



HAL
open science

**PHYSIQUE DES TRANSITIONS
INTERSOUSBANDES DES HETEROSTRUCTURES
DE GAN / ALN POUR L'OPTOELECTRONIQUE À
LAMBDA = 1,3 - 1,55 MICRON**

Maria Tchernycheva

► **To cite this version:**

Maria Tchernycheva. PHYSIQUE DES TRANSITIONS INTERSOUSBANDES DES HETEROSTRUCTURES DE GAN / ALN POUR L'OPTOELECTRONIQUE À LAMBDA = 1,3 - 1,55 MICRON. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT : . tel-00011347

HAL Id: tel-00011347

<https://theses.hal.science/tel-00011347>

Submitted on 11 Jan 2006

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.

UNIVERSITE PARIS SUD XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée par

Maria TCHERNYCHEVA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCE

DE L'UNIVERSITE PARIS SUD XI

Specialité : Physique

Physique des transitions intersousbandes des hétérostructures de GaN/AlN pour l'optoélectronique à $\lambda = 1,3 - 1,55 \mu\text{m}$

Thèse soutenue le 29 septembre 2005 devant le jury composé de

Vincent BERGER	Rapporteur
Jean-Yves DUBOZ	Rapporteur
Jérôme FAIST	Membre invité
Bernard GIL	Président
François JULIEN	Directeur de thèse
Jean-Michel LOURTIOZ	Examineur
Eva MONROY	Examineur

Remerciements

En premier lieu, j'adresse ma plus profonde reconnaissance à mon directeur de thèse François Julien pour ses conseils, ses compétences, sa disponibilité et son soutien pendant ces trois années. Merci également pour son enthousiasme et sa capacité à m'encourager pendant les instants dépressifs quand j'étais persuadé que "je suis moche, je suis bête et mes calculs ne collent pas avec l'expérience". J'ai véritablement apprécié sa bonne humeur qui crée dans notre labo une ambiance amicale et radieuse.

Je remercie Jean-Michel Lourtioz de m'avoir accueilli à l'IEF pendant ces trois ans et de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à Jean-Yves Duboz et à Vincent Berger, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi qu'à Jérôme Faist et Bernard Gil pour avoir manifesté leur intérêt pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Cette thèse doit beaucoup à Eva Monroy qui a non seulement fabriqué une énorme quantité d'échantillons utilisés dans cette étude mais aussi était tellement disponible pour discuter et répondre à mes nombreuses questions qu'on pourrait la croire un membre de l'équipe OptoGaN.

Je remercie Laurent Nevou pour sa capacité de travail qui lui permet de faire en deux heures le travail d'une semaine et aussi pour son goût pour les jolis montages expérimentaux. J'étais toujours fasciné par son courage à se lancer sans hésitations dans des manipes très difficiles et à ne les lâcher que lorsque le résultat est obtenu. Merci à Laetitia Doyennette pour son aide précieuse, ses compétences en processing et aussi pour la lecture attentive qu'elle a fait de mon manuscrit. Merci à Ana Helman, ma voisine de bureau bien aimée, et à Alain Lusson pour tout le temps qu'on a passé ensemble à faire des manipes. Merci à Elias Warde pour les discussions théoriques qu'on a eu et enfin à toute l'équipe OptoGaN pour une excellente atmosphère de travail pendant ces trois années.

Mes remerciements vont aussi à Guy Fishman pour ses connaissances profondes des subtilités de la théorie k.p qu'il m'a fait découvrir pendant ces cours et nos discussions ; à Nicole Paraire pour les manipes avec son laser superpuissant mais très capricieux et à Anatole Lupu pour son goût des manipes propres et bien installées. I would like to thank Thilo Remmele and Martin Albrecht for performing TEM measurements whose importance for this work could not be overestimated. I also express my gratitude to other participants of the NitWave European

project with whom I have worked during my PhD.

Finalement, je voudrais remercier énormément ИЕТbKA pour les encouragements bien équilibrés avec des critiques de mon travail, pour son aide d'un "grand expert de POO en C++" avec mes programmes mal écrits, pour la lecture et les corrections du manuscrit et surtout pour le soutien constant et la patience pendant les deux mois et demi difficiles de la rédaction.

Table des matières

Abréviations utilisées	9
Introduction	11
1 Les nitrures d'élément III : leurs propriétés et applications	15
1.1 L'évolution des nitrures d'élément III	15
1.2 Elaboration des hétérostructures des nitrures par épitaxie par jets moléculaires .	17
1.3 Propriétés structurales	19
1.4 Propriétés optiques	21
1.5 Polarisation	26
1.6 Revue des travaux sur les transitions intersousbandes dans les hétérostructures de nitrures	29
2 Modélisation numérique du confinement quantique dans les hétérostructures GaN/AlN	33
2.1 Etats électroniques dans les puits quantiques GaN/AlN	34
2.1.1 Approximation de la fonction enveloppe	35
2.1.2 Equation de Schrödinger dans l'approximation de la masse effective . . .	36
2.1.3 Approximation d'Hartree	38
2.2 Effet de la non-parabolicité	40
2.3 Comparaison entre l'approximation de la masse effective et le modèle k·p à 8 bandes pour un puits quantique	43
2.4 Calcul du profil de potentiel des puits quantiques multiples GaN/AlN dans l'ap- proximation de Thomas-Fermi	46

2.5	Interfaces d'un puits quantique	50
2.6	Calcul des énergies de transition intersousbande dans des puits quantiques non-dopés	51
2.7	Effets à N corps	54
2.7.1	Ecrantage par des plasmons	54
2.7.2	Décalage excitonique	54
2.7.3	Interaction d'échange	55
2.7.4	Résultats de simulation	56
2.8	Coefficient d'absorption	58
2.9	Calcul de l'énergie de la photoluminescence	62
2.10	Conclusions	66
3	Transitions intersousbandes dans des puits quantiques GaN/AlN	67
3.1	Description des échantillons	68
3.2	Caractérisations structurales	72
3.3	Spectroscopie de la photoluminescence	77
3.4	Spectroscopie infrarouge	85
3.5	Comparaison des résultats de la photoluminescence interbande avec les absorptions intersousbandes	103
3.6	Comparaison avec des simulations	105
3.7	Conclusions	115
4	Puits couplés GaN/AlN	117
4.1	Structure des échantillons à puits couplés	120
4.2	Mesure des épaisseurs des couches en microscopie électronique à transmission	121
4.3	Mesures spectroscopiques	128
4.4	Interprétation des mesures spectroscopiques	132
4.4.1	Estimation de la courbure de bande sur la région active	132
4.4.2	Echantillons avec une barrière de couplage de 2 monocouches	133
4.4.3	Echantillons avec une barrière de couplage de 3 et 4 monocouches	138
4.4.4	Origine de la photoluminescence dans des puits couplés.	141

4.5	Conception de dispositifs unipolaires basés sur des puits couplés	142
5	Boîtes quantiques GaN/AlN	147
5.1	Structure des échantillons	149
5.2	Croissance des boîtes quantiques GaN/AlN	150
5.3	La forme des boîtes	151
5.4	Le confinement quantique dans les boîtes GaN/AlN	156
5.5	Mesures spectroscopiques	160
5.6	Influence des paramètres de croissance sur les propriétés optiques	164
5.7	Vers un détecteur à boîtes quantiques	170
5.8	Conclusions	172
	Conclusions	173
	Bibliographie	175
	Liste des publications	189

Abréviations utilisées

MC — monocouche

PL — photoluminescence

ISB — intersousbande

TEM — microscopie électronique à transmission (*transmission electronic microscopy*)

AFM — microscopie à force atomique (*atomic force microscopy*)

QWIP — détecteur infrarouge à puits quantiques (*quantum well infrared photodetector*)

QDIP — détecteur infrarouge à boîtes quantiques (*quantum dot infrared photodetector*)

Introduction

Les concepts d'ingénierie quantique appliqués aux hétérostructures des semiconducteurs ont été développés dans les années 1970 – 80. Dès 1971 Kazarinov et Suris [1] proposaient de manipuler le confinement quantique des électrons dans des puits quantiques semiconducteurs pour réaliser un laser intersousbande, prototype des lasers à cascade quantique actuels. Mais ce n'est qu'à la fin des années 80, après les premières observations par West et Eglash [2], que la physique et les applications des transitions intersousbandes ont connu un essor remarquable, grâce aux progrès dans les techniques de croissance des couches minces de GaAs/AlGaAs puis d'InGaAs/InAlAs sur InP. A la fin des années 90, toutes les briques de base des composants unipolaires avaient été étudiées et démontrées : détecteurs à puits ou à boîtes quantiques, composants d'optique non-linéaire, modulateurs, lasers à cascade ou à fontaine quantique, etc. Deux frontières restaient à explorer : l'extension vers les grandes longueurs d'onde du domaine THz et celle vers le proche infrarouge.

Pour atteindre les courtes longueurs d'onde et notamment le domaine spectral $1,3 - 1,55 \mu m$, utilisé pour la transmission de l'information par fibre optique, il faut disposer d'hétérostructures présentant une discontinuité de potentiel beaucoup plus élevée que celle de GaAs/AlGaAs à gap direct ($\sim 0,35$ eV) ou d'InGaAs/InAlAs ($\sim 0,52$ eV). Les hétérostructures de nitrures, que j'ai étudiées durant ma thèse, sont actuellement les candidats les plus sérieux. La discontinuité de potentiel en bande de conduction atteint $\sim 1,75$ eV pour GaN/AlN, ce qui est largement suffisant pour accorder les transitions intersousbandes à $1,3 - 1,55 \mu m$. Néanmoins, pour atteindre ces courtes longueurs d'onde, il faut des couches minces de GaN d'épaisseur aussi faible que $1 - 1,5$ nm ($4 - 6$ monocouches). Le défi pour l'épitaxie est énorme et ce d'autant plus que ces matériaux sont loin d'avoir atteint la qualité du GaAs/AlGaAs. Nous allons voir dans ce manuscrit, que la croissance par jets moléculaires des nitrures rattrape rapidement son retard

et qu'il est possible maintenant de fabriquer des nanostructures de grande qualité contrôlée à la monocouche atomique près.

Mon manuscrit de thèse est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre présente une introduction aux propriétés structurales et optiques et, en particulier, à l'origine du champ interne dans des hétérostructures de nitrures en phase wurtzite. J'expose ensuite une revue rapide de l'état de l'art des connaissances sur les hétérostructures de nitrures.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation du confinement quantique dans les structures à puits quantiques GaN/AlN. Pour ce faire, j'utilise le formalisme de la fonction enveloppe et une résolution autocohérente des équations de Schrödinger et de Poisson. Je montre qu'il faut tenir compte des effets de la non-parabolicité du GaN et des effets à N corps pour une simulation réaliste du confinement électronique. J'expose ensuite le calcul du coefficient d'absorption intersousbande en mentionnant les difficultés qui apparaissent dans le cas non-parabolique. La dernière section est consacrée au calcul de l'énergie de photoluminescence.

Dans le troisième chapitre, je présente une étude systématique expérimentale et théorique des échantillons à puits quantiques GaN/AlN dans le but d'affiner la valeur des paramètres fondamentaux, comme la discontinuité de polarisation et la discontinuité de potentiel entre GaN et AlN et de valider les simulations. Après une description des caractérisations structurales, je me focalise sur les résultats de spectroscopie de photoluminescence et de spectroscopie infrarouge. Parmi les résultats originaux, je montre que les absorptions intersousbandes des puits quantiques fins ont un élargissement de type homogène, ce qui est une conséquence de la localisation des porteurs dans le plan des couches. Dans la dernière partie, je compare les résultats expérimentaux avec les simulations et je détermine le jeu de paramètres qui correspond au meilleur accord entre la théorie et l'expérience. La bonne compréhension du confinement quantique dans les puits quantiques simples, acquise par cette étude détaillée, me permet de passer à l'étude et la conception de systèmes plus complexes, notamment les puits couplés.

