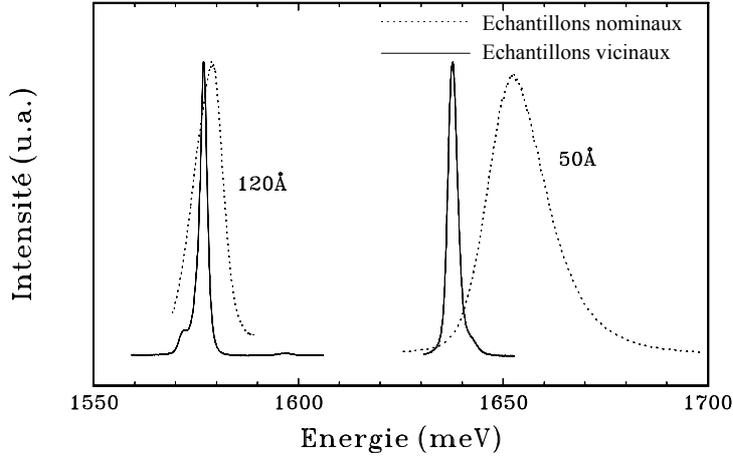


Figure II-12: Spectres de luminescence de deux puits quantiques contraints CdTe/Cd_{0.84}Mn_{0.16}Te d'orientation [111]. Chaque puits a été élaboré sur un substrat nominal et sur un substrat vicinal. La différence de qualité structurale entre les échantillons élaborés sur ces deux types de substrat se traduit par un élargissement des raies de luminescence pour les échantillons élaborés sur substrats nominaux.

3.2 Evolution des largeurs de raies avec les largeurs de puits.

Nous comparons dans ce paragraphe les largeurs de raies de photoluminescence de deux échantillons contenant plusieurs puits de largeur différente. Dans l'échantillon A398 de composition CdTe/Cd_{0.83}Zn_{0.17}Te et d'axe de croissance [111], les puits sont le siège d'un fort champ piézo-électrique (3.6 mV/Å). Dans l'échantillon M231V, de composition Cd_{0.92}Zn_{0.08}Te/Cd_{0.834}Mn_{0.166}Te le champ piézo-électrique est négligeable (0.1 mV/Å). On peut voir sur la figure II-13 que, en l'absence de champ dans les puits (M231V), les raies de photoluminescence s'affinent quand la largeur du puits augmente. Mais pour des puits présentant un champ électrique interne élevé, la largeur des raies de luminescence augmente avec la largeur des puits. Cela s'explique de la manière suivante: l'énergie E d'une transition optique dans un puits quantique piézo-électrique étant donnée par l'équation (EQ I-53), les fluctuations de E avec les fluctuations de contraintes (c'est à dire de champ électrique) ou les fluctuations de largeur du puits sont données par: $\Delta E = \frac{\partial E}{\partial F} \Delta F + \frac{\partial E}{\partial Lz} \Delta Lz$, et dans le cas d'un puits large: $\Delta E \approx |e \cdot Lz| \Delta F + |e \cdot F| \Delta Lz$. On voit ainsi que les fluctuations d'énergie d'une transition, donc l'élargissement inhomogène de la raie de luminescence, seront d'autant plus

fortes que le puits est large et la valeur du champ élevée. Au contraire quand $F=0$, ΔE tend vers zéro pour les puits larges et les raies s'affinent.

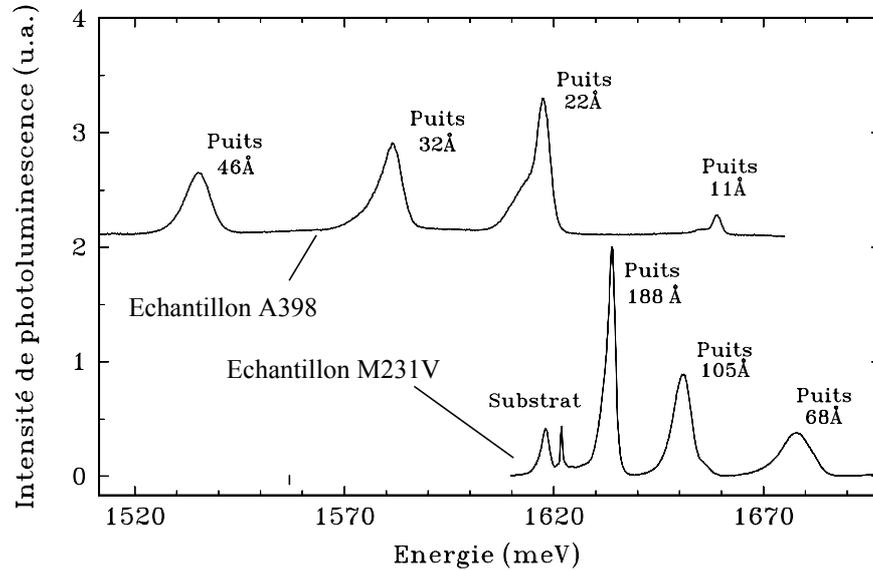


Figure II-13: Spectres de photoluminescence des échantillons A398 et M231V. L'échantillon A398 contient des puits de type CdTe/Cd_{0.83}Zn_{0.17}Te. Il a été élaboré dans la direction [111] et à l'intérieur de chaque puits le champ piézo-électrique est de 3.6 mV/Å. Les puits quantiques de l'échantillon M231V sont de type Cd_{0.92}Zn_{0.08}Te/Cd_{0.834}Mn_{0.166}Te élaborés dans la direction [111] (Cf paragraphe II-2.3). Le champ piézo-électrique à l'intérieur des puits est négligeable (0.1 mV/Å).

Cet exemple montre la grande sensibilité des puits quantiques aux imperfections de la structure d'un échantillon. Avec la même qualité structurale qu'un échantillon d'orientation non polaire, un échantillon piézo-électrique présentera des qualités optiques moins bonnes. Il est donc très important, pour faire la spectroscopie fine d'hétérostructures piézo-électriques de disposer d'échantillons de très bonne qualité. Ceci sera aussi un des impératifs à respecter en vue d'utiliser les hétérostructures piézo-électriques dans des dispositifs.

CONCLUSION

Nous avons réalisé la spectroscopie fine des puits quantiques contraints d'orientation polaire CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe. Nous avons pu observer, identifier et modéliser de nombreuses transitions optiques. Notons que certaines de ces transitions sont habituellement interdites dans les puits quantiques symétriques ne présentant pas un champ électrique interne.

Les principales idées à retenir de ce chapitre sont:

- le champ piézo-électrique modifie fortement à la fois les règles de sélection, les forces d'oscillateur et les énergies des transitions optiques.
- la qualité optique des hétérostructures piézo-électriques est particulièrement sensible à la qualité structurale des échantillons, aux fluctuations de contraintes et de largeur des puits.

Il reste des informations particulièrement intéressantes que l'on peut tirer de la spectroscopie des puits piézo-électriques et qui n'ont pas été développées dans ce chapitre. Il s'agit de la détermination de l'état de contrainte des puits et de la valeur du champ piézo-électrique dans les puits. Ce problème fait l'objet du chapitre III.

	Valeurs utilisées	Remarques et références
Paramètres de maille:		
a_{CdTe}	6.481 Å	[4]
a_{ZnTe}	6.104 Å	[5]
a_{MnTe}	6.334 Å	[6]
Largeur de bande interdite (4.2K):		
$E_g(\text{CdTe})$	1606 meV	[7]
$E_g(\text{ZnTe})$	2391 meV	[7]
$E_g(\text{MnTe})$	3198 meV	[6]
$E_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te})$	$1606+525x+260x^2$	[8]
$E_g(\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te})$	$1606+1592y$	[6]
Coefficients d'élasticité de CdTe (4.2K):		
C_{11}	$(5.66 \pm 0.01) \cdot 10^{10}$ Pa	[9]
C_{12}	$(3.96 \pm 0.01) \cdot 10^{10}$ Pa	
C_{44}	$(2.070 \pm 0.001) \cdot 10^{10}$ Pa	
Décalage de bandes de valence en l'absence de contraintes:		
-entre CdTe et CdZnTe:	0%	[10]
-entre CdTe et CdMnTe	30%	[11]
Potentiels de déformation:		
a	3.3 eV	[12] moyenne de [13] et [14]
b	1.1 eV	
d	3.3 eV	
Masses longitudinales de trous		
$m_h - 001$	0.63	[15] et [3]
$m_l - 001$	0.135	
$m_h - 111$	1.0	
$m_l - 111$	0.125	
$m_h - 211$	0.86	
$m_l - 211$	0.12	
Constante diélectrique statique	10	[16] et [17]

Références

- ¹ H.Kalt, J.Collet, S.D.Baranovskii, Rosari Saleh, P.Thomas, Le Si Dang and J.Cibert, Phys. Rev. B 45 (1992) 4253-4257.
- ² C.Weisbuch, R.C.Miller, R.Dingle, A.C.Gossard and W. Wiegmann, Solid State Comm. 37 (1981) 219
- ³ Le Si Dang, G.Neu and R.Romestain, Solid State Com. 44 (1982) 1187-1190.
- ⁴ B.Segall, M.R.Lorentz, R.E.Halsted, Phys. Rev 134A (1964) 751.
- ⁵ Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, group III, Vol 17b (Springer Verlag, Berlin 1982).
- ⁶ J.K.Furdyna, J.Appl. Phys. 64 (1988) R29-R64.
- ⁷ B.Segall and T.F.Marple in *Physics and Chemistry of II-VI compounds* (Edited by M.Aven and J.S.Prenner, North-Holland Publishing Company - Amsterdam 1967) p 335.
- ⁸ V.A.Tyagai, O.V.Snitko, V.N.Bondarenko, N.I.Vitrikhovskii, V.B.Popov and A.N.Krasiko, Sov. Phys. Solid State 16 (1974) 885.
- ⁹ R.D.Greenough and S.B.Palmer, J. Phys. D6 (1973) 587.
- ¹⁰ H.Tuffigo, Thèse de l'université J.Fourier - Grenoble 1, soutenue le 29 mai 1990. *Propriétés optiques des puits quantiques et superréseaux CdTe/CdZnTe* (p 33).
- ¹¹ Cette valeur de 30% est en accord avec la spectroscopie de nos puits CdTe/CdMnTe présentant des niveaux excités de trous. Les valeurs de la littérature sont variées (en général entre 15 et 40%).
- ¹² Des résultats de spectroscopie de A.Nahmani et Le Si Dang conduisent à $0.95 < \frac{a}{d} < 1.17$, et on trouve dans la littérature:
 $a=3.4$ eV (D.J.Olego, J.Petruzzello, S.K.Ghandhi, N.R.Taskar and I.B. Bhat, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 127-129.)
 $a=3.33$ eV (H.Mathieu, J.Allegre, A.Chatt, P.Lefebvre and J.P.Faurie, Phys. Rev. B 38 (1988) 7740-7748)
 $d=3.20$ eV (B.Gil and D.J.Dunstan, Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 428-438)
- ¹³ B.Gil and D.J.Dunstan, Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 428-438.
- ¹⁴ Y.Merle d'Aubigné, H.Mariette, N.Magnéa, H.Tuffigo, R.T.Cox, G.Lentz, Le Si Dang, J.-L.Pautrat and A.Wasiela, J. of Crystal Growth 101 (1990) p650-660.
- ¹⁵ Calculs du paragraphe I.2 prenant en compte l'effet des contraintes sur les masses dans le cas [112].

- ¹⁶ Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, group III, Vol 17b (Springer Verlag, Berlin 1982).
- ¹⁷ B.Segall and T.F.Marple in *Physics and Chemistry of II-VI compounds* (Edited by M.Aven and J.S.Prener, North-Holland Publishing Company - Amsterdam 1967).

CHAPITRE III

Chapitre III

Mesure du Champ et du Coefficient Piézo-électriques dans les Puits Quantiques Contraints.

Dès nos premiers essais d'études optiques de puits quantiques contraints d'axe de croissance [111], nous avons constaté des manifestations très nettes du champ piézo-électrique [1]. Le premier effet qui retient l'attention est un fort décalage des transitions optiques du puits vers les basses énergies, par rapport à un puits quantique équivalent d'orientation [100]. En particulier, on peut observer le niveau fondamental des puits bien en dessous de la valeur du gap du matériau constituant le puits, avec un écart en énergie qui ne peut pas être attribué à d'autres effets tels que les contraintes ou la localisation d'un exciton sur une impureté. Par contre, d'un point de vue plus quantitatif, le champ piézo-électrique semble être très différent de celui que l'on attend par le calcul des contraintes et de la polarisation piézo-électrique en utilisant la valeur de e_{14} de la littérature. Les écarts observés atteignent parfois un facteur trois! Ce sont ces observations qui nous ont amenés à faire une détermination systématique de la valeur du champ piézo-électrique dans différents types de puits quantiques à base de tellure de cadmium. Nous utilisons une méthode originale qui fournit une détermination précise du champ électrique et qui nous a permis de mettre en évidence des effets de piézo-électricité non-linéaire.

1. Détermination du champ électrique

1.1. La méthode.

D'après les calculs de confinement dans un puits quantique triangulaire présentés au chapitre I, nous savons calculer l'énergie d'une transition dans un puits piézo-électrique. On a donc théoriquement les moyens de déterminer le champ électrique dans un puits en ajustant les calculs sur les résultats expérimentaux. En pratique, on pourrait procéder ainsi pour mesurer le champ si tous les autres paramètres étaient connus avec précision. En fait beaucoup de paramètres ne sont pas parfaitement connus. L'incertitude sur la masse effective des trous, le décalage de la bande de valence et les potentiels de déformation se répercutent sur la valeur calculée des énergies de transitions optiques. La largeur des puits présente aussi une barre d'erreur qui est de une à deux mono-couches atomiques dans les cas les plus favorables.

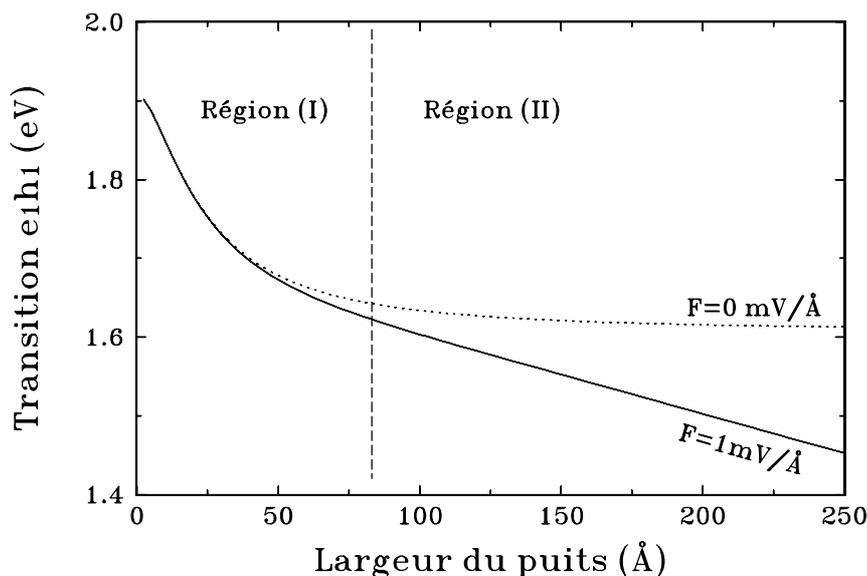


Figure III-1: Dans un puits quantique carré ($F=0\text{ mV/\AA}$) l'énergie de la transition fondamentale du puits évolue avec la largeur du puits entre le gap du matériau "barrière" (puits infiniment étroit) et le gap du matériau puits (puits infiniment large). En présence d'un champ piézo-électrique on observe deux régimes: pour les puits étroits l'effet du champ est faible ou négligeable (région I), pour les puits larges l'énergie évolue linéairement avec la largeur du puits, avec une pente directement proportionnelle au champ électrique (région II).

Si on suit l'évolution de l'énergie de la transition fondamentale e_1h_1 dans un puits, en fonction de la largeur du puits, on observe les comportements suivants: à champ piézo-électrique nul, on part d'une énergie qui est celle du gap des barrières pour un puits infiniment étroit, et l'énergie de la transition e_1h_1 tend, pour les puits larges, vers une constante égale au gap du matériau constituant le puits. En présence d'un champ piézo-électrique dans le puits (voir exemple sur la figure III-1-). On remarque deux régimes (I) et (II). Dans une région (I) correspondant aux puits étroits, l'effet du champ électrique est faible ou négligeable devant les effets du confinement. Dans la région (II), la variation de l'énergie devient linéaire avec la largeur du puits Lz . Cela est dû au fait que dans l'expression de l'énergie e_1h_1 :

$$e_1h_1 = E_{\text{conf}}(e) + E_{\text{conf}}(h) + \text{Gap}_{\text{CdTe}} \text{ contraint} - eFLz \quad (\text{EQ III-1})$$

les termes de confinement d'électron et trou, $E_{\text{conf}}(e)$ et $E_{\text{conf}}(h)$, sont devenus constants: les fonctions enveloppes d'électron et de trou sont localisées au fond d'un puits de potentiel triangulaire qui dépend très peu de la largeur du puits (voir figure V-6). Il reste uniquement l'évolution du terme linéaire ($-eFLz$). Si de plus l'énergie est exprimée en eV, alors la pente de la courbe $e_1h_1 = f(Lz)$ nous donne directement la valeur du champ piézo-électrique F . En pratique, il est donc intéressant d'avoir plusieurs points expérimentaux dans cette région de variation linéaire pour déduire directement le champ piézo-électrique de la pente des points

expérimentaux. On s'affranchit ainsi d'éventuelles erreurs systématiques dans le calcul des énergies de confinement.

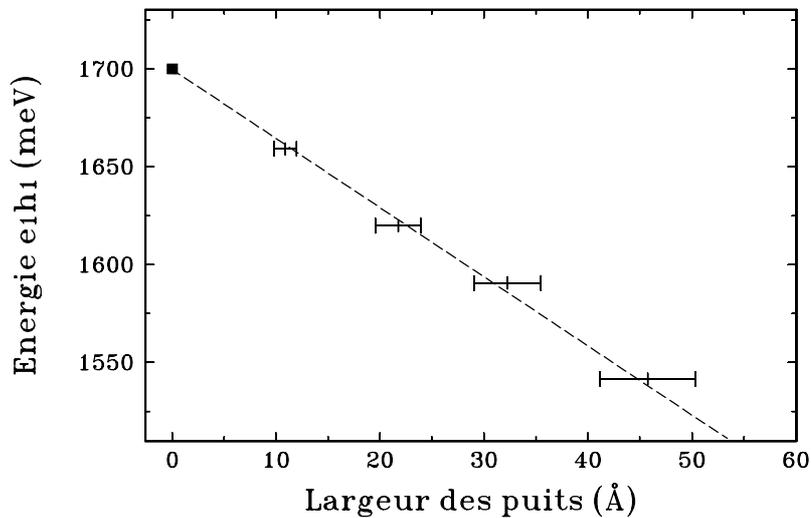


Figure III-2: On vérifie sur cet échantillon (A398) de type CdTe/Cd_{0.82}Zn_{0.18}Te, contenant quatre puits quantiques de largeurs différentes, que l'énergie varie linéairement avec la largeur des puits. De plus les points s'alignent avec l'énergie des barrières pour une largeur de puits nulle (symbole carré noir).

La position de la limite entre les régions (I) et (II) dépend de la nature des échantillons étudiés. En particulier, cette limite est repoussée vers les grandes largeurs de puits quand le champ piézo-électrique est faible. Dans le cas des puits quantiques de type CdTe/CdZnTe, on observe de forts champs piézo-électriques dus à un désaccord de maille élevé, et les hauteurs de barrière, dans la bande de valence, sont très faibles. Il en résulte pour ces échantillons que la région (I) est très étroite (de l'ordre de la mono-couche atomique). Ainsi la détermination du champ est aisée pour ce type d'échantillons et ne nécessite pas de calcul de confinement (figure III-2).

Nous avons aussi travaillé sur des échantillons CdTe/CdMnTe et CdZnTe/CdMnTe pour lesquels le décalage de bande de valence est plus important et le champ piézo-électrique plus faible. Dans ce cas, la région (I) peut être assez large et, il n'est pas toujours possible de fabriquer une série de puits suffisamment larges pour travailler uniquement dans la région (II). En effet, on est limité en largeur par l'épaisseur critique des couches contraintes [2]: pour des puits trop larges on est confronté aux phénomènes de relaxation des contraintes qui détériorent les qualités structurales et optiques des échantillons. De plus si des relaxations interviennent, le champ piézo-électrique ne sera pas le même que pour une épitaxie cohérente sans relaxations. Finalement, avec une partie des échantillons, on est amené à considérer des points expérimentaux répartis dans les régions (I) et (II) (exemple figure III-3). Dans ce cas la détermination du champ est plus délicate et demande un calcul complet d'un faisceau de

courbes $e_1h_1 = f(Lz)$ calculées pour différentes valeurs du champ électrique. On détermine ainsi quelle est la valeur du champ qui est la plus représentative des résultats expérimentaux.

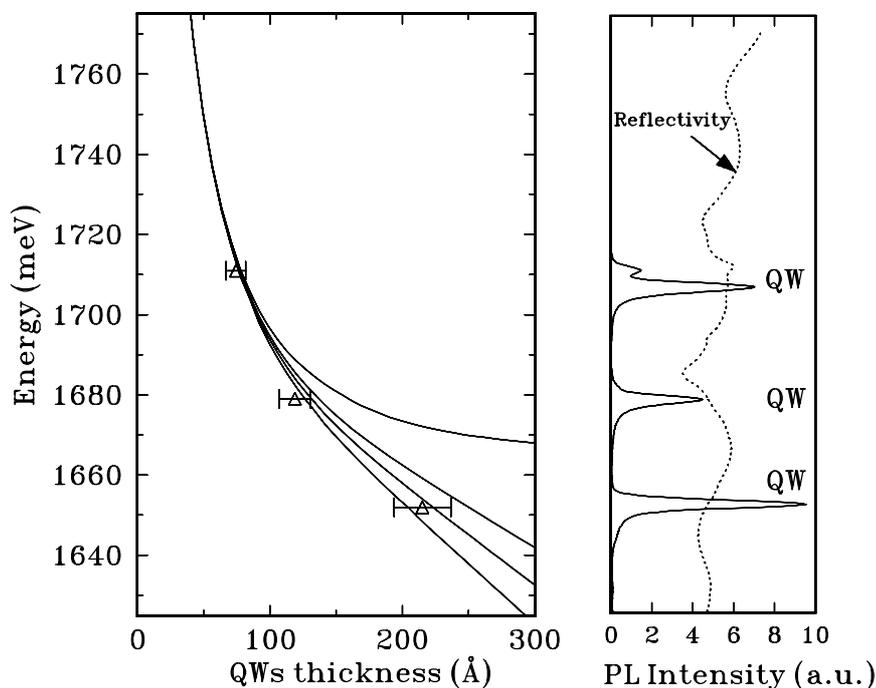


Figure III-3: Détermination du champ électrique dans un échantillon contenant 3 puits quantiques de largeurs différentes (toutes choses égales par ailleurs). L'évolution de l'énergie de la transition fondamentale e_1h_1 avec la largeur des puits a été calculée pour différentes valeurs du champ électrique: $F=0\text{mV}/\text{Å}$, $0.20\text{ mV}/\text{Å}$, $0.25\text{ mV}/\text{Å}$ et $0.30\text{ mV}/\text{Å}$. Sur la figure de droite on peut voir les spectres de luminescence et de réflectivité de cet échantillon tracés avec la même échelle d'énergie que les calculs (échantillon M280V en extension biaxiale).

1.2 Échantillons et expériences d'optique.

Pour appliquer au mieux la méthode de détermination du champ piézo-électrique présentée dans le paragraphe précédent, nous avons eu recours à des échantillons réalisés spécialement à cet effet. Afin d'optimiser la détermination du champ électrique, nous avons utilisé des échantillons contenant plusieurs puits identiques qui ne diffèrent que par leur largeur. Chaque échantillon contient au moins 3 puits (parfois 4 ou 5). La structure typique d'un échantillon est décrite sur la figure III-4. Lorsque l'épaisseur des puits les plus larges risquait de dépasser l'épaisseur critique, les puits étaient élaborés dans l'ordre des épaisseurs croissantes. Cependant des échantillons ont également été élaborés avec un ordre différent

pour éviter de commettre des erreurs systématiques dues à cet ordre de croissance (voir par exemple au paragraphe III-2 l'influence de la proximité de la surface).

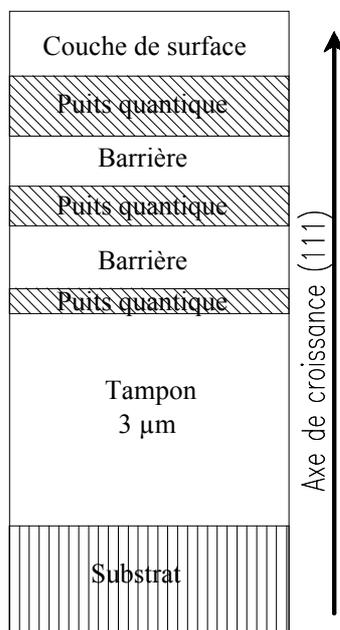


Figure III-4: Structure typique d'un échantillon destiné à mesurer le champ électrique.

On commence par déposer sur le substrat un tampon épais (2 à 3 μm) de même composition que les barrières. Ce tampon est suffisamment épais pour que les contraintes résiduelles dues au désaccord de maille entre le substrat et le tampon soient négligeables: il y a eu relaxation des contraintes. Ainsi, seuls les puits quantiques de CdTe sont sous contraintes biaxiales et seront le siège d'un effet piézo-électrique. Les barrières ne présentent pas d'effet piézo-électrique. On obtient de cette manière une série de puits totalement identiques, avec les mêmes contraintes, les mêmes hauteurs de barrières, et où seule la largeur du puits varie. De telles hétérostructures sont parfaitement adaptées pour la détermination du champ piézo-électrique.

L'énergie des transitions électroniques dans ces puits a été déterminée par spectroscopie optique. Pour les expériences de photoluminescence (ou d'excitation de la photoluminescence) pour lesquelles les échantillons sont excités par un faisceau laser, nous avons fait des mesures à des densités d'excitation différentes, jusqu'à des densités suffisamment faibles pour que les électrons et les trous photo-crées n'écrantent pas en partie le champ électrique. En général nous avons travaillé avec des densités d'excitation inférieures à 1 W/cm^2 .

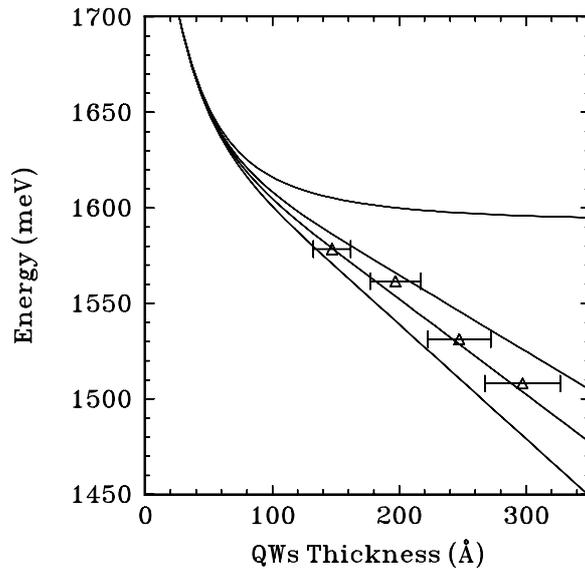


Figure III-5: Exemple de détermination du champ électrique dans un échantillon contenant 4 puits quantiques de largeurs différentes (toutes choses égales par ailleurs). L'évolution de l'énergie de la transition fondamentale e_1h_1 avec la largeur des puits a été calculée pour différentes valeurs du champ électrique: $F=0$ V/Å, 0.4 mV/Å, 0.5 mV/Å et 0.6 mV/Å. Ces quatre calculs correspondent aux quatre courbes ci-dessus, par ordre d'énergie décroissante. (échantillon M128V)

1.3 Résultats

Nous avons réalisé la détermination systématique du champ piézo-électrique dans une série d'échantillons de type CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe de différentes compositions. Tous les puits quantiques de ce type sont en compression biaxiale parce que le paramètre de maille de CdTe est supérieur à celui de ZnTe ou de MnTe. Nous avons étudié le cas de quelques échantillons de type CdZnTe/CdMnTe avec environ 10% de zinc et différentes teneurs en manganèse. Ces échantillons nous donnent accès à des puits quasiment sans contraintes, ou bien en extension biaxiale (figure III-6). L'intérêt de ces structures est de suivre la valeur du champ piézo-électrique sur une plus grande gamme de contraintes à l'intérieur des puits, et de vérifier la nature "piézo" du champ électrique observé dans les puits. Ces échantillons nous ont permis de vérifier que le champ électrique s'annule quand les contraintes s'annulent.

Echantillon	Type de puits	Pourcentage de zinc dans le puits	Composition des barrières	Désaccord de maille(%)	Champ piézo-électrique interne (mV/Å)
A391	CdTe/CdZnTe	0%	17.1 à 18.1% Zn	-1.035±0.025	3.7±0.3
A392	CdTe/CdZnTe	0%	16.1 à 17.4% Zn	-0.99±0.04	3.1±0.2
A398	CdTe/CdZnTe	0%	17.4 à 19.1% Zn	-1.075±0.045	3.55±0.35
A411	CdTe/CdZnTe	0%	9.4 à 11.1% Zn	-0.60±0.05	1.65±0.15
M075	CdTe/CdZnTe	0%	27.7 à 29.7% Zn	-1.69±0.06	6.15±0.35
M279V	CdTe/CdZnTe	0%	10.3 à 11% Zn	-0.62±0.02	1.75±0.25
M126V	CdTe/CdMnTe	0%	18.7 à 22.7% Mn	-0.455±0.045	1.2±0.15
M127V	CdTe/CdMnTe	0%	29.2 à 33.3% Mn	-0.685±0.045	1.7±0.3
M128V	CdTe/CdMnTe	0%	12.8 à 13.8% Mn	-0.29±0.01	0.50±0.07
M072V	CdTe/CdMnTe	0%	17.6 à 19.7% Mn	-0.415±0.025	0.95±0.15
M232V	CdTe/CdMnTe	0%	13.5 à 14.8% Mn	-0.315±0.015	0.60±0.10
M231V	CdZnTe/CdMnTe	7.5 à 8.5%	16.5 à 17.2% Mn	+0.10±0.04	0.15±0.03
M236V	CdZnTe/CdMnTe	8.5 à 9.5%	13.9 à 16.1% Mn	+0.195±0.055	0.75±0.10
M280V	CdZnTe/CdMnTe	12.5 à 13.5%	28.9 à 30.5% Mn	+0.11±0.05	0.24±0.04
M284V	CdZnTe/CdMnTe	13.5 à 14.5%	43.9 à 46% Mn	-0.17±0.08	0.09±0.04

Les échantillons de série "A" sont réalisés sur des substrats de GaAs et les échantillons de la série "M" sont réalisés sur des substrats $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$. Dans tous les cas la couche tampon (figure III-4) est assez épaisse pour que la nature du substrat n'intervienne pas.

Table (III-1-)

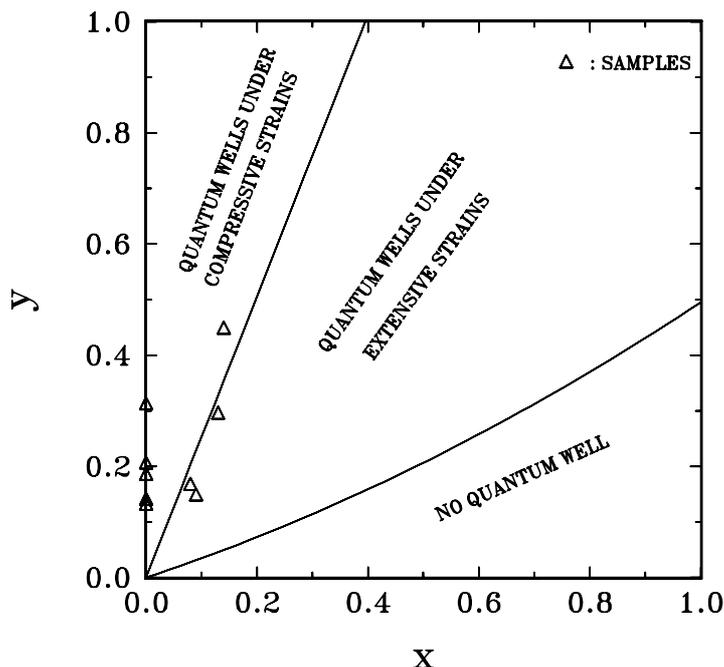


Figure III-6: Les puits quantiques de type $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ avec des barrières $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ peuvent appartenir à deux régimes de contrainte selon leur composition. Le diagramme ci-dessus nous montre les trois situations possibles. Pour les faibles valeurs de "x" les puits sont en compression biaxiale. Pour une valeur de "y" fixée, si "x" augmente les contraintes s'annulent puis changent de signe. Pour les fortes concentrations en zinc, on n'est plus dans un régime de puits quantique.

Une manière, plus parlante qu'un tableau, de présenter les variations du champ piézo-électrique pour cette série d'échantillons est de tracer l'évolution du champ avec la contrainte biaxiale subie par les puits. Nous représentons la contrainte biaxiale par la déformation, dans le plan du puits, due au désaccord de maille entre le puits et les barrières:

$$\epsilon_{//} = \frac{a_{\text{barrières}} - a_{\text{puits}}}{a_{\text{puits}}}. \text{ Ce résultat est représenté sur la figure III-7.}$$

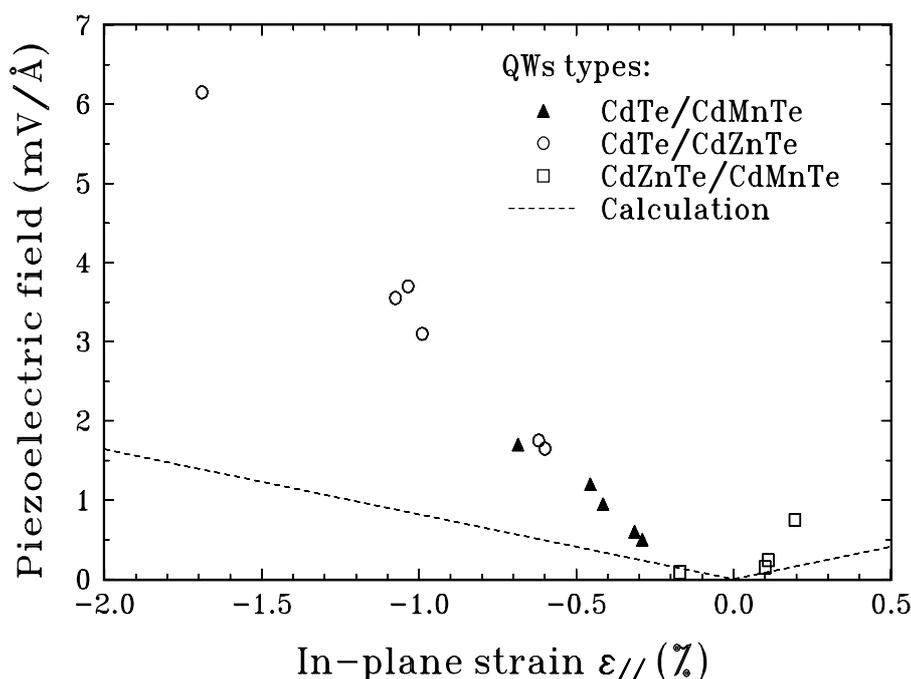


Figure III-7: Le module du champ piézo-électrique interne a été porté en fonction de la contrainte dans le plan des puits pour les échantillons étudiés. Le trait en pointillés représente la valeur attendue pour le champ électrique si on calcul l'effet des déformations en utilisant le coefficient piézo-électrique publié dans la littérature.

Le résultat troublant sur la figure III-7 est l'évolution calculée du champ avec la contrainte comparée aux valeurs expérimentales. Un calcul utilisant les tenseurs élastique et piézo-électrique (cf chapitre I), avec pour e_{14} la valeur de la littérature [4], ne représente pas du tout nos observations. Sur certains points, l'écart entre l'expérience et les calculs est supérieur à un facteur 3. On vérifie cependant sur cette courbe que le champ s'annule quand les contraintes tendent vers zéro. On observe aussi que le champ varie continûment avec la contrainte indépendamment de la nature chimique des barrières. Ceci est en accord avec la nature piézo-électrique du champ que nous mesurons. En effet, si le champ était dû à une densité de charge surfacique localisée aux interfaces puits/barrière par exemple, cet effet serait sensible au changement de nature chimique aux interfaces. Nous ne connaissons pas de résultats théoriques à ce sujet dans la famille de CdTe et des alliages CdZnTe et CdMnTe. Par contre, des calculs ont été réalisés par D.M.BYLANDER et L.KLEINMAN sur des super-réseaux de semi-conducteurs III-V, GaAs/AlAs [111] non contraints. Ils ont montré que, bien qu'un champ dû aux charges d'interfaces ne soit pas interdit par la symétrie du problème, sa valeur était très faible [3]. D'autre part, nous allons voir dans le paragraphe III-2 une des précautions prises pour s'assurer de la validité du champ mesuré en évitant les erreurs dues aux effets de

surface. On peut aussi se poser des questions sur la valeur des contraintes, mais les incertitudes sur leur détermination sont bien inférieures aux effets observés (paragraphe III-3).

On rappelle l'équation reliant le module du champ piézo-électrique F aux composantes C_{ij} du tenseur d'élasticité et à la composante e_{14} du tenseur piézo-électrique:

$$F = \frac{2\sqrt{3} e_{14}}{\epsilon \epsilon_0} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \cdot \epsilon_{//} \quad (\text{EQ III-2-})$$

$$e_{14} = 0.0335 \text{ C/m}^2 \quad [^4] \quad \text{ou} \quad 0.035 \pm 0.04 \text{ C/m}^2 \quad [^5]$$

$$C_{11} = (5.66 \pm 0.01) 10^{10} \text{ Pa} \quad [^6]$$

$$C_{12} = (3.96 \pm 0.01) 10^{10} \text{ Pa} \quad [^6]$$

$$C_{44} = (2.070 \pm 0.001) 10^{10} \text{ Pa} \quad [^6]$$

Dans cette équation, on peut mettre en cause la valeur des coefficients C_{ij} , mais ils ne font pas l'objet de controverse dans la littérature et il a été montré qu'ils sont peu sensibles aux déformations [7]. Nous avons donc interprété le désaccord entre le champ piézo-électrique calculé et le champ mesuré comme une non-linéarité de l'effet piézo-électrique dans CdTe. Le coefficient e_{14} du tenseur piézo-électrique n'est pas constant et dépend des déformations. Cette interprétation sera détaillée dans le paragraphe III-3 et plus particulièrement dans le chapitre IV.

2. Le champ de surface

Nous avons remarqué qu'une courbure de bande proche de la surface risquait de perturber la détermination du champ piézo-électrique. Pour s'affranchir de cet effet nous avons sondé son extension expérimentalement.

2.1 Origine de l'effet

A la surface d'un semi-conducteur, des défauts, des impuretés, ou seulement la rupture du milieu périodique génèrent des états dans la bande interdite ([⁸] p 219-225). Ces états sont susceptibles de piéger des électrons (ou des trous) en surface et ainsi une zone désertée est créée au voisinage de la surface. Supposons, par exemple, qu'il subsiste dans l'échantillon un dopage résiduel (non intentionnel) de type n et qu'il existe des états de surface (de type accepteur) situés en dessous du niveau de Fermi. Les niveaux donneurs proches de la surface seront ionisés à l'intérieur d'une couche d'épaisseur W telle que la densité de donneurs ionisés

par unité de surface $N_D \cdot W$ compense exactement les états de surface occupés. Dans ce modèle, la densité de charge ρ étant constante dans la zone désertée, l'équation de Poisson ($\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}$) montre que le champ varie linéairement avec la position à l'intérieur de cette zone.

2.2 Le puits piézo-électrique utilisé comme sonde.

Un puits quantique piézo-électrique est très sensible, en ce qui concerne l'énergie des transitions optiques, à la valeur du champ qui règne dans le puits. En effet (figure III-8) les variations du champ ne se font ressentir qu'au deuxième ordre sur un puits quantique non piézo-électrique mais au premier ordre sur un puits piézo-électrique (figure III-8). C'est d'ailleurs cette propriété qui motive l'étude des hétérostructures de semi-conducteurs piézo-électriques en vue d'applications. C'est aussi cette propriété qui rend la mesure du champ piézo-électrique délicate si le système est perturbé par un effet extérieur comme le champ de surface. Mais c'est encore cette propriété que nous allons utiliser pour sonder le champ au voisinage de la surface. Nous avons fait la spectroscopie d'échantillons réalisés spécialement pour sonder le champ de surface. Chaque échantillon contient deux puits quantiques identiques. Un puits est profondément enfoui dans la structure à environ $1 \mu\text{m}$ de la surface. Ce puits sert de référence: on considère qu'il est suffisamment loin de la surface pour que le champ interne de ce puits soit uniquement piézo-électrique. Le second puits est proche de la surface, à une distance de quelques centaines d'angströms. Dans ce second puits, le champ électrique est la superposition du champ de surface et du champ piézo-électrique. A partir de la différence d'énergie entre les transitions optiques des deux puits, on calcule la différence entre les champs électriques présents au niveau de chaque puits. Cette différence est interprétée comme la contribution des effets de surface.

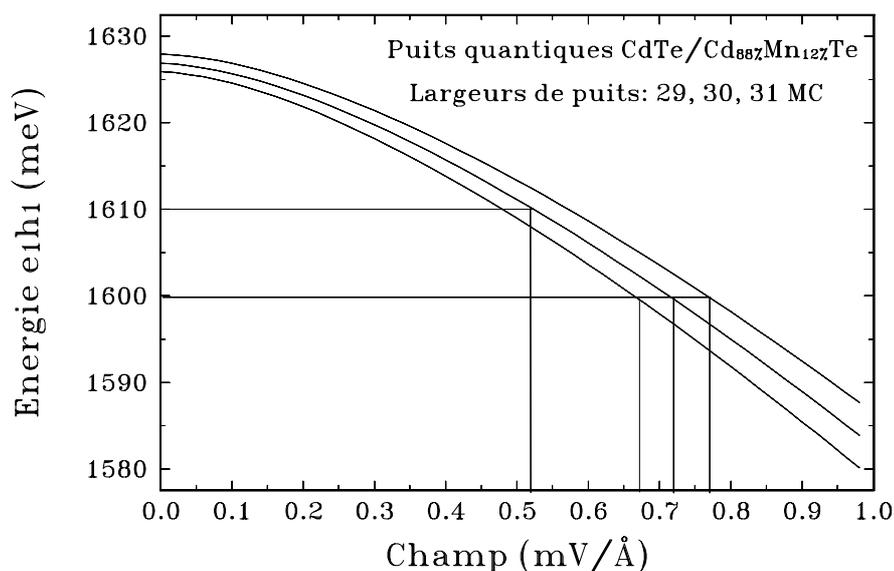


Figure III-8: Energie calculée de la transition e_1h_1 en fonction du champ électrique à l'intérieur du puits. Ce schéma montre comment un écart d'énergie peut être traduit en écart de champ électrique. L'incertitude sur la largeur des puits limite la précision de la détermination de la valeur du champ.

Le principe de ce calcul est schématisé sur la figure III-8. La figure III-9 présente un exemple de spectres de luminescence et de réflectivité sur lesquels on peut pointer les transitions e_1h_1 et e_1h_2 pour chaque puits. Le spectre de luminescence en pointillés a été réalisé sur une partie de l'échantillon attaquée chimiquement de manière à ne conserver que le puits le plus loin de la surface pour pouvoir identifier les raies. La luminescence du puits proche de la surface est à plus basse énergie que celle du puits de référence. Cela montre que le champ de surface est orienté dans le même sens que le champ piézo-électrique.

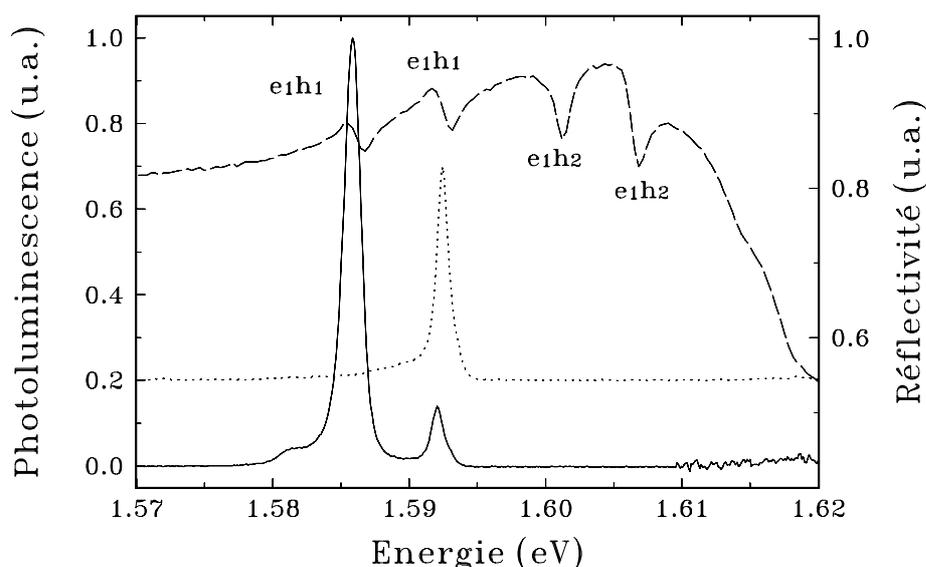


Figure III-9: Photoluminescence et réflectivité d'un échantillon de type CdTe/Cd_{0.88}Mn_{0.12}Te contenant deux puits quantiques piézo-électriques identiques d'une largeur de 30 mono-couches (112Å). L'un de ces puits est à plus de 1µm de la surface, l'autre à 710Å. Le spectre de luminescence en pointillés a été réalisé sur une zone de l'échantillon où le puits de surface a été retiré chimiquement.

2.3 Résultats

La précision avec laquelle on détermine le champ de surface est assez grossière : la présence d'un puits près de la surface perturbe forcément son environnement. D'autre part, les deux puits de chaque échantillon ne sont pas rigoureusement identiques. Selon les échantillons, on peut considérer qu'ils ont la même épaisseur à ± 1 mono-couche atomique près. Cette incertitude sur l'épaisseur des puits est prise en compte. C'est de là que proviennent les barres d'erreur sur la détermination du champ. On pourrait craindre aussi que le puits déposé en profondeur dans l'échantillon soit modifié par interdiffusion pendant la croissance du reste de l'échantillon. Nous avons vérifié, sur un autre échantillon de composition voisine qu'un recuit d'une heure à 320°C (température proche de la température de croissance) ne modifie pas les propriétés optiques des puits [9]. Sur la figure III-10 nous avons porté la valeur du champ en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Les points expérimentaux sont cohérents avec le modèle très simple d'une densité de charge uniforme de $+3.5 \cdot 10^{15}$ charges élémentaires par cm³, étendue sur 2500 Å. Cela correspond à une courbure de bande en surface d'environ 200 meV. Ces résultats sont susceptibles de fluctuer avec de petites variations de l'environnement de croissance qui changerait le dopage résiduel. Les points portés sur la figure III-10 sont issus d'échantillons de même composition réalisés le même

jour, les uns à la suite des autres, pour que les conditions de croissance soient parfaitement semblables.

En conclusion, nous avons pris des précautions particulières pour que nos mesures du champ piézo-électrique ne soient pas faussées par le champ de surface. Pour les échantillons fortement contraints présentant un champ de quelques $\text{mV}/\text{\AA}$, l'effet du champ de surface n'est pas prépondérant. Par contre, pour les échantillons faiblement contraints, nous avons utilisé des échantillons qui se terminent par une couche de surface épaisse (supérieure à 3000\AA) de manière à protéger les puits quantiques des effets de surface. Une autre technique consisterait à doper l'échantillon près de la surface pour limiter la largeur de la zone désertée, mais ceci serait plus difficile à mettre en oeuvre. Nous avons aussi essayé de déposer un film d'or à la surface de l'échantillon pour modifier les états de surface, mais cela n'a pas donné d'effets visibles.

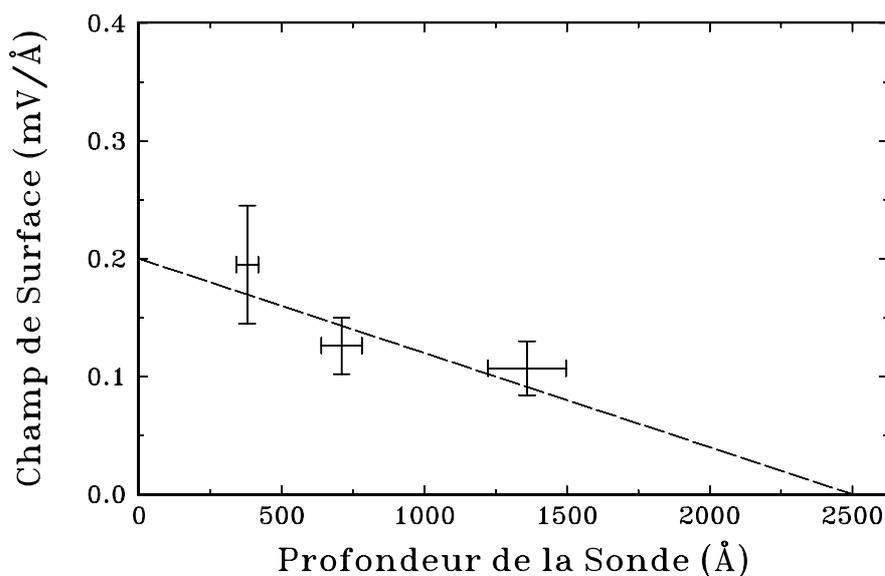


Figure III-10: Décroissance du champ électrique, dû aux états de surface, lorsque l'on pénètre à l'intérieur de l'échantillon.

Remarque: une densité de porteurs de $3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ permet de rattraper un décalage de bande piézo-électrique de 100 meV sur environ 1000\AA . Notons que cela correspond à l'effet d'un champ de $1 \text{ mV}/\text{\AA}$ dans un puits de 100\AA de large. Ainsi on peut réaliser des structures de type multi-puits qui ont en moyenne une configuration de bande plate. Les effets du champ électrique dans le puits sont compensés dans les barrières. En pratique on peut raisonner sur des puits piézo-électriques ayant des barrières "plates": les fonctions d'ondes des porteurs sont très localisées dans les puits et peu sensibles à une légère inclinaison des barrières.

3. Non-linéarité de l'effet piézo-électrique.

3.1 Détermination des contraintes.

Pour faire le lien entre le champ électrique observé et la piézo-électricité nous avons besoin de connaître l'état de contrainte des puits quantiques. Tous les puits que nous utilisons sont suffisamment minces pour que l'épitaxie soit cohérente. Le CdTe, dans les puits, est forcé de prendre le paramètre de maille des barrières (c'est à dire aussi celui du tampon): les contraintes ne sont pas relaxées. Dans ce cas, si on appelle a_{puits} le paramètre de maille du Cd(Zn)Te non contraint, constituant les puits, et $a_{\text{barrières}}$ le paramètre de maille du CdZnTe ou CdMnTe constituant les barrières, la déformation relative du Cd(Zn)Te dans le plan de croissance, à l'intérieur du puits, s'exprime:

$$\epsilon_{//} = \frac{a_{\text{barrières}} - a_{\text{puits}}}{a_{\text{puits}}} \quad (\text{EQ III-3})$$

Pour calculer cette déformation on a donc besoin de connaître les paramètres de maille "a" des différents matériaux.

Matériaux	Paramètres de maille
CdTe	6.481 [10]
ZnTe	6.104 [11]
MnTe	6.334 [12]

Table (III-2)

Les paramètres de maille des alliages évoluent linéairement avec la composition entre les valeurs des paramètres de maille des matériaux binaires (Loi de Végard). Pour connaître la composition des alliages constituant les barrières nous utilisons l'optique. Le spectre de réflectivité d'une couche de CdMnTe (ou CdZnTe) présente un accident correspondant à l'exciton du matériau massif. Cet accident se situe à la limite d'une zone d'oscillations du spectre (figure III-11). Pour les photons d'énergie inférieure au gap, la couche d'alliage se

présente comme une lame à faces parallèles, transparente. Les interférences dans cette lame produisent ces oscillations d'intensité dans le spectre de réflectivité.

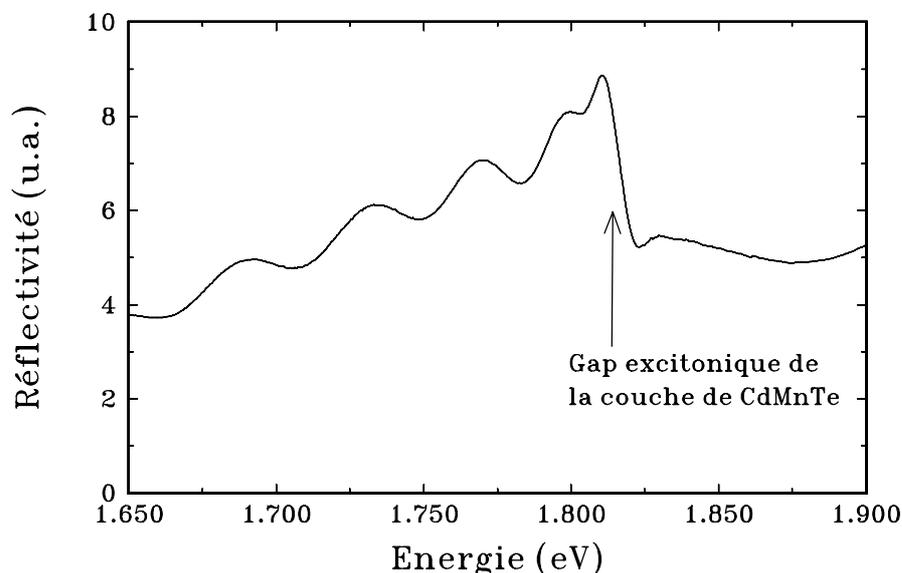


Figure III-11: Détermination du gap excitonique d'une couche épitaxiée de CdMnTe par son spectre de réflectivité. La connaissance du gap excitonique permet de calculer facilement la composition de cette couche.

Le gap de la couche étant connu grâce à la réflectivité, on en déduit la composition par les relations donnant l'énergie E_g du gap optique des alliages à 2K:

$$E_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}) = 1.606 + 1.592 \cdot x \quad (\text{EQ III-4})$$

$$E_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) = 1.606 \cdot (1-x) + 2.394 \cdot x - 0.26 \cdot x \cdot (1-x)$$

Selon les échantillons, les accidents sur les spectres de réflectivité sont plus ou moins contrastés et par conséquent la mesure du gap présentera une barre d'erreur plus ou moins large. Cette incertitude sur la détermination du gap excitonique des matériaux barrières est à l'origine de l'incertitude sur la composition des barrières et donc sur la détermination des déformations.

On fait l'hypothèse que le tampon de $3\mu\text{m}$, de même composition que les barrières, qui est déposé sur le substrat au début de l'élaboration de chaque échantillon est totalement relaxé par rapport au substrat (figure III-4). Dans ce cas c'est bien la composition des barrières, et elle seule, qui détermine l'état de contraintes des puits. On peut craindre que la relaxation du tampon ne soit que partielle et que les contraintes sur le puits soient dues, en partie, au

substrat. Claire BODIN-DESHAYES ([¹³] p 97-99) a étudié, par double diffraction de rayons X, les contraintes résiduelles de couches épaisses de CdMnTe (avec 0 à 40% de Mn) déposées par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te d'orientation (111). Ses résultats montrent que les couches épitaxiées ne sont plus contraintes par le substrat. Au contraire, elle a mis en évidence une petite "sur-relaxation des couches". Cet effet est faible et n'est pas susceptible de perturber beaucoup le calcul des déformations. Tout au plus $\epsilon_{//}$ peut être diminué de quelques 10⁻⁴ par la sur-relaxation des barrières et du tampon. Si on se reporte à la figure III-7, les effets de contraintes résiduelles, c'est-à-dire de sur-relaxation, se traduiraient par une légère translation de la courbe expérimentale vers les déformations négatives, sans changement de pente de cette courbe. Ce n'est donc pas dans cette voie que l'on trouvera une explication au désaccord entre le champ piézo-électrique calculé et le champ déterminé expérimentalement (figure III-7).

3.2 Détermination du coefficient e_{14} .

A partir du champ électrique et de l'état de contrainte dans les puits, déterminés expérimentalement, nous pouvons déduire la valeur du coefficient e_{14} pour chaque échantillon grâce à la relation:

$$e_{14} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2\sqrt{3}} \frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{c_{11} + 2c_{12}} \frac{F}{\epsilon_{//}} \quad (\text{EQ III-5})$$

La valeur de e_{14} est présentée en fonction de l'état de contrainte du puits sur la figure III-12. On observe de très fortes variations de e_{14} avec les contraintes entre +0.15 et -0.15 C/m² alors que les seules valeurs expérimentales de e_{14} disponibles dans la littérature sont 0.0335 C/m² [4] et 0.035 C/m² [5]. Il faut noter que ces valeurs de la littérature ne proviennent pas d'expériences de contraintes sur un cristal, mais d'expériences d'atténuation d'ondes mécaniques de cisaillement dans les cristaux de CdTe. Dans nos échantillons, le CdTe est sous contrainte statique permanente, et l'intensité de la déformation est énorme: proche de 2%. On peut noter aussi que de telles anomalies de l'effet piézo-électrique n'ont jamais été signalées dans les hétérostructures de semi-conducteurs, ni II-VI ni III-V. En fait le tellure de cadmium est un matériau particulièrement favorable pour la manifestation d'effets piézo-électriques non-linéaires. La piézo-électricité des matériaux binaires à structure blende de zinc, représentée par e_{14} , résulte de deux contributions. On a vu au chapitre I qu'une partie de l'effet est de nature ionique, et l'autre partie de nature électronique. Il se trouve que dans le CdTe ces deux contributions sont de signe opposé et très voisines en valeur absolue. Une petite modification de l'une ou l'autre de ces contributions aura un effet important en proportion de l'effet global (cf table I-1, paragraphe I-1.4). Dans le GaAs, par exemple, on est très loin de cette situation de compensation, par contre on peut s'attendre à des effets non-

linéaires pour InAs, ZnSe ou ZnTe. L'origine de l'effet piézo-électrique non-linéaire sera développée et discutée à la fin du chapitre IV. Nous disposerons alors de davantage de résultats expérimentaux.

Nous avons pu déterminer expérimentalement le module du champ électrique et donc la valeur absolue de e_{14} . Nous avons fait l'hypothèse que le sens du champ électrique restait le même indépendamment du signe de la déformation et donc que e_{14} changeait de signe. Dans un premier temps nous avons fait ce choix pour conserver une variation continue de e_{14} avec la déformation (figure III-12). Par la suite (chapitre IV) nous verrons que les résultats sous haute pression hydrostatique vont aussi dans le sens d'un changement de signe pour e_{14} . Enfin, des résultats théoriques [14] prévoient aussi un changement de signe de e_{14} . Ce changement de signe de e_{14} qui paraît fort probable, bien que l'on ne l'ait pas tout à fait démontré, est à prendre en compte si on élabore des multi-puits pour lesquels les déformations sont de signes opposés dans les puits et dans les barrières pour limiter les contraintes et repousser les épaisseurs critiques. Dans ce cas, le champ piézo-électrique aurait le même signe à travers toute la structure alors que si e_{14} était constant on aurait pu fabriquer un profil de potentiel en dents de scie [15] équilibrant à la fois les effets du champ électrique et les effets de contraintes.

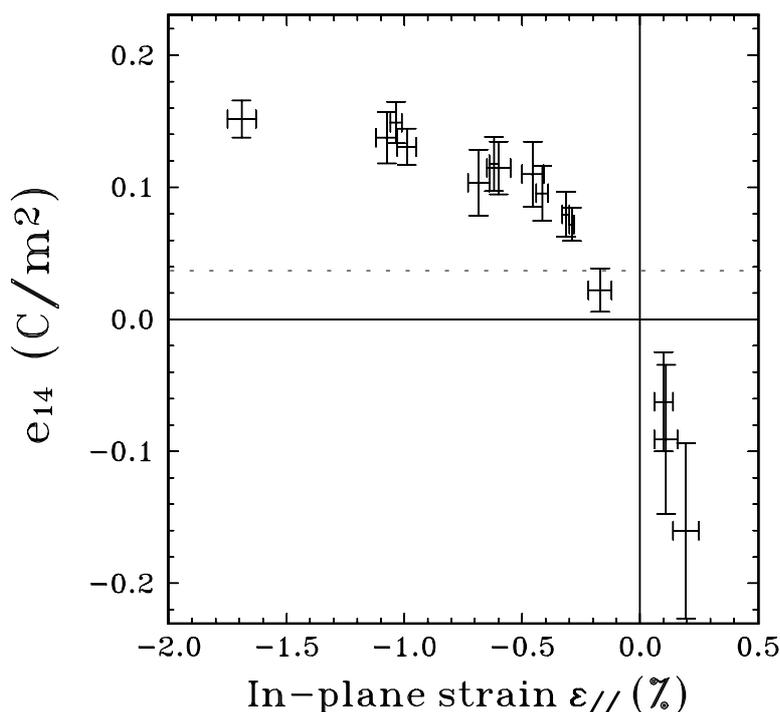


Figure III-12: Connaissant le champ électrique et les déformations dans les échantillons, nous avons pu déterminer pour chaque échantillon la valeur du coefficient piézo-électrique e_{14} . On voit que e_{14} varie énormément avec la contrainte. Cela est la signature d'un effet piézo-électrique fortement non-linéaire dans le tellurure de cadmium. La droite en pointillés représente la valeur de e_{14} donnée dans la littérature pour le CdTe massif [4,5].

4. Conclusion

On a montré expérimentalement que l'effet piézo-électrique n'est pas linéaire dans les couches contraintes de CdTe. C'est un effet original qui n'a pas été observé dans les hétérostructures de semi-conducteurs. Ces résultats ont motivé une étude théorique des non-linéarités de l'effet piézo-électrique dans CdTe par A.D.CORSO, R.RESTA et S.BARONI [14]. Pour notre part, nous avons poursuivi l'investigation expérimentale de cet effet par des expériences de luminescence sous haute pression hydrostatique. L'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux seront confrontés à la fin du chapitre IV.

En ce qui concerne l'élaboration de structures piézo-électriques de type CdTe/CdZnTe [111] ou CdTe/CdMnTe [111], par exemple en vue de réaliser des dispositifs, il est particulièrement important de savoir prévoir quels seront les champs électriques dans les structures. Même si la physique des effets observés n'est pas totalement expliquée, la figure III-12 peut au moins être considérée comme une abaque pour obtenir un coefficient e_{14} adapté à l'état de contrainte des hétérostructures dont on souhaite calculer les caractéristiques et prévoir les propriétés.