Le chapitre IV est consacré à l'étude du couplage ultime entre puits de GaN avec une barrière ultrafine d'AlN. Ce couplage se manifeste par la présence de deux absorptions intersousbandes correspondant aux transitions entre les états fondamentaux des deux puits et entre l'état fondamental et l'état excité délocalisé entre les deux puits. Les résultats expérimentaux m'ont amené à revisiter la forme du potentiel en présence des charges d'interfaces. Les modifications introduites dans le modèle résultent en un bon accord avec les mesures spectroscopiques.

Les simulations sont ensuite appliquées à la conception d'un laser à fontaine quantique et d'un modulateur électrooptique.

Le dernier chapitre porte sur l'étude spectroscopique des boîtes quantiques de GaN/AlN à croissance auto-organisée. J'étudie l'influence des différents paramètres de croissance sur l'énergie et l'élargissement des transitions afin de déterminer les conditions de fabrication optimales. Parmi les résultats importants, je montre que nous avons réussi pour la première fois à doper les boîtes de façon efficace et à repousser la longueur d'onde d'absorption intrabande à courte longueur d'onde dans la gamme $1,3 - 1,55 \mu m$. Je décris enfin un prototype de photodétecteur à boîtes quantiques.

Chapitre 1

Les nitrures d'élément III : leurs propriétés et applications

Le but de ce chapitre est de présenter les propriétés générales des nitrures d'éléments III, qui seront nécessaires dans la suite pour les simulations et l'interprétation des données expérimentales.

Je commence par présenter brièvement l'histoire de la fabrication des nitrures des premières réalisations jusqu'aux progrès actuels. Je donne ensuite un aperçu rapide des techniques de croissance de ces matériaux. Les sections 1.3 et 1.4 sont consacrées aux propriétés structurales et optiques des nitrures. Dans la section 1.5, je discute la polarisation spontanée et piézoélectrique dans ces matériaux et son influence sur les propriétés des hétérostructures. La dernière section est consacrée à l'état des connaissances sur les transitions intersousbandes dans les hétérostructures de nitrures.

1.1 L'évolution des nitrures d'élément III

Les nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages sont considérés depuis les années 1970 comme des matériaux très prometteurs pour le développement des dispositifs optoélectroniques. En effet, ils présentent des propriétés remarquables, notamment, la bande interdite directe géante (jusqu'à 6,2 eV pour AlN), la conductivité thermique et le champ de claquage élevés, la bonne stabilité mécanique et la résistance aux radiations, etc.

Les nitrures d'éléments III ont été synthétisés pour la première fois dans les années 1930 par Johnson et al. [3], mais ce n'est qu'en 1971 que Pankove et al. [4] ont pu obtenir des monocristaux de GaN de grande surface sur substrat saphir, qui entre autres ont permis de mesurer la valeur du gap de GaN [5], [6]. Une année plus tard, le premier dispositif electro-luminescent à base de GaN constitué d'une structure métal-isolant-semiconducteur a été réalisé [7]. Mais en raison de nombreuses difficultés technologiques (comme l'absence de substrat adapté en maille, la difficulté d'obtenir le dopage de type p , le dopage résiduel n trop élevé) le développement des dispositifs à base de nitrures n'a pas progressé pendant plusieurs années.

C'est l'amélioration des techniques de croissance qui a permis de résoudre ces problèmes. Les premières couches de nitrures de bonne qualité ont été fabriquées par Yoshida et al. [8] en 1983 par la technique d'épithaxie en phase vapeur par précurseurs organométalliques MOCVD (pour *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) en utilisant la méthode de croissance en deux étapes. Cette méthode consiste à déposer une couche de nucléation sur le substrat à basse température ($\sim 500^\circ\text{C}$) avant de faire croître le GaN à une température plus haute (de l'ordre de 1000°C). Cette technique, perfectionnée par Akasaki et al. [9] permet de réduire considérablement la densité de dislocation traversante (jusqu'à $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$) et le dopage résiduel (jusqu'à $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Dans la croissance MOCVD, les éléments Ga, Al, In sont transportés par des molécules organométalliques (le triméthylgallium, triméthylaluminium et triméthylindium, respectivement). L'azote est apporté par l'ammoniac [10]. Le dopage p a été obtenu en 1991 [11] en utilisant le magnésium activé par irradiation électronique ou recuit thermique [12]. A l'heure actuelle, la MOCVD est la technique de choix pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques commerciaux.

Les premières diodes électroluminescentes à base de GaN émettant dans le bleu et dans l'UV ont été développées en 1989 par Amano et al. [12]. Leur commercialisation, commencée en 1993, a fortement accéléré le progrès technologique dans la fabrication des nitrures. En 1996 les premières diodes lasers sont apparues [13], [14]. Aujourd'hui les hétérostructures de nitrures sont à la base des nombreuses applications optoélectroniques comme les émetteurs de lumière dans le bleu et dans l'UV, les photodétecteurs ultraviolets aveugles à la lumière visible ("solar-blind"), les transistors de puissance, etc. [15].

Grâce à la discontinuité de potentiel en bande de conduction élevée, les hétérostructures de nitrures sont également les meilleurs candidats pour la réalisation des dispositifs optoélectroniques

intersousbandes (basés sur les transitions entre les niveaux issus de la même bande) fonctionnant aux longueurs d'onde de télécommunications par fibre optique [99]. Les dispositifs envisagés sont notamment des détecteurs à puits ou à boîtes quantiques, des interrupteurs optiques, des modulateurs électro-optiques, des émetteurs et amplificateurs intersousbandes [145]. Ils permettent de remplacer les composants utilisés actuellement dans le domaine de $1,3 - 1,55 \mu\text{m}$, qui sont basés sur des transitions interbandes dans les systèmes InGaAs(P)/InP. Les avantages des dispositifs intersousbandes de nitrures par rapport aux technologies existantes sont surtout les nouvelles fonctionnalités qui peuvent être obtenues par l'ingénierie de bandes, mais aussi l'accordabilité en longueur d'onde, la rapidité intrinsèque ($\sim\text{Tbit/s}$), le seuil de saturation élevé, etc.

La fabrication des composants unipolaires nécessite la déposition des couches ultra-fines avec le contrôle des épaisseurs à une monocouche près. Pour cela, l'épitaxie par jets moléculaires (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) s'avère très avantageuse. Cette technique de croissance a été pendant des années en retard par rapport à MOCVD dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques à base des nitrures. Néanmoins, depuis 2004 les premières diodes lasers à puits quantiques d'InGaN ont été fabriquées par MBE [16].

1.2 Elaboration des hétérostructures des nitrures par épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie MBE consiste à faire croître un matériau dans une enceinte sous ultravide par l'interaction d'un flux d'atomes ou de molécules avec la surface de l'échantillon. Les éléments Ga, Al et In sont fournis par des cellules à effusion de type Knudsen et l'azote est apporté soit par craquage de l'ammoniac soit par une cellule à plasma radiofréquence qui dissocie les molécules de N_2 en phase gazeuse.

Les principaux paramètres contrôlant la cinétique de croissance sont la température des cellules (qui détermine les flux) et la température du substrat (qui régit les mécanismes de diffusion en surface et d'incorporation des espèces). La température du substrat utilisée en MBE est plus faible ($700 - 750^\circ\text{C}$) que celle utilisée en MOCVD et sa vitesse de croissance est également plus faible ($0,1 - 1 \mu\text{m}/\text{heure}$) [17]. Ces deux circonstances ainsi que la possibilité de couper le flux atomique de façon quasi-instantanée permettent d'obtenir des interfaces abruptes

et de contrôler les épaisseurs à l'échelle de la monocouche.

Un des atouts de la MBE est la possibilité de contrôle *in situ* de la croissance par la diffraction d'électrons de haute énergie à incidence rasante RHEED (pour *Reflection High Energy Electron Diffusion*). Il est notamment possible de connaître en temps réel le nombre de monocouches déposées, la variation du paramètre de maille, les transitions 2D – 3D, etc. [10].

En fonction de la température du substrat et du rapport des flux des éléments III et V, trois modes de croissance de GaN sur AlN peuvent se produire [18], [19] :

- la croissance Frank Van der Merwe [20] (la croissance s'effectue couche par couche résultant en structures bidimensionnelles)
- la croissance Stranski-Krastanow [21] (la croissance débute couche par couche, mais se transforme après une certaine épaisseur critique en croissance par îlots tridimensionnels à cause de l'énergie emmagasinée due aux contraintes)
- la croissance Volmer-Weber [22] (la croissance commence par la nucléation de petits amas sur la surface du substrat qui se transforment ensuite en îlots.)

En choisissant les paramètres de croissance, il est possible de passer d'un mode à l'autre et ainsi de synthétiser soit des puits quantiques, soit des boîtes quantiques GaN/AlN. Dans ce travail, nous étudions les propriétés optiques des deux systèmes.

Les substrats

Le retard dans le développement des nitrures d'éléments III par rapport aux autres semi-conducteurs III-V est lié en grande partie à l'absence de substrat adéquat pour la croissance épitaxiale.

La fabrication des monocristaux massifs de GaN [23] ou d'AlN [24], qui sont des substrats bien adaptés à la croissance de nitrures avec la densité de dislocations aussi faible que 10^3 cm^{-2} [24], reste à l'heure actuelle très difficile et coûteuse. Les substrats autosupportés de nitrures commencent tout juste à être commercialisés.

Les substrats les plus couramment utilisés pour l'hétéroépitaxie des nitrures sont le saphir (désaccord de maille avec GaN de 14%), le carbure de silicium (désaccord de maille de 3,4%) et le silicium (111) (le désaccord de maille de -17%). Le désaccord de maille important entre ces substrats et GaN ainsi que la différence de coefficient de dilatation thermique induit une

forte densité de dislocations dans les couches épitaxiées ($10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et peut entraîner la formation de fissures (*cracks*) lors du refroidissement de l'échantillon de la température de croissance à la température ambiante.

Les échantillons étudiés dans ce mémoire ont été synthétisés par MBE sur des pseudo-substrats d'AlN ou de GaN. Ces pseudo-substrats sont constitués d'une couche micrométrique d'AlN ou de GaN déposée sur saphir par MOCVD suivant des procédés bien spécifiques (comme, par exemple, la croissance par épitaxie latérale) dans le but de réduire la densité de dislocations. Avec ces procédures, il est possible d'obtenir une densité de dislocations inférieure à $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$ [25], [26].

1.3 Propriétés structurales

Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III existent sous deux formes cristallines : la phase wurtzite (hexagonale) et la phase blende de zinc (cubique). Les échantillons étudiés dans ce mémoire sont cristallisés dans la phase wurtzite, nous nous concentrons alors sur les propriétés de celle-ci. La structure wurtzite est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts, qui forment un empilement de type ABAB suivant la direction [0001] (comme présenté sur la figure 1.1). Le groupe d'espace correspondant est C_{6v}^4 . Les paramètres utilisés pour décrire la structure sont a — le paramètre de maille le long de l'axe $[11\bar{2}0]$ et c — le paramètre de maille le long de l'axe [0001]. Dans la structure wurtzite idéale, les deux sous-réseaux sont décalés de $u = 3/8c$ selon l'axe [0001]. Dans les structures réelles, la valeur de u donne la mesure de l'écart par rapport à la structure idéale. Les paramètres cristallographiques des nitrures d'après la référence [151] sont récapitulés dans le tableau 1.1.

TAB. 1.1 – Paramètres de maille des nitrures d'éléments III cristallisés dans la phase wurtzite.

Paramètre	GaN	AlN	InN
a	3,189 Å	3,112 Å	3,545 Å
c	5,185 Å	4,982 Å	5,703 Å
c/a	1,626	1,601	1,608
u/c	0,377	0,382	0,375

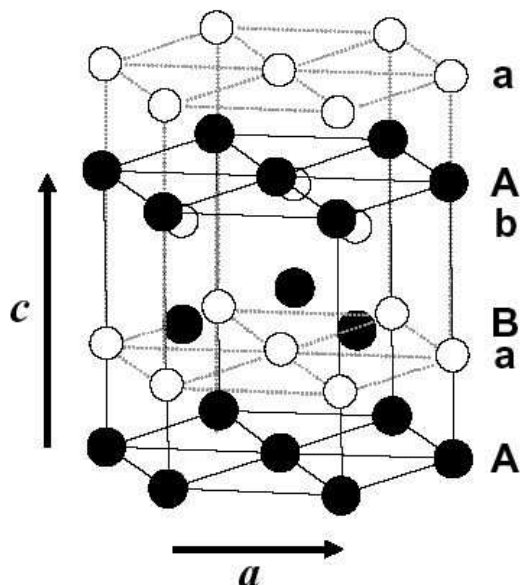


FIG. 1.1 – Schéma de la structure wurtzite.

Polarité

La structure wurtzite ne possède pas de centre d'inversion, en conséquence les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont pas équivalentes. On distingue deux polarités différentes selon l'orientation des liaisons d'élément III : si la liaison métal - azote pointe vers la surface, le matériau est de polarité Ga (ou Al ou In), dans le cas contraire il est de polarité N. La figure 1.2 montre ces deux situations.

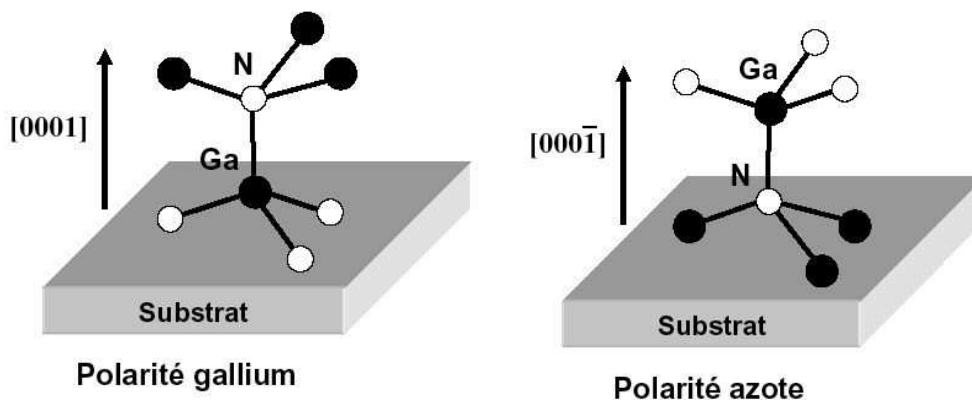


FIG. 1.2 – Schéma des liaisons du GaN selon la polarité (Ga – à gauche, N – à droite).

La nature de la polarité influence la morphologie de surface et la stabilité de la structure. Il a été démontré que les couches de GaN polarité N sont plus réactives et peuvent être attaquées chimiquement contrairement aux couches de GaN polarité Ga [27], [28], [29]. La polarité obtenue dépend essentiellement du substrat utilisé, de la composition et des conditions de croissance de la couche tampon [30], [31].

1.4 Propriétés optiques

Structure des bandes

Les semiconducteurs GaN, AlN, InN en phase hexagonale sont à gap direct. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. Les diagrammes de bande dans les nitrures ont été calculés par différents auteurs [32] – [37]. La figure 1.3 présente la structure de bandes pour GaN, AlN et InN calculée par Christensen et al. [37] en utilisant la méthode de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation*).

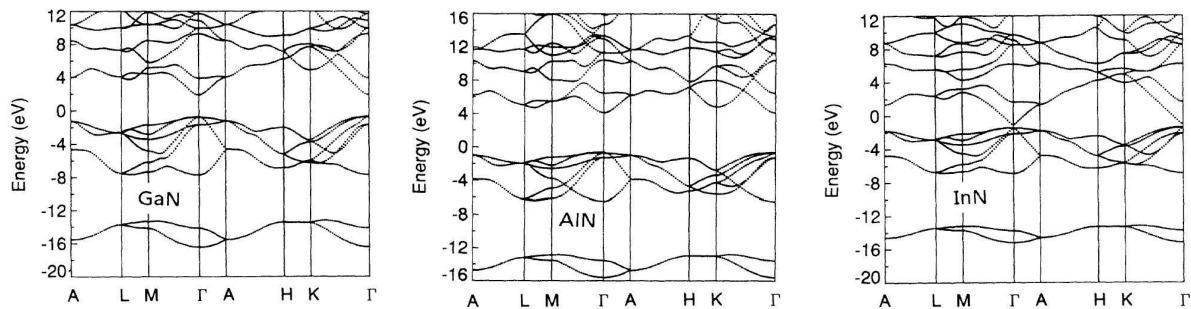


FIG. 1.3 – Structure de bande de GaN, AlN et InN calculée par Christensen et al. [37].

Au voisinage du point Γ , la bande de conduction (de symétrie Γ_7) est unique, alors que la bande de valence est constituée de trois bandes A , B et C , qui sont aussi appelées par analogie avec les semiconducteurs cubiques respectivement HH (trous lourds), LH (trous légers) et CH (trous spin-orbites) (de symétrie Γ_9 , Γ_7 et Γ_7 , respectivement). A cause de la moindre symétrie du réseau hexagonal comparée à celle du réseau cubique, mais aussi de l'interaction spin-orbite, la dégénérescence des bandes de valence est levée par le champ cristallin. La figure 1.4 à gauche représente schématiquement la structure de bande au voisinage du point Γ . Les

levées de dégénérescence dues au champ cristallin (Δ_{cr}) et au couplage spin-orbite (Δ_{SO}) sont dans GaN de ~ 10 meV et ~ 17 meV respectivement [152].

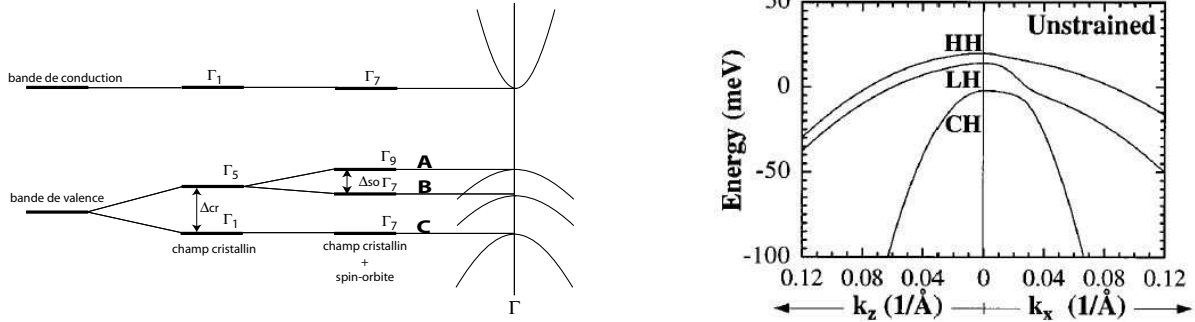


FIG. 1.4 – A gauche : Structure de bande du GaN en phase wurtzite au voisinage de $\mathbf{k} = 0$ [38]. A droite : calcul k-p de la structure de bande de valence tiré de la référence [65] (k_z correspond au mouvement suivant l’axe c et k_x – au mouvement dans le plan).

La figure 1.4 à droite montre la dispersion pour les trois bandes de valence de GaN calculée par la méthode k-p à 8 bandes par Chuang et al. [65]. La dispersion suivant l’axe c est presque parallèle pour les bandes HH et LH . Elle est parabolique et correspond à la masse effective de $1,1m_0$ (ce qui montre que les notations “trous lourds” et “trous légers” ne sont pas justifiées pour cette direction du mouvement). Pour la bande CH la masse effective selon l’axe c est plus faible $m_{CH}^* = 0,15m_0$.

La masse effective de bord de bande de conduction dans GaN a été mesurée par plusieurs auteurs en utilisant des techniques expérimentales très variées, comme, par exemple, les mesures de la rotation de Faraday, de la résonance cyclotron, les mesures par effet Hall, la reflectivité infrarouge, etc. Les valeurs obtenues varient entre $0,1m_0$ et $0,28m_0$ [151], avec la majorité des résultats convergeant vers $0,2m_0 - 0,23m_0$. Vurgaftman et al. [152] conseille la valeur $0,22m_0$.

Dans AlN, la masse effective est prédite anisotrope mais sa valeur n’est pas bien connue. Vurgaftman et al. [152] conseille les valeurs $m_{\perp}^* = 0,3m_0$ et $m_{\parallel}^* = 0,32m_0$ pour les masses effectives perpendiculaires et parallèles à l’axe c . Les masses des trous dans AlN sont très mal connues, elles sont prédites fortement anisotropes [65] avec des valeurs calculées pour les masses selon l’axe de croissance de $m_{HH}^* = 3,7m_0$, $m_{LH}^* = 0,26m_0$ et $m_{CH}^* = 2,9m_0$.

Dans AlN l’éclatement dû au champ cristallin est négatif de sorte que la bande de valence

la plus haute en énergie est la bande C [39].

La bande interdite

La valeur de la bande interdite E_g constitue un paramètre essentiel pour la fabrication de dispositifs. Les premières mesures de la bande interdite de GaN à basse température, qui datent des années 1970 [5], [6], ont donné des valeurs $\sim 3,5$ eV. Depuis, le gap des nitrures a été le sujet de nombreuses études [40] – [46]. La largeur de la bande interdite d’AlN correspond aux longueurs d’onde dans l’UV profond (6,2 eV ou ~ 200 nm). Jusqu’à présent, il reste une incertitude sur la valeur de la bande interdite d’InN, qui est actuellement estimée entre 0,65 et 1,2 eV [44] – [46]. Le tableau 1.2 regroupe les valeurs des gaps de GaN, AlN et InN.

TAB. 1.2 – Les bandes interdites des nitrures d’éléments III cristallisés dans la phase wurtzite.

Gap	GaN	AlN	InN
E_g à 300 K (eV)	3,39	6,2	0,65 – 1,2
E_g à 2 K (eV)	3,5	6,28	0,65 – 1,2

Les gaps indirects dans GaN sont mal connus, mais ont des énergies beaucoup plus grandes que le gap direct (d’au moins 2 eV) [151].

Pour les alliages ternaires $A_{1-x}B_xN$, le gap varie avec la composition selon la loi quadratique [47] :

$$E_g(A_{1-x}B_xN) = (1 - x)E_g(AN) + xE_g(BN) - x(1 - x)C,$$

où le paramètre C , connu comme *bowing parameter*, représente la non-linéarité du gap en fonction de la composition. Pour les alliages $Al_{1-x}Ga_xN$, la valeur du *bowing* couramment acceptée est ~ 1 eV [151].