Références

- ¹ R.André, C.Deshayes, J.Cibert, Le Si Dang, S.Tatarenko and K.Saminadayar, Phys.Rev. B 42 (1990) 11 392-11 395.
- ² J.Cibert, R.André, C.Deshayes, G.Feuillet, P.H.Jouneau, Le Si Dang, R.Mallard, A.Nahmani, K. Saminadayar, S.Tatarenko, Superlattices and Microstructures 9 (1991) 271-274.
- ³ D.M.Bylander and L.Kleinman, Phys Rev B 38 (1988) 7 480-7 483.
- ⁴ D.Berlincourt, H.Jaffe and L.R.Shiozawa, Phys. Rev. 119 (1963) 1009-1017.
- ⁵ P.Maheswaranathan, R.J.Sladek and U.Debska, Phys. Rev B 31 (1985) 7910-7914.
- ⁶ R.D.Greenough and S.B.Palmer, J. Phys. D 6 (1973) 587.
- ⁷ P.Maheswaranathan, R.J.Sladek and U.Debska, Phys. Rev B 31 (1985) 5212-5216.
- ⁸ R.A.Smith, *Semiconductors* (Cambridge University Press 1959, 1978).
- ⁹ W.Grieshaber, communication personnelle.
- ¹⁰ B.Segall, M.R.Lorentz, R.E.Halsted, Phys. Rev 134A (1964) 751.
- ¹¹ Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol 22 Semiconductors (Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1987).
- ¹² J.K.Furdyna, J.Appl. Phys. 64 (1988) R29.
- ¹³ C.Bodin-Deshayes, Thèse de l'Université Joseph FOURIER - GRENOBLE 1 (5 octobre 1993).
- ¹⁴ Andrea Dal Corso, Raffaele Resta and Stephano Baroni, Phys. Rev. B 47 (1993) 16252-16256.
- ¹⁵ M.P.Halsall, J.E.Nichols, J.J.Davies, P.J.Wright, and B.Cockayne, Surf. Sci. 228 (1990) 41-44.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

Evolution du coefficient piézo-électrique avec la pression hydrostatique.

Ce chapitre traite de l'effet d'une forte pression hydrostatique (jusqu'à 3 GPa) sur les propriétés optiques des puits quantiques piézo-électriques CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe.

Notre but à travers la luminescence sous haute pression est d'étudier la composante e_{14} du tenseur piézo-électrique. On a vu au chapitre III que l'effet piézo-électrique n'est pas linéaire, c'est-à-dire que e_{14} n'est pas constant et dépend des déformations induites par le désaccord de maille entre puits et barrières. L'effet du désaccord de maille peut être séparé en deux contributions: d'une part un changement de volume de la maille (effet hydrostatique), d'autre part un effet de cisaillement. L'effet d'un changement de volume de la maille sur e_{14} peut être étudié grâce aux expériences sous pression hydrostatique. Dans les paragraphes suivants nous allons déterminer expérimentalement la dépendance de e_{14} avec la pression hydrostatique et comparer les résultats obtenus avec les résultats de calculs ab initio des non-linéarités de l'effet piézo-électrique publiés par R. RESTA et al^[1].

Les résultats expérimentaux de photoluminescence sous haute pression hydrostatique ont été obtenus au Service National des Champs Intenses (CNRS-Grenoble) en collaboration avec J. Zeman et M. Zigone.

1 . Dispositif de Haute Pression Hydrostatique à Basse Température.

1.1 Introduction

Les cellules à haute pression intéressaient déjà les géophysiciens au début du 20^e siècle. Leur but était de soumettre des matériaux, en laboratoire, à de très fortes pressions, comme ils le sont dans les entrailles de la Terre [2]. Actuellement les effets de pression sur les matériaux constituent une branche de la physique du solide: la pression peut aller jusqu'à modifier la structure d'un cristal, provoquer des transitions de phase, transformer un isolant en conducteur... C'est seulement depuis une trentaine d'années que ces cellules de haute pression sont formées avec des enclumes de diamant. L'avantage du diamant est double: tout d'abord c'est le plus dur des matériaux connus et les cellules ainsi constituées permettent d'atteindre des pressions énormes de l'ordre de quelques centaines de giga-pascals (1 GPa = 10 kbar \approx 10⁴ atmosphères). Remarque: au fond des plus grandes fosses marines, à 10 km sous la mer la pression n'est que de 0,1 GPa. D'autre part, le diamant est transparent dans une large gamme

de longueurs d'onde ; cela permet d'envisager diverses études sur un échantillon: diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, microscopie, et en ce qui nous concerne directement : photoluminescence excitée dans le visible.

1.2 La cellule à enclumes de diamant

La cellule à enclumes de diamant que nous avons utilisée est formée d'un joint en acier inoxydable embouti entre deux diamants. Le joint est formé d'une plaquette d'aluminium de $250\ \mu\text{m}$ d'épaisseur percée d'un trou de $300\ \mu\text{m}$ de diamètre (figure IV-1). C'est à l'intérieur de ce trou que sera placé l'échantillon à étudier. Lorsque l'on applique la pression, le métal se déforme et le volume de ce trou diminue. Il en résulte que les dimensions typiques d'un échantillon doivent être inférieures à $40\ \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une surface de l'ordre de $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$.

En plus de l'échantillon à étudier, la cellule doit contenir un fluide qui transmet la pression de manière hydrostatique. Les milieux hydrostatiques couramment utilisés sont le xénon ou un mélange éthanol-méthanol (1/5 éthanol + 4/5 méthanol). Nous avons travaillé à des pressions relativement modérées, inférieures à 3,3 GPa, pour lesquelles le mélange éthanol-méthanol convient bien.

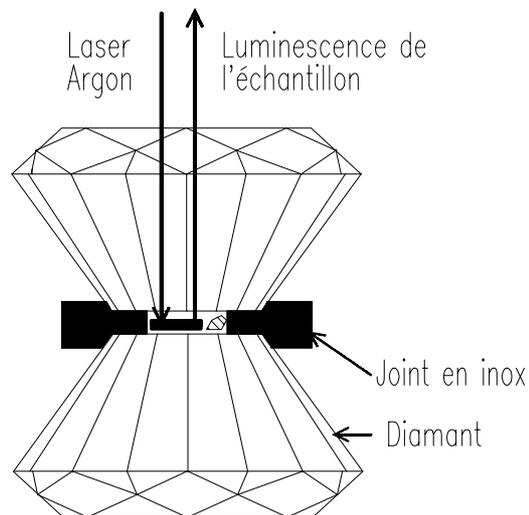


Figure IV-1 Représentation schématique de la cellule à enclumes de diamant. Au coeur de la cellule un fragment de rubis est représenté en hachuré et l'échantillon en noir.

1.3 Mesure de la pression

Il est bien entendu inconcevable de connecter la cellule à un instrument de mesure de pression. Cette difficulté est contournée en introduisant dans la cellule un petit rubis qui servira de sonde. Il existe dans la luminescence du rubis une raie intense dans le rouge appelée R_1 , facilement identifiable ($\lambda=6942\text{\AA}$) et dont la longueur d'onde d'émission est une fonction connue de la pression. Dans la pratique, on place un fragment de rubis à l'intérieur de la cellule et un à l'extérieur. L'écart de pression ΔP entre ces deux rubis est relié à l'écart d'énergie entre leur luminescence $\Delta\sigma$ grâce à une calibration réalisée en 1975 par G.J.Piermarini et al. [3]:

$$\Delta P(\text{GPa}) = \frac{\Delta\sigma(\text{cm}^{-1})}{7,53} = 1.071\Delta E(\text{meV}) \quad (\text{EQ IV-1})$$

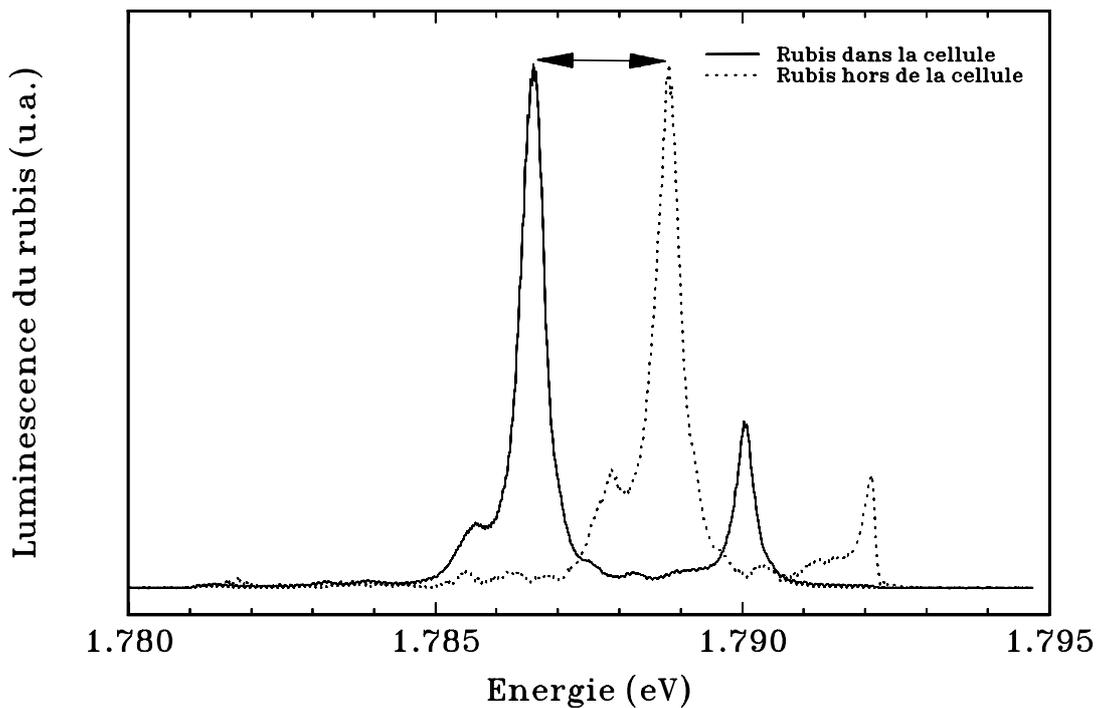


Figure IV-2: Sur cet exemple on déduit, d'un déplacement des raies de luminescence du rubis de 2.2 meV, une pression dans la cellule à enclumes de diamant de 2.4 GPa.

1.4 Le cryostat

Tous les résultats de luminescence ont été obtenus dans un cryostat à circulation d'hélium gazeux. Ce dispositif nous limite à une température d'environ 35 K mais il présente l'avantage d'être d'un maniement plus souple qu'un cryostat à immersion. Cela facilite les

remontées à température ambiante de la cellule à enclumes de diamant lorsque l'on veut changer la pression. Ce dispositif permet de traiter deux points de pression en une dizaine d'heures quand tout va pour le mieux...

2. Expériences sur les puits quantiques piézo-électriques.

2.1 Les échantillons utilisés - Description.

Nous avons choisi trois échantillons parmi ceux étudiés au chapitre III pour la détermination du champ électrique et du coefficient piézo-électrique. Il s'agit d'échantillons contenant plusieurs puits contraints d'orientation [111] de largeurs différentes séparés par des barrières non contraintes. Dans un échantillon donné, la largeur est le seul paramètre qui diffère d'un puits à l'autre.

Sur la courbe de e_{14} en fonction du désaccord de maille (figure IV-12), nous avons choisi deux échantillons dans la région de changement de pente: M072V et M128V dont les puits sont en compression biaxiale et l'échantillon M231V représentatif des échantillons dont les puits sont en extension biaxiale, dans une région où e_{14} varie rapidement avec le désaccord de maille.

TABLE IV-1

Echantillon	Composition des barrières	Composition du puits	Largeur des puits (MC)	Champ piézo-électrique évalué à pression atmosphérique (mV/Å)	e_{14} évalué à pression atmosphérique (C/m ²)
M072V	Cd _{1-x} Mn _x Te x=18.7±1%	CdTe	34	0.95±0.15	0.095±0.021
			24.7		
			14.9		
			45.8		
			56		
M128V	Cd _{1-x} Mn _x Te x=13.3±0.5%	CdTe	39.2	0.50±0.07	0.072±0.013
			52.5		
			65.9		
			79.2		
M231V	Cd _{1-x} Mn _x Te x=16.8±0.4%	Cd _{1-z} Zn _z Te z=8±0.5%	28	0.15±0.03	0.063±0.056
			18		
			50		

Les largeurs de puits sont données en mono-couches (MC). 1 MC ≈ 3.75 Å

Tous les substrats sont du type Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te d'orientation [111] désorientés de 4°.

2.2 Domaine de pression étudié - Transition de phase

A la pression de 3.3 GPa le tellure de cadmium passe de la structure de blende de zinc à une structure de type NaCl. Cette transition de phase détruit les échantillons de manière irréversible [4,5]. De plus, pour s'assurer d'une bonne hydrostaticité dans la cellule, tous les changements de pression sont faits à température ambiante, température à laquelle le mélange éthanol / méthanol reste fluide. Par contre, les mesures de photoluminescence sont réalisées à basse température (≈ 35 K). Lors du refroidissement de 300 à 35 K la pression chute dans la cellule d'environ 0.5 GPa. Par conséquent, compte tenu de la transition de phase à 3.3 GPa nous n'avons travaillé qu'entre 0 et 2.7 GPa.

2.3 Préparation des échantillons - Polissage.

Les échantillons bruts ont une surface de quelques millimètres carrés et une épaisseur d'environ 700 μm qui correspond principalement au substrat: la partie active de l'échantillon, celle réalisée par épitaxie par jets moléculaires, n'a que quelques micromètres d'épaisseur. Pour pouvoir introduire les échantillons dans la cellule de pression nous avons dû amincir le substrat par polissage mécanique jusqu'à atteindre une épaisseur globale d'environ 50 μm . La technique utilisée est une abrasion mécanique à la pâte diamantée. Cette abrasion n'est pas sans effet sur la qualité structurale de l'échantillon: Hänert et Wienecke [6] ont publié des résultats à ce sujet. Ils ont observé sur un cristal de CdTe poli avec une poudre de Cr_2O_3 calibrée à 1 μm que les 3 μm de surface sont polycristallins et au-delà l'échantillon présente une forte densité de dislocations sur une épaisseur de 20 μm . Nous avons procédé à un polissage par étapes successives en utilisant une pâte diamantée calibrée à 30, 9, 3, et 1 μm pour finir. Malgré ces précautions, la qualité optique des échantillons est moins bonne après polissage (les conséquences du polissage sur la luminescence seront discutées dans le paragraphe suivant).

2.4 Résultats de photoluminescence à basse température.

- Dégradation de la qualité optique des échantillons par le polissage.

Les spectres de luminescence révèlent la détérioration subie par l'échantillon lors de l'abrasion mécanique du substrat. L'intensité de luminescence chute fortement après polissage, même en restant à pression atmosphérique (figure IV-3). Cet effet est d'autant plus important que les puits sont larges. Cela peut être expliqué par la présence du champ électrique dans les puits: la durée de vie radiative est augmentée dans les puits quantiques piézo-électriques par la

séparation spatiale de l'électron et du trou. Il en résulte que dans les puits les plus larges les porteurs ont davantage de temps pour se piéger sur des défauts non radiatifs, ce qui fait chuter le taux de recombinaison radiative. Cette explication est cohérente avec le fait que l'intensité de photoluminescence diminue fortement avec la largeur du puits dans l'échantillon M072V qui présente un champ piézo-électrique de l'ordre de $1\text{mV}/\text{\AA}$ alors que pour l'échantillon M231V dans lequel le champ électrique est faible (de l'ordre de $0,15\text{ mV}/\text{\AA}$) les intensités relatives des raies de luminescence ont été très peu modifiées par le polissage.

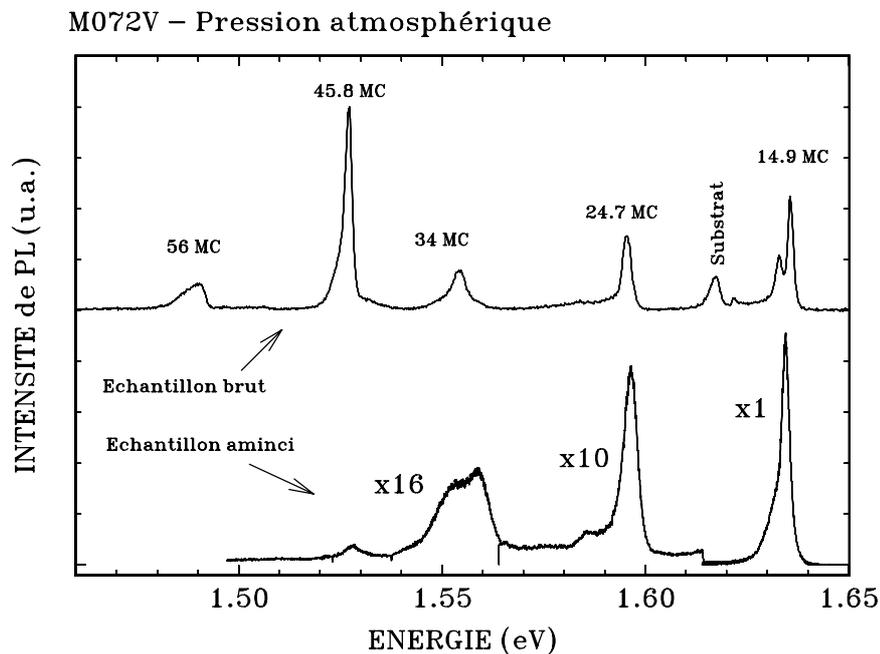


Figure IV-3 : L'abrasion mécanique d'une partie du substrat détériore fortement les qualités optiques des échantillons indépendamment de la pression appliquée.

La disparition de la luminescence du substrat entre les spectres pris avant ou après le polissage mécanique des échantillons (figure IV-3) va aussi dans le sens de l'apparition de défauts non radiatifs au cours du polissage.

M231V – 35K

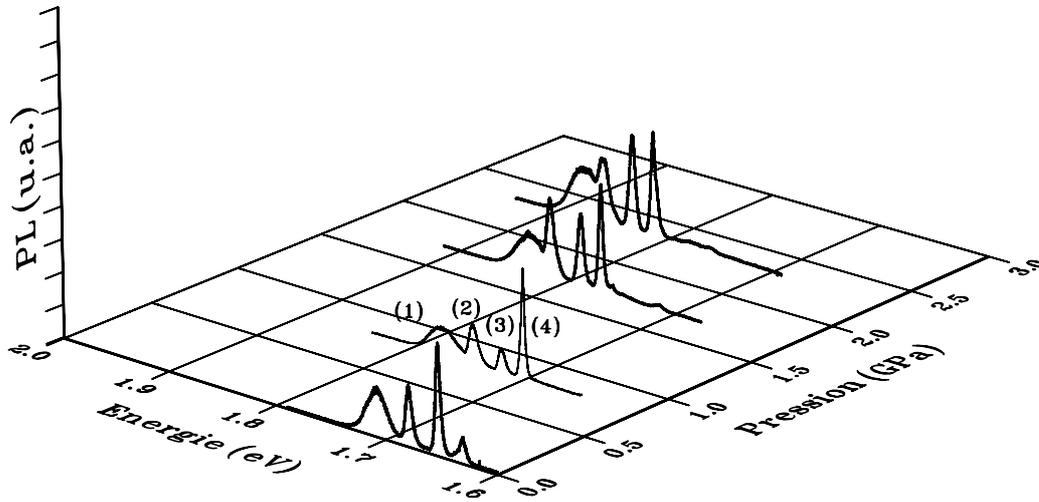


figure IV-4 (a)

M072V – 35K

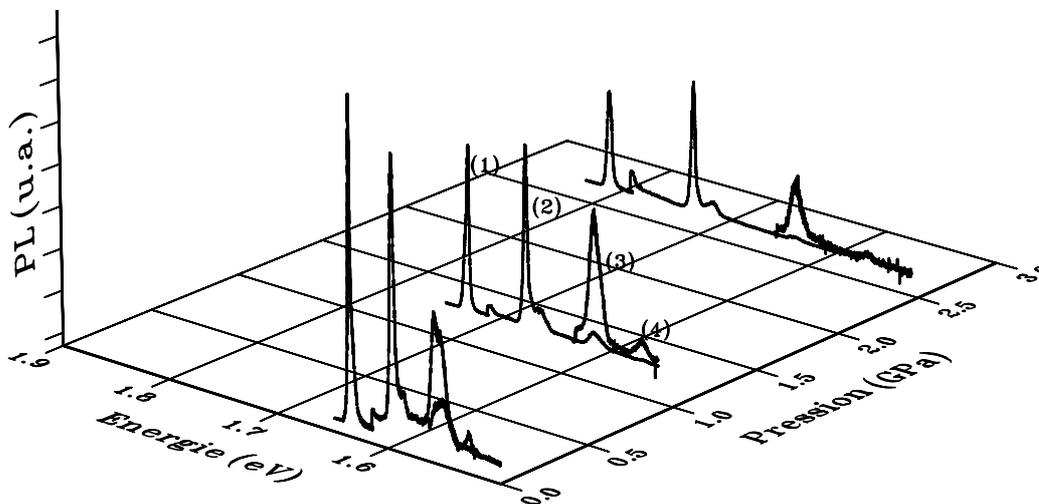


Figure IV-4 (b)

Figure IV-4 : Cette figure présente deux types d'évolution de la photoluminescence avec la pression:

(a) **Echantillon M231V**: le spectre se déplace en bloc avec la pression, l'effet qui prédomine est une variation du gap avec la pression. (1)=raie attribuée à des défauts liés à l'abrasion mécanique, (2)=puits de 18 MC, (3)=puits de 28 MC, (4)=puits de 50 MC.

(b) **Echantillon M072V**: le spectre se dilate en énergie sous l'effet de la pression. Cet effet est directement lié à une augmentation du champ piézo-électrique dans les puits. (1)=puits de 14.9 MC, (2)=puits de 24.7 MC, (3)=puits de 34 MC, (4)=puits de 45.8 MC.

-Effets de la pression sur la photoluminescence des puits quantiques piézo-électriques.

Quelques spectres de luminescence à différentes pressions sont donnés à titre d'exemple sur la figure IV-4. On peut voir sur cette figure deux types de comportement. Pour l'échantillon M072V dans lequel une modification importante du champ piézo-électrique s'opère avec la pression, on observe une séparation entre les raies qui croît avec la pression hydrostatique. Cet effet se superpose avec un déplacement global du spectre vers les hautes énergies lié à une augmentation du gap de CdTe avec la pression. Dans le cas de l'échantillon M231V (figure IV-4(a)) pour lequel les effets de champ électrique sont très faibles, on observe essentiellement un déplacement global du spectre. L'interprétation de ces différents effets sera développée au paragraphe 3 de ce chapitre.

3. Analyse des résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux provenant de l'échantillon M072V permettent une détermination précise de l'évolution de e_{14} avec la pression hydrostatique. Par contre, les deux autres échantillons étudiés sous pression : M231V et M128V sont plus délicats à exploiter. En effet, le champ piézo-électrique et le désaccord de maille sont très faibles dans l'échantillon M231V ; il en résulte que l'on ne peut pas en extraire e_{14} sans une très large barre d'erreur. Et en ce qui concerne M128V, le polissage mécanique a dégradé l'échantillon et seulement deux puits ont pu être observés sous pression. Cela ne suffit pas pour déterminer le champ piézo-électrique avec précision. Nous allons donc commencer par déterminer les effets de la pression sur e_{14} à partir de l'échantillon M072V. Dans une seconde étape nous utiliserons le résultat obtenu pour calculer l'évolution des spectres des échantillons M128V et M231V sous pression hydrostatique. Les spectres ainsi calculés seront confrontés à l'expérience.

3.1 Evolution de e_{14} avec le volume de la maille.

On utilise les spectres sous pression de l'échantillon M072V pour en déduire un premier résultat "brut" qui est l'évolution du champ électrique dans les puits en fonction de la pression appliquée. Ce résultat sera ensuite interprété en terme de variation de e_{14} en fonction de $\frac{\Delta a_0}{a_0}$ variation relative du paramètre de maille sous l'effet de la pression.

- Détermination du champ piézo-électrique:

On a pu suivre le déplacement des raies de luminescence de quatre puits quantiques avec la pression et en déduire pour chaque valeur de la pression le champ piézo-électrique

dans l'échantillon. La méthode utilisée est la même que celle présentée au chapitre III à pression atmosphérique. On rappelle que pour la transition fondamentale:

$$E_{\text{transition}} = E_{\text{GapCdTe}} + E_{\text{confinement}}(\text{électron}) + E_{\text{confinement}}(\text{trou}) - |eFLz| \quad (\text{EQ IV-2})$$

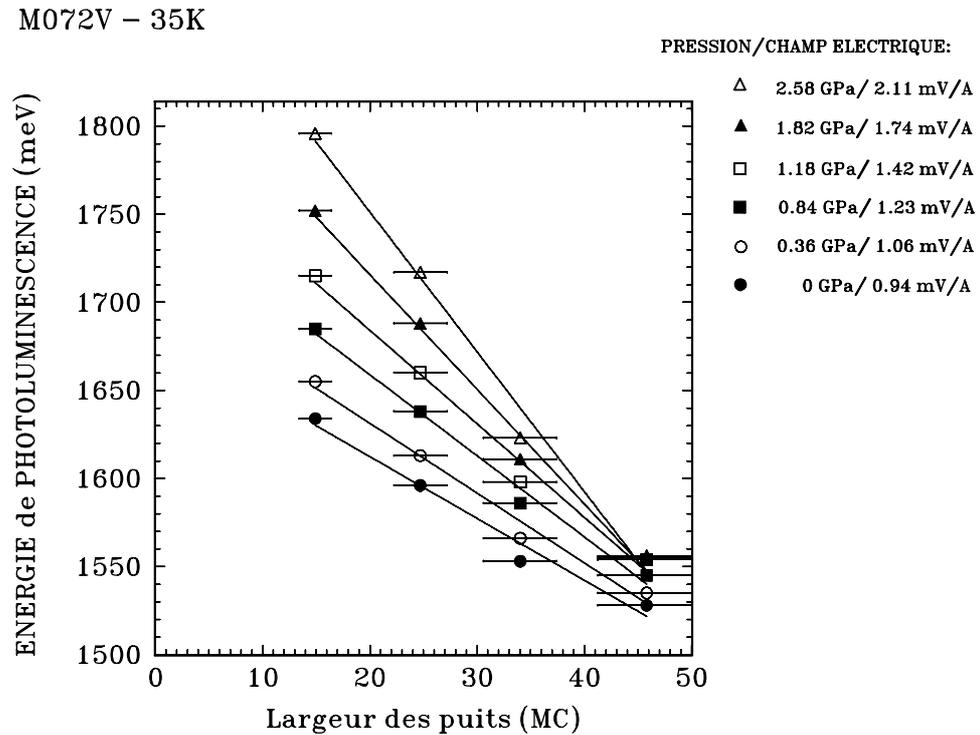


Figure IV-5: L'énergie de la transition fondamentale des puits varie linéairement avec la largeur des puits. La pente de ces droites est directement reliée à la valeur du champ électrique ($1\text{MC} \approx 3.75 \text{Å}$).

Dans l'échantillon M072V, compte tenu du champ électrique de l'ordre du $\text{mV}/\text{Å}$ et des largeurs de puits importantes, on se trouve dans des conditions telles que les énergies de confinement des électrons et des trous ne dépendent pas de la largeur des puits. Ainsi, les énergies de transition observées en luminescence varient linéairement avec la largeur des puits avec une pente directement reliée au champ piézo-électrique: seul le terme $eFLz$ varie dans l'équation (EQ IV-2). On obtient ainsi (figure IV-5) l'évolution du champ piézo-électrique avec la pression hydrostatique. Dans le cas de l'échantillon M072V on observe un doublement du champ électrique (de 1 à 2 $\text{mV}/\text{Å}$) lorsque la pression passe de 0 à 2.6 GPa.

-Interprétation de la pression en terme de diminution du paramètre de maille:

L'équation d'état semi-empirique de Murnaghan permet de relier les variations de pression aux variations de volume [5,7,8]. Le point de départ consiste à postuler une variation linéaire du module de rigidité $-\frac{dP}{d \ln V}$ avec la pression:

$$\left(-\frac{dP}{d \ln V} \right) = B_0 + B'_0 P \quad (\text{EQ IV-3})$$

(P est la pression, V le volume, $B_0 + B'_0 P$ le module de rigidité dépendant de P)

En résolvant cette équation différentielle pour $V = a_0^3$, (volume d'une maille) on obtient une variation relative du paramètre de maille avec la pression donnée par :

$$a_0(P) = a_0(0) \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{-\frac{1}{3B'_0}} \quad (\text{EQ IV-4})$$

avec: $a_0(P) = a_0(0) + \Delta a_0$

	GaAs [9]	ZnTe [10]	CdTe [8]	Cd _{0.65} Mn _{0.35} Te [8]	Cd _{0.35} Mn _{0.65} Te [8]
B ₀ (GPa)	77	48,0	42 ± 2	40 ± 2	40,5 ± 2
B' ₀	4,6	4,7	6,4 ± 0,6	6,6 ± 0,6	6,3 ± 0,6

Table IV-2-

Cette équation nous renseigne sur le paramètre de maille, mais elle permet aussi de calculer le cisaillement induit par la pression entre deux matériaux de rigidité différente reliés par épitaxie. Pour un puits quantique de CdTe contraint, par épitaxie cohérente entre des barrières Cd_{1-x}Mn_xTe (ici x < 20%), la déformation induite dans le plan de croissance de l'échantillon est donnée (en fonction de la pression) par:

$$\varepsilon_{//}(P) = \frac{a_{0\text{barrière}}(P) - a_{0\text{puits}}(P)}{a_{0\text{puits}}(P)} \quad (\text{EQ IV-5})$$

Les modules de rigidité B_0 et B'_0 des matériaux puits et barrière sont très voisins (table IV-2) et par la suite on fera l'hypothèse que la compression est la même pour les puits et les barrières, ce qui justifie l'approximation suivante:

$$\varepsilon_{//}(P) \approx \frac{a_{0 \text{ barrières}}(0) - a_{0 \text{ puits}}(0)}{a_{0 \text{ puits}}(0)} = \varepsilon_{//}(0) \quad (\text{EQ IV-6})$$

Les substrats des échantillons soumis à la haute pression sont de composition $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$, ce qui permet de considérer que le substrat se comprime aussi de manière comparable à la structure épitaxiée et n'induit pas de cisaillement. A titre d'exemple, une pression hydrostatique de 1GPa induit une variation relative de paramètre de maille de:

$$\begin{aligned} & -0.74\% \text{ pour CdTe} \\ & -0.73\% \text{ pour Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te} \\ & -0.76\% \text{ pour Cd}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{Te} \end{aligned}$$

Les écarts entre les différents matériaux utilisés sont donc de 10^{-4} . Par contre, pour des échantillons épitaxiés sur substrats GaAs, la différence de module de rigidité produirait un cisaillement fortement dépendant de la pression: pour une pression de 1 GPa la variation de paramètre de maille de GaAs serait de -0.42% ; mais nous n'avons pas abordé ce cas expérimentalement.

-Résultats:

$$\|\vec{F}\| = \frac{2\sqrt{3} e_{14}}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \varepsilon_{//} \quad (\text{EQ IV-7})$$

De la relation entre déformation et champ piézo-électrique (EQ IV-7) et de l'équation de Murnaghan (EQ IV-3 et IV-4) on tire l'évolution de e_{14} avec le paramètre de maille qui est résumée dans la table IV-3.

Echantillon M072V

P(GPa)	0	0,36	0,84	1,18	1,82	2,58
$\frac{\Delta a_0}{a_0}$ (%) (pression + désaccord de maille)	- 0,16	- 0,44	- 0,78	- 1,01	- 1,42	- 1,87
F (mV/Å)	0,94	1,06	1,23	1,42	1,74	2,11
e_{14} (C/m ²)	0,094	0,106	0,125	0,143	0,175	0,212

Table IV-3-

Les coefficients d'élasticité C_{ij} dépendent un peu de la pression [11] mais cela se traduit par une variation de quelques pour cent du terme en C_{ij} dans l'expression de F, alors que les effets observés montrent que F a plus que doublé.