La dépendance en température de la bande interdite est décrite par la loi de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)},$$

où $E_g(0)$ est l’énergie du gap à 0 K et α et β sont des constantes déterminées à partir de mesures de photoluminescence, d’absorption ou d’ellipsométrie. Les valeurs pour GaN recommandées par Vurgaftman [152] sont $E_g(0) = 3,51$ eV, $\alpha = 0,909$ meV/K et $\beta = 830$ K.

La largeur de la bande interdite dépend des contraintes appliquées au matériau. Pour GaN la contrainte biaxiale compressive se traduit par une augmentation du gap qui est en première

approximation linéaire avec la contrainte appliquée [48], [49]. Dans l'hypothèse de l'éclatement spin-orbite indépendant des contraintes, la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence la plus haute (bande A) varie comme suit [49], [50] :

$$\Delta E_A = E_g + a_{cz}\epsilon_{zz} + a_{ct}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b_{cz}\epsilon_{zz} + b_{ct}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}). \quad (1.1)$$

Dans cette expression, les a_{cz} et a_{ct} sont deux potentiels de déformation hydrostatique, qui décrivent la variation de l'énergie de la bande de conduction :

$$\Delta E_c = a_{cz}\epsilon_{zz} + a_{ct}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}),$$

où pour une contrainte biaxiale les composantes non-nulles du tenseur des contraintes sont $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a-a_0}{a_0}$ et $\epsilon_{zz} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\epsilon_{xx}$, a_0 étant le paramètre de maille à l'équilibre et les coefficients d'élasticité C_{ij} ont dans GaN les valeurs suivantes $C_{13} = 106$ GPa et $C_{33} = 398$ GPa [152].

L'effet des contraintes sur la bande de valence est plus complexe. Il peut être décrit dans le formalisme de Bir et Pikus [73], [65] en introduisant six potentiels de déformation D_i . Les coefficients b_{cz} et b_{ct} dans l'expression (1.1) sont des potentiels de déformation uniaxes qui déterminent l'éclatement des trois bandes de valence et peuvent s'exprimer en fonction de D_i .

La figure 1.5 à gauche et au milieu montre le résultat de calcul de Chuang et al. [65] pour l'énergie des bandes de conduction et de valence en fonction de la valeur absolue de la contrainte biaxiale compressive ϵ_{xx} pour la température de 10 K.

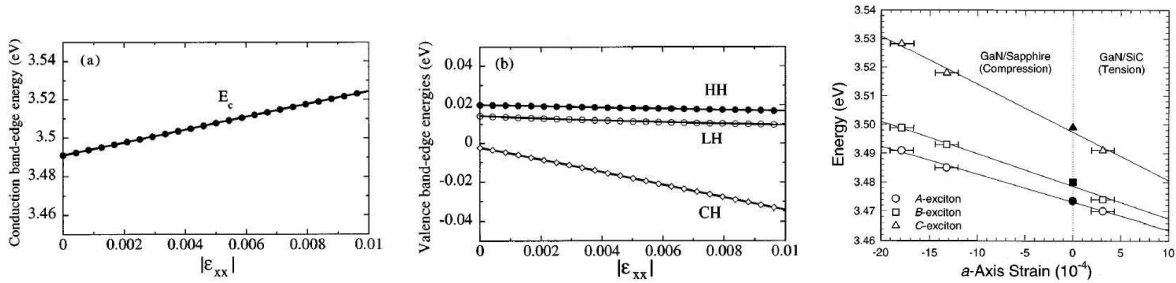


FIG. 1.5 – L'effet de la compression biaxiale sur l'énergie du bord de la bande de conduction (à gauche) et de la bande de valence (au milieu) tiré de la référence [65]. A droite : l'énergie des transitions excitoniques mesurée pour différentes valeurs de ϵ_{xx} à 10 K (référence [49]).

Dans l'approximation cubique, la variation du gap est donnée approximativement par $\Delta E_g =$

$a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$, avec les valeurs de a proposées par différents auteurs : $a = -7,8$ eV [37] et $a = -8,16$ eV [51].

La figure 1.5 à droite montre les énergies excitoniques à 10 K pour différents états de contrainte biaxiale mesurées par la photoluminescence ou la réflectance par Shan et al. [49]. Les courbes en traits pleins donnent le meilleur ajustement

La majeure partie des échantillons étudiés dans ce manuscrit est synthétisée sur le quasi-substrat AlN/saphir. A cause du paramètre de maille a d'AlN plus petit, les couches de GaN se trouvent en compression biaxiale, ce qui se traduit par l'augmentation du gap qui devient $3,46 - 3,48$ eV à la température ambiante. En conséquence, la discontinuité de potentiel en bande de conduction entre GaN et AlN est réduite [105].

Constante diélectrique et indice de réfraction

Dans les semiconducteurs qui cristallisent dans la structure wurtzite, les composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe c du tenseur diélectrique sont différentes. Il y a une dispersion importante des valeurs des constantes diélectriques citées dans la littérature : la différence entre les différentes mesures peut excéder 10 %. Le tableau 1.3 regroupe quelques valeurs expérimentales des constantes diélectriques à haute fréquence ($\epsilon_{\infty}^{\parallel}$ et $\epsilon_{\infty}^{\perp}$) et statique ($\epsilon_{stat}^{\parallel}$ et ϵ_{stat}^{\perp}) pour GaN et AlN. Remarquons, que les constantes diélectriques à haute fréquence et statique ϵ_{∞} et ϵ_{stat} diffèrent dans GaN de presque un facteur 2. Il est donc important de veiller à l'utilisation de la constante diélectrique appropriée¹.

TAB. 1.3 – Les valeurs expérimentales de l'indice de réfraction à $\lambda = 1,55 \mu m$ et des constantes diélectriques à haute fréquence (ϵ_{∞}) et statique (ϵ_{stat}) dans les directions parallèle (\parallel) et perpendiculaire (\perp) à l'axe c (d'après les références [80] – [86]).

	$n(1,55 \mu m)$	$\epsilon_{\infty}^{\parallel}$	$\epsilon_{\infty}^{\perp}$	$\epsilon_{stat}^{\parallel}$	ϵ_{stat}^{\perp}
GaN	2,3 – 2,335	5,61	5,18	10,4	9,5
AlN	2,03 – 2,3	4,27	4,13	8,5	8,5

L'indice de réfraction pour un alliage $Al_xGa_{1-x}N$ a été mesuré par [86]. Les auteurs pro-

¹Les détails sur la signification physique des deux constantes peuvent être trouvées dans [88], [89].

posent une interpolation suivante des données expérimentales :

$$n(\lambda = 1,55 \mu m) = 0,431x^2 - 0,735x + 2,335.$$

La différence entre l'indice ordinaire (direction de la vibration électrique perpendiculaire à l'axe c) et l'indice extraordinaire (direction de la vibration parallèle à l'axe c) est [87]

$$n_{||} - n_{\perp} = 0,042.$$

Le coefficient d'absorption dans les alliages AlGaN est de l'ordre de $1 - 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus du gap [90].

L'énergie des phonons optiques dans GaN est $\sim 92 \text{ meV}$ [81].

1.5 Polarisation

A cause de la nature ionique de la liaison métal-azote et de l'absence de centre d'inversion, les nitrures en phase wurtzite sont caractérisés par la présence d'une polarisation interne intense qui consiste en deux contributions : la polarisation spontanée et la polarisation piézoélectrique.

Les barycentres des charges positives (portées par les atomes de métal) et négatives (portées par les atomes d'azote) ne coïncident pas dans la cellule élémentaire de wurtzite et forment un ensemble de dipôles électriques orientés selon l'axe c . Ainsi, une polarisation électrique macroscopique apparaît et cela même dans une structure wurtzite idéale [52]. Bernardini et al. [53] montrent que la polarisation spontanée dans les nitrures est très élevée. Cette polarisation se manifeste aux interfaces du matériau avec le vide ou avec un autre matériau de nature différente. Les valeurs de P^{sp} dans GaN, AlN et InN sont récapitulées dans le tableau 1.4.

La polarisation piézoélectrique apparaît dans les nitrures lors de l'application d'une contrainte qui fait varier la distance entre les barycentres de charge positive et négative dans la maille élémentaire. La polarisation macroscopique obtenue est proportionnelle à la déformation $P_i^{pe} = \sum_j e_{ij} \epsilon_j$, où e_{ij} est le tenseur piézoélectrique. Pour un matériau soumis à une contrainte biaxiale dans le plan (x, y) , la polarisation piézoélectrique est donnée par $P_z^{pe} = e_{33} \epsilon_{zz} + e_{31} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})$. En utilisant la relation entre ϵ_{zz} et ϵ_{xx} citée précédemment, l'expression pour la polarisation piézoélectrique devient $P_z^{pe} = (e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}} e_{33}) 2\epsilon_{xx}$. Le tableau 1.4 donne les valeurs des coefficients d'élasticité et des coefficients piézoélectriques pour GaN, AlN et InN.

TAB. 1.4 – La polarisation spontanée et les coefficients d'élasticité et piézoélectriques d'après Vurgaftman et al. [152].

	GaN	AlN	InN
P^{sp} (C/m ²)	-0,029	-0,081	-0,032
C_{13} (GPa)	106	108	92
C_{33} (GPa)	389	373	224
e_{31} (C/m ²)	-0,35	-0,5	-0,57
e_{33} (C/m ²)	1,27	1,79	1,97

Hétérostructures de nitrures

Il existe une discontinuité de polarisation aux interfaces entre GaN et AlN due à la fois à la différence des polarisations spontanées dans les deux matériaux et aux effets piézoélectriques. Cette discontinuité induit une formation des charges de surface liées, la charge surfacique étant donnée par la différence des polarisations dans les deux régions $\sigma = P_1 - P_2$. Cette charge est négative pour une interface AlN/GaN et positive pour GaN/AlN (l'ordre est défini par rapport à l'axe cristallographique [0001]). La figure 1.6 montre l'orientation de la polarisation électrique pour quatre cas suivants : situation hypothétique où GaN et AlN sont tous les deux non-contraints, situation correspondant aux contraintes compensées, situation où AlN est en tension et GaN est relaxé et la situation où AlN est relaxé et GaN est en compression.

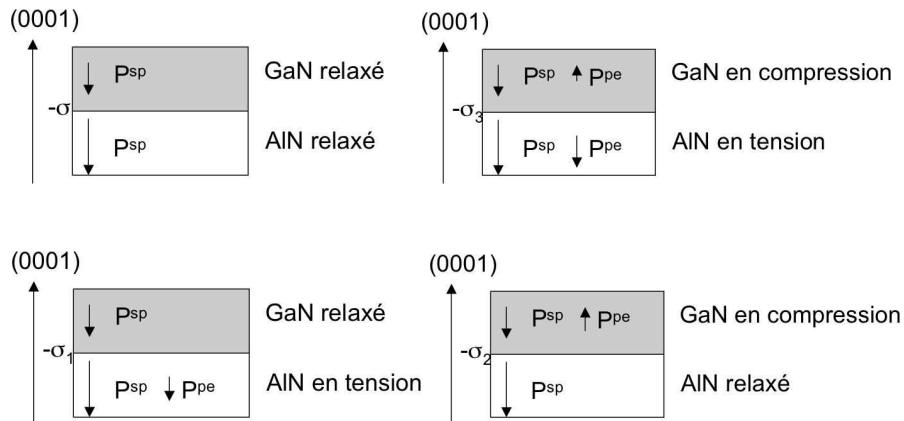


FIG. 1.6 – Direction de la polarisation spontanée et piézoélectrique dans une hétérojonction AlN/GaN pour quatre états des contraintes précisés dans le texte.