Il est intéressant de comparer l'évolution de e_{14} que l'on vient d'obtenir sur un échantillon sous différentes pressions, avec les variations de e_{14} lorsque l'on change de désaccord de maille $\epsilon_{//}$ en changeant la composition des échantillons. Dans ce dernier cas les déformations induites par le désaccord de maille peuvent se décomposer en deux contributions: une partie purement hydrostatique et une partie de cisaillement (de trace nulle). Dans un repère tel que l'axe de croissance [111] soit confondu avec (Oz) on a :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \frac{4c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \begin{pmatrix} \epsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{//} \end{pmatrix} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \begin{pmatrix} \epsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & -2\epsilon_{//} \end{pmatrix}$$

(EQ IV-8a)

Grâce à cette relation, nous avons obtenu le changement de volume de la maille (ou du paramètre de maille) provoqué par le désaccord de maille $\epsilon_{//}$:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \frac{1}{3} \frac{dV}{V} = \frac{4c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \epsilon_{//} \quad (\text{EQ IV-8b})$$

La figure IV-6 reprend les résultats de la figure III-12 montrant e_{14} en fonction du désaccord de maille $\epsilon_{//}$. Le désaccord de maille a été converti en variation de paramètre de maille $\frac{\Delta a_0}{a_0}$

de manière à présenter simultanément l'effet de la pression hydrostatatique et l'effet du désaccord de maille sur la valeur de e_{14} .

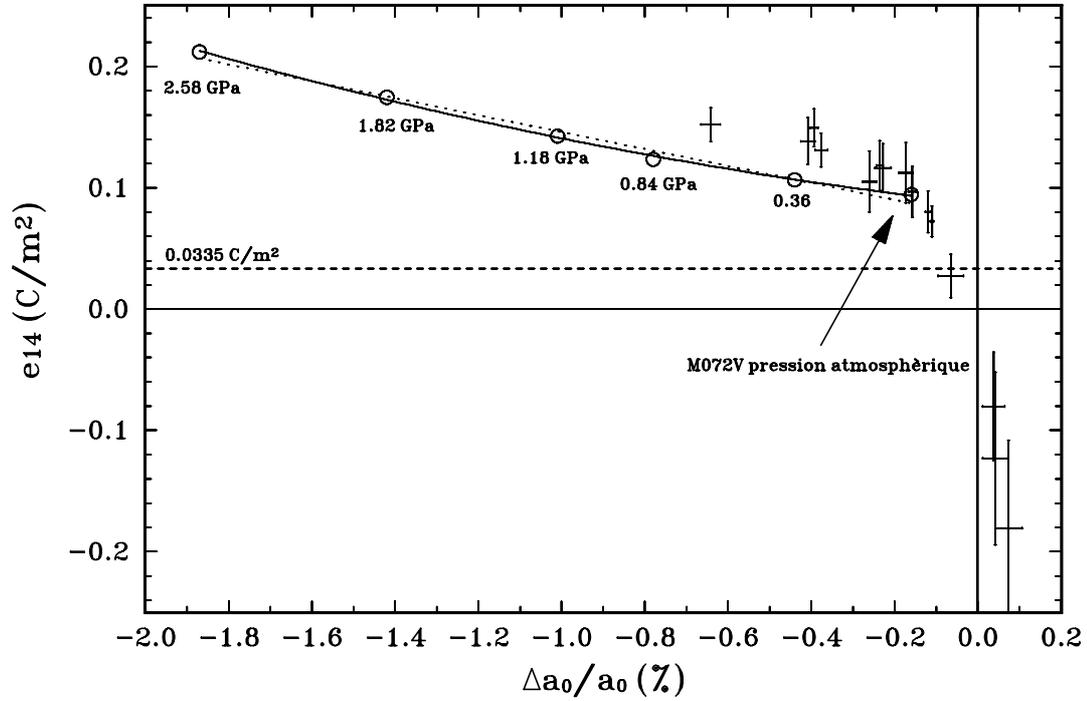


Figure IV-6: (à comparer à la figure III-12) Effet de la pression hydrostatatique sur la valeur du coefficient piézo-électrique pour l'échantillon M072V. La valeur de e_{14} publiée par D.Berlincourt [12] est de 0.0335 C/m².

Pour l'échantillon M072V, on peut représenter la variation de e_{14} avec le paramètre de maille soit par une équation linéaire soit par une équation quadratique. Dans chacune de ces deux hypothèses nous avons déterminé le meilleur ajustement avec les points expérimentaux par la méthode des moindres carrés. On obtient comme équations représentatives des variations de e_{14} :

$$\Delta e_{14} = -0.038 \left(\frac{\Delta a_0}{a_0} \% \right) + 0.016 \left(\frac{\Delta a_0}{a_0} \% \right)^2 \quad (\text{EQ IV-9})$$

(courbe continue sur la figure IV-6)

ou encore:

$$\Delta e_{14} = -0.070 \left(\frac{\Delta a_0}{a_0} \% \right) \quad (\text{EQ IV-10})$$

(droite en pointillés sur la figure IV-6).

On verra dans le paragraphe suivant que les calculs de modélisation de l'évolution des spectres avec la pression sont très sensibles à l'expression que l'on utilise pour modéliser les variations de ϵ_{14} avec les variations du paramètre de maille, et le choix d'utiliser les équations (EQ IV-9) ou (EQ IV-10) n'est pas anodin.

3.3 Modélisation du déplacement observé des raies de luminescence avec la pression.

Parmi les trois échantillons sur lesquels nous avons travaillé (présentés dans la table IV-1), l'échantillon M072V nous a fourni des résultats expérimentaux riches en informations d'où nous avons pu extraire avec précision l'évolution du champ électrique (et du coefficient ϵ_{14}) avec la pression. Pour l'échantillon M128V, les défauts engendrés par le polissage font que l'on a pu suivre l'évolution avec la pression de seulement deux puits. Cet échantillon ne permet donc pas un suivi aussi précis du champ électrique que l'échantillon M072V. L'échantillon M231V a donné de bons résultats de spectroscopie mais il présente un champ piézo-électrique très faible qu'on ne peut pas déterminer avec une bonne précision relative. Nous avons donc choisi de conserver l'évolution de ϵ_{14} avec la pression, déterminée à partir de l'échantillon M072V (EQ IV- 9 et 10), et de l'utiliser pour réaliser le calcul de l'évolution des spectres, avec la pression, pour nos trois échantillons. La comparaison des spectres calculés et des spectres expérimentaux nous permettra de confirmer la validité des effets de pression sur la valeur de ϵ_{14} .

- Principes du calcul

Pour chaque échantillon et pour chaque valeur de pression expérimentale, on calcule le champ électrique dans les puits en utilisant la valeur expérimentale de ϵ_{14} déterminée à pression atmosphérique corrigée des effets de pression selon l'équation (EQ IV-9) ou l'équation (EQ IV-10). Le champ qui en résulte est injecté dans le calcul des énergies de confinement des électrons ou des trous par un modèle de fonction enveloppe (cf chapitre I). Ce champ intervient aussi dans le terme eFL_z de l'expression de l'énergie d'une transition d'un puits piézo-électrique (EQ IV-2).

Ici, on ne peut pas se contenter de prendre en compte l'évolution du champ électrique uniquement à travers le terme eFL_z . Quand on s'intéresse aux variations des largeurs de puits L_z pour des puits suffisamment larges, les énergies de confinement sont quasi-constantes et tout l'effet provient de eFL_z . Par contre toute variation du champ électrique se répercute à la

fois sur eFL_z et sur l'énergie de confinement. En effet, le confinement est dû à un puits triangulaire dont la pente est définie par le champ électrique.

Il reste un effet de pression à prendre en compte, il s'agit de l'évolution du gap de CdTe avec la pression. Un échantillonnage représentatif des données publiées à ce sujet est résumé dans le tableau suivant :

Grandeur considérée (meV)	dépendance en P(GPa)	Conditions expérimentales et références
Gap CdTe	$(65 \pm 2) P$	2K [13]
Gap CdTe	$80P - 0.16P^2$	300 K [14]
e_1h_1 dans un puits quantique [001] CdTe/CdZnTe	$(82.1 \pm 1.5)P - (0.42 \pm 0.08)P^2$	1.8 K [5].
Gap CdTe	$83P - 0.40P^2$	300 K
Gap $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$	$77P - 0.39P^2$	[15]

Table IV-4-

Nous avons travaillé avec des pressions inférieures à 3 GPa pour lesquelles le terme quadratique de l'évolution du gap avec la pression est négligeable. C'est une variation du gap $\Delta E_g(\text{meV}) = 72.P(\text{GPa})$ qui donne le meilleur ajustement entre les calculs et les résultats expérimentaux (à 35K) pour l'ensemble des échantillons étudiés. Nous avons optimisé cet ajustement grâce au puits le plus étroit de l'échantillon M072V qui est peu sensible à la valeur du champ électrique (figure IV-7).

- *Résultats: expérience et calculs pour trois échantillons.*

Nous avons modélisé l'évolution des spectres avec la pression en utilisant la dépendance quadratique de e_{14} avec le paramètre de maille (EQ IV-4). Les courbes calculées ont été ajustées aux résultats expérimentaux à pression nulle. Elles représentent donc les variations de l'énergie des transition E_{1H1} avec la pression. Cet ajustement permet de s'affranchir en partie du fait que les calculs ne prennent pas en compte l'énergie de liaison de l'exciton. On estime que les variations de l'énergie de liaison avec la pression ne dépassent pas 10 meV et peuvent être négligées (cf chapitre V). On constate un très bon accord entre théorie et expérience pour les trois échantillons étudiés (figures IV-7, IV-8, IV-9). Cet accord est un peu moins bon pour le puits de 34 MC de l'échantillon M072V, cela peut être attribué à une erreur sur la largeur nominale du puits. On peut faire la même remarque sur la figure IV-5 pour la détermination expérimentale du champ électrique.

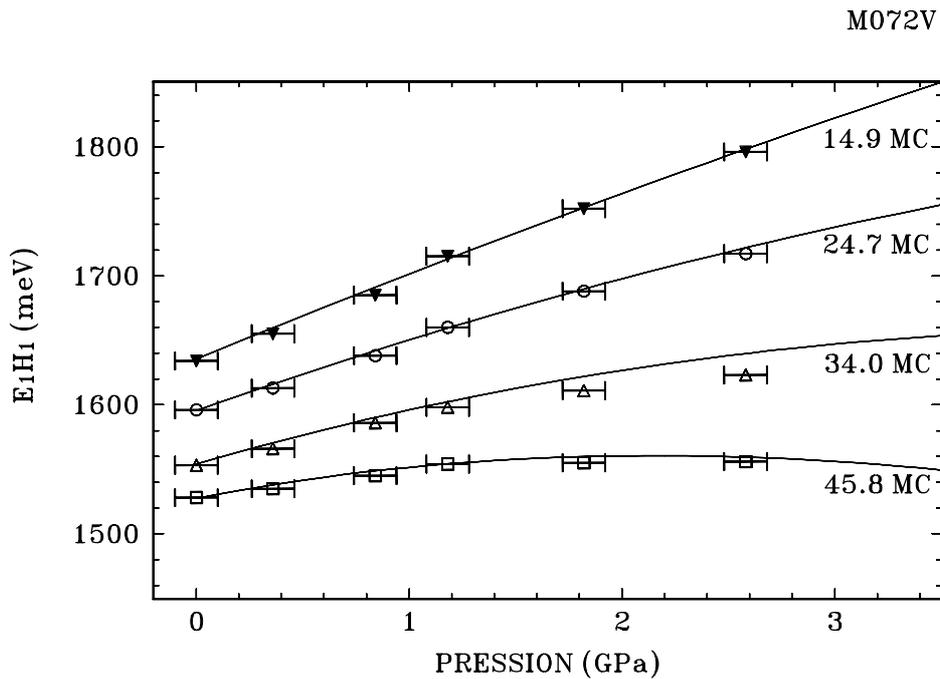


Figure IV-7: Evolution des raies de photoluminescence de l'échantillon M072V avec la pression. C'est de cet échantillon que l'on peut tirer le plus d'information: on a pu suivre l'évolution avec la pression de la luminescence de quatre puits. Le puits le plus étroit est peu sensible aux effets de champ électrique alors que les puits les plus larges reflètent à la fois une augmentation du gap et un accroissement du champ électrique avec la pression. Les courbes en trait plein sont des courbes théoriques prenant en compte une dépendance quadratique de ϵ_{14} avec le paramètre de maille (EQ IV-9).

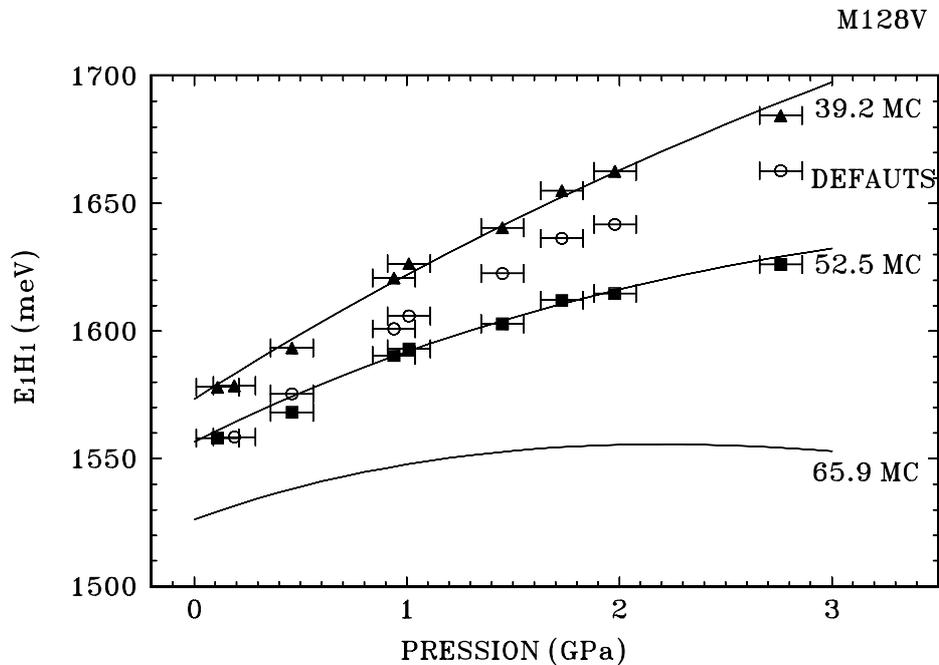


Figure IV-8: Evolution des raies de photoluminescence de l'échantillon M128V avec la pression. La luminescence du puits le plus large n'a pas été observée, mais elle a tout de même été calculée.

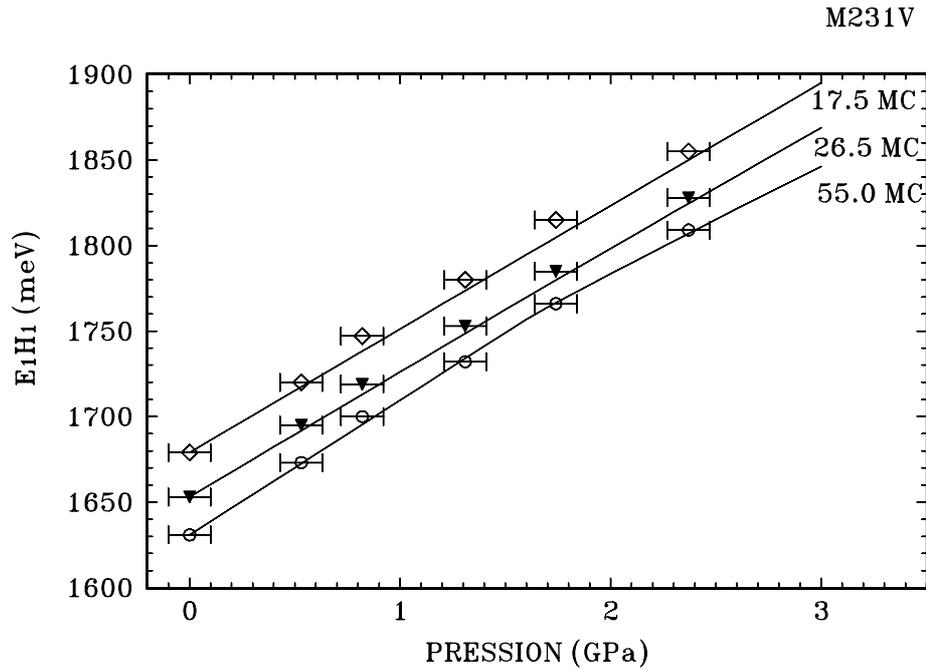


Figure IV-9: Evolution des raies de photoluminescence de l'échantillon M231V avec la pression. Le champ électrique reste dans tous les cas très faible et on observe surtout l'effet de la pression sur la valeur du gap des matériaux utilisés.

L'ajustement entre calculs et expérience est très sensible à la loi utilisée pour la variation de ϵ_{14} avec le paramètre de maille: nous avons repris les mêmes calculs avec une dépendance linéaire de ϵ_{14} avec la variation relative de paramètre de maille (EQ IV-10) et non pas quadratique (EQ IV-9). Bien que les courbes d'équation (EQ IV-9) et (EQ IV-10) soient très proches dans l'intervalle de pression qui nous intéresse (figure IV-6), les champs électriques que l'on en déduit sont suffisamment différents pour que les énergies calculées diffèrent fortement des résultats expérimentaux. Les figures IV-10 et IV-11 comparent les calculs issus de l'équation (EQ IV-10) (courbes en tirets) à ceux issus de l'équation (EQ IV-9) (traits continus). On voit que ce nouveau calcul ne donne pas les bonnes valeurs d'énergie et la courbure de E_{1H_1} en fonction de la pression se trouve inversée sur plusieurs exemples.

Cette modélisation du déplacement des raies de photoluminescence avec la pression pour 3 échantillons confirme l'évolution de ϵ_{14} , initialement extraite des résultats expérimentaux sur l'échantillon MO72V, avec la pression ou la variation de paramètre de maille. Le résultat à retenir est celui de l'équation (EQ IV-9) que l'on rappelle ici:

$$\Delta\epsilon_{14} = -0.038 \left(\frac{\Delta a_0}{a_0} \% \right) + 0.016 \left(\frac{\Delta a_0}{a_0} \% \right)^2, \quad \text{pour } \frac{\Delta a_0}{a_0} \% \text{ variant de } 0 \text{ à } -2\%.$$

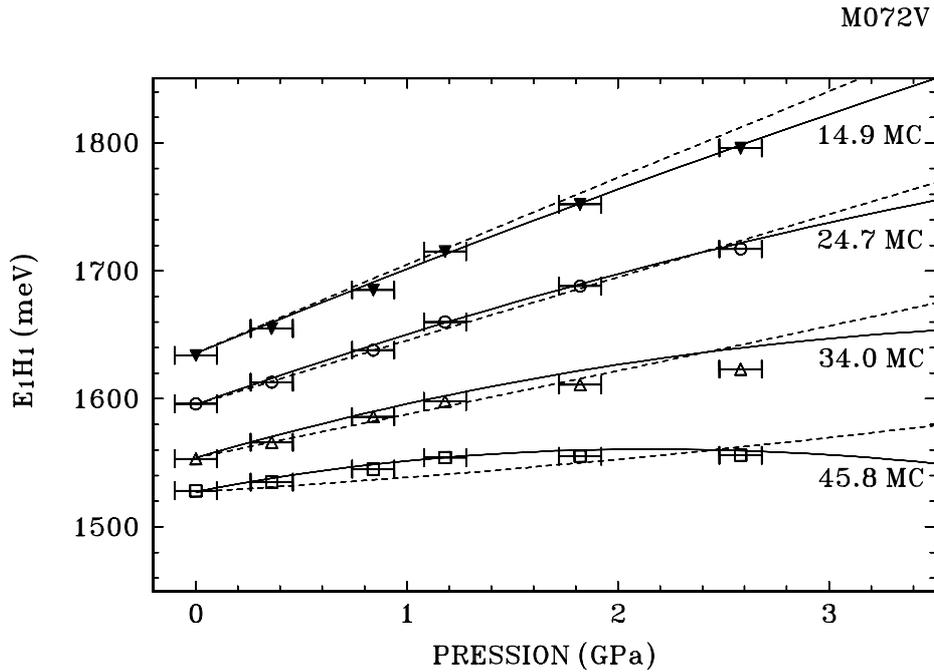


Figure IV-10: Echantillon M072V, comparaison des calculs avec une loi de variation quadratique de ϵ_{14} avec les variations relatives de paramètre de maille (traits pleins) et avec une loi linéaire (traits pointillés).

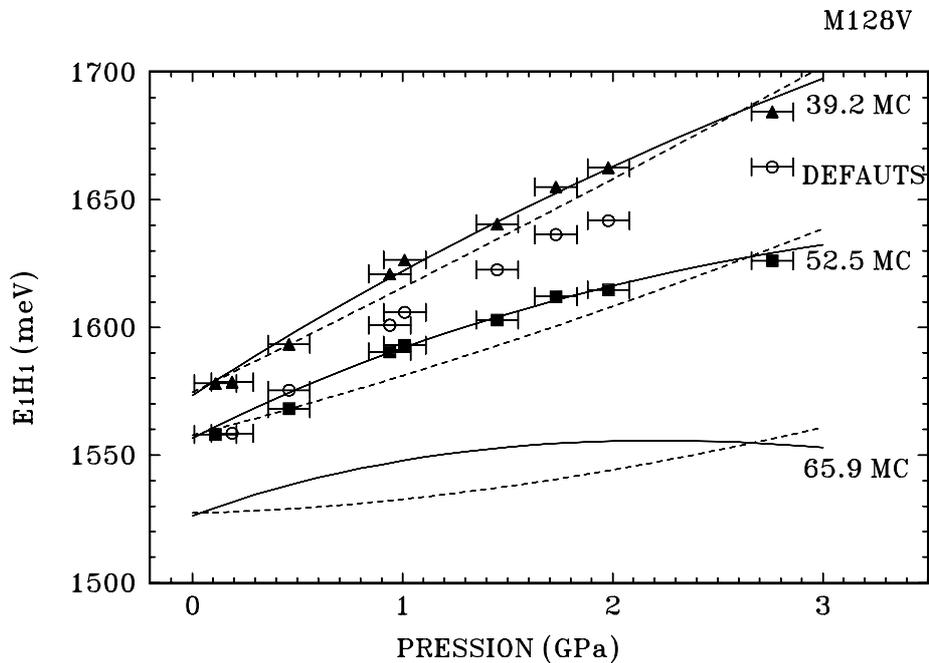


Figure IV-11: Echantillon M128V, comparaison des calculs avec une loi de variation quadratique de ϵ_{14} avec les variation relatives de paramètre de maille (traits pleins) et avec une loi linéaire (traits pointillés).

Cette évolution de e_{14} peut être affectée aux trois échantillons étudiés (figure IV-12) et en particulier à l'échantillon M231V pour lequel on aurait pu attendre une variation beaucoup plus rapide de e_{14} comme le suggèrent les effets de contraintes.

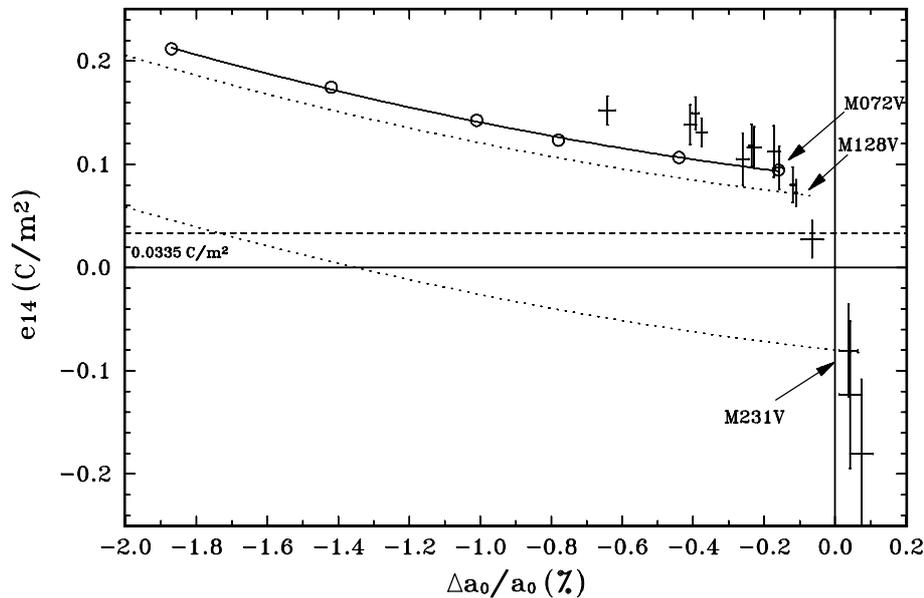


Figure IV-12: Evolution de e_{14} avec les variations relatives de paramètre de maille. Les cercles représentent les points expérimentaux obtenus sous pression hydrostatique pour l'échantillon M072V; ces points sont bien représentés par un arc de parabole (trait plein). La même évolution parabolique de e_{14} appliquée aux échantillons M128V et M231V permet de retrouver par le calcul, avec une bonne précision, la dépendance de luminescence de leurs puits quantiques piézo-électriques avec la pression.

Un autre résultat important est la confirmation du changement de signe de e_{14} avec le signe de la déformation grâce aux résultats pour l'échantillon M231V. Pour cet échantillon (figure IV-12), si on fait l'hypothèse inverse pour le signe de e_{14} à pression atmosphérique (c'est à dire $e_{14} > 0$) alors la variation de e_{14} avec la pression nous emmènerait vers des valeurs de e_{14} élevées, et donc vers des champs électriques élevés, qui ne correspondraient pas aux résultats expérimentaux sur M231V qui montrent une faible variation de champ électrique (figure IV-9).

3.4 Comparaison des résultats expérimentaux et des calculs de e_{14} .

A notre connaissance, nos résultats constituent la seule évidence expérimentale d'un effet piézo-électrique non linéaire dans CdTe ou tout autre semi-conducteur de structure blende de zinc. Ces résultats ont suscité l'intérêt des théoriciens Andrea Dal Corso, Raffaele

Resta et Stefano Baroni qui ont publié récemment un calcul de cette non linéarité dans CdTe [1] (1993). Dans une contrainte biaxiale obtenue par épitaxie cohérente, le tenseur des déformations se décompose en deux contributions: une contribution de trace nulle représentant les effets de cisaillement pur et une contribution représentant le changement de volume de la maille cristalline (EQ IV-8). Leur calcul, fondé sur la "théorie de la fonctionnelle densité" leur a permis de montrer que seul le changement de volume produisait un effet non linéaire. Ils ont calculé les variations de e_{14} , en fonction des variations du paramètre de maille, pour une série de points représentés par des triangles sur la figure IV-13. Au premier ordre leurs valeurs suivent la relation:

$$\Delta e_{14} = -0.05548 \left(\frac{\Delta a_0}{a_0} \% \right) \quad (\text{EQ IV-11})$$

Ce calcul ab initio est en très bon accord avec nos résultats expérimentaux de pression hydrostatique pour des variations de paramètre de maille jusqu'à -1% (figure IV-13).

Dans la littérature, d'autres articles théoriques modélisent la piézo-électricité dans les matériaux à structure blende de zinc, mais ils ne sont pas destinés à expliquer des effets non linéaires. Il s'agit des articles de Arlt et Quadflieg [16] (1968), Martin [17] (1972), Hübner [18] (1973), et Harrison [19] (1974) déjà cités au chapitre I dans la présentation générale de la piézo-électricité, et dont les idées directrices sont résumées dans la suite de ce paragraphe.

Dans tous les cas l'idée de base est d'attribuer la piézo-électricité d'un composé binaire A-B, de structure blende de zinc, à un déplacement relatif des deux sous-réseaux correspondant à A et B. Ce déplacement se traduit au niveau électronique par une déformation des orbitales et au niveau ionique par un changement de la distance entre atomes. La contribution ionique de l'effet piézo-électrique est la plus simple à modéliser. Supposons que les sites A portent une charge $+Z^*e$ et les sites B une charge $-Z^*e$. Un déplacement relatif des sous réseaux A et B (sous l'effet d'une contrainte de cisaillement) $\zeta \cdot a_0$ va induire une polarisation par unité de volume proportionnelle à $\frac{Z^* e \zeta a_0}{a_0^3}$ (le paramètre de déplacement interne, ou paramètre de

Kleinman ζ caractérise le déplacement relatif des sous-réseaux A et B). Une autre contribution est due aux effets électroniques: le déplacement de A par rapport à B va aussi déformer les orbitales atomiques de A et B et contribuer ainsi à la piézo-électricité. Harrison interprète cet effet en terme de transfert de charge, Martin le traite comme une contribution quadripolaire qui se superpose à l'effet dipolaire (ionique). La composante e_{14} du tenseur piézo-électrique peut s'écrire:

$$e_{14} = e_{14} \text{ électronique} + e_{14} \text{ ionique} \quad (\text{EQ IV-12})$$

c'est à dire [1]:
$$e_{14} = e_{14}^{(0)} + Z^* \zeta e / a_0^2 \quad (\text{EQ IV-13})$$

avec:

Z^* : charge effective.

ζ : paramètre de déplacement interne.

e : charge de l'électron.

Il se trouve que dans CdTe les contributions e_{14} électronique et e_{14} ionique sont de signes opposés et quasiment égales en valeur absolue. Il suffit donc d'une très petite variation de l'une ou l'autre de ces contributions pour qu'il en résulte une forte variation relative de e_{14} . Cette situation est particulièrement favorable pour observer des effets piézo-électriques non linéaires (avec GaAs, par exemple, on est loin de cette situation critique).

D'après les calculs de Andrea Dal Corso, Raffaele Resta et Stefano Baroni [1], les variations de ζ avec le paramètre de maille constituent la principale source de non-linéarités de l'effet piézo-électrique. Ce calcul a donc été mené dans l'hypothèse où la pression n'agit que sur la valeur de a_0 et sur les coefficients C_{ij} , en négligeant l'effet de la pression sur la composante électronique de e_{14} et sur la charge effective Z^* . Par ailleurs, le paramètre de déplacement interne ζ , peut être calculé en fonction des composantes C_{ij} du tenseur d'élasticité: ζ représente la part respective du changement d'angle entre liaisons et du changement de longueur des liaisons A-B dans une déformation du cristal [20]: $\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}}$. (Le lien entre

le paramètre de déplacement interne et le tenseur d'élasticité, ainsi que le rôle de ζ dans l'effet piézo-électrique sont développés dans le premier paragraphe du chapitre I). Nous avons calculé les variations de e_{14} avec les variations du paramètre de maille (ou les variations de la pression par l'intermédiaire de l'équation de Murnaghan). La dépendance des C_{ij} avec la pression a été mesurée par Maheswaranathan & al. [11] pour une pression hydrostatique P comprise entre 0 et 0.4 GPa:

$$C_{11} = 5.66 + 0.36 P$$

$$C_{12} = 3.96 + 0.44 P \quad C_{44} = 2.07 - 0.024 P$$

$$Z^* = 2.35 \text{ [17]}$$

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} (\%) = -0.79 P \quad (\text{équation de Murnaghan au premier ordre en } P).$$

On en déduit: $\Delta e_{14} = -0.054 \cdot \frac{\Delta a_0}{a_0} (\%)$ (pointillés sur la figure IV-13).

Ce résultat, issu de mesures expérimentales, est très voisin des calculs ab initio de Andrea Dal Corso, Raffaele Resta et Stefano Baroni rappelés au début de ce paragraphe. Il est aussi en bon accord avec nos résultats expérimentaux directs sur les variations de e_{14} . On vérifie ainsi le rôle prédominant que joue le paramètre de déplacement interne dans la non-linéarité de l'effet piézo-électrique de CdTe.