Nous avons appliqué le calcul de la discontinuité de la polarisation exposé dans les références

[77] et [78] au cas d'une hétérojonction AlN/GaN pseudomorphe. Les valeurs des paramètres proposées dans la référence [77] pour un alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont les suivantes :

- le paramètre de maille d'équilibre $a(x) = (0,077x + 3,189)10^{-10}$ m ;
- polarisation spontanée $P^{SP}(x) = -0,052x - 0,029$ C/m² ;
- constantes élastiques $C_{13}(x) = 5x + 103$ GPa et $C_{33}(x) = -32x + 405$ GPa ;
- constantes piézoélectriques $e_{31}(x) = -0,11x - 0,49$ C/m² et $e_{33}(x) = 0,73x + 0,73$ C/m².

A partir de ces constantes, la polarisation piézoélectrique se calcule comme

$$P^{PE}(x) = 2 \frac{a - a(x)}{a(x)} \left(e_{31}(x) - e_{33}(x) \frac{C_{13}(x)}{C_{33}(x)} \right).$$

L'approche proposée dans l'autre référence [78] est analogue à celle-ci, mais un peu plus raffinée dans le sens où les termes quadratiques en contraintes sont introduits.

Les résultats de calculs pour les deux approches sont montrés sur la figure 1.7 à gauche qui présente la discontinuité de polarisation divisée par la constante diélectrique² $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ pour une hétérojonction AlN/GaN en fonction du paramètre de maille (nous supposons que le paramètre de maille identique est imposé aux deux matériaux ce qui est le cas pour une structure pseudomorphe). La deuxième échelle représente la charge surfacique (en nombre de charges élémentaires par cm²) qui est déterminée par la discontinuité de polarisation.

La figure 1.7 à droite montre la polarisation spontanée et piézoélectrique dans GaN et dans AlN en fonction du paramètre de maille.

La nature de la constante diélectrique ϵ_r à utiliser pour passer de la discontinuité de polarisation au champ électrique a fait l'objet d'une discussion dans la littérature. Bechstedt [79] utilise la constante diélectrique électronique $\epsilon_{\infty}^{\parallel}$, car c'est elle qui reflète le phénomène d'écrantage électronique du champ dans les milieux diélectriques. Néanmoins, Bernardini et al. [154] affirment que dans le cas des systèmes réels le réseau est déformé par le champ électrique ce qui modifie les propriétés d'écrantage et il faut donc utiliser la constante diélectrique statique $\epsilon_{\text{stat}}^{\parallel}$. Cette dernière hypothèse a été admise dans la littérature [91], [130] et nous la suivons dans le calcul du champ interne. Nous utilisons la valeur $\epsilon_{\text{stat}}^{\parallel} = 10,4$.

²Nous supposons la même valeur de $\epsilon_r = 10,4$ dans GaN et dans AlN.

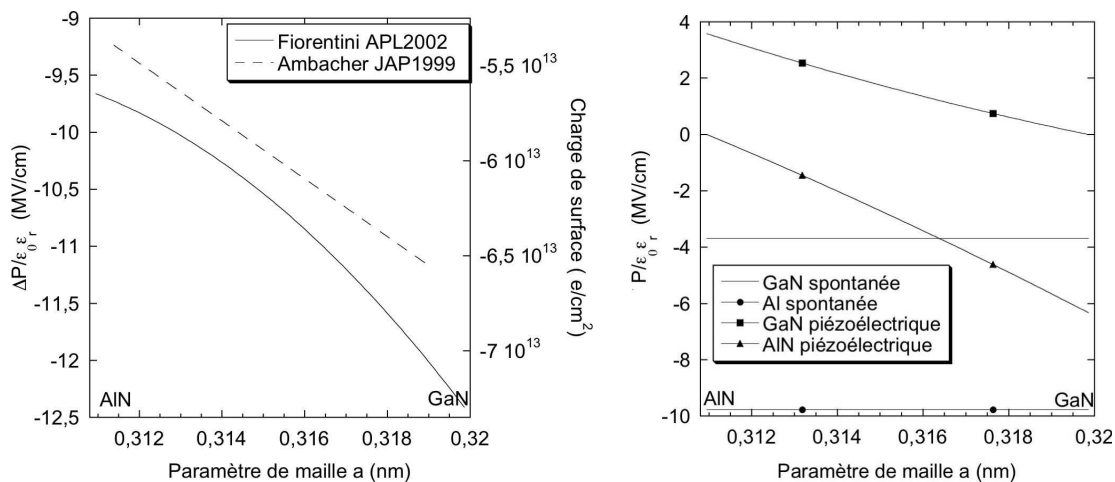


FIG. 1.7 – À gauche : la discontinuité de potentiel en fonction du paramètre de maille dans le plan des couches calculée suivant [77] (traits discontinus) et suivant [78] (traits pleins). À droite : la polarisation spontanée et piézoélectrique dans GaN et AlN en fonction du paramètre de maille dans le plan des couches calculée suivant [77].

Pour les deux jeux de paramètres utilisés dans la figure 1.7, la discontinuité de polarisation est maximale si le paramètre de maille est celui de GaN et minimale pour le paramètre de maille d'AlN. Dans les deux cas, la valeur est plus grande que pour la cas hypothétique de GaN relaxé sur AlN relaxé où la discontinuité de polarisation est donnée par la différence entre la polarisation spontanée du GaN et d'AlN (6 MV/cm).

Il faut noter que, pour des hétérojonctions réelles une relaxation partielle des contraintes peut se produire, par exemple, par la formation de dislocations [92] dont l'effet est de réduire la discontinuité de polarisation. La diminution locale de la discontinuité de polarisation est aussi possible par la formation de domaines d'inversion [93], mais ce phénomène n'a été observé que dans des hétérostructures de polarité N, que nous n'étudions pas dans ce travail.

1.6 Revue des travaux sur les transitions intersousbandes dans les hétérostructures de nitrures

Il existe de nombreux composants optoélectroniques basés sur les transitions intersousbandes. Ce sont par exemple les détecteurs infrarouges à puits ou à boîtes quantiques, les

modulateurs, les absorbants saturables, les émetteurs de la lumière (lasers à cascade quantique ou à fontaine quantique). Une des propriétés remarquables de ces dispositifs est que la longueur d'onde de fonctionnement peut être accordée sur plus de deux décades en changeant l'épaisseur des couches. Le retour à l'équilibre de l'absorption intersousbande est sub-picoseconde à cause de l'interaction avec les phonons optiques, ce qui permet d'envisager des composants, par exemple, du type commutateur tout optique fonctionnant dans le régime Tbit/s.

La longueur d'onde minimale des transitions intersousbandes est déterminée par la discontinuité de potentiel entre les semiconducteurs constituant l'hétérostructure. Dans les dispositifs à la base d'InGaAs/AlInAs sur InP ou de GaAs/AlGaAs, elle est limitée respectivement à $\sim 3,5 \mu\text{m}$ et $\sim 8 \mu\text{m}$ [94], [95]. Pour atteindre les longueurs d'onde plus courtes, de nouveaux matériaux doivent être employés présentant une discontinuité de potentiel plus grande³. On a ainsi pu observé des transitions intersousbandes aux longueurs d'onde des télécommunications par fibre optique ($1,3 - 1,55 \mu\text{m}$) dans les semiconducteurs InGaAs/AlAs(Sb) [96], [97], ZnSe/BeTe [98] et GaN/Al(Ga)N [99], [148] – [150]. Parmi tous ces systèmes, les nitrures possèdent la réponse optique la plus rapide, car l'interaction électron-phonon est très efficace dans ces matériaux fortement polaires [162], [144]. Le temps de relaxation intersousbande est aussi court que 160 – 310 fs [150], ce qui est 10 fois plus rapide que dans les puits quantiques d'InGaAs [97].

Suzuki et al. à Toshiba ont montré en 1997 par le calcul la possibilité d'accorder les transitions intersousbandes dans les puits quantiques GaN/Al(Ga)N à $1,55 \mu\text{m}$ [162]. Ce travail théorique prévoit des transitions E_{12} à $1,55 \mu\text{m}$ pour des barrières en AlGaN avec 70 – 80% d'aluminium et des puits de GaN de 5 à 6 monocouches ($1,3 - 1,56 \text{ nm}$). Les premières expériences ont porté sur des puits quantiques multiples GaN/Al_{0,65}Ga_{0,35}N synthétisés par MOCVD. Elles ont permis d'observer les transitions intersousbandes aux longueurs d'onde de $3 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$ [100]. Au cours des années 2000, les longueurs d'onde plus courtes ($1,41 - 4,15 \mu\text{m}$) ont été rapportées par l'équipe de Bell Laboratories dans les puits GaN/Al_xGa_{1-x}N avec $x = 0,65 - 0,85$ fabriqués par MBE [99], [148] – [150]. Les premiers puits quantiques de GaN avec des barrières en AlN pur ont été réalisés par Iizuka et al. [146] en 2002 en croissance MBE et montrent des absorptions intersousbandes à $1,3 - 2,2 \mu\text{m}$. Les expériences de saturation d'absorption ont permis de déduire un temps de relaxation intersousbande de $\sim 400 \text{ fs}$ sous excitation à $1,48$

³Pour InGaAs/AlInAs accordé en maille à InP, la discontinuité de potentiel en bande de conduction est de 0,52 eV.

μm . Un temps de relaxation encore plus court (140 fs) a été observé dans les puits quantiques GaN/AlN à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ [101]. La longueur d'onde la plus courte ($\lambda = 1,08 \mu\text{m}$) a été rapportée par Kishino et al. [105] pour un puits de 3 monocouches de GaN avec des barrières d'AlN. L'élargissement de l'absorption intersousbande, mesuré par Kishino, est remarquablement fin (61 meV), ce qui correspond à l'état de l'art pour les puits quantiques de nitrures.

Le premier dispositif unipolaire en nitrures est une diode tunnel résonante, composée de deux barrières d'AlN de 4 monocouches et d'un puits de GaN de 3 monocouches, fabriquée par Kikuchi et al. [163]. Néanmoins, leur observation d'une résistance négative différentielle est sujet à caution comme le montrent les commentaires sur cet article [102], [103]. L'équipe de D. Hofstetter à l'université de Neuchâtel a élaboré le premier photodétecteur infrarouge photovoltaïque à base de puits quantiques de GaN/AlN avec une réponse de $20 \mu\text{A/W}$ à $1,55 \mu\text{m}$ [104].

La spectroscopie intrabande des boîtes quantiques GaN/AlN a été étudiée dans notre laboratoire. Nous avons montré des absorptions intrabandes des boîtes quantiques à température ambiante dans la gamme des longueurs d'onde de $2,4 \mu\text{m}$ à $1,55 \mu\text{m}$ [191, 192, 193].