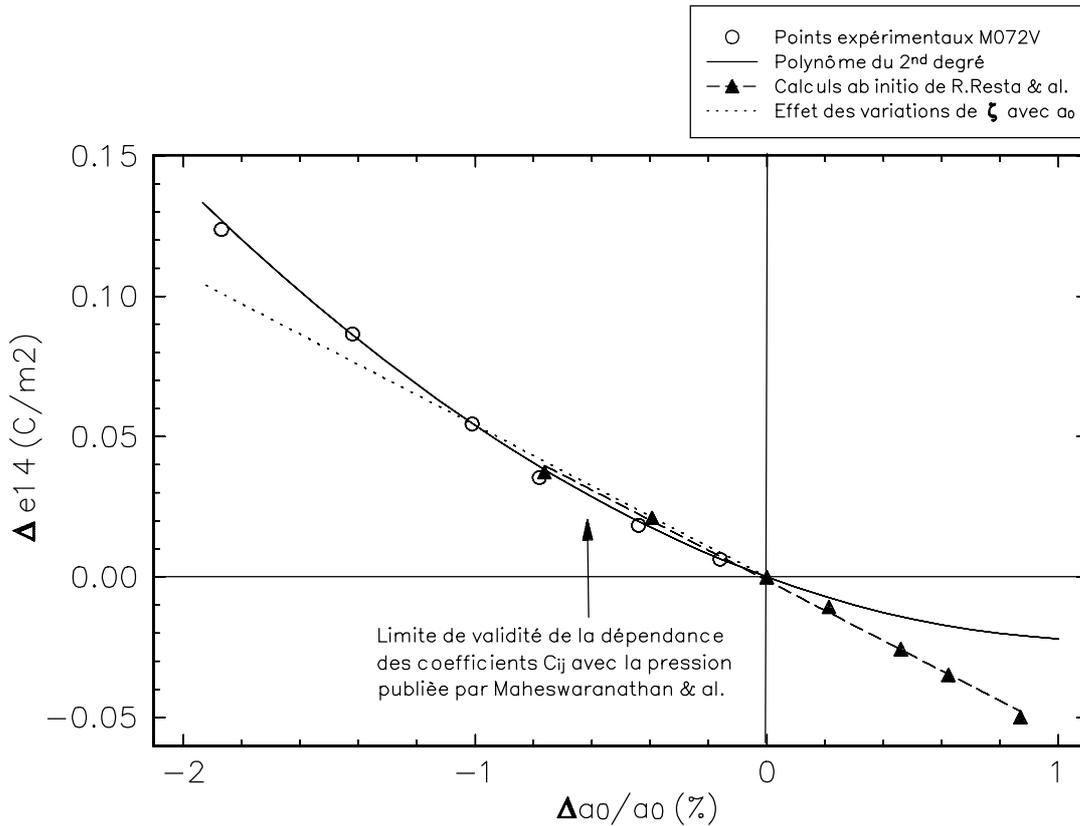


Figure IV-13: Comparaison des variations de e_{14} tirées de nos expériences de haute pression avec les calculs ab initio de R.Resta & al et avec les calculs de l'influence du paramètre de maille sur ζ dans l'équation (EQ IV-6)

4. Conclusions

Les résultats de ce chapitre permettent de comprendre une partie des non-linéarités de l'effet piézo-électrique observées dans nos structures de puits quantiques contraints. Les effets de la pression hydrostatique, ou des déformations de type "changement de volume de la

maille" sont bien compris et il y a à ce sujet un recoupement remarquable entre les résultats expérimentaux et les modèles théoriques.

Cependant la variation brutale de e_{14} pour les petits désaccords de maille n'est pas expliquée par les effets de volume. La figure IV-14 sur laquelle les effets de volume ont été retirés met clairement en évidence qu'il reste à comprendre ce qui se passe autour de $\frac{\Delta a}{a} = 0$.

Une étude expérimentale par contraintes uniaxiales est en projet pour déterminer le rôle éventuel des contraintes de cisaillement pur sur les non-linéarités observées dans les puits quantiques piézo-électriques contraints.

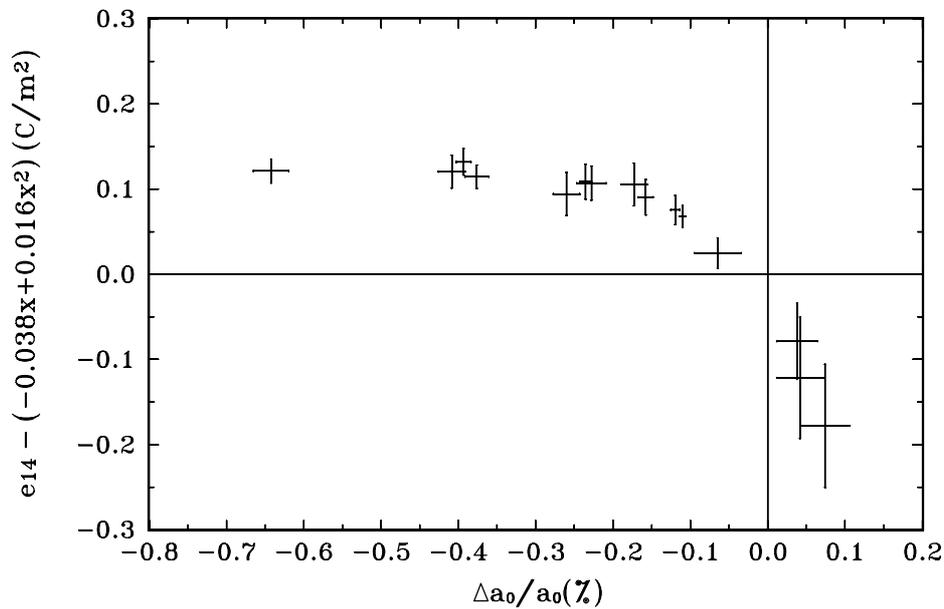


Figure IV-14: Evolution de e_{14} après soustraction des effets mis en évidence par les expériences de pression hydrostatique.

Références

- ¹ Andrea Dal Corso, Raffaele Resta, and Stefano Baroni, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 16252-16256.
- ² La cellule à haute pression à enclumes de diamant, *Pour la Science* (Juin 1984).
- ³ G.J.Piermarini, S.Block, J.D.Barnett, and R.A.Forman, *J. of Applied Physics*, 46 (1975) 2774-2780.
- ⁴ K.Strössner, S.Ves, W.Dieterich, W.Gebhardt, and M.Cardona, *Solid State Communications*, 56 (1985) 563-565
- ⁵ M.Zigone, H.Roux-Buisson, H.Tuffigo, N.Magnea and H.Mariette, *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 454-460.
- ⁶ I.Hähnert and M.Wienecke, *Materials Science and Engineering*, B16 (1993) 168-171.
- ⁷ F.D.Murnaghan, *Proc. Nat.Acad. Sci.USA*, 30 (1944) 244.
- ⁸ K.Strössner, S.Ves, W.Dieterich, W.Gebhardt and M.Cardona, *Solid State Com.* 56 (1985) 563-565.
- ⁹ Moyenne des valeurs rapportée par Landölt-Bornstein (III/22a)
Intrinsic properties of group IV, III-V, II-VI, I-VII compounds.
- ¹⁰ K.Strössner, S.Ves, Chul Koo Kim, and M.Cardona, *Solid State Com.* 61 (1987) 275-278.
- ¹¹ P.Maheswaranathan, R.J.Sladek and U.Debska, *Phys. Rev. B*, 31 (1985) 5212-5216.
- ¹² Don Berlincourt, Hans Jaffe, and L.R.Shiozawa, *Phys. Rev*, 129 (1963) 1009-1017.
- ¹³ B.Gil, D.J.Dunstan, J.Calatayud, H.Mathieu and J.P.Faurie, *Phys. Rev. B*, 40 (1989) 5522-5528.
- ¹⁴ J.R.Mei and V.Lemos, *Solid State Com.* 52 (1984) 785-788.
- ¹⁵ W.Shan, S.C.Shen and H.R.Zhu, *Solid State Com.* 55 (1985) 475-478.
- ¹⁶ G.Arlt and P.Quadflieg, *Phys. Stat. Sol.* 25 (1968) 323-330.
- ¹⁷ R.M.Martin, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 1607-1613.
- ¹⁸ K.Hübner, *Phys. Stat. Sol.(b)*, 57 (1973) 627-634.
- ¹⁹ W.A.Harrison, *Phys. Rev B*, 10 (1974) 767-770.
- ²⁰ *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Walter Ashley Harrison, (1980 W.H.Freeman and Company)

CHAPITRE V

Chapitre V

Absorption excitonique des puits quantiques piézo-électriques.

La principale motivation dans l'étude des hétérostructures contenant des puits quantiques piézo-électriques est la possibilité de moduler les propriétés optiques d'un échantillon en modulant le champ électrique interne. On a vu, au chapitre II, que la luminescence des puits piézo-électriques était sensible à la densité d'excitation: les transitions optiques des puits sont décalées vers les hautes énergies lorsque des porteurs de charge photo-crées écrantent en partie le champ électrique. Il serait particulièrement intéressant d'utiliser le même effet pour réaliser des dispositifs de type "portes logiques optiques" fonctionnant en transmission. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux propriétés de transmission et d'absorption de ce type de puits.

Après quelques essais de spectroscopie optique en transmission, nous avons observé que seuls des multi-puits présentaient une absorption excitonique assez contrastée pour qu'on puisse espérer les utiliser pour moduler efficacement l'intensité d'un faisceau transmis à travers l'échantillon. Pour optimiser les échantillons nous avons besoin de savoir prédire l'absorption excitonique dans les puits quantiques piézo-électriques. Nous avons donc développé une modélisation de l'exciton dans ce type de puits, car un simple calcul du recouvrement des fonctions enveloppes d'électron et de trou confinés dans un puits ne rendait compte que qualitativement des propriétés d'absorption des puits. Les calculs présentés dans ce chapitre permettent de prévoir avec une bonne précision et sans paramètre ajustable l'absorption excitonique des puits piézo-électriques. On obtient aussi l'énergie de liaison des excitons: c'est une information importante pour estimer jusqu'à quelle température on conservera des effets excitoniques.

1- Modélisation de l'exciton dans un puits quantique - Calcul de l'absorption et de l'énergie de liaison.

1.1 - De la règle d'or de Fermi à l'absorption excitonique.

1.1.1 La règle d'or de Fermi

La règle d'or de Fermi permet de calculer la probabilité de transition W_{if} par unité de temps, entre un état initial $|i\rangle$ d'énergie E_i et un état final $|f\rangle$ d'énergie E_f , sous l'effet d'une perturbation dépendant du temps représentée par un hamiltonien $H_p(t)$. Dans le cas où $H_p(t)$ est de la forme:

$$H_p(t) = \alpha e^{-i\omega t} + \alpha^* e^{i\omega t} \quad (\text{EQ V-1})$$

(effet d'une onde plane monochromatique de pulsation ω)

$$\text{alors:} \quad W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \alpha | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad [1, \text{p187}] \quad (\text{EQ V-2})$$

Précisons l'effet d'une onde plane: l'hamiltonien $H(t)$ d'un électron (de charge e , négative) soumis à un champ électromagnétique représenté par le potentiel vecteur \vec{A} a pour expression:

$$H(t) = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m_0} \quad (\text{EQ V-3})$$

où m_0 est la masse de l'électron, et \vec{p} son vecteur quantité de mouvement. Dans le cas d'une onde plane électromagnétique monochromatique de pulsation ω , de vecteur d'onde \vec{q} , polarisée dans la direction \vec{a} , le potentiel vecteur \vec{A} agissant sur un électron est de la forme $\vec{A} = A_0 \vec{a} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)} + A_0^* \vec{a} e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)}$ (le vecteur normé \vec{a} représente la polarisation de l'onde). En développant $H(t)$ au premier ordre en \vec{A} , et compte tenu que, pour cette forme de potentiel vecteur, \vec{A} et \vec{p} commutent, on obtient:

$$H(t) \approx \frac{\vec{p}^2}{2m_0} - \frac{e \cdot \vec{A} \cdot \vec{p}}{m_0} \quad (\text{EQ V-4})$$

L'hamiltonien de perturbation de l'électron par l'onde électromagnétique est donc:

$$H_p(t) = -\frac{e \cdot \vec{A} \cdot \vec{p}}{m_0} \quad (\text{EQ V-5})$$

On peut calculer l'intensité I de l'onde électromagnétique monochromatique dans un matériau d'indice n comme étant le flux du vecteur de Poynting à travers une surface unité. Ce calcul nous fournit le lien entre le module du potentiel vecteur A_0 et l'intensité I à travers des grandeurs physiques connues: la vitesse de la lumière dans le vide c , la permittivité du vide ϵ_0 [2].

$$A_0^2 = \frac{I}{2\epsilon_0 \omega^2 cn} \quad (\text{EQ V-6})$$

Il vient alors :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{Ie^2}{2\epsilon_0 \omega^2 cn m_0^2} \left| \langle f | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{a}\cdot\vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{EQ V-7})$$

W_{if} est la probabilité de transition par unité de temps entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. On s'intéresse maintenant à ce qui se passe sur la surface éclairée S d'un échantillon. Sachant que le nombre de photons qui arrivent par unité de temps sur l'échantillon est $\frac{IS}{\hbar\omega}$, on peut introduire la probabilité

$W(E)$ pour qu'un photon d'énergie $E = \hbar\omega$ soit absorbé :

$$W_{(E)} = \sum_{i,f} \cdot \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 \omega cn m_0^2 S} \left| \langle f | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot \mathbf{P}_x | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (\text{EQ V-8})$$

où l'on a posé $\mathbf{P}_x = \vec{a}\cdot\vec{p}$. La sommation porte sur l'ensemble de tous les états initiaux et finaux (i,f) possibles pour cette transition, à l'énergie $E = \hbar\omega$, dans le volume d'échantillon considéré, c'est-à-dire un volume de surface S englobant le puits quantique.

1.1.2 Elément de transition dipolaire électrique

Dans le cas qui nous intéresse, celui de l'absorption excitonique, l'état final est un exciton de fonction d'onde $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ et l'état initial est le "vide d'exciton". Nous modéliserons l'exciton par la fonction d'onde suivante:

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \cdot u_{c,\vec{k}_c}(\vec{r}_e) \frac{e^{i\vec{k}_c\cdot\vec{r}_e}}{\sqrt{V}} u_{v,\vec{k}_h}(\vec{r}_h) \frac{e^{i\vec{k}_h\cdot\vec{r}_h}}{\sqrt{V}} \quad (\text{EQ V-9})$$

Les indices e et h correspondent respectivement aux états d'électron et de trou, les vecteurs \vec{k} sont les vecteurs d'onde. La fonction enveloppe Φ représente les mouvements de l'électron et du trou à une échelle grande par rapport aux dimensions atomiques. Les fonctions u_c et u_v sont,

respectivement, les parties périodiques des fonctions de Bloch pour les électrons de la bande de conduction et pour les trous de la bande de valence. Pour une transition "verticale" proche du centre de la zone de Brillouin on fait l'approximation usuelle $u_{\vec{k}} \approx u_0$ ([3] p278):

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \cdot u_{c,0}(\vec{r}_e) \frac{e^{i\vec{k}_e \vec{r}_e}}{\sqrt{V}} u_{v,0}(\vec{r}_h) \frac{e^{i\vec{k}_h \vec{r}_h}}{\sqrt{V}} \quad (\text{EQ V-10})$$

Elliot [3,4] a montré que l'opérateur de transition dipolaire électrique calculé entre un état vide d'exciton et un état d'exciton s'exprime à partir du même opérateur calculé entre les états de Bloch de la bande de valence et de la bande de conduction, multiplié par la fonction enveloppe d'exciton prise en $\vec{r}_e = \vec{r}_h$. D'où:

$$\left| \langle f | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot p_x | i \rangle \right|^2 = \left| \int_V \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h) d^3 r_e d^3 r_h \right|^2 \cdot \left| \frac{1}{V} \int_V \left(u_{c,0}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}_e \vec{r}} \right) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} p_x \left(u_{v,0}(\vec{r}) e^{i\vec{k}_h \vec{r}} \right) d^3 r \right|^2 \quad (\text{EQ V-11})$$

Qui se simplifie en:

$$\left| \langle f | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot p_x | i \rangle \right|^2 = \left| \int_V \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h) d^3 r_e d^3 r_h \right|^2 \cdot \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,0}^*(\vec{r}) p_x u_{v,0}(\vec{r}) d^3 r \right|^2 \delta_{\vec{k}_h - \vec{k}_e, \vec{q}} \quad (\text{EQ V-12})$$

Si l'on considère que le vecteur d'onde du photon est négligeable, il reste:

$$\left| \langle f | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot p_x | i \rangle \right|^2 = \left| \int_V \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) d^3 r \right|^2 \cdot \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,0}^*(\vec{r}) p_x u_{v,0}(\vec{r}) d^3 r \right|^2 \delta_{\vec{k}_e, \vec{k}_h} \quad (\text{EQ V-13})$$

Pour calculer la partie $\left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,0}^*(\vec{r}) p_x u_{v,0}(\vec{r}) d^3 r \right|^2$ il convient de distinguer deux cas pour la bande de valence. Il s'agit des cas $|J, m\rangle = \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ et $|J, m\rangle = \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ communément qualifiés de trous lourds et trous légers. Le tableau suivant résume ce calcul en utilisant les notations de la référence [5], p 46:

cas $ J, m\rangle = \left \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$	cas $ J, m\rangle = \left \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$
$\left \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{\mathbf{v}} \mathbf{u}_{c,0}^* (\vec{r}) P_{x u_{v,0}} (\vec{r}) d^3 r \right ^2 = \left \langle S p_x \left i \frac{(X \pm Y)}{\mp \sqrt{2}} \right\rangle \right ^2$	$\left \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{\mathbf{v}} \mathbf{u}_{c,0}^* (\vec{r}) P_{x u_{v,0}} (\vec{r}) d^3 r \right ^2 = \left \langle S p_x \left \frac{i}{\sqrt{3}} \left(\frac{(X \pm Y)}{\pm \sqrt{2}} + \sqrt{2} Z \right) \right\rangle \right ^2$
d'où: $\left \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{\mathbf{v}} \mathbf{u}_{c,0}^* (\vec{r}) P_{x u_{v,0}} (\vec{r}) d^3 r \right ^2 = \frac{1}{2} \langle S p_x iX \rangle ^2$	d'où: $\left \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{\mathbf{v}} \mathbf{u}_{c,0}^* (\vec{r}) P_{x u_{v,0}} (\vec{r}) d^3 r \right ^2 = \frac{1}{6} \langle S p_x iX \rangle ^2$

Dans la littérature il est standard de poser $E_p = 2 \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2 / m_0$. Par la suite nous utiliserons cette notation pour simplifier les équations et nous poserons $C_m=1$ si $m=\pm 3/2$ et $C_m=1/3$ si $m=\pm 1/2$.

Ainsi:
$$\left| \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{\mathbf{v}} \mathbf{u}_{c,0}^* (\vec{r}) P_{x u_{v,0}} (\vec{r}) d^3 r \right|^2 = m_0 C_m E_p / 4 \quad (\text{EQ V-14})$$

1.1.3 L'absorption excitonique - cas général.

En regroupant les résultats des deux paragraphes précédents, on obtient une expression assez générale de l'absorption excitonique dans un semi-conducteur à gap direct. Plus précisément, on a calculé la probabilité d'absorption d'un photon d'énergie E.

$$W_{(E)} = \sum_{i,f} \frac{\pi C_m E_p e^2}{4 \epsilon_0 \omega c n m_0 S} \delta_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_i} \left| \int_{\mathbf{v}} \Phi(\vec{r}, \vec{r}) d^3 r \right|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (\text{EQ V-15})$$

Pour aller plus loin dans le calcul, il est nécessaire de spécifier la forme de la fonction enveloppe d'exciton. Pour cela, on est amené à se restreindre à un cas particulier: on pourrait traiter le cas d'un exciton libre, d'un exciton lié à une impureté, à un défaut ou à un dopant... Nous allons nous intéresser uniquement à l'état 1s d'un exciton confiné dans un puits quantique.

1.1.4 Choix de la fonction enveloppe d'exciton dans un puits quantique.

La fonction enveloppe d'exciton que l'on va utiliser pour calculer l'absorption est une fonction variationnelle dont les paramètres variationnels seront optimisés en minimisant l'énergie de l'exciton. Le choix de la fonction d'essai est particulièrement important dans la mesure où l'on va utiliser cette fonction pour calculer l'absorption: par la méthode des variations on peut obtenir des valeurs d'énergie satisfaisantes, même avec des fonctions d'essai assez approximatives. Ici, nous allons utiliser la fonction d'onde pour le calcul de l'absorption. Il est donc important de bien choisir la forme de la fonction d'essai. En outre, nous utiliserons deux paramètres variationnels.

Pour construire la fonction $\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$, partons d'une fonction de la forme 1s hydrogénoïde $e^{-\frac{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}{\lambda}}$ où λ joue le rôle d'un rayon de Bohr. Pour prendre en compte le confinement des porteurs par le puits quantique, nous allons moduler cette fonction hydrogénoïde par les fonctions enveloppes d'électron et de trou le long de l'axe de croissance (respectivement ψ_e et ψ_h). Le mouvement libre de l'exciton dans le plan du puits sera représenté par une onde plane.

$$\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \propto \psi_e(z_e) \psi_h(z_h) e^{-\frac{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}{\lambda}} \cdot \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{\rho}_M}}{\sqrt{S}} \quad (\text{EQ V-16})$$

On utilise les coordonnées cylindriques autour de l'axe de croissance z . ρ_e et ρ_h sont les coordonnées radiales de l'électron et du trou, z_e et z_h sont les coordonnées de l'électron et du trou le long de l'axe de croissance. $\vec{\rho}_M$ est le vecteur position du centre de masse de l'exciton et \vec{Q} le vecteur d'onde lié au mouvement du centre de masse de l'exciton confiné dans le plan du puits. En introduisant un coefficient de normalisation N et en exprimant toutes les positions en coordonnées cylindriques on arrive à:

$$\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi_e(z_e) \psi_h(z_h) e^{-\frac{\sqrt{(\rho_e - \rho_h)^2 + (z_e - z_h)^2}}{\lambda}} \cdot \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{\rho}_M}}{\sqrt{S}} \quad (\text{EQ V-17})$$

Il reste un dernier point à améliorer dans cette fonction d'essai. On est parti d'une fonction hydrogénoïde totalement isotrope à trois dimensions (3D) alors que l'exciton dans un puits quantique est dans un milieu anisotrope. Dans le cas extrême d'un puits aux barrières de potentiel infiniment hautes et dont la largeur tend vers zéro, on se retrouve dans un milieu purement bidimensionnel (2D). Pour tenir compte de ces effets on introduit un coefficient d'anisotropie α ($0 \leq \alpha \leq 1$) dans la fonction $\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ qui permet de donner plus ou moins de poids à la coordonnée relative électron - trou longitudinale Z par rapport à la coordonnée relative radiale ρ ($Z = z_e - z_h$, $\rho = \rho_e - \rho_h$).

$$\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi_e(z_e) \psi_h(z_h) e^{-\frac{\sqrt{\rho^2 + \alpha \cdot Z^2}}{\lambda}} \cdot \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{\rho}_M}}{\sqrt{S}} \quad (\text{EQ V-18})$$

Ainsi, en jouant sur le paramètre α on fait passer continûment la partie hydrogénoïde de cette fonction d'onde entre deux cas extrêmes bien connus: $e^{-\frac{\sqrt{z^2 + \rho^2}}{\lambda}}$ à trois dimensions et $e^{-\frac{\rho}{\lambda}}$ à deux dimensions. En 1988, M.GRUNDMANN et D.BIMBERG ont utilisé, pour des calculs de durée de vie radiative d'excitons dans des puits quantiques GaAs/AlAs, une fonction enveloppe d'exciton avec une partie hydrogénoïde similaire [6]. La résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène est rappelée dans la plupart des livres de mécanique quantique et le calcul a été fait en 1966 par M.SHINADA et S.SUGANO pour un atome hydrogénoïde évoluant dans un

milieu à deux dimensions [7]. Le but de ce calcul était déjà de modéliser une transition excitonique dans un milieu fortement anisotrope, mais dans leur cas l'anisotropie provenait d'un champ magnétique appliqué sur un semi-conducteur massif.

Les paramètres variationnels sont le coefficient d'anisotropie α et le rayon de Bohr λ . Les fonctions enveloppes ψ_e et ψ_h peuvent être, en particulier, celles d'un puits quantique piézo-électrique qui est le cas qui motive notre calcul. Dans ce cas ψ_e et ψ_h seront des combinaisons linéaires de fonctions d'Airy comme cela est détaillé au chapitre 1, paragraphe 3. La présence du champ piézo-électrique qui entraîne l'électron et le trou dans des directions opposées le long de l'axe de croissance perturbe aussi l'isotropie du milieu et justifierait à lui seul d'avoir introduit le coefficient α dans la fonction hydrogénoïde. L'effet du champ piézo-électrique n'est pas intuitif. On pourrait imaginer que, dans certains cas, α est supérieur à 1. En fait, on verra par la suite que α reste toujours compris dans l'intervalle $[0,1]$ malgré le champ piézo-électrique.

1.1.5 Calcul de l'absorption excitonique dans un puits quantique.

Pour calculer l'absorption excitonique dans un puits quantique, on repart de la formulation générale de la probabilité d'absorption vue au paragraphe 1.1.3 dans laquelle on injecte la fonction enveloppe d'exciton établie au paragraphe 1.1.4. On s'intéresse exclusivement au cas où les trous "lourds" et "légers" ne sont pas dégénérés et on se place dans l'approximation de bandes paraboliques. L'énergie de la transition sera:

$$E_f - E_i = E_{\text{exc}} + \frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_{e//} + m_{h//})} \quad (\text{EQ V-19})$$

$$\text{et: } \int_V d^3r \cdot \Phi(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \int dz \cdot \psi_e(z) \psi_h(z) \cdot \int_S \frac{e^{i\vec{Q}\vec{p}}}{\sqrt{S}} 2\pi p dp = \frac{\langle \psi_e | \psi_h \rangle}{\sqrt{N}} \sqrt{S} \cdot \delta_{\vec{Q}, \vec{0}} \quad (\text{EQ V-20})$$

$$\text{d'où: } W_{(E)} = \sum_{\tau} \delta_{\vec{k}_e, \vec{k}_h} \delta_{\vec{Q}, \vec{0}} \frac{\pi C_m E_p e^2}{4\epsilon_0 \omega c n m_0} \frac{|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2}{N} \delta\left(E_{\text{exc}} + \frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_{e//} + m_{h//})} - E\right) \quad (\text{EQ V-21})$$

($m_{h//}$ est ici la masse du trou pour un mouvement dans le plan du puits, nous reparlerons de cette masse plus loin).

La sommation sur les états possibles porte sur tous les vecteurs d'onde possibles et prend en compte la dégénérescence de la bande de valence ($m=\pm 1/2$ ou $m=\pm 3/2$). On obtient finalement la probabilité d'absorption suivante:

$$W_{(E)} = \frac{\pi C_m E_p e^2}{2\epsilon_0 \omega c n m_0} \frac{|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2}{N} \delta(E_{\text{exc}} - E) \quad (\text{EQ V-22})$$

Le modèle développé ici nous conduit à un profil de raie représenté par un pic de Dirac qui ne peut correspondre à la réalité expérimentale. La grandeur physique représentative de l'absorption sera en fait l'absorption intégrée sur la largeur de la raie, quel que soit l'élargissement que présente cette raie. L'absorption intégrée expérimentale sera comparée à l'intégrale de $W(E)$:

$$\text{ABSORPTION} = \int W(E) dE = \frac{\pi C_m E_p e^2}{2\epsilon_0 \omega c n m_0} \frac{|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2}{N} \quad (\text{EQ V-23})$$

L'absorption intégrée expérimentale est donnée par l'intégrale, sur la largeur de la raie, du rapport entre intensité absorbée et intensité incidente:

$$\text{ABSORPTION} = \int W_{\text{expérimentale}}(E) dE = \int \frac{I_0(E) - I_t(E)}{I_0(E)} dE \quad (\text{EQ V-24})$$

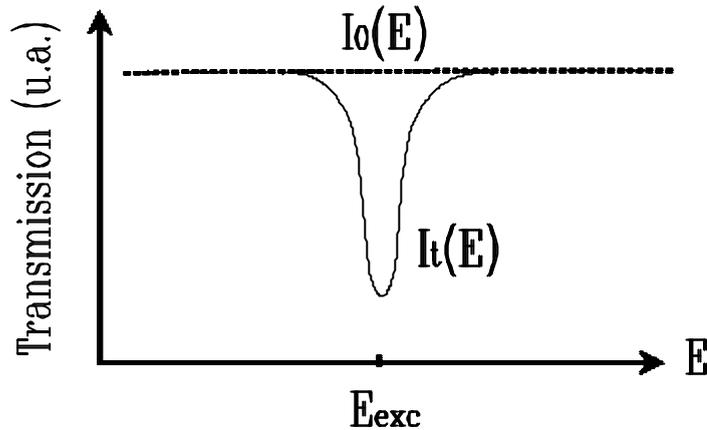


Figure V-1: Schéma représentant un spectre de transmission $I_t(E)$ en trait continu comparé à une intensité incidente $I_0(E)$ en pointillés. On a représenté symboliquement une raie d'absorption excitonique centrée sur l'énergie E_{exc} .

Remarque: on a caractérisé l'absorption excitonique d'un puits quantique par une absorption intégrée qui est une grandeur de dimension $[ML^2T^{-2}]$, c'est-à-dire la dimension d'une énergie. Cela peut surprendre les personnes habituées à manipuler l'absorption des matériaux massifs que l'on caractérise par un coefficient d'absorption α de dimension $[L^{-1}]$. Lorsque l'on calcule l'absorption à travers une couche d'épaisseur L d'un matériau massif de coefficient d'absorption α , on calcule l'absorption d'une couche élémentaire d'épaisseur " dx " et on cumule les contributions élémentaires en intégrant de 0 à L . C'est ainsi que l'on obtient la relation très classique de la forme $I_t = I_0 e^{-\alpha L}$. Par contre, au sujet du calcul de l'absorption à travers un puits quantique, il serait artificiel d'introduire une exponentielle ou un coefficient d'absorption par unité de longueur. En effet, lorsque l'on découpe, par la pensée, un matériau massif en "tranches" élémentaires d'épaisseur " dx ", chaque tranche reste suffisamment épaisse à l'échelle microscopique pour englober un grand nombre de centres absorbant et toutes ces tranches jouent un rôle équivalent. On ne peut pas opérer le même découpage à l'intérieur d'un puits quantique qui est lui même l'élément absorbant. Si " dx " est petit devant la largeur du puits quantique, cela n'a pas de sens de considérer une tranche d'épaisseur " dx " comme élément constitutif de l'absorption du puits quantique.

1.2 - Calcul de l'énergie de liaison de l'exciton.