Le confinement électronique dans des hétérostructures GaN/Al(Ga)N a été simulé par plusieurs groupes [105, 106, 145, 146, 153]. Kishino et al. [105], [106] ont calculé l'énergie intersousbande E_{12} en fonction de l'épaisseur du puits dans le formalisme de la masse effective. Dans ce traitement, ils n'ont pas tenu compte des effets dus à la non-parabolicité ou au dopage. Les auteurs ont montré la forte influence du champ électrique sur les énergies des transitions intersousbandes pour des puits larges. Ils ont également trouvé une limite inférieure en longueur d'onde égale à $1,07 \mu\text{m}$. L'accord avec les données expérimentales est bon à l'exception des cas des puits très fins (≤ 4 MCs) en prenant une valeur de la discontinuité de potentiel en bande de conduction pour GaN/AlN de 1,75 eV. La valeur couramment admise auparavant était 2 eV. Cette réduction s'explique par la contrainte dans les échantillons. Iizuka et al. [146] ont calculé l'énergie E_{12} en fonction de l'épaisseur du puits en prenant le champ interne comme un paramètre ajustable. Le meilleur accord est obtenu pour les valeurs du champ dans le puits de 5 – 6 MV/cm. Hoshino et al. [153] ont calculé l'énergie de la transition intersousbande et de la photoluminescence en fonction du champ électrique dans le puits. Ils trouvent une augmentation

de E_{12} et une diminution de l'énergie de la photoluminescence avec ce champ. Le traitement le plus avancé est réalisé par Suzuki et al. [145], qui ont effectué des calculs auto-cohérents Schrödinger-Poisson de la dépendance en épaisseur du puits de E_{12} tenant compte de la non-parabolicité de la bande de conduction. Les énergies E_{12} trouvées sont supérieures aux valeurs expérimentales, ce que les auteurs expliquent par un gradient de concentration d'Al sur 2 – 3 monocouches aux interfaces. Les auteurs prédisent un décalage vers le rouge de la transition intersousbande avec le dopage. Nos études expérimentales et théoriques [122], [107] ont montré que c'est exactement le contraire : l'énergie E_{12} se décale vers le bleu de l'ordre de 50 meV pour des puits dopés à $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ principalement à cause de l'interaction d'échange. Li et al. [108] ont également prédit cet effet malgré deux petites erreurs dans leurs calculs.

Chapitre 2

Modélisation numérique du confinement quantique dans les hétérostructures GaN/AlN

Dans ce chapitre, j'expose mon travail sur le calcul de la structure électronique et des propriétés optiques des puits quantiques GaN/AlN, qui va être appliqué dans le chapitre suivant à l'interprétation des données expérimentales. Je présente brièvement le calcul des niveaux confinés pour une hétérostructure dans le formalisme de la fonction enveloppe et les modifications apportées par le peuplement de la bande de conduction dans le cas des structures dopées. Je me concentre sur les particularités des puits quantiques de nitrures liées à leur discontinuité de potentiel en bande de conduction élevée et à la présence du champ électrique interne.

Il existe des logiciels professionnels permettant de simuler le confinement quantique dans des puits GaN/AlN (par exemple, SimWin ou Nextnano [54]) qui sont par certains aspects bien meilleurs que les calculs que j'ai développés. Cependant, l'utilisation de ces logiciels manque de souplesse dans le sens où on n'est pas capable de les modifier pour adapter à des besoins particuliers. Au contraire, des logiciels "fait maison" sont modifiables à volonté ce qui présente un énorme avantage pour l'ingénierie des structures sophistiquées.

Je présente d'abord les équations régissant le confinement électronique dans des puits quantiques dopés ainsi que les méthodes numériques utilisées pour leur résolution. Je discute l'effet de la non-parabolicité, de la discontinuité de polarisation et de potentiel en bande de conduction

sur les énergies des niveaux électroniques¹. Un aperçu des interactions à N corps et de leur effet sur les énergies des transitions intersousbandes est donné. Je calcule ensuite le coefficient d'absorption intersousbande et j'évoque les problèmes qui apparaissent dans le cas non-parabolique. A la fin, je présente la simulation des transitions interbandes en traitant séparément la bande de conduction et la bande de valence la plus haute en énergie dans le formalisme de la masse effective.

2.1 Etats électroniques dans les puits quantiques GaN/AlN

Un grand nombre de modèles théoriques a été proposé pour calculer les états propres dans les hétérostructures semiconductrices. Les approches *ab initio* comme, par exemple, le modèle des liaisons fortes [55] ou la méthode du pseudo-potentiel [56] permettent de déterminer tous les états propres du système en faisant uniquement des hypothèses sur les propriétés électroniques des atomes constituants. En conséquence, ils donnent accès à la relation de dispersion dans toute la zone de Brillouin. L'inconvénient de ces modèles est qu'ils sont en général assez lourds et ne fournissent pas d'expressions explicites pour les paramètres utiles dans l'interprétation des données expérimentales (comme, par exemple, la masse effective, la force d'oscillateur, etc.). De par leur nature microscopique, ces modèles n'admettent pas de paramètres ajustables. Pour cette raison, leurs prédictions ont souvent un accord médiocre avec les mesures expérimentales.

L'approximation de la fonction enveloppe [57], [58], [59] constitue une approche plus "macroscopique" dans le sens, où elle sépare les grandeurs lentement variables des grandeurs rapidement variables à l'échelle de la maille cristalline. Ce modèle est basé sur la description k-p des matériaux massifs constituants [60] et utilise des paramètres de bande issus de l'expérience. La description obtenue dans le formalisme de la fonction enveloppe est moins générale que celle fournie par des méthodes *ab initio*, car son domaine de validité est restreint au voisinage des points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Cependant, pour sa simplicité, transparence et souplesse, l'approximation de la fonction enveloppe (et surtout son cas particulier, appelé l'approximation de la masse effective) est devenue un outil largement utilisé pour la description du confinement quantique dans les hétérostructures semiconductrices.

¹Le terme "le niveau d'énergie" dans un puits quantique est souvent utilisé par abus de langage dans les cas où la dispersion dans le plan n'a pas d'importance. Il signifie le minimum d'énergie de la sousbande.

2.1.1 Approximation de la fonction enveloppe

Les états propres d'un électron dans une hétérostructure à puits quantiques sont décrits par l'équation de Schrödinger de la forme suivante :

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + U_H(z) \right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel cristallin et $U_H(z)$ est le potentiel de l'hétérostructure. L'approximation de la fonction enveloppe permet de calculer ces états si le potentiel $U_H(z)$ varie lentement à l'échelle de la maille cristalline. La fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$ est développée dans la base formée par les parties périodiques des fonctions de Bloch du matériau massif au point Γ [61] :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_l u_{l,\mathbf{k}=0}(\mathbf{r}) F_l(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

où $u_{l,\mathbf{k}=0}(\mathbf{r})$ est la partie périodique de la fonction de Bloch pour la bande n variant rapidement à l'échelle de la maille cristalline et $F_l(\mathbf{r})$ est la fonction enveloppe qui varie lentement à cette échelle. Deux approximations suivantes sont faites :

- dans le développement (2.2), un nombre très limité de fonctions $u_{l,\mathbf{k}=0}(\mathbf{r})$ est conservé. En effet, le couplage entre les bandes décroît rapidement avec la différence d'énergie entre elles ;
- pour chaque semiconducteur constituant l'hétérostructure, les parties périodiques des fonctions de Bloch sont identiques : $u_{l,\mathbf{k}=0}^{\text{puits}}(\mathbf{r}) = u_{l,\mathbf{k}=0}^{\text{barrière}}(\mathbf{r})$.

Dans le puits quantique, le potentiel de l'hétérostructure ne dépend que de z , l'invariance cristalline étant préservée dans le plan (x, y) . La fonction enveloppe se factorise en :

$$F_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \Psi_l(z), \quad (2.3)$$

où \mathbf{k}_{\parallel} et \mathbf{r}_{\parallel} sont le vecteur d'onde et le vecteur de position dans le plan des couches et S est la surface du cristal considérée. Mettant l'expression (2.3) dans (2.1) et tenant compte de l'orthogonalité des fonctions $u_{l,\mathbf{k}=0}(\mathbf{r})$, on obtient une équation matricielle pour $\Psi_l(z)$ (la taille de la matrice est égale au nombre des bandes utilisées dans le développement (2.2))

$$\sum_m D_{lm} \Psi_m(z) = E_l \Psi_l(z). \quad (2.4)$$

L'opérateur D_{lm} , qui ne dépend que de z , est donné par

$$D_{lm} = \left(\varepsilon_l - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_0} + U_H(z) \right) \delta_{lm} - \frac{i\hbar}{m_0} P_{lm}^{\perp} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\hbar \mathbf{k}_{\parallel}}{m_0} \mathbf{P}_{lm}^{\parallel} + \{\text{remote bands}\},$$

où ε_n est l'énergie de la bande n au centre de zone, $\{\text{remote bands}\}$ dénote les termes venant des bandes éloignées en énergies dont l'effet est pris en compte comme une perturbation² et les éléments de matrice P_{lm} sont :

$$P_{lm}^{\perp} = \int_{\text{unit cell}} u_{l,\mathbf{k}=0}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial z} u_{m,\mathbf{k}=0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \mathbf{P}_{lm}^{\parallel} = \int_{\text{unit cell}} u_{l,\mathbf{k}=0}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{\parallel}} u_{m,\mathbf{k}=0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

L'équation (2.4) ne fait intervenir que des fonctions lentement variables à l'échelle de la maille cristalline. Les détails microscopiques n'apparaissent plus explicitement dans l'hamiltonien, mais sont cachés dans les paramètres effectifs P_{lm} .

2.1.2 Equation de Schrödinger dans l'approximation de la masse effective

Pour modéliser le confinement électronique dans les puits quantiques GaN/AlN, nous allons utiliser l'approximation de la fonction enveloppe dans le cas le plus simple où le développement (2.2) est limité à la bande de conduction uniquement (appelée le modèle de Ben Daniel – Duke [62] ou l'approximation de la masse effective). Dans ce cas, toutes les bandes, à part la bande de conduction, sont considérées comme étant éloignées en énergie et l'équation de Schrödinger (2.4) prend la forme suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m^*(z)} \frac{d}{dz} + U_H(z) \right) \Psi_i(z) = \left(E_i' - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m^*(z)} \right) \Psi_i(z),$$

où $U_H(z)$ est le potentiel de l'hétérostructure et m^* est la masse effective.

Les énergies E_i sont redéfinies pour faire disparaître la dispersion dans le plan : $E_i = E_i' - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m^*(z)}$ et la masse effective est supposée constante dans le puits et dans les barrières.³

Ainsi, dans chaque matériau, l'équation de Schrödinger prend la forme

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + U_H(z) \right) \Psi_i(z) = E_i \Psi_i(z). \quad (2.5)$$

² $\{\text{remote bands}\} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \frac{1}{M_{\alpha\beta}^{\text{nm}}} \frac{\partial}{\partial r_{\beta}}$ avec $\alpha, \beta = x, y, z$ [61]. Cette forme préserve l'hérmicité de l'hamiltonien.

³On remarque, que l'hypothèse $m^* = C^{te}$ dans le puits et dans les barrières n'est pas triviale. En effet, elle n'est strictement vérifiée que pour les sousbandes paraboliques. Si la masse effective dépend de l'énergie (bandes non-paraboliques), elle dépend également de z à cause du champ interne intrinsèque aux hétérostructures de nitrures (dans le modèle à 2 bandes $m^*(z) = m_0 \frac{E - E_V(z)}{E_P}$, $E_V(z)$ étant une fonction linéaire de z).

Les conditions aux limites suivantes, proposées par Bastard [57], sont imposées aux interfaces :

- $\Psi_i(z)$ sont continus ;
- $\frac{1}{m^*(z)}\Psi_i(z)$ sont continus.

La deuxième condition reflète la continuité du courant de probabilité à travers une interface.

Dans les puits quantiques GaN/AlN, un champ électrique interne très fort (de quelques MV/cm) est présent. Le champ est de signe opposé dans le puits et dans les barrières. Le profil de potentiel résultant $U_H(z)$ a une forme en dents de scie : c'est une fonction linéaire par morceaux ayant des sauts aux interfaces de l'hétérostructure.⁴

$$U_H(z) = \begin{cases} eF_w(z - z_1) & \text{dans le puits, } (F_w < 0) \\ eF_b(z - z_2) + \Delta E^c & \text{dans les barrières, } (F_b > 0) \end{cases}$$

où z_1 et z_2 sont des constantes déterminées par la géométrie de l'hétérostructure.

Solution numérique — méthode des matrices de transfert

En présence d'un champ électrique uniforme, l'équation de Schrödinger admet des solutions explicites sous forme de fonctions d'Airy. Cependant, les équations traduisant les conditions de raccordement entre les régions ne se résolvent que numériquement et nous empêchent d'obtenir la solution globale sous forme analytique. En plus, si le potentiel de l'hétérostructure est perturbé (par exemple, dans le cas des puits dopés, par l'interaction Coulombienne entre les porteurs), les fonctions d'Airy ne sont plus les solutions exactes. Puisque le recours aux calculs numériques est inévitable, nous avons décidé de ne pas résoudre l'équation en terme des fonctions d'Airy, mais d'utiliser la technique des matrices de transfert.

La méthode des matrices de transfert consiste à découper l'intervalle de calcul en segments et approximer le potentiel exact par un potentiel constant par morceaux permettant d'obtenir la solution analytique dans chaque segment. Le principe et les différentes réalisations de cette méthode sont détaillées dans [63] et les références citées dans cet article.

Le potentiel est approximé avec une fonction en marche d'escalier avec une longueur de marche choisie de façon que la variation du potentiel entre deux marches successives soit

⁴On admet pour l'instant que les interfaces sont infiniment abruptes et que leurs effets sur le potentiel se traduisent par une discontinuité de potentiel dont la valeur est un paramètre caractéristique de l'hétérostructure ($\Delta E^c \sim 1,75$ eV pour GaN/AlN).

inférieure à une tolérance définie d'avance. Dans chaque intervalle élémentaire, le potentiel U est constant et les solutions de l'équation de Schrödinger sont données par

$$\Psi_i(z) = A_i e^{ik_i z} + B_i e^{-ik_i z},$$

avec $k_i = \sqrt{2m^*(E_i - U)/\hbar^2}$. Pour trouver les états propres, nous choisissons une énergie test E et construisons la solution à partir d'une extrémité de l'hétérostructure en utilisant les conditions de raccordement pour passer d'un segment à l'autre. Pour la solution, représentée par le vecteur de ses coefficients (A, B) dans la base $\{e^{ik_i z}, e^{-ik_i z}\}$, le passage entre le segment N et $N + 1$ se traduit par une multiplication de ce vecteur par la matrice 2x2 dite "matrice de transfert"⁵ :

$$\begin{pmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{N \rightarrow N+1} \begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix}.$$

L'énergie d'essai est variée entre le minimum du potentiel dans le puits et le minimum entre le potentiel à l'extrémité gauche et droite de la structure. Les états propres se manifestent par un comportement exponentiellement décroissant pour $z \rightarrow \infty$. Le numéro du niveau confiné est lié de façon unique avec le nombre de zéros de la fonction propre. Ainsi, en comptant le nombre de zéros de la solution construite, on peut s'assurer que toutes les énergies propres ont été trouvées.

Cette procédure ne permet pas de calculer les niveaux de continuum. Pour étudier les états quasi-liés, confinés par le champ électrique dans les barrières, on peut introduire des barrières de potentiel artificielles aux extrémités.

Pour s'affranchir de l'influence de la discrétisation initiale, la procédure est répétée en affinant la discrétisation jusqu'à ce que la variation des niveaux d'énergies devienne inférieure à 0,01 meV.

Remarquons que la méthode exposée reste inchangée pour le cas non-parabolique où la masse effective devient dépendante de l'énergie $m^*(z, E)$.

2.1.3 Approximation d'Hartree

Dans la section précédente, nous avons discuté le calcul des états propres à un électron dans un potentiel fixe déterminé par l'hétérostructure. En pratique, il faut aussi tenir compte

⁵Nous avons choisi de travailler avec des nombres réels et de traiter séparément les cas $E \geq U$ et $E < U$. Nous avons donc 4 matrices de transfert. Le choix de la matrice appropriée est déterminé par la nature des deux segments voisins.

du peuplement de la bande de conduction, surtout en cas d'un fort dopage. Il devient dès lors nécessaire de considérer qu'en plus du potentiel de l'hétérostructure, chaque électron subit les interactions avec les autres électrons. Pour introduire dans l'équation de Schrödinger (2.5) les interactions entre les porteurs, on a opté pour l'approximation dite du champ moyen, dans laquelle les interactions Coulombiennes exercées par les autres porteurs sur l'un d'entre eux sont remplacées un potentiel électrostatique moyen. Ce dernier est une solution de l'équation de Poisson avec la densité de charge déterminée par les états propres de l'électron. Ainsi, les équations de Schrödinger et de Poisson forment un système d'équations différentielles couplées :

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + U_H(z) + U_{SC}(z) \right) \Psi_i(z) = E_i \Psi_i(z) \\ \frac{d^2}{dz^2} U_{SC}(z) = \frac{-e^2}{\epsilon} (N_D^+(z) - \sum_i n_i^S |\Psi_i(z)|^2) \end{cases} \quad (2.6)$$

où $U_H(z)$ est le profil de potentiel de l'hétérostructure dans la bande de conduction, $U_{SC}(z)$ est le potentiel Coulombien autocohérent (SC pour "self-consistent") qui inclut le potentiel moyen des électrons ajoutés dans la bande de conduction par le dopage et le potentiel des donneurs ionisés, $N_D^+(z)$ est la densité volumique des donneurs ionisés, n_i^S est la densité surfacique des porteurs dans la sousbande numéro i .

La densité surfacique de porteurs à l'équilibre se calcule comme l'intégrale du produit de la densité d'états électroniques dans un puits quantique $\rho_{2D}(E) = \frac{m^*S}{\pi\hbar^2} \sum_i Y(E - E_i)$ (où $Y(x)$ est la fonction d'Heavyside) et de la fonction d'occupation de Fermi-Dirac $f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$

$$n^S = \frac{1}{S} \int \rho_{2D}(E) f(E) dE.$$

Pour la i -ème sousbande, nous obtenons l'expression

$$n_i^S = \frac{m^*kT}{\pi\hbar^2} \ln\left(1 + \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right)\right). \quad (2.7)$$

Le niveau de Fermi E_F est déterminé par la condition de neutralité électrique du système qui s'écrit comme

$$\sum_i n_i^S - \int_{-\infty}^{+\infty} N_D^+(z) dz = 0. \quad (2.8)$$

Résolution numérique

Le système d'équations de Schrödinger et de Poisson est résolu par une méthode itérative. La solution à l'ordre zéro $\{E_i^0, \Psi_i^0\}$ est obtenue à partir de l'équation de Schrödinger en prenant

$U_{SC}(z) = 0$. Cette solution est ensuite introduite dans les équations (2.7) et (2.8) pour trouver le niveau de Fermi E_F et la densité des porteurs n_i^S qui sont ensuite injectés dans le terme de droite de l'équation de Poisson dans le système (2.6). Cette dernière équation est résolue par la méthode des différences finies avec les conditions initiales $U_{SC}(0) = 0$ et $\frac{dU_{SC}(0)}{dz} = 0$. Sa solution détermine la correction $U_{SC}(z)$ pour le potentiel, qui est ajoutée dans l'équation de Schrödinger pour trouver l'approximation suivante pour les états propres $\{E_i^1, \Psi_i^1\}$. La procédure est répétée jusqu'à ce que la variation des énergies propres devienne inférieure à une erreur fixée d'avance $|E_i^n - E_i^{n+1}| < \delta E \sim 0,1 \text{ meV}$.

2.2 Effet de la non-parabolicité

Nous choisissons dans les calculs la masse de bord de bande de conduction $m^* = 0,22m_0$ pour GaN et $0,31m_0$ pour AlN. Comme nous avons déjà dit dans le chapitre 1, la dernière n'est pas bien connue. Néanmoins d'après les tests numériques, la masse effective dans AlN a très peu d'influence sur les énergies des niveaux dans un puits quantique GaN/AlN.

L'influence des bandes de valence sur la dispersion de la bande de conduction et donc l'effet de la non-parabolicité doivent être faibles dans GaN, car il possède un gap très élevé par rapport aux autres semiconducteurs. Néanmoins, la discontinuité de potentiel entre GaN et AlN est également élevée, ce qui permet aux états excités dans une hétérostructure d'atteindre des énergies importantes pour lesquelles l'effet de la non-parabolicité devient sensible. En conséquence, pour décrire correctement les états confinés dans un puits quantique GaN/AlN, il faut tenir compte de l'augmentation de la masse effective avec l'énergie.

Pour calculer la relation de dispersion suivant l'axe c dans la bande de conduction, nous avons utilisé le modèle $k \cdot p$ à 8 bandes pour GaN massif. Nous avons suivi à peu de modifications près⁶ l'approche exposée en détail dans [65] avec des paramètres conseillés par Vurgaftman et al. [151].

La relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ est obtenue en diagonalisant numériquement la matrice de l'hamiltonien pour différentes valeurs du vecteur d'onde \mathbf{k} . Le résultat de calcul pour la relation de dispersion suivant l'axe c $E(k_z)$ est présenté sur la figure 2.1 à gauche avec des cercles

⁶Les modifications concernent le choix de phase dans les fonctions de base, où nous avons suivi la convention proposée par G. Fishman [64].

vides. La dispersion parabolique $E(k_z) = E_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$ où $m^* = 0,22m_0$ est montrée sur le même graphique avec des traits pointillés. Nous observons qu'à partir de $k_z > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, la différence entre la dispersion issue du modèle k-p et le modèle parabolique devient sensible. Cette valeur de k_z correspond à l'énergie de 150 meV par rapport au bas de la bande de conduction. Or, pour un puits quantique GaN/AlN dont l'épaisseur est inférieure à 10 monocouches (2,6 nm), l'énergie du niveau fondamental mesurée par rapport au bas du puits est supérieure à 0,6 eV. En conséquence, la non-parabolicité joue un rôle majeur dans les calculs d'énergies des transitions intersousbandes dans les puits quantiques GaN/AlN, car même la position du niveau fondamental est affectée.

A partir de la dispersion calculée, la masse effective dépendant de l'énergie est définie comme $m^*(E) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2(E-E_c)}$. La figure 2.1 à droite montre la fonction $m^*(E)/m_0$. Son interpolation quadratique est donnée par

$$m^*(E) = 0,22m_0(1 + a(E - E_c) + b(E - E_c)^2), \quad (2.9)$$

avec les valeurs de a et b égales respectivement à $0,613 \text{ eV}^{-1}$ et à $0,057 \text{ eV}^{-2}$.