1.2.1 Introduction

Le calcul de l'énergie de liaison ne constitue pas le véritable but de ce chapitre. C'est une étape nécessaire pour obtenir une fonction enveloppe d'exciton, afin de l'employer dans le calcul de l'absorption excitonique. Le calcul variationnel, avec deux paramètres variationnels que l'on va développer dans la suite de ce paragraphe, est lourd à mettre en place et il est particulièrement coûteux en temps de calculs informatiques. Si notre but était uniquement le calcul de l'énergie de liaison, on pourrait se contenter d'une fonction d'essai avec un seul paramètre variationnel. Par exemple, on pourrait fixer le paramètre d'anisotropie α à 0 ou 1. On obtient alors les fonctions d'essais de "type 1" ou de "type 2" utilisées en 1982 par G.BASTARD et al. [8] pour calculer l'énergie de liaison dans des puits quantiques avec des hauteurs de barrières infinies et sans champ électrique. Récemment P.BORING et al [9, 10] ont repris ces fonctions dans des puits de (Ga,In)As-GaAs d'orientation (111). D'autres méthodes ont été développées pour calculer astucieusement l'énergie de liaison de l'exciton dans un puits quantique. C'est le cas par exemple des méthodes employées par R.P.LEAVITT et J.V.LITTLE [11] ou par P.PEYLA [12] mais leurs calculs ne font pas intervenir de manière explicite la forme de la fonction d'onde de l'exciton. Leurs travaux ne sont donc pas applicables au calcul de l'absorption qui nous intéresse.

Comme dans notre cas c'est avant tout le calcul de l'absorption excitonique qui est visé, nous cherchons à avoir la meilleure fonction d'essai variationnelle possible, et nous prenons un modèle avec deux paramètres variationnels (cf paragraphe V-1.1.4).

1.2.2 L'hamiltonien

En plus des énergies cinétique et de confinement des électrons et des trous, dans un modèle à une dimension selon l'axe de croissance, l'hamiltonien de l'exciton prend en compte l'énergie électrostatique due à l'interaction coulombienne entre électron et trou. L'entité hydrogénoïde ainsi formée présente une énergie cinétique dans le plan du puits quantique, qui se décompose sur le mouvement relatif électron - trou et sur le mouvement du centre de masse de l'exciton.

Tous ces effets se résument en six contributions qui constituent l'hamiltonien de l'exciton H_{exc} :

① - H_{cin} , l'énergie cinétique du mouvement relatif entre électron et trou dans le plan du puits quantique:

$$H_{\text{cin}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \quad (\text{EQ V-25})$$

où μ est la masse réduite de l'exciton dans le plan du puits $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e//}} + \frac{1}{m_{h//}} \right)$, ρ et θ sont les coordonnées relatives radiales et angulaires entre l'électron et le trou.

② - H_M l'énergie cinétique du centre de masse de l'exciton dans le plan du puits (x,y):

$$H_M = -\frac{\hbar^2}{2(m_{e//} + m_{h//})} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (\text{EQ V-26})$$

③ et ④ - H_e et H_h représentant respectivement le confinement de l'électron et du trou, par un potentiel à une dimension, selon l'axe de croissance:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} + V_e(z_e) \quad (\text{EQ V-27})$$

$$H_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} + V_h(z_h) \quad (\text{EQ V-28})$$

où m_e (respectivement m_h) et z_e (respectivement z_h) sont la masse effective et la position de l'électron (du trou) selon l'axe de croissance z de la structure quantique.

⑤ - H_{Cb} détermine l'énergie électrostatique due à l'interaction coulombienne entre les deux particules de charges opposées que sont l'électron et le trou:

$$H_{Cb} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\sqrt{(z_e - z_h)^2 + \rho^2}} \quad (\text{EQ V-29})$$

⑥ - E_{gap} est un scalaire qui représente la largeur de bande interdite du matériau contraint constituant le puits, diminué de la chute de potentiel due au champ piézo-électrique. Pour plus de détails à ce sujet se référer au chapitre I.

Enfinement : $H_{\text{exc}} = H_{\text{cin}} + H_M + H_e + H_h + H_{Cb} + E_{\text{gap}} \quad (\text{EQ V-30})$

On définit l'énergie de liaison de l'exciton comme l'écart entre deux énergies : d'une part l'énergie obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien complet H_{exc} (à $Q=0$)

que l'on vient d'expliciter, et d'autre part l'énergie obtenue dans un modèle d'électron et de trou sans interaction coulombienne et avec un hamiltonien qui se limite à $H_{\text{exc}} = H_e + H_h + E_{\text{gap}}$.

1.2.3 Calcul variationnel et difficultés numériques.

On rappelle que l'on utilise la fonction d'essai définie au paragraphe V.1.1.4:

$$\Phi_{\alpha,\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N}} \Psi_e(z_e) \Psi_h(z_h) e^{-\frac{\sqrt{\rho^2 + \alpha(z_e - z_h)^2}}{\lambda}} \cdot \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{\rho}_M}}{\sqrt{S}} \quad (\text{EQ V-31})$$

L'onde plane $\frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{\rho}_M}}{\sqrt{S}}$ qui représente le mouvement libre du centre de masse de l'exciton dans le plan

des puits peut être traitée séparément et apporte une dispersion en énergie de la forme $\frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_e + m_h)}$

qui ne présente aucune difficulté de calcul.

La détermination de l'énergie et l'optimisation des paramètres variationnels s'effectuent en minimisant la fonction $E(\alpha, \lambda)$ par rapport aux deux paramètres α et λ :

$$E(\alpha, \lambda) = \frac{\langle \Phi_{\alpha,\lambda} | H_{\text{cin}} + H_e + H_h + H_{\text{Cb}} + E_{\text{gap}} | \Phi_{\alpha,\lambda} \rangle}{\langle \Phi_{\alpha,\lambda} | \Phi_{\alpha,\lambda} \rangle} \quad (\text{EQ V-32})$$

Les intégrales qui interviennent dans le calcul de $E(\alpha, \lambda)$ sont a priori des intégrales sixièmes portant sur les trois coordonnées de l'électron et du trou. En fait, le système est invariant par rotation autour de l'axe de croissance et invariant par translation du centre de masse dans le plan du puits. Cela fait que l'on peut se ramener à des intégrales triples comme nous allons le voir dans l'exemple suivant qui est le calcul de la norme de $\Phi_{\alpha,\lambda}$:

$$\begin{aligned} \iiint \iiint \Phi_{\alpha,\lambda} \Phi_{\alpha,\lambda}^* d^3 \vec{r}_e d^3 \vec{r}_h &= \iiint \iiint \frac{\Psi_e^2(z_e) \Psi_h^2(z_h) e^{-\frac{2\sqrt{\rho^2 + \alpha(z_e - z_h)^2}}{\lambda}}}{N} \cdot \rho d\rho d\theta dz_e dz_h \times \iint \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{\rho}_M}}{\sqrt{S}} \frac{e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{\rho}_M}}{\sqrt{S}} \rho_M d\rho_M d\theta_M \\ &= \iiint \frac{\Psi_e^2(z_e) \Psi_h^2(z_h) e^{-\frac{2\sqrt{\rho^2 + \alpha(z_e - z_h)^2}}{\lambda}}}{N} \cdot 2\pi \rho d\rho dz_e dz_h \end{aligned} \quad (\text{EQ V-33})$$

Dans les cas particuliers pour lesquels $\alpha = 0$ ou 1 , le calcul peut être simplifié. Si $\alpha = 0$ la fonction d'onde est à variables séparables en z_e , z_h et ρ , et seul le calcul de la partie coulombienne de l'hamiltonien pose quelques difficultés qui peuvent être résolues en introduisant les fonctions de Struve et Neuman [13]. Si $\alpha = 1$, on peut traiter facilement l'intégrale sur la variable ρ analytiquement

grâce à un changement de variable en $r = \sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}$ qui conduit à $r \cdot dr = \rho \cdot d\rho$. Une intégration par partie permet alors de ramener les intégrales triples portant sur z , z_h et ρ à des intégrales doubles sur z_e et z_h .

Lorsque α prend une valeur quelconque dans l'intervalle $]0,1[$, nous ne connaissons pas de solution analytique simple et nous avons choisi de mener le calcul de manière numérique. Les fonctions enveloppes d'électron et de trou $\psi_e(z_e)$ et $\psi_h(z_h)$ sont déterminées à l'aide des fonctions d'Airy de la même façon que pour le calcul des énergies de confinement dans un puits de potentiel triangulaire (chapitre I).

Il est important de bien choisir les méthodes numériques que l'on utilise afin d'optimiser les temps de calculs. En effet, les intégrales triples nécessaires au calcul de $E_{\alpha,\lambda}$ sont très coûteuses en temps de calcul. Si on discrétise la fonction à intégrer en "n" points selon chaque variable, cette fonction devra être calculée en "n³" points. Pour avoir à déterminer chaque fonction en un minimum de points, nous avons utilisé la méthode d'intégration numérique dite méthode de Gauss - Legendre ([14] p 121). La méthode d'intégration de Gauss - Legendre est une méthode pour intégrale simple que nous avons utilisée sur trois variables par appels récursifs successifs. Nous avons répété les mêmes calculs en augmentant progressivement le nombre de points d'intégration jusqu'à atteindre une valeur pour laquelle le résultat des intégrales numériques ne dépend plus du nombre de points d'intégration utilisés. Cette méthode nous a permis d'avoir des résultats précis avec 50 points d'intégration sur chaque variable. Cela nous conduit à déterminer chaque fonction à intégrer en 125 000 points.

Les bornes d'intégration théoriques vont de $-\infty$ à $+\infty$ selon l'axe z et de 0 à $+\infty$ pour la coordonnée radiale ρ . Pour le calcul numérique nous avons fixé les bornes d'intégration selon z aux points pour lesquels la décroissance des fonctions enveloppes dans les barrières atteint $\frac{1}{e^4}$ par rapport à la valeur en bord de puits. La limite d'intégration selon ρ est une nappe dans l'espace ρ , z_e , z_h définie par $\sqrt{\rho^2 + \alpha(z_e - z_h)^2} = 5\lambda$.

Ce choix de bornes d'intégration permet de concentrer les points de calculs de la méthode Gauss - Legendre dans une région où la fonction d'onde a un poids non négligeable. Cela permet de limiter le nombre de points de calculs.

Une fois que l'on sait calculer $E_{\alpha,\lambda}$, il se pose le problème de sa minimisation par rapport à α et λ . Le problème du bon choix d'une méthode se pose à nouveau pour avoir à calculer $E_{\alpha,\lambda}$ pour le plus petit nombre possible de couples (α, λ) . Il existe des algorithmes de minimisation de fonctions à plusieurs variables, mais nous n'avons pas pu les utiliser parce qu'ils nous entraînaient, lors d'intermédiaires de calcul, dans des régions de l'espace (α, λ) avec $\alpha < 0$ ou $\lambda < 0$ qui rendent les

fonctions que l'on cherche à intégrer indéfinies ou les font diverger. Nous avons utilisé une méthode de minimisation à une dimension, la méthode de Brent par interpolation parabolique ([14] p 283) que l'on applique alternativement à α et λ en partant de $\alpha = 0.5$. Après cinq itérations, on est suffisamment proche du fond de la cuvette d'énergie à deux dimensions.

La résolution de ce calcul numérique a été réalisée par un programme écrit en langage turbo-pascal Version 7 (Borland) exécuté sur un ordinateur de type 486DX-33MHz. Le calcul, pour un puits quantique donné, comprenant le calcul de l'énergie de liaison de l'exciton, le calcul de fonction d'onde normalisée et de l'absorption excitonique dure environ une heure. Lorsque l'on s'intéresse à des tendances générales et que l'on veut tracer des courbes pour suivre l'évolution de l'absorption ou de l'énergie de liaison avec la largeur d'un puits quantique, ou avec la valeur du champ piézo-électrique, les calculs peuvent durer deux jours ou plus... On se situe donc aux limites d'utilisation de ce type d'ordinateur.

Nous allons maintenant exploiter, de deux manières, le calcul présenté dans ce paragraphe. Dans un premier temps nous allons dégager les tendances générales d'évolution de l'exciton avec la nature du puits quantique. Pour cela, nous allons calculer l'absorption, l'énergie de liaison, le rayon de Bohr et le coefficient d'anisotropie en faisant varier arbitrairement le champ piézo-électrique dans le puits ainsi que la largeur du puits. Dans un deuxième temps nous allons comparer notre calcul, sans paramètre ajustable, aux résultats obtenus expérimentalement sur une dizaine d'échantillons de largeur différente et présentant des champs piézo-électriques différents.

2. Evolution de l'exciton, avec les grandeurs caractéristiques d'un puits quantique.

Dans ce paragraphe tous les résultats de calcul présentés, à titre d'exemple, correspondent à des puits CdTe/Cd_{0,825}Mn_{0,175}Te d'orientation [111]. Ce choix respecte les ordres de grandeurs des principaux échantillons observés expérimentalement.

2.1 Valeurs numériques des paramètres du calcul.

Nous avons utilisé une constante diélectrique statique $\epsilon = 10$, sans prendre en compte de différence entre les puits quantiques purement CdTe et les alliages CdZnTe ou CdMnTe des barrières. Dans la littérature, on a $\epsilon_{\text{CdTe}} = 10.6$ [15] ou 9,65 [16] et $\epsilon_{\text{ZnTe}} = 9.67$ [16]. En ce qui concerne l'indice optique nous avons utilisé la valeur $n = 3$.

Pour l'élément de matrice de transition dipolaire électrique E_p (parfois appelé élément de matrice de Kane), les valeurs fluctuent selon les sources entre $16,7 \pm 3,5 \text{ eV}$ et $22,7 \pm 0,4 \text{ eV}$ [7]. Nous avons travaillé avec une valeur moyenne de $E_p = 20 \text{ eV}$.

Les masses effectives d'électron et de trou dans la direction de l'axe de croissance ne posent pas de problème particulier. La masse de l'électron est isotrope $m_e = 0,096 m_0$ et les masses de trou se déduisent aisément de l'hamiltonien de Luttinger pour la bande de valence avec les paramètres de Luttinger $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$. Le cas des masses effectives de trou dans le plan du puits quantique est plus délicat. Une détermination rigoureuse de ces masses demande un calcul de la dispersion en énergie pour un vecteur d'onde dans le plan du puits quantique [18, 19, 20]. Les masses que l'on déduit de ces calculs dépendent fortement du profil de potentiel (hauteurs de barrières, largeur du puits). Elles dépendent aussi du niveau d'énergie de trou auquel on s'intéresse. Dans certains cas, pour des niveaux excités, la notion de masse effective disparaît (courbure de bande non parabolique) ou bien les masses peuvent être négatives.

Pour le calcul de l'absorption dans nos différents échantillons, les masses effectives dans le plan du puits ont été calculées, au cas par cas, par G. FISHMAN [20]. Un exemple de courbe de dispersion est donné sur la figure V-2. Ces courbes ont été réalisées dans une approximation axiale qui consiste à négliger l'anisotropie de la bande de valence pour des vecteurs d'onde dans le plan du puits. Dans le cas des puits piézo-électriques, grâce au potentiel triangulaire, les niveaux d'énergie de trous sont suffisamment espacés pour que les interactions entre les différentes bandes de trou restent modérées. Ainsi on peut conserver un modèle de bande parabolique pour les premiers niveaux de trous, au moins pour un vecteur d'onde jusqu'à $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ (dans tous les cas l'inverse du rayon de Bohr est inférieur à $0,016 \text{ \AA}^{-1}$).

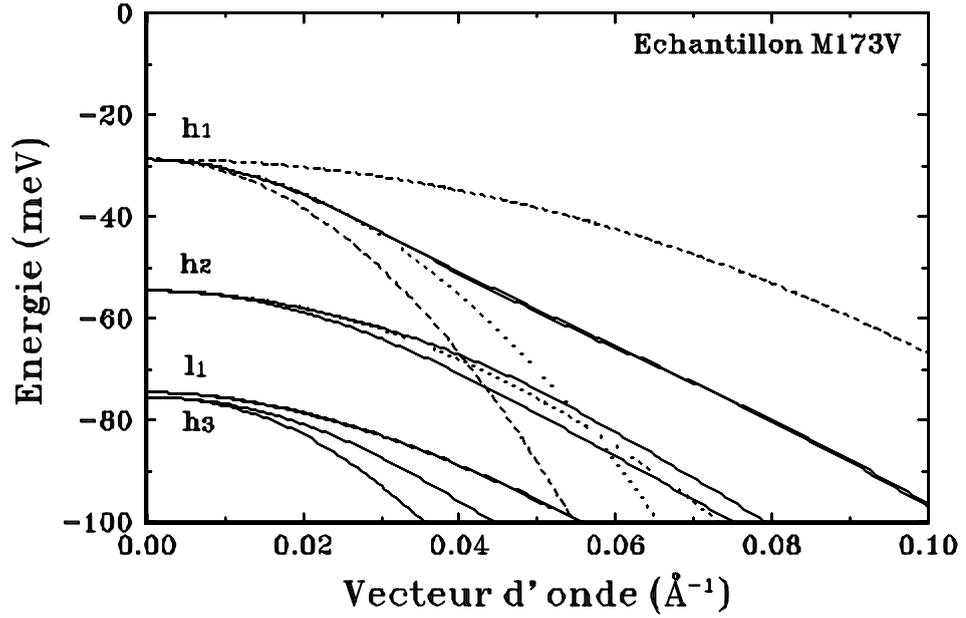


Figure V-2 : Courbes de dispersion des niveaux confinés de trou dans un puits quantique piézo-électrique [20], pour un vecteur d'onde parallèle au plan du puits. Les courbes en tirets sont les approximations paraboliques correspondant à $1/(\gamma_1+\gamma_3)$ (approximation diagonale) et $1/(\gamma_1-2\gamma_3)$ (masse longitudinale dans la direction (111)). Les courbes en pointillés sont des paraboles dont la courbure a été ajustée sur les courbes de dispersion pour en déduire une masse.

Pour les calculs des tendances générales de l'exciton e_1h_1 (paragraphe 2.2, 2.3 et 2.4) nous avons arbitrairement fixé la masse du trou h_1 indépendamment des puits. Dans la littérature sur les excitons, il est fréquent que l'on utilise l'approximation dite diagonale [21] qui consiste à négliger tout couplage entre trous lourds et trous légers (ce qui se justifie dans le cas où les effets de contraintes sont importants). On aboutit ainsi à $m_{h_{//}} = \frac{1}{\gamma_1 + \gamma_3}$ et $m_{l_{//}} = \frac{1}{\gamma_1 - \gamma_3}$. On peut envisager d'autres

approximations moins justifiées. Par exemple, pour les puits d'orientation (111), on peut utiliser la masse cyclotron du trou [22] lorsque le champ magnétique est parallèle à (111) ou encore la masse longitudinale selon (111) $m_h = \frac{1}{\gamma_2 - 2\gamma_3}$ et $m_l = \frac{1}{\gamma_1 + 2\gamma_3}$. Parmi les puits pour lesquels nous

disposons du calcul exact de ces masses, nous avons pu constater que la masse parallèle du premier niveau confiné de trou reste toujours à l'intérieur de la fourchette définie par les approximations énumérées ci-dessus.

De plus à l'intérieur de cette fourchette on a toujours $m_h \geq 2m_e$ ce qui fait que la masse réduite μ , qui est la grandeur importante, varie assez peu (figure V-3). Dans ce paragraphe destiné à mettre en évidence les tendances générales de l'évolution de l'absorption et de l'énergie de liaison avec les paramètres du puits, nous avons mené les calculs avec $\mu = 0.08m_0$.

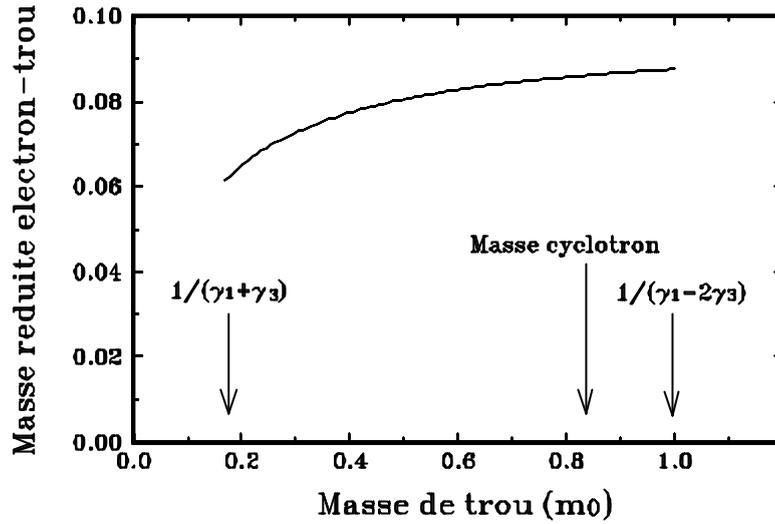


Figure V-3 : Calcul de la masse réduite d'exciton pour une masse effective d'électron de conduction de $0.096m_0$ en fonction de la masse effective du trou. Pour les calculs de tendances générales ne correspondant pas à un échantillon existant réellement, nous avons utilisé la valeur $\mu = 0.08m_0$.

Avec les paramètres $\mu=0.08m_0$ et $\epsilon=10$, pour le rayon de Bohr de l'exciton libre dans CdTe massif " a_b " et le Rydberg de l'exciton libre dans CdTe massif " R_y^* " on obtient les valeurs suivantes:

$$a_b = a_0 \frac{\epsilon}{\mu} \approx 60 \text{ \AA} \quad (\text{EQ V-34})$$

$$R_y^* = R_y \frac{\mu}{\epsilon^2} \approx 11 \text{ meV} \quad (\text{EQ V-35})$$

R_y et a_0 sont respectivement l'énergie de Rydberg et le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène. Dans la suite de ce chapitre les résultats seront présentés en utilisant a_b comme unité de longueur et R_y^* comme unité d'énergie.

2.2 Energie de liaison et paramètres variationnels.

Le calcul de l'énergie de liaison est une étape incontournable avant de calculer l'absorption: pour obtenir une fonction enveloppe d'exciton par la méthode variationnelle, on commence par minimiser l'énergie de l'exciton et on en déduit la valeur optimale des paramètres α et λ qui définissent la fonction d'onde.

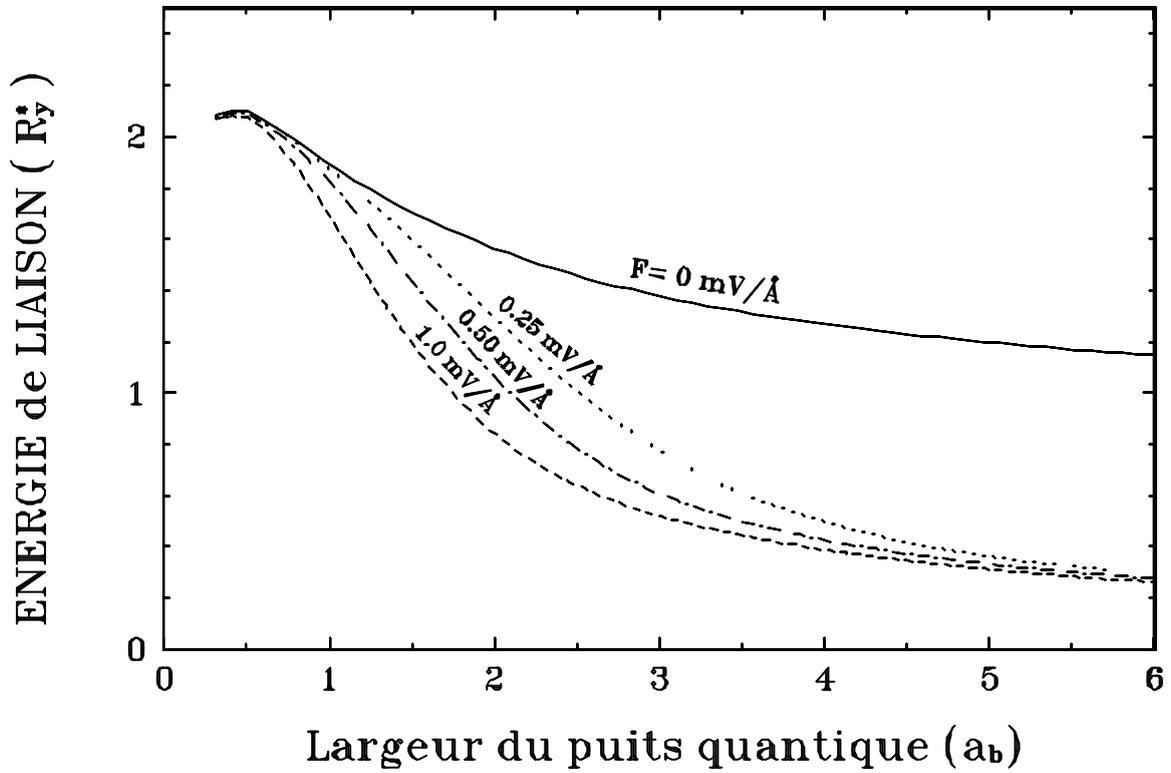


Figure V-4 : Calcul de l'énergie de liaison d'un exciton $e1h1$ dans un puits quantique CdTe/Cd_{0.825}Mn_{0.175}Te d'orientation (111) en fonction de la largeur du puits. On a fait varier arbitrairement la valeur du champ piézo-électrique qui est en réalité proche de 1 mV/\AA .

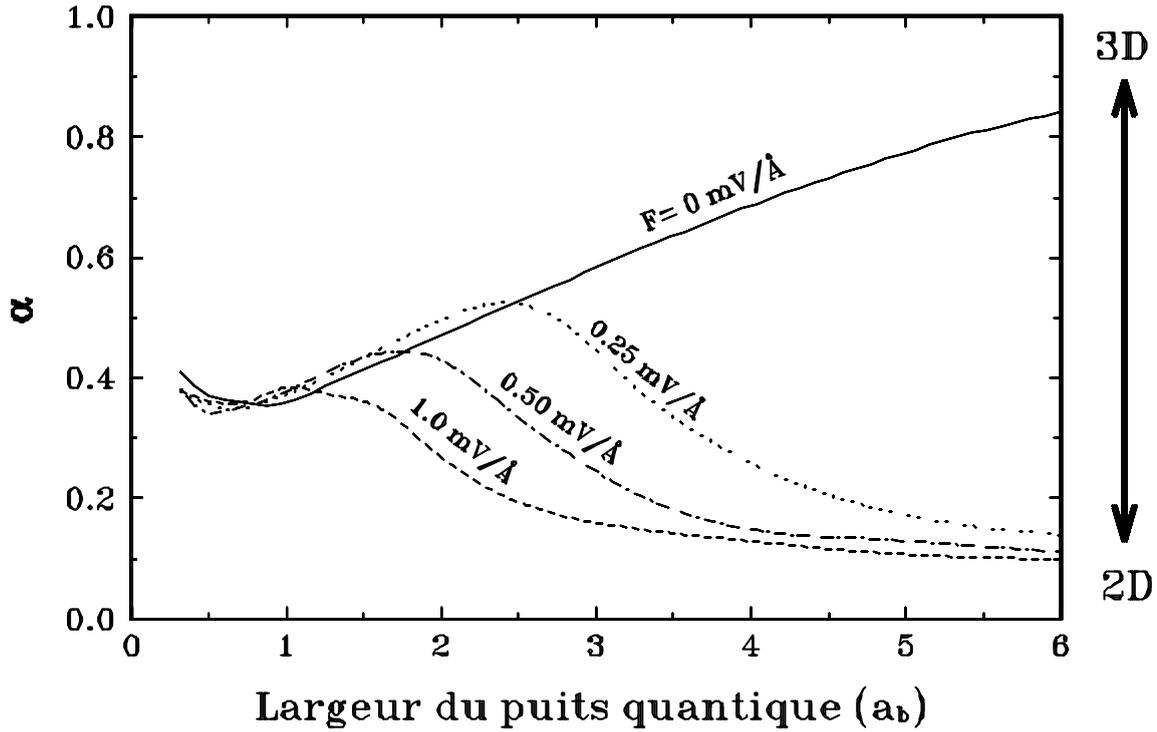


Figure V-5 (a)

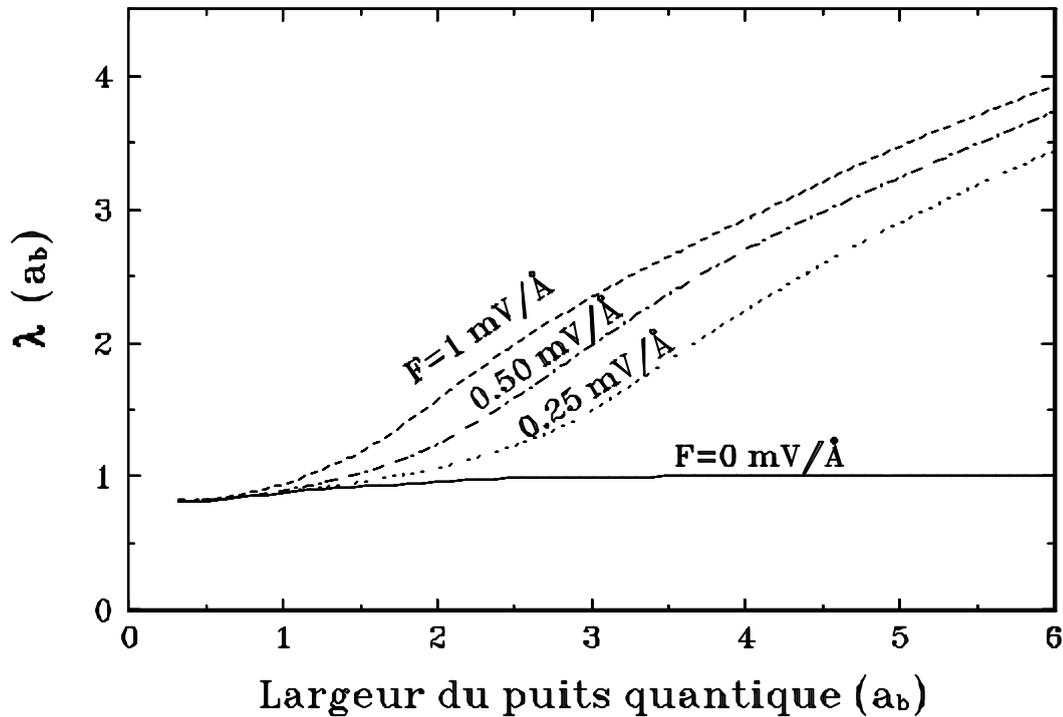


Figure V-5 (b)

Figure V-5 : Evolution des paramètres variationnels α et λ avec la largeur du puits et le champ piézo-électrique, pour un exciton $e1h1$, dans un puits quantique CdTe/Cd_{0.825}Mn_{0.175}Te d'orientation (111).

La figure V-4 montre l'évolution de l'énergie de liaison d'un exciton e_1h_1 dans un puits quantique $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.825}\text{Mn}_{0.175}\text{Te}$ d'orientation [111] en fonction de la largeur du puits. Le calcul a été fait pour un champ piézo-électrique de $0\text{mV}/\text{Å}$, $0,25\text{mV}/\text{Å}$ et $1\text{mV}/\text{Å}$. Dans ce type de puits, la véritable valeur du champ piézo-électrique est de l'ordre de $1\text{mV}/\text{Å}$. On vérifie, dans les puits étroits, le renforcement, bien connu, de l'énergie de liaison avec le confinement de l'exciton. Cependant on n'atteint jamais une énergie de liaison de 4 Rydberg comme dans le cas de l'exciton purement bidimensionnel (EQ V-36) calculé par M.SHINADA et S.SUGANO [7].

$$E_n = -\frac{R_y}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{EQ V-36})$$

En effet, pour un puits dont la hauteur des barrières est finie, lorsque la largeur du puits tend vers zéro, on sait que l'on rejoint le cas du matériau massif constituant les barrières. C'est seulement si les barrières sont infinies qu'un puits infiniment étroit constitue un milieu purement bidimensionnel [8].

Pour les puits larges dépourvus de champ électrique, l'énergie de liaison, que l'on calcule pour l'exciton e_1h_1 , tend asymptotiquement vers sa valeur dans un matériau massif. Dans un puits très large non piézo-électrique, on perd le confinement quantique des porteurs : l'espacement entre niveaux tend vers zéro et on retrouve un continuum. La notion d'exciton e_1h_1 n'a plus lieu d'être. Cependant notre fonction d'essai reste relativement bien adaptée: les fonctions enveloppes d'électron et de trou tendent vers des fonctions cosinus très "aplaties" quasiment constantes dans les puits (en première approximation); la partie hydrogénoïde s'adapte en prenant un coefficient d'anisotropie proche de 1. Ainsi notre fonction d'essai de type " e_1h_1 " décrit bien un exciton dans un matériau massif !

En présence du champ piézo-électrique, le problème est différent : au fond des puits de potentiel triangulaires, l'espacement entre niveaux d'énergie reste important indépendamment de la largeur du puits, et on ne tend pas vers un continuum quand le puits s'élargit (figure V-6).

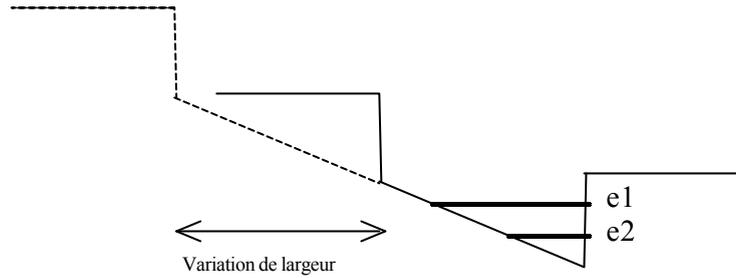


Figure V-6 : A partir d'un certaine largeur de puits, la position et l'espacement en énergie des niveaux confinés ne dépend plus de la largeur du puits.

De plus, le champ électrique éloigne spatialement l'électron e_1 du trou h_1 d'une distance qui est de l'ordre de la largeur du puits L_z . Si on assimile l'énergie de liaison à une énergie électrostatique on a alors une décroissance de l'énergie de liaison en $\frac{1}{L_z}$, c'est-à-dire une décroissance assez lente. Par exemple, sur la figure V-4, l'énergie de liaison reste dans un intervalle de $1.5R_y^*$ à $0.5R_y^*$ quand on passe d'une largeur de puits de 1 à 3 rayons de Bohr avec un champ piézo-électrique intense de $1\text{mV}/\text{Å}$. Pour une analyse plus détaillée de cet effet, regardons aussi l'évolution des paramètres variationnels avec la largeur des puits et le champ électrique (figure V-5).

Dans le cas du champ piézo-électrique nul, le paramètre λ tend très vite vers le rayon de Bohr de l'exciton dans CdTe massif dès que la largeur du puits dépasse 1 à 2 rayons de Bohr (figure V-5b). Par ailleurs le paramètre α tend asymptotiquement vers 1. Cela traduit le retour de l'exciton vers un milieu isotrope (figure V-5a).

En présence du champ piézo-électrique, λ augmente avec la largeur du puits L_z . Pour les puits les plus larges λ se comporte comme $\frac{1}{2}L_z$. Ceci confirme le rôle de "rayon de Bohr" joué par λ : le champ piézo-électrique étire l'exciton et le contraint à "remplir" le puits. On a alors un "diamètre de Bohr" de l'ordre de la largeur du puits. Dans les puits piézo-électriques larges, le paramètre d'anisotropie décroît rapidement avec la largeur du puits: la localisation des porteurs est renforcée par le profil triangulaire des puits de potentiel.

Tout comme on peut imaginer un exciton dans un puits étroit comprimé à l'intérieur du puits ($\alpha \ll 1$), on pourrait avoir l'image de l'exciton dans le champ piézo-électrique comme étiré selon la direction du champ, avec éventuellement $\alpha > 1$; ce serait représentatif d'une forte anisotropie selon l'axe de croissance. En fait il n'en est rien : le champ électrique renforce le caractère bidimensionnel de l'exciton: α décroît rapidement quand la largeur du puits piézo-électrique augmente. L'image à retenir de "l'exciton piézo-électrique" n'est pas celle d'un exciton étiré par le champ électrique, mais celle d'une entité hydrogénoïde à deux dimensions avec l'électron et le trou maintenus dans deux plans parallèles distincts (figure V-7).

C'est la distance entre ces deux plans qui fait que l'on ne retrouve pas l'énergie de 4 Rydberg d'un véritable exciton à 2 dimensions et que l'énergie de liaison décroît comme l'inverse de la largeur du puits. Quand α tend vers zéro, c'est surtout la possibilité de mouvement de l'exciton selon l'axe z qui disparaît. C'est pour cela que dans un puits quantique piézo-électrique, même large, on n'attend pas de quantification du centre de masse de l'exciton pour son mouvement selon l'axe de croissance. Cet effet a été observé dans des puits quantiques larges d'axe de croissance [100], pour des structures à base de matériaux II-VI et III-V [23, 24, 25, 26].

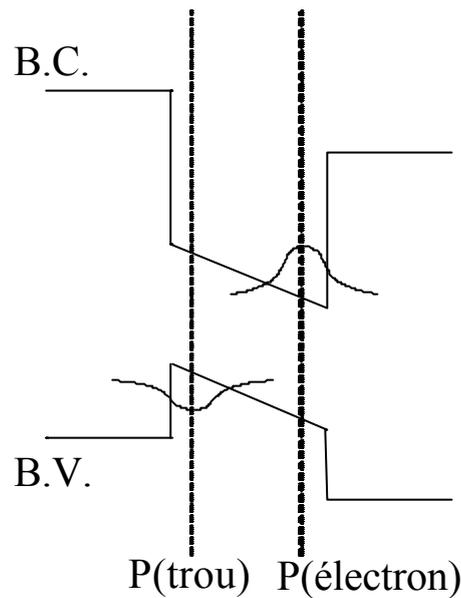


Figure V-7 : Le champ piézo-électrique interne du puits quantique renforce le caractère bidimensionnel de l'exciton tout en maintenant l'électron et le trou dans des plans parallèles distincts (P(électron) et P(trou)).

2.3 L'absorption de l'exciton e1h1

2.3.1. A champ piézo-électrique nul.

Dans le puits à champ nul, l'absorption calculée en fonction de la largeur du puits (figureV-9) présente un minimum très plat pour une largeur de puits de l'ordre de $2 a_b$. Ensuite, pour les puits larges, l'absorption tend vers un comportement linéaire. Nous avons pu calculer l'asymptote de l'absorption pour les puits larges de manière complètement analytique en considérant que α tend vers 1, que λ tend vers a_b et que les fonctions enveloppes ψ_e et ψ_h se limitent à des fonctions "cosinus" s'annulant aux bords du puits. On obtient :

Dans l'équation ci-dessous, dans la version papier, il manque π au numérateur (Cf EQ V-22)

$$\text{ABSORPTION} = \frac{\pi C_m E_p \cdot e^2}{2 \epsilon_0 \omega c n m_0} \frac{\left| \langle \psi_e | \psi_h \rangle \right|^2}{N} = \frac{\pi C_m E_p e^2}{2 \epsilon_0 \omega c n m_0} \frac{2Lz}{3\pi a_b^3} \quad (\text{EQ V-37})$$

d'où:

$$\text{ABSORPTION (meV)} = 0.243 \frac{Lz}{a_b} \quad (\text{pour le trou lourd})$$

Cette asymptote est en parfait accord avec notre calcul complet et en bon accord avec des résultats expérimentaux d'absorption excitonique de couches épaisses de CdTe (100) publiés par Y.MERLE D'AUBIGNE [27] (figure V-8). Des résultats théoriques de L.C.ANDREANI portant sur CuCl montrent aussi un minimum pour des largeur de puits de l'ordre de $3a_b$ suivit d'un accroissement quasiment linéaire [28].

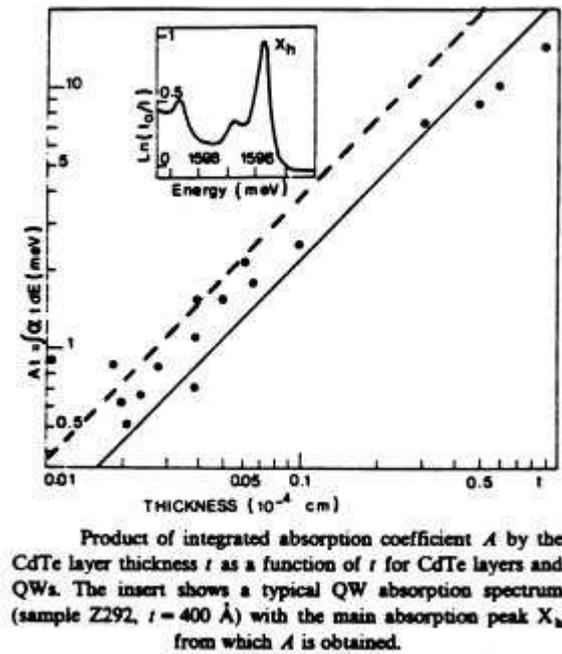


Figure V-8: Les points expérimentaux et la droite en traits continus sont tirés de la référence [27]. La droite en tirets correspond à notre calcul présenté ci-dessus, dans le cas asymptotique.

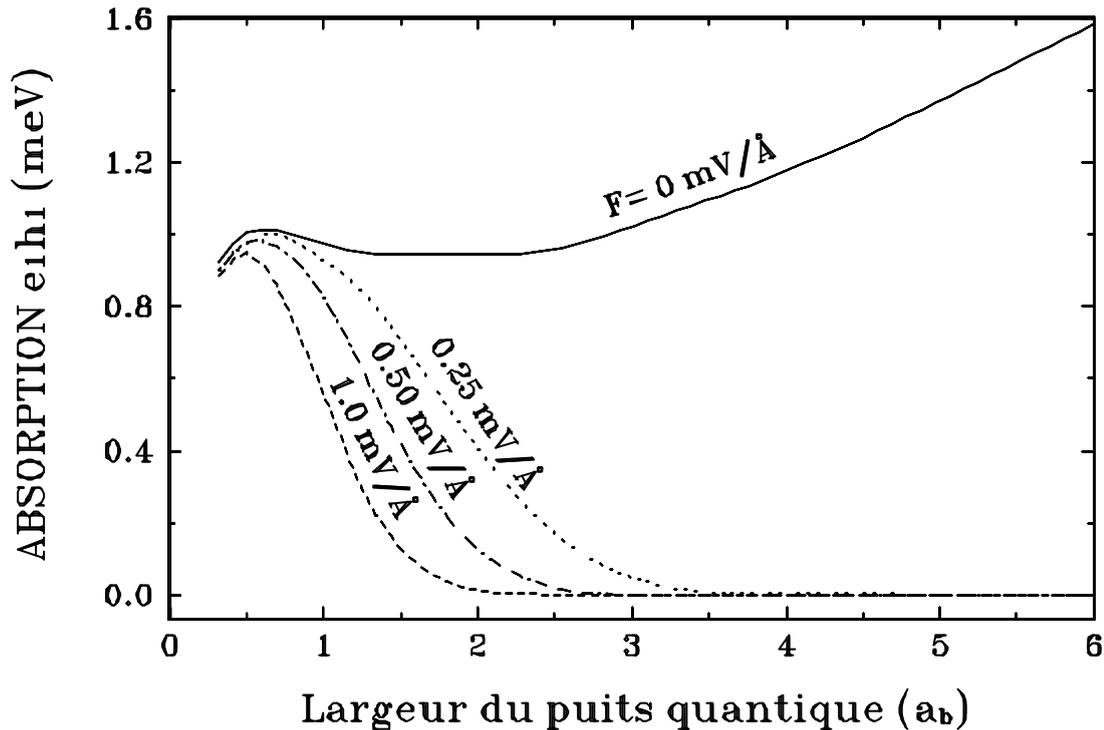


Figure V-9: Calcul de l'absorption, en fonction de la largeur du puits, pour un exciton e_1h_1 , dans un puits quantique CdTe/Cd_{0.825}Mn_{0.175}Te d'orientation (111). On a fait varier artificiellement le champ piézo-électrique qui est en réalité de l'ordre de 1mV/Å.

Remarque: avec la définition de l'absorption que l'on a donnée au paragraphe V-1.1.5, on s'intéresse à l'absorption totale d'une couche de CdTe, et non pas à un coefficient d'absorption par unité de longueur comme il est standard de le faire pour un matériau massif. C'est pour cette raison que dans le cas des puits larges, sans champ électrique, on observe une absorption qui augmente avec l'épaisseur du puits et non pas un coefficient d'absorption constant.

Nous avons aussi testé le calcul de l'absorption excitonique, dans un puits sans champ électrique, en utilisant une fonction hydrogénoïde purement bidimensionnelle, c'est-à-dire en fixant le coefficient d'anisotropie α à 0. Avec ce modèle, l'absorption calculée décroît rapidement avec la largeur du puits dès qu'elle dépasse le rayon de Bohr. Ce modèle qui fournit une assez bonne approximation de l'énergie de liaison, n'est pas donc pas suffisant pour décrire correctement l'absorption.

2.3.2 En présence d'un champ piézo-électrique.

Les considérations précédentes constituent une étape nécessaire, d'une part pour tester notre calcul sur un cas plus simple, d'autre part pour avoir une référence à champ piézo-électrique nul, pour évaluer l'impact du champ électrique. Sur la figure V-9, on voit que l'absorption e_1h_1 dans les

puits piézo-électriques décroît très vite avec la largeur du puits. Cette décroissance est beaucoup plus rapide que celle de l'énergie de liaison.

Prenons deux exemples parmi les calculs. Dans un puits quantique CdTe/Cd_{0.825}Mn_{0.175}Te d'orientation (111), la valeur du champ piézo-électrique est 1 mV/Å. Considérons un puits de largeur 1,5 a_b et un puits de largeur 2 a_b.

	F = 0mV/Å	F = 1mV/Å
- ABSORPTION		
puits de 1.5a _b	0.94 meV (100 %)	0.12 meV (13%)
de 2 a _b	0.93 meV (100 %)	0.015 meV (1.5%)
- ENERGIE DE LIAISON		
puits de 1.5 a _b	19 meV (100%)	13 meV (68%)
2 a _b	17 meV (100%)	9 meV (53%)

Table V-1

On voit clairement sur cet exemple qu'il ne faut pas croire, pour l'exciton, que l'énergie de liaison et l'absorption (ou la force d'oscillateur) sont reliées, comme c'est le cas dans les semi-conducteurs massifs, de façon linéaire. La décroissance de l'absorption avec la largeur d'un puits piézo-électrique est beaucoup plus rapide que la décroissance de l'énergie de liaison. On voit sur l'exemple précédent que, pour le puits de largeur 2a_b, l'absorption est quasi-nulle alors que l'énergie de liaison est proche de celle observée dans le CdTe massif. L'exciton n'est pas dissocié et pourtant il n'absorbe plus. Cela est dû au fait que le terme prépondérant dans l'expression de l'absorption est le recouvrement des fonctions enveloppes. Dès que le champ piézo-électrique sépare les fonctions enveloppes d'électron et de trou d'une distance supérieure à leur largeur à mi-hauteur, la valeur du recouvrement s'effondre. Parallèlement l'énergie de liaison décroît comme l'inverse de cette distance et donc de manière moins brutale.

3- Exploitation des résultats expérimentaux - Comparaison avec les calculs.

3.1 Résultats expérimentaux

Nous avons observé l'absorption excitonique sur une série d'échantillons d'axes de croissance différents, de largeurs et de champs piézo-électriques différents.

Echantillon	Nombre de puits	Axe de croissance	Largeur r (Å)	$\ \vec{F}\ $ (mV/Å)	Composition des barrières	Absorption expérimentale* (meV)	Absorption calculée* (meV)	α	λ (Å)
M172V	40	(111)	92	0.97	$\text{Cd}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{Te}$	$e_1h_1 : 0,165 \pm 0,010$	0.12	0.42	84
M173V	40	(111)	101	0.94	$\text{Cd}_{82,5\%}\text{Mn}_{0,17,5\%}\text{Te}$	$e_1h_1 : 0,100 \pm 0,010$ $e_1h_2 : 0,120 \pm 0,030$	0.07 0.26	0.39 0.49	90 66
M175V	40	(111)	115	0.82	$\text{Cd}_{0,83}\text{Mn}_{0,17}\text{Te}$	$e_1h_1 : 0,045 \pm 0,005$ $e_1h_2 : 0,115 \pm 0,015$	0.05 0.20	0.38 0.51	97 71
M363	40	(211)	90	1.56	$\text{Cd}_{0,605}\text{Mn}_{0,395}\text{Te}$	$e_1h_1 : 0,070 \pm 0,020$ $e_1h_2 : 0,185 \pm 0,075$	0.07 0.25	0.33 0.43	89 67
M194	10	(100)	47	0	$\text{Cd}_{0,833}\text{Mn}_{0,167}\text{Te}$	$e_1h_1 : 0,780 \pm 0,130$	0.75	0.36	62
Z760	1	(100)	100	0	$\text{Cd}_{0,877}\text{Zn}_{0,123}\text{Te}$	$e_1h_1 : 0,730 \pm 0,140$	0.57	0.56	78
A366	5	(100)	141	0	ZnTe	$e_1h_1 : 0,510 \pm 0,020$	0.56	0.52	78

* par puits quantique

Table V-2-

Les principaux résultats et caractéristiques de ces échantillons sont résumés dans la table V-2.

Expérimentalement, nous n'avons pas accès directement à l'absorption, mais à la transmission de la lumière à travers un échantillon. Le problème est que l'intensité totale de la lumière ne se divise pas exclusivement en lumière transmise et en lumière absorbée par un exciton confiné. Une partie de la lumière est réfléchiée à la surface de l'échantillon, aux différentes interfaces à l'intérieur de l'échantillon et par le puits quantique. D'autre part, le puits n'est pas le seul élément absorbant de l'hétérostructure. Il y a en particulier le substrat dont la longueur d'onde limite de transparence est souvent proche de l'absorption par le puits quantique comme on peut le voir sur les figures V-10 et V-11.

Pour déterminer l'absorption du puits quantique, on extrapole une ligne de base, qui correspond localement à ce que serait le spectre de transmission à travers le même échantillon, en l'absence d'absorption par le puits quantique. Cette ligne de base sera ensuite utilisée comme une intensité incidente effective, qui prend en compte toutes les pertes de lumière autres que celle due à l'absorption du puits. Cette démarche se justifie en comparant les spectres de transmission, à travers une simple couche épaisse de CdMnTe déposée sur un substrat de CdZnTe (figure V-10), ou à travers une structure analogue contenant en plus des puits de CdTe dans la couche de CdMnTe (figure V-11).

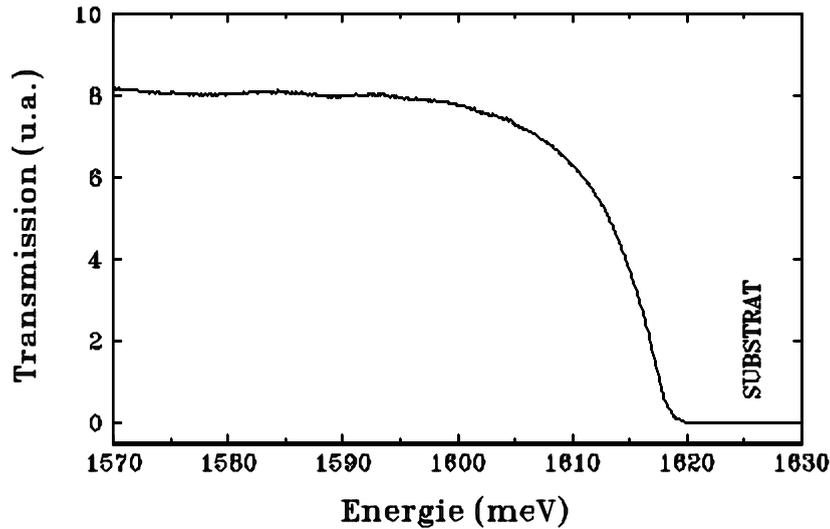


Figure V-10 : Spectre de transmission à travers une couche épaisse de $\text{Cd}_{0,83}\text{Mn}_{0,17}\text{Te}$ de $2.4\mu\text{m}$ déposée sur un substrat $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$. Au delà de 1620 meV le substrat n'est plus transparent.

En pratique, on sélectionne, de part et d'autre de la raie d'absorption, une région sur laquelle on estime que le puits n'intervient pas. On représente le spectre dans chacune de ces deux régions par un polynôme du troisième degré dont on ajuste la courbure par la méthode des moindres carrés. On complète alors la ligne de base par un troisième polynôme dans la région d'absorption excitonique. Ce dernier polynôme est ajusté par continuité avec les polynômes de référence. La ligne de base ainsi calculée nous fournit une intensité incidente effective $I_0(E)$ que l'on relie à l'absorption, sans dimension, $\text{ABS}(E)$ et à l'intensité transmise $I_{\text{trans}}(E)$ par :

$$\text{ABS}(E) = \frac{I_0(E) - I_{\text{trans}}(E)}{I_0(E)} \quad (\text{EQ V-38})$$

De ce résultat, on déduit l'absorption totale de la raie en meV par :

$$\text{ABSORPTION} = \int_{\text{Raie}} \text{ABS}(E).dE \quad (\text{EQ V-39})$$

Il reste à discuter le cas de l'absorption par des multi-puits. L'absorption des puits piézo-électriques étant très faible, nous n'avons travaillé que sur des multi-puits pour superposer les effets de chaque puits. Nous avons négligé les effets de type Perot-Fabry. Pour se ramener de l'absorption totale $\text{ABS}_{\text{totale}}$ d'un multi-puits contenant N puits à l'absorption de l'un de ces puits $\text{ABS}(E)$, on passe par la relation:

$$(1 - \text{ABS}(E))^N = 1 - \text{ABS}_{\text{totale}}(E) \quad (\text{EQ V-40})$$

Remarques:

1) C'est seulement dans le cas où l'absorption totale est faible (comme dans les ailes des

$$\text{ABS}(E) = \frac{\text{ABS}_{\text{totale}}(E)}{N} \quad (\text{EQ V-41})$$

2) On ne peut calculer l'absorption intégrée qu'après avoir calculé l'absorption par puits.

L'absorption présente l'intérêt d'être une grandeur bien définie qui n'est pas exprimée dans une unité arbitraire comme le sont souvent les spectres optiques. Cependant notre méthode de détermination de la ligne de base comporte une part de subjectivité dans le choix des régions de référence pour le calcul de l'intensité incidente effective. C'est cette latitude de choix qui constitue notre barre d'erreur sur la détermination expérimentale de l'absorption. On envisage pour cela les cas extrêmes de lignes de base plausibles (figure V-11).

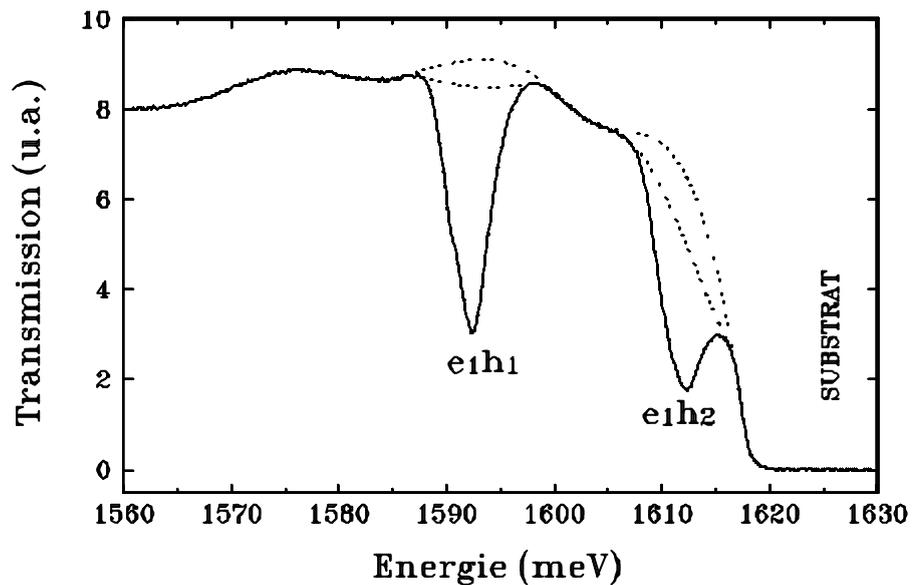


Figure V-11 : Le trait continu représente le spectre de transmission de l'échantillon M173V (40 puits quantiques) "coupé" au delà de 1620 meV par la limite de transparence du substrat. Les oscillations de la ligne de base sont attribuées aux interférences dans la couche de $8\mu\text{m}$ que constitue cette hétérostructure. Les courbes en pointillés représentent les cas extrêmes de lignes de base calculées par interpolation polynomiale.

3.2 Calculs de l'absorption.

Pour le calcul de l'absorption, la méthode utilisée est celle développée au paragraphe V.1 et les paramètres généraux sont donnés au paragraphe V-2.1. Les masses de trous dans le plan des puits sont déduites de courbes de dispersion calculées pour un vecteur d'onde parallèle au plan du puits. Ces courbes de dispersion ont été calculées au cas par cas pour chaque échantillon par G.FISHMAN (voir paragraphe V-2.1).

Pour chaque échantillon la barre d'erreur sur les valeurs calculées de l'absorption est obtenue en considérant que la largeur des puits ainsi que la valeur du champ piézo-électrique sont connus à $\pm 5\%$ près. Les résultats de ces calculs sont comparés aux résultats expérimentaux d'une série d'échantillons (figure V-12). Comme ces échantillons diffèrent à la fois par leur composition, par la largeur des puits, par leur direction de croissance, par la valeur du champ électrique... il n'est pas possible de représenter l'évolution de l'absorption de tous ces échantillons en fonction d'un seul paramètre. Nous avons donc choisi, pour synthétiser les résultats, de tracer l'absorption calculée en fonction de l'absorption expérimentale. Les valeurs d'absorption traitées se répartissent sur près de deux décades. Sur l'ensemble de ces résultats, l'accord entre les valeurs calculées par notre calcul avec deux paramètres variationnels et les valeurs déduites des spectres de transmission est particulièrement satisfaisant. Il est important de noter que nous n'avons fait intervenir aucun paramètre ajustable: l'absorption est déterminée complètement à partir de notre modèle et en utilisant les grandeurs physiques de la littérature.

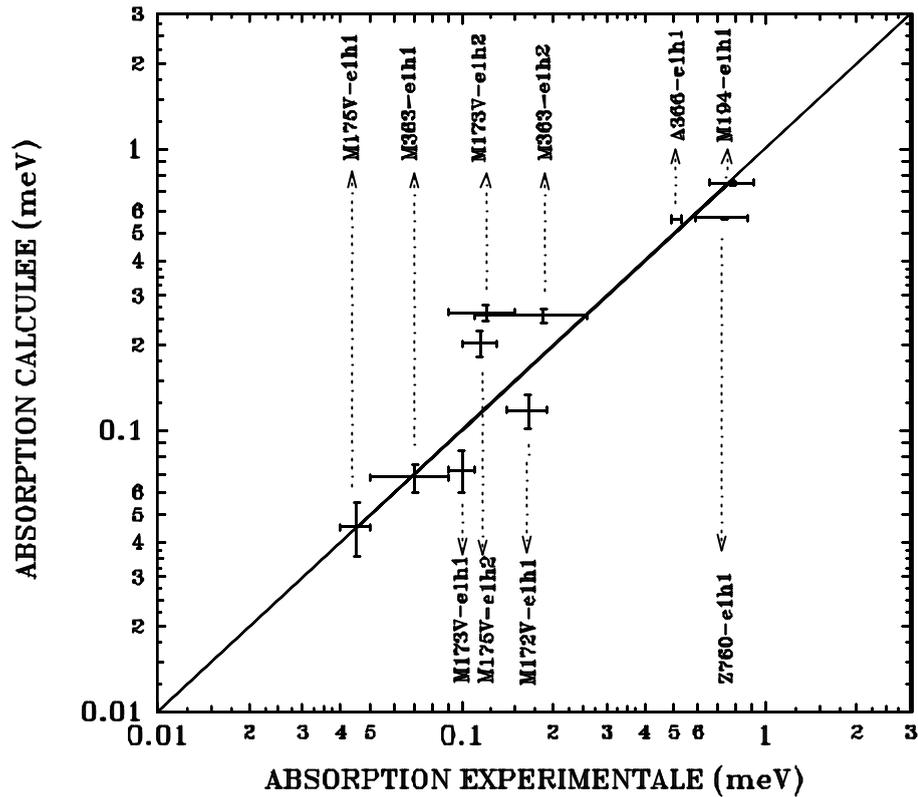


Figure V-12 : Comparaison de l'absorption excitonique déterminée expérimentalement et de l'absorption calculée par le modèle sans paramètre ajustable développé dans le paragraphe au paragraphe V-1.

A titre de comparaison, nous avons porté sur un même graphe nos résultats pour les excitons e_1h_1 et des calculs issus de modélisations plus simples. Nous avons regardé la fiabilité du modèle hydrogénoïde à deux dimensions qui ne prend pas en compte de corrélations entre l'électron et le trou selon l'axe de croissance. Dans ce cas la fonction enveloppe d'exciton est de la forme:

$$\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi_e(z_e) \psi_h(z_h) e^{-\frac{r}{\lambda}} \text{ avec } \frac{1}{N} = \frac{2}{\pi \lambda^2} \quad (\text{EQ V-42})$$

d'où:

Dans l'équation ci-dessous, dans la version papier, il manque π au numérateur (Cf EQ V-22)

$$\text{ABSORPTION} = \frac{\pi C_m E_p e^2}{2 \epsilon_0 \omega c n m_0} \frac{|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2}{N} = \frac{\pi C_m E_p e^2}{2 \epsilon_0 \omega c n m_0} \frac{2 \|\langle \psi_e | \psi_h \rangle\|^2}{\pi \lambda^2} \quad (\text{EQ V-43})$$

Les résultats du calcul utilisant cette fonction enveloppe d'exciton sont représentés par des cercles sur la figure V-13. On voit que ce modèle sous-estime l'absorption. Les erreurs commises sont souvent de l'ordre d'un facteur 2 et sortent largement des barres d'erreurs.

Un autre modèle utilisant simplement le recouvrement des fonctions enveloppes d'électron et de trou a été utilisé pour représenter les variations d'absorption d'un échantillon à l'autre. Pour les puits carrés (échantillons A366, Z760, M194) ce modèle donne une absorption quasiment indépendante du puits et pour les puits piézo-électriques, on obtient une tendance qualitative mais l'absorption est nettement surestimée (triangles sur la figure V-12).

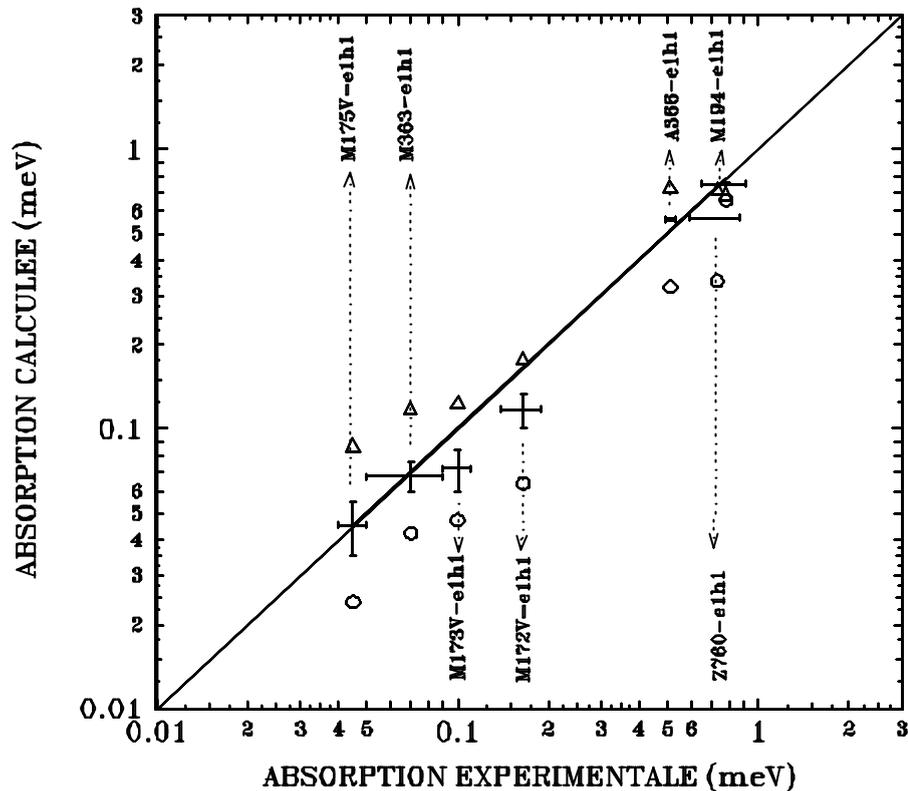


Figure V-13 : Sur chaque verticale correspondant à une valeur expérimentale, c'est-à-dire à un échantillon donné, on trouve trois points: les points munis de barres d'erreurs correspondant au calcul avec la méthode présentée au paragraphe V-1, les triangles pour lesquels les variations de l'absorption ne sont dues qu'au recouvrement des fonctions enveloppes d'électron et de trou, et les cercles obtenus par un calcul d'exciton purement bidimensionnel, sans corrélation électron-trou le long de l'axe de croissance (coefficient d'anisotropie $\alpha=0$).

Nous proposons un dernier calcul qui a l'intérêt d'être extrêmement simple et en bon accord avec l'expérience dans la limite de nos échantillons. Mais en contrepartie il n'a pas de justification théorique rigoureuse. Nous partons de l'expression de l'absorption en $\frac{|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2}{\lambda^2}$ obtenue dans le modèle bidimensionnel (EQ V-43) et nous remplaçons λ^2 par $a_b^2 + D_{f_0}^2$ où D_{f_0} est la distance le long de l'axe z entre les maxima de fonctions enveloppes d'électron et de trou. Dans le cas des puits carrés cette distance est nulle et seules les variations de $|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2$ interviennent. Par contre, pour

les puits piézo-électriques, les résultats obtenus sont troublants par leur ressemblance avec le calcul complet (figure V-13). Tout se passe comme si on avait fabriqué un rayon Bohr effectif par le théorème de Pythagore en conservant le rayon de Bohr a_b du CdTe massif dans le plan du puits et en l'étirant d'une longueur D_{f_0} le long de l'axe de croissance.

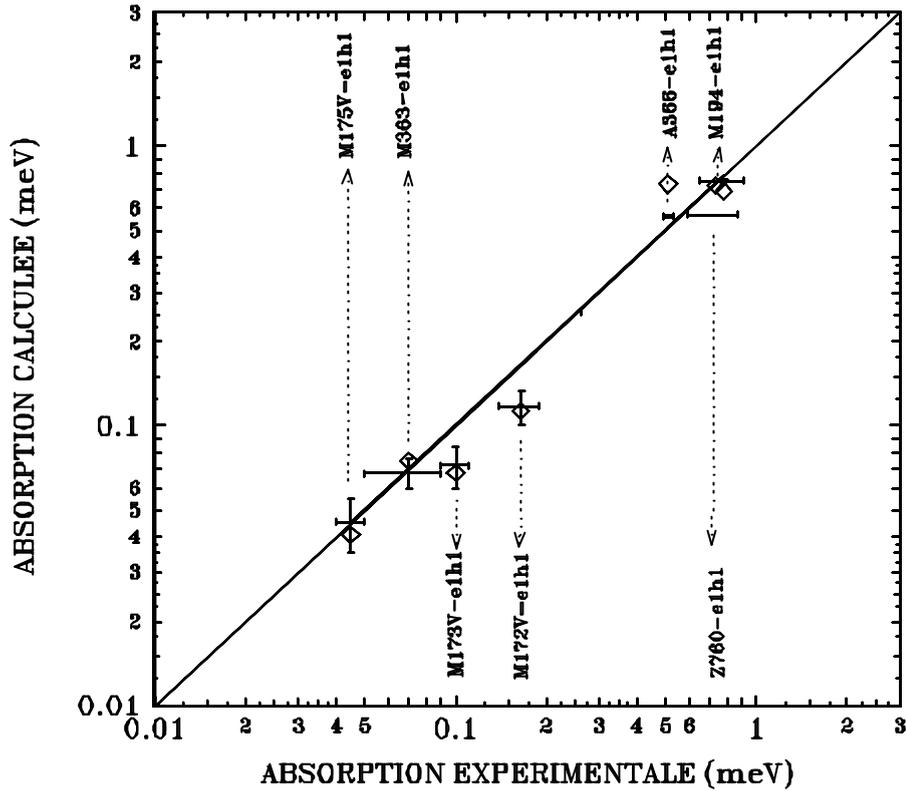


Figure V-14 : Comparaison entre un calcul complet de l'absorption (points avec barres d'erreurs) et un modèle empirique surprenant (voir texte).

4. CONCLUSION

Pour atteindre l'objectif de ce chapitre: la possibilité de prévoir, avec précision, l'absorption excitonique dans un puits quantique piézo-électrique, nous avons développé un calcul complet de l'exciton par une méthode utilisant deux paramètres variationnels. Nous avons montré que les modèles plus simples ne suffisent pas pour déterminer l'absorption. Le calcul du recouvrement des fonctions enveloppes d'électron et de trou ne donne qu'une idée qualitative de l'évolution de l'absorption avec le champ électrique. Un modèle d'exciton purement bidimensionnel n'est pas représentatif des absorptions que nous avons mesurées, que ce soit dans des puits avec ou sans effet piézo-électrique. Cependant le modèle bidimensionnel donne une approximation très satisfaisante de l'énergie de liaison.

Notre modèle, **sans paramètre ajustable**, est en excellent accord avec nos mesures expérimentales d'absorption pour toute une série d'échantillons, piézo-électriques ou non piézo-électriques, et dont les absorptions excitoniques s'étendent sur près de **deux ordres de grandeur**.

Enfin, citons comme perspective que ce calcul d'exciton pourrait être adapté au cas de puits carrés sur lesquels on appliquerait un champ électrique du même ordre que le champ piézo-électrique.

Références

- ¹ Y.Ayant, E.Belorizky, *Cours de Mécanique Quantique* (Dunod, Paris 1969)
- ² C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, F.Laloë, *Mécanique Quantique* (Herman 1977)
- ³ R.J.Elliot, in *Theory of Excitons*, edited by C.G.Kuper and G.D.Whitfield (Scottish Universities Summer School, St.Andrew, Edinburg, 1963)
- ⁴ R.J.Elliot, Phys. Rev 108 (1957) 1384-1389.
- ⁵ G.Fishman, *Energie et Fonction d'Onde des Semiconducteurs* (Les Editions de Physique, Paris 1988)
- ⁶ M.Grundmann and D.Bimberg, Phys. Rev B 38 (1988) 13 486-13 489.
- ⁷ M.Shinada and S.Sugano, J.of the Phys. Soc. of Japan 21 (1966) 1936-1946.
- ⁸ G.Bastard, E.E.Mendez, L.L.Chang, and L.Esaki. Phys. Rev. B 26 (1982) 1974-1979.
- ⁹ P.Boring, K.J.Moore, P.Bigenwald, B.Gil and K.Woodbridge Journal de Physique II, vol 3 (1993) 249-252.
- ¹⁰ P.Bigenwald, B.Gil, P.Boring, Phys. Rev. B 48 (1993) 9 122-9 125.
- ¹¹ R.P.Leavitt and J.W.Little, Phys.Rev. B 42 (1990) 11 774-11 783.
- ¹² P.Peyla, Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, soutenue le 22 sept. 1992. *Effets excitoniques dans les multipuits quantiques II VI de CdTe/CdZnTe et CdTe/CdMnTe sous perturbation.*
- ¹³ M.Abramowitz and I.A.Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Publications, Inc. New York 1970, 9th Edition)
- ¹⁴ W.H.Press, B.P.Flannery, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, *Numerical Recipes*, (Cambridge University Press 1988).
- ¹⁵ Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, group III, Vol 17b (Springer Verlag, Berlin 1982).
- ¹⁶ B.Segall and T.F.Marple in *Physics and Chemistry of II-VI compounds* (Edited by M.Aven and J.S.Prener, North-Holland Publishing Company - Amsterdam 1967).
- ¹⁷ C.Hermann and C.Weisbuch in *Optical Orientation* (Edited by F.Meier and B.P. Zakharchenya, Elsevier Science Publishers B.V. 1984).

-
- ¹⁸ M. Altarelli, Phys. Rev. B 28 (1983) 842-845
- ¹⁹ G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Les Editions de Physique, Les Ulis, France 1988) 101-113.
- ²⁰ G. Fishman (1994), communications personnelles.
- ²¹ R.L. Green, K.K. Bajaj and D.E. Phelps, Phys. Rev. B 29 (1984) 1807-1812. et références de cet article.
- ²² Le Si Dang, G. Neu and R. Romestain, Solid State com. 44 (1982) 1187-1190.
- ²³ H. Mariette, F. Dal'bo, N. Magnea, G. Lentz and H. Tuffigo, Phys. Rev. B 38 (1988) 12443-12448.
- ²⁴ H. Tuffigo, R.T. Cox, N. Magnea, Y. Merle d'Aubigné, A. Million, Phys. Rev. B 37 (1988) 4310-4313.
- f
- ²⁵ J. Kusano, Y. Segawa, M. Mihara, Y. Aoyagi and S. Namba, Solid State Com. 72 (1989) 215-218.
- ²⁶ A. D'Andrea, R. Del Sole and K. Cho, Europhysics Lett. 11 (1990) 169-174.
- ²⁷ Y. Merle d'Aubigné, H. Mariette, N. Magnéa, H. Tuffigo, R.T. Cox, G. Lentz, Le Si Dang, J.-L. Pautrat and A. Wasiela, J. of Crystal Growth 101 (1990) 650-660.
- ²⁸ L.C. Andreani, A. D'Andrea, R. del Sole, Physics Letters A 168 (1992) 451-459.

PERSPECTIVES...

Chapitre Perspectives...

Les propriétés optiques spécifiques des puits quantiques piézo-électriques offrent des perspectives intéressantes dans le domaine de la modulation optique. Toute modulation du champ piézo-électrique se répercute au premier ordre sur l'énergie des transitions optiques alors que si l'on applique un champ électrique sur un puits "carré" les effets ne se font ressentir qu'au second ordre. Les deux techniques que l'on peut envisager sont, soit la modulation du champ piézo-électrique par une tension appliquée pour réaliser des modulateurs électro-optiques, soit l'écrantage du champ piézo-électrique par des porteurs de charge photo-crés. Nous présentons ici quelques résultats préliminaires et perspectives pour ce second cas de figure.

1. Luminescence sous forte densité d'excitation

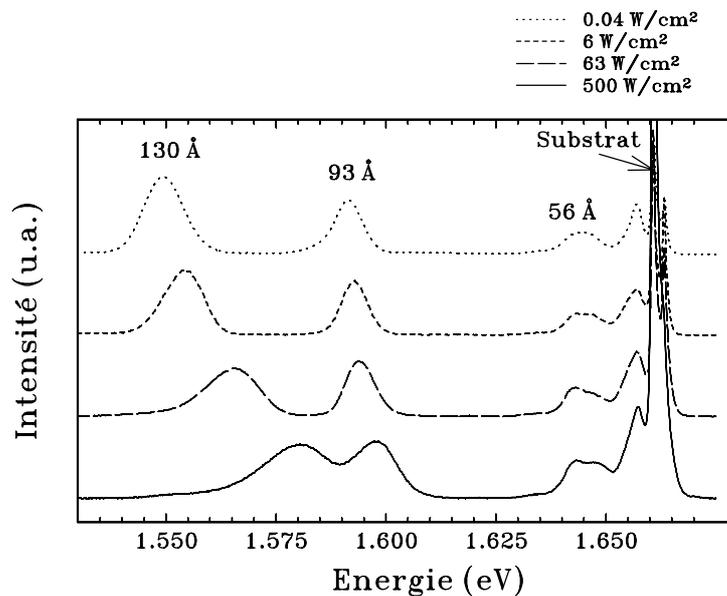


Figure P-1: Spectres de photoluminescence, sous différentes densités d'excitation, pour un échantillon contenant trois puits de largeurs différentes CdTe/Cd_{0.72}Mn_{0.28}Te d'orientation [112]. Le champ piézo-électrique dans ces puits est de 1.2 mV/Å.

Les spectres de luminescence sont sensibles à la densité d'excitation: sous forte densité d'excitation (nous sommes allés jusqu'au kW/cm²) les raies se déplacent vers les hautes

énergies. Cet effet diffère d'un échantillon à l'autre. Tout d'abord la densité d'excitation "seuil" au delà de laquelle des modifications des spectres apparaissent varie entre quelques W/cm^2 et une centaine de W/cm^2 selon les échantillons. Les effets observés sont de deux types. On observe parfois un déplacement global de la raie de photoluminescence avec la densité d'excitation (figure P-1) sans modifications importantes de l'allure de la raie, les effets étant d'autant plus sensibles que les puits sont larges. Ceci paraît compatible avec un écrantage du champ piézo-électrique. Dans les cas les plus favorables le déplacement observé pour les raies de luminescence correspond à un écrantage d'environ 20% du champ piézo-électrique, pour une densité d'excitation de l'ordre du kW/cm^2 .

Un autre effet couramment observé est un déplacement vers les hautes énergies accompagné d'un fort élargissement des raies (figure P-2). Ce type d'effet pourrait s'apparenter à un remplissage de bande.

Nous n'avons pas pu établir de corrélations très nettes entre la constitution des échantillons et la nature de leur réaction sous forte densité d'excitation. La tendance semble être que les échantillons de type CdTe/CdMnTe d'orientation [111] ont des raies qui s'élargissent beaucoup et se déplacent peu sous l'effet de la densité d'excitation, alors que les échantillons de type CdTe/CdZnTe d'orientation [111] et CdTe/CdMnTe d'orientation [112] présentent des effets de déplacement de raies plus marqués et moins d'élargissement.

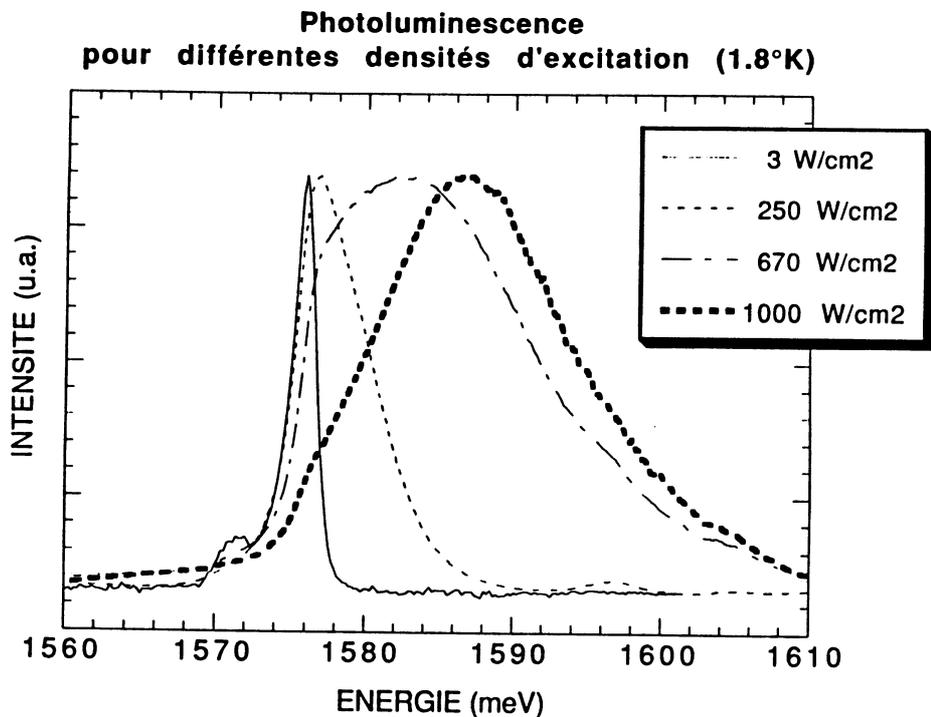


Figure P-2: Spectres de photoluminescence sous différentes densités d'excitation pour un puits quantique CdTe/Cd_{0.84}Mn_{0.16}Te d'orientation [111]. La largeur du puits est de 120Å et le champ électrique de 0.7 mV/Å.

2. Modulation de la transmission

Les effets de modulation optique présentent un intérêt particulier en transmission. Si on peut faire varier la position énergétique d'une raie d'absorption en jouant sur la densité d'excitation optique, on peut se servir de cet effet pour réaliser une porte optique sur le trajet d'un faisceau porteur d'information. Sur la figure P-3 nous comparons deux spectres de transmission (réalisés avec une lampe blanche de faible intensité), à travers un multi-puits. Un spectre de référence (trait plein) est réalisé sans éclairage supplémentaire et un second spectre (en tirets) est réalisé alors que l'on a focalisé sur l'échantillon un faisceau laser avec un densité d'excitation de 60 W/cm^2 (l'énergie d'excitation est comprise entre e_{1h1} et e_{1h2}). L'écart relatif entre ces deux spectres atteint localement 60%. Un effet de modulation aussi contrasté

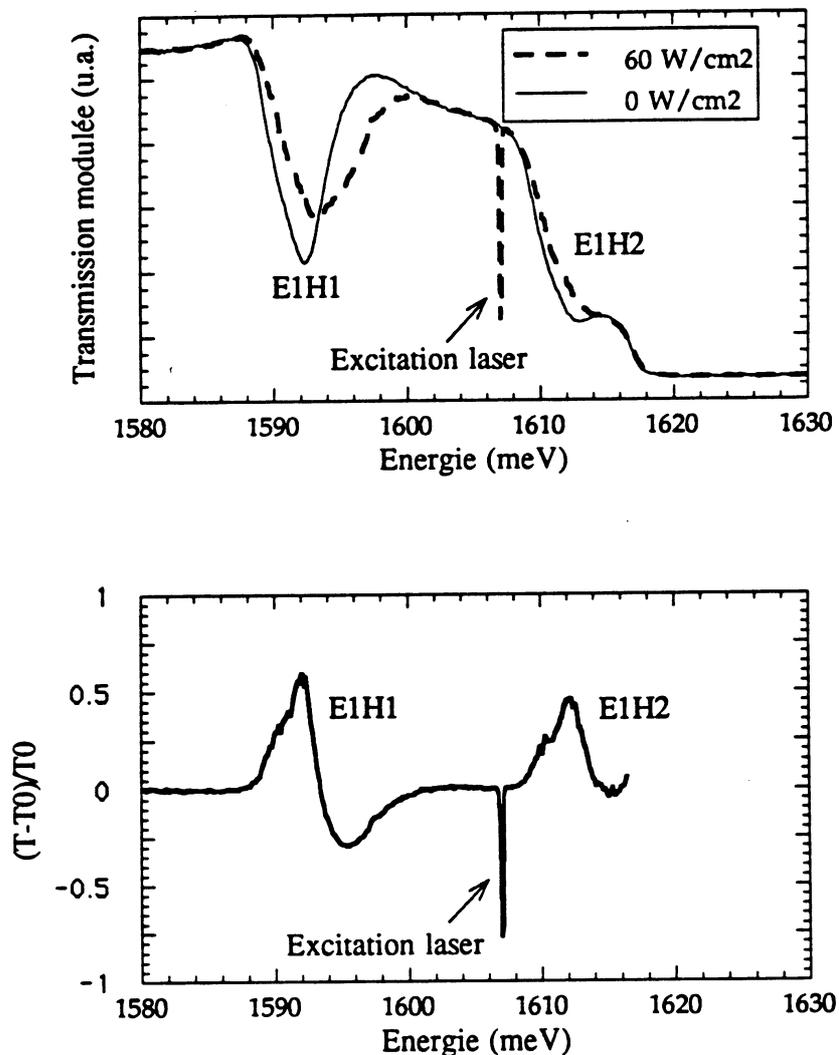


Figure P-3: La figure du haut représente, en traits continus, un spectre de transmission réalisé à travers un empilement de 40 puits identiques $\text{Cd}_{0.825}\text{Mn}_{0.175}\text{Te}$ d'une largeur de 100\AA . Le spectre tracé en tirets a été réalisé alors que l'échantillon était éclairé par un faisceau laser de 60 W/cm^2 à 7710\AA . La figure du bas montre l'écart relatif entre les deux spectres précédent.

suffirait pour moduler un faisceau. Mais nous avons regardé à l'oscilloscope le temps de retour à l'état initial après une excitation laser. Les temps observés sont proches de la milliseconde. Les durées de vie des porteurs dans un puits étant de l'ordre de la nanoseconde, il est vraisemblable que d'autres phénomènes que l'écrantage direct du champ piézo-électrique interviennent. Par exemple, on peut envisager des effets plus lents tel qu'un rééquilibrage entre zones de charges d'espace dans l'échantillon.

Une autre difficulté intervient à cause du fait que l'on utilise un multi-puits: les puits les plus proches de la surface absorbent davantage de photons, et les effets de modulation ne sont pas homogènes sur l'ensemble de la structure. Il en résulte un effet d'élargissement de la raie d'absorption sous forte densité d'excitation. Cet effet est bien visible sur la figure P-3. Pour réaliser des dispositifs fonctionnant en transmission il faudrait mieux comprendre le phénomène d'écrantage pour s'affranchir des effets à grandes constantes de temps. Ceci nécessite une étude détaillée, en commençant par les systèmes les plus simples: les puits quantiques uniques avant de poursuivre avec des empilements de quelques puits.

Remarque: Une densité d'excitation de $200\text{W}/\text{cm}^2$, à une énergie de 2 eV, produirait une densité de porteurs (électrons et trous) de $6 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$ dans un puits, à condition d'avoir fait les hypothèses suivantes:

- toutes les particules créées vont exclusivement dans ce puits.
- il n'y a aucune perte, chaque photon donne un électron et un trou.
- la durée de vie des porteurs est d'une nanoseconde.

Considérons un condensateur plan, ayant la constante diélectrique de CdTe, et avec une densité de charge de $6 \cdot 10^{11}$ charges élémentaires/cm². Le champ électrique à l'intérieur du condensateur serait d'environ $1\text{mV}/\text{Å}$.

Ce calcul d'ordre de grandeur permet d'avoir une idée de l'écrantage en traitant les porteurs dans un puits piézo-électrique comme deux plans de charges plaqués sur chaque interface. Il ne faut pas oublier que le rendement n'est pas égale à 1 comme on l'a supposé pour ce calcul et que l'excitation est à répartir sur l'ensemble des puits d'un échantillon: 40 puits dans le cas de la transmission!

3. Conclusion

La compréhension des mécanismes de modulation optique, sous fortes densités d'excitation, dans les puits piézo-électriques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe, est un domaine qui reste en cours d'investigation. En 1993, Eric VANELLE a débuté son travail de thèse, sur ce sujet, dans notre groupe de recherche. Il étudie les effets de fortes densités d'excitation par des expériences de photoluminescence en régime pulsé. L'excitation impulsionnelle permet d'envoyer sur un échantillon de fortes densités d'excitation sans risquer d'abîmer les échantillons. La dynamique des effets d'écrantage est étudiée avec une résolution de 50 ps. Les

premier résultats donnent des temps de déclin de la luminescence allant de 0.3 à 2 ns, selon les échantillons.

Une modélisation complexe permet de préciser le rôle des effets qui se superposent à l'écrantage du champ piézo-électrique quand l'excitation devient trop forte: effets d'écrantage de l'exciton et de renormalisation du gap. La compréhension de ces effets multiples et la détermination précise des densités d'excitation au-delà desquelles ils apparaissent devraient permettre une description d'ensemble des puits quantiques piézo-électriques et leur application à la modulation d'un faisceau optique.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Les principaux mots clefs de cette thèse sont d'une part: **piézo-électricité** et **puits quantiques** à base de CdTe, d'autre part: **spectroscopie optique**, et **effets excitoniques**. Tout au long de ce travail, on utilise la réciprocité entre propriétés optiques et effets piézo-électriques. L'optique nous a servi de sonde pour comprendre la physique des hétérostructures contraintes d'orientation polaire ainsi que les particularités de la piézo-électricité dans le tellure de cadmium. Mais d'un autre point de vue, on utilise le champ piézo-électrique pour obtenir des effets optiques nouveaux.

Nous avons établi le potentiel de confinement des porteurs dans un puits quantique contraint élaboré dans la direction cristallographique $[h,h,k]$. Nous avons pris en compte, par un calcul qui nous est propre, les déformations résultant de l'épitaxie cohérente. Ce calcul a permis de trancher entre des résultats contradictoires de la littérature.

En résolvant l'équation de Schrödinger dans le potentiel triangulaire d'un puits piézo-électrique nous avons calculé l'énergie de confinement des niveaux d'électron et de trou. La confrontation entre ces calculs et une étude spectroscopique détaillée nous a permis à la fois d'identifier les transitions optiques, et de tester la validité des paramètres numériques utilisés pour les calculs.

Nous avons imaginé une méthode optique précise de mesure du champ piézo-électrique dans les puits quantiques contraints. Grâce à cette méthode, nous avons déterminé le coefficient piézo-électrique e_{14} de CdTe, ingrédient essentiel des calculs précédents. Nous avons mis en évidence une variation fortement non-linéaire du champ piézo-électrique avec les déformations. L'utilisation de hautes pressions hydrostatiques nous a permis de mesurer la variation de e_{14} de CdTe avec le paramètre de maille. Ces résultats ont stimulé des calculs ab-initio qui expliquent cette non-linéarité.

Finalement, nous avons développé un calcul complet de l'exciton dans un puits piézo-électrique par une méthode variationnelle à deux paramètres. L'un caractérise l'anisotropie et l'autre l'extension spatiale de l'exciton confiné. Nous avons montré que les modèles plus simples, suffisant pour déterminer l'énergie de liaison excitonique, ne fournissent pas une fonction d'onde assez précise pour rendre compte de l'absorption excitonique dans les puits piézo-électriques. Notre

modèle, sans paramètre ajustable, est en excellent accord avec nos mesures expérimentales d'absorption, qui s'étendent sur deux ordres de grandeurs pour toute une série d'échantillons piézo-électriques ou non piézo-électriques.

Le sujet des puits quantiques piézo-électriques II-VI est loin d'être épuisé: les phénomènes d'écrantage du champ piézo-électrique par photo-injection de porteurs de charge sont encore mal compris. Dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier l'écrantage sur des systèmes très simples, constitués d'un puits unique, sous forte densité d'excitation et avec une analyse temporelle de la réponse. Ce travail est en cours. Par la suite on pourra aborder le cas plus complexe des multi-puits qui posent des problèmes supplémentaires tels que l'inhomogénéité de l'excitation, les phénomènes de charges d'espace et les effets d'écrantage à longue distance.

De manière plus générale, la piézo-électricité dans les semi-conducteurs ouvre de nombreuses perspectives pour les hétérostructures. Par exemple, elle offre la possibilité de disposer d'un champ électrique permanent dans une structure. Cette opportunité ne manquera pas de susciter de nouvelles idées, à l'origine de nouveaux dispositifs.

Résumé

EFFET PIEZO-ELECTRIQUE DANS LES PUIITS QUANTIQUES CdTe/CdMnTe ET CdTe/CdZnTe.

Les matériaux de structure cubique blende de zinc sont piézo-électriques: une déformation de ces cristaux selon un axe polaire induit une polarisation électrique. Les puits quantiques contraints, de semi-conducteurs cubiques II-VI ou III-V, d'orientation [111] ou [211] présentent un champ électrique permanent de l'ordre de 100 kV/cm pour 1% de déformation. Ces structures sont particulièrement intéressantes pour la modulation optique, mais il est nécessaire d'étudier préalablement leurs propriétés spécifiques avant de pouvoir envisager de les utiliser dans des dispositifs optiques.

Dans ce but, nous avons étudié par spectroscopie optique des puits contraints CdTe/CdMnTe ou CdTe/CdZnTe, élaborés par épitaxie par jets moléculaires, avec comme axe de croissance [111] ou [211]. Les résultats de spectroscopie ont été confrontés à une modélisation en termes de fonctions enveloppes prenant en compte les effets de contraintes biaxiales pour une direction de croissance [hkh].

De plus, nous avons développé une méthode originale de mesure du champ piézo-électrique dans les puits quantiques grâce à laquelle nous avons mis en évidence un effet piézo-électrique fortement non linéaire dans CdTe. Cet effet n'avait jamais été mentionné par ailleurs. Nous avons également mesuré l'évolution du coefficient piézo-électrique e_{14} CdTe avec une forte pression hydrostatique, jusqu'à des déformations d'environ 2% et montré qu'une part des non-linéarités provient d'un effet de volume.

Enfin, nous avons étudié l'effet du champ piézo-électrique sur l'exciton. L'énergie de liaison de l'exciton est assez peu affectée, par contre, la force d'oscillateur décroît fortement pour la transition fondamentale du puits, avec le recouvrement des fonctions enveloppes d'électron et de trou. Notre modélisation de l'exciton, utilisant deux paramètres variationnels, fournit un calcul précis, sans paramètre ajustable, de l'absorption excitonique à travers un puits piézo-électrique: les calculs sont en très bon accord, sur près de deux ordres de grandeurs, avec les mesures d'absorption que nous avons réalisées sur une série d'échantillons de compositions variées.

Mots clefs:

Hétérostructure de semi-conducteurs - Piézo-électricité - Système 2D - Puits quantique contraint - Spectroscopie optique - Excitons confinés - Energie de liaison excitonique - Absorption excitonique - Haute pression - CdTe - CdZnTe - CdMnTe

Abstract

PIEZOELECTRIC EFFECT IN CdTe/CdMnTe and CdTe/CdZnTe QUANTUM WELLS.

Materials with zinc-blende type structure are piezoelectric: any strain along a polar axis generates an electrical polarisation. Strained quantum wells of cubic II-VI or III-V semiconductors, grown along [111] or [112] axis, exhibit a strong built-in piezo-electric field (100 kV/cm for 1% strains). Such structures are very promising for applications to optical modulation, but it is necessary to study first the physical properties of piezoelectric heterostructures before they can be used in optical devices.

For this purpose, we have performed an optical study of strained CdTe/CdMnTe or CdTe/CdZnTe quantum wells coherently grown by molecular beam epitaxy on [111] or [112] oriented substrates. Effects of piezoelectric field on optical and electronic properties of quantum wells have been analyzed in terms of the envelop function model, taking into account the effects of biaxial strains for [h_hk] growth axis.

Moreover, we have proposed an original way of measuring piezoelectric field in strained quantum wells, and we have used this method to show that CdTe exhibits strong non-linearities for piezoelectric field versus strain. This effect has never been mentioned before. We have also performed measurements of the piezoelectric coefficient e_{14} under high hydrostatic pressure inducing strains up to 2%, which shows that part of the non-linear effect is a volume effect.

We have also studied the effects of the piezoelectric field on excitons in quantum wells. The binding energy decreases slightly when the electric field increases, but the oscillator strength, for the fundamental transition, decreases dramatically with the overlap of the envelope wavefunctions of electrons and holes. We have performed a modelisation of an exciton in a piezoelectric quantum well using two variational parameters. This model provides an accurate calculation of excitonic absorption. Our experimental and theoretical results are in very good agreement, without any fitting parameters, for a large range of samples exhibiting absorption values spread over two orders of magnitude.

Key words:

Semiconductors heterostructure - Piezoelectricity - 2D System - Strain quantum wells - Optical spectroscopy - Confined excitons - Bound energy of exciton - Excitonic absorption - High pressure - CdTe - CdZnTe - CdMnTe