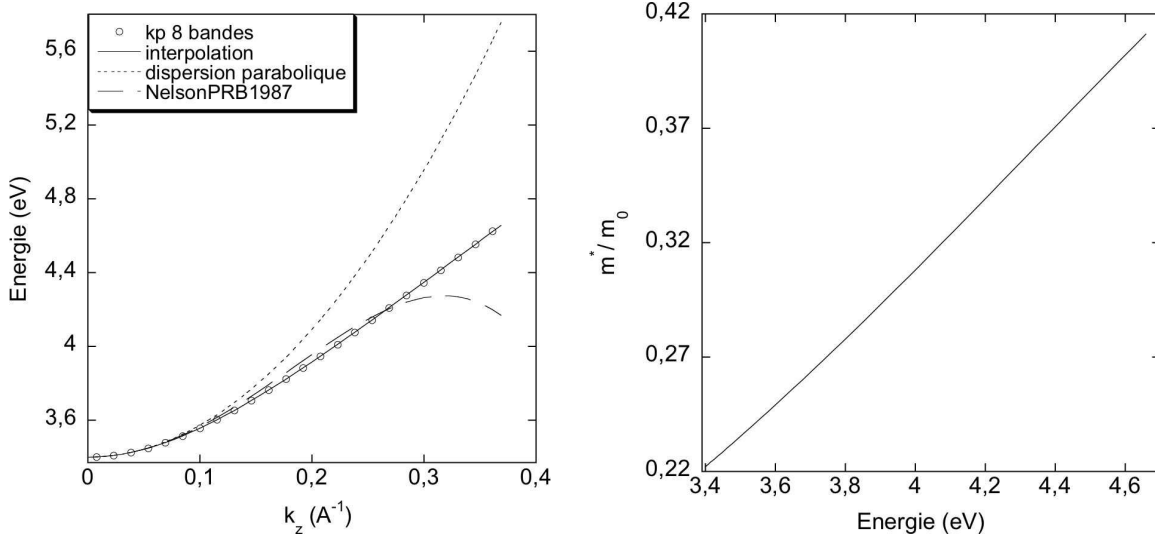


FIG. 2.1 – A gauche : la dispersion $E(k_z)$ calculée avec le modèle k-p (cercles vides), l'ajustement de $E(k_z)$ avec $E_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*(E)}$ où la masse effective dépend de l'énergie de façon (2.9) (traits pleins), la dispersion parabolique avec $m^* = 0,22m_0$ (traits pointillés), la dispersion non-parabolique comportant des termes en k^4 donnée par (2.10) (traits discontinus). A droite : la variation de la masse effective en fonction de l'énergie donnée par (2.9).

Les masses effectives en-dessous de la bande de conduction de GaN et dans les barrières AlN sont supposées constantes.

Le résultat du calcul dans le cas parabolique et non-parabolique est présenté sur la figure 2.2 pour un puits de GaN de 1,56 nm (= 6 MCs) avec des barrières AlN de 3 nm. L'énergie du niveau excité est fortement affectée par la non-parabolicité. Entre les deux cas, l'énergie de la transition intersousbande E_{12} varie de plus de 25% ($E_{12} = 0,983$ eV dans le cas parabolique et $E_{12} = 0,727$ eV dans le cas nonparabolique).

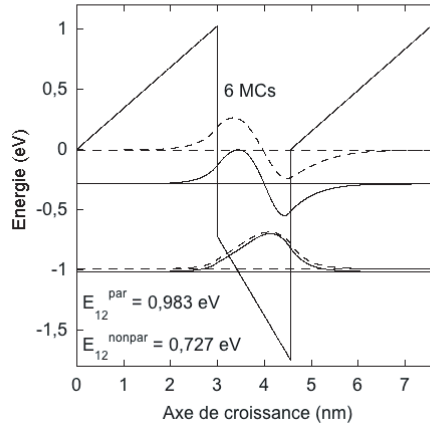


FIG. 2.2 – Profil de potentiel, niveaux d'énergie et fonctions enveloppes pour un puits de 1,56 nm et les barrières de 3 nm calculés avec $m^* = 0,22m_0$ (traits pointillés) et avec $m^*(E)$ donnée par (2.9) (traits pleins).

Comparaison avec d'autres modèles.

- Une autre façon d'introduire la non-parabolicité a été proposé par Nelson et al. [66], qui ajoutent des termes en k^4 dans la relation de dispersion avec le coefficient γ qui régit le degré de la non-parabolicité

$$E(k_z) = E_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} (1 - \gamma k_z^2). \quad (2.10)$$

Dans le modèle à deux bandes introduit par Bastard [57], [59], la valeur de gamma est donné par $\gamma = \frac{\hbar^2}{2m^* E_g}$, où E_g est le gap du semiconducteur [66], [67]. Pour GaN $\gamma = 4,95 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. La dispersion calculée avec cette approche est présentée sur la figure 2.1 à gauche avec une courbe

en traits discontinus qui montre un bon accord avec la dispersion calculée à partir du modèle k·p jusqu'à $k_z \sim 0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Pour les valeurs de k_z plus grandes, le modèle de Nelson devient inapplicable, car la dérivée seconde de $E(k_z)$ change de signe.

- Une estimation grossière de la non-parabolicité peut être obtenue à partir du modèle à deux bandes, comportant une bande de conduction et une bande de valence effective. Dans ce cas, la masse effective dépendant de l'énergie est donnée par [68] :

$$m^*(E) = m_0 \frac{E - E_V}{E_P},$$

où $E_P = \frac{m_0}{m^*(0)} E_G$. La réécriture de cette expression comme $m^*(E) = 0,22m_0(1 + \frac{E-E_c}{E_G})$ donne le coefficient a défini dans (2.9) $a = \frac{1}{E_G} = 0,29 \text{ eV}^{-1}$. C'est à peu près la moitié de la correction trouvée à partir du modèle k·p 8 bandes.

- Dans les articles de référence sur les transitions intersousbandes dans les puits quantiques GaN/AlGaN [105] – [150], on ne trouve que Suzuki et al. [144], [145], qui mentionnent la prise en compte des effets de la non-parabolicité. Ces effets sont inclus en utilisant “le paramètre de la non-parabolicité” $\alpha_{NP} = 0,187 \text{ eV}^{-1}$ déduit de calculs Monte-Carlo de la structure des bandes de GaN. Malheureusement, la définition de ce paramètre n'est pas précisée ni par Suzuki, ni dans la référence qu'il cite [69], ni dans la référence citée dedans [70]. Nous avons trouvé la définition suivante dans la littérature [71] et [72] :

$$m^*(E) = m^*(1 + \alpha_{NP}(E - E_c)).$$

Si c'est bien la définition utilisée par Suzuki, la valeur de α doit être proche du coefficient $a = 0,613 \text{ eV}^{-1}$ introduit dans (2.9). Or, ce n'est pas le cas : les valeurs diffèrent d'un facteur 3. Il est quand même possible, que la définition utilisée incorpore la masse du bord de bande : $m^*(E) = m^* + \alpha_{NP}(E - E_c)$ auquel cas l'accord avec $0,22a = 0,135 \text{ eV}^{-1}$ devient raisonnable.

2.3 Comparaison entre l'approximation de la masse effective et le modèle k·p à 8 bandes pour un puits quantique

Dans le cadre du modèle k·p à 8 bandes, nous avons réalisé en collaboration avec Elias Warde des calculs des états propres dans un puits quantique GaN/AlN incluant les contraintes dans le formalisme de Bir et Pikus [73]. Je ne donne qu'un bref aperçu de la méthode, car ces

résultats ont été utilisés uniquement pour valider les prédictions obtenues dans l'approximation de la masse effective.

Dans le cas d'un puits quantique, l'équation de Schrödinger a la forme (2.4). L'hamiltonien décrit par la matrice 8×8 D_{nm} est obtenue à partir de la matrice k-p dans le matériau massif en remplaçant la projection du vecteur d'onde k_z par un opérateur $-i \frac{\partial}{\partial z}$. Pour trouver les états propres de (2.4), les éléments de la matrice sont projetés sur une base orthonormée $\{\sin(\frac{\pi n z}{2A})\}_{n=1}^{n=N}$, où l'intervalle de calcul $[0, 2A]$ contient le puits quantique et la dimension de la base⁷ N et la longueur de l'intervalle $2A$ sont des paramètres variables. Les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice $8N \times 8N$ ainsi obtenus sont calculées en utilisant la procédure de diagonalisation de la bibliothèque GSL [74]. Pour s'affranchir de l'influence des paramètres non-physiques (N et $2A$) et pour exclure les états fantômes apparaissant pour certaines combinaisons de N et $2A$, ces paramètres sont variés de manière à rechercher les minima des énergies des niveaux [75].

La figure 2.3 montre les niveaux d'énergie calculés ainsi que les modules au carré des fonctions enveloppes pour un puits de 2,6 nm avec des barrières de 3 nm.

Les énergies des niveaux E_1 , E_2 et E_3 en fonction de la largeur du puits, calculées dans le formalisme k-p et dans l'approximation de la masse effective dépendant de l'énergie, sont présentées sur la figure 2.4 à gauche. (L'énergie du niveau est définie par rapport au bas du puits.) La même figure à droite montre l'énergie de la transition intersousbande E_{12} en fonction de l'épaisseur du puits. L'accord entre les prédictions des deux modèles est très bon à partir de 5 monocouches d'épaisseur. Nous considérons alors, que la validité de l'introduction de la non-parabolicité à travers une masse dépendant de l'énergie est démontrée. Dans la suite, nous ne revenons plus aux calculs k-p pour un puits quantique, car le modèle de la masse effective est beaucoup plus simple à utiliser et moins coûteux numériquement.

Remarquons un défaut de l'approche k-p exposée ci-dessus : le seul paramètre qui change avec le passage entre GaN et AlN est le gap, alors que les paramètres de couplage entre les bandes⁸ A_i restent inchangés. Dans l'approximation de la masse effective, nous avons vérifié

⁷Dans les calculs, N est compris entre 50 et 80, pour les valeurs plus grandes, le temps du calcul devient trop élevé.

⁸Les paramètres A_i relatifs à la structure wurtzite sont analogues aux paramètres de Luttinger γ_i dans blende de zinc.

que l'influence de la masse dans les barrières sur l'énergie des niveaux est très faible. Nous supposons alors que c'est aussi le cas pour les paramètres A_i dans AlN. Remarquons juste, qu'il est possible de remédier à ce défaut en suivant la procédure proposée par Baraff et al. [76], qui traitent en détail le problème des conditions de raccordement aux interfaces dans le cas du k-p multi-bande.

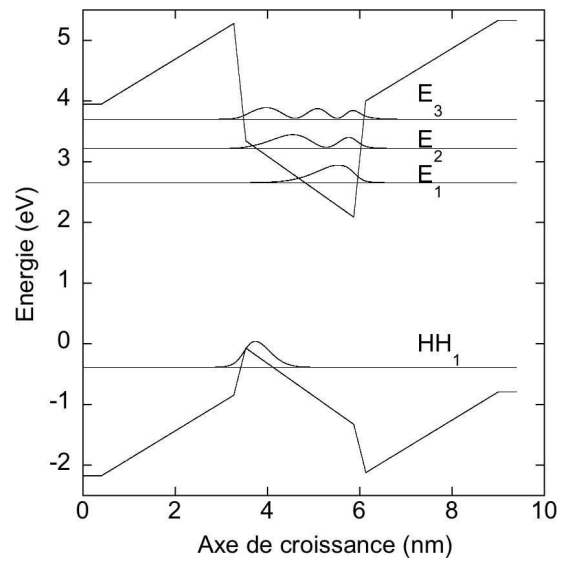


FIG. 2.3 – Calcul des niveaux d'énergie dans un puits GaN de 2,6 nm avec des barrières d'AlN de 3 nm. La dimension de la base $N = 50$, la longueur de l'intervalle $2A = 9,4$ nm. Les E_i marquent les niveaux électroniques, le niveau dans la bande de valence est issu de la bande A, appelé aussi la bande de trous lourds (HH).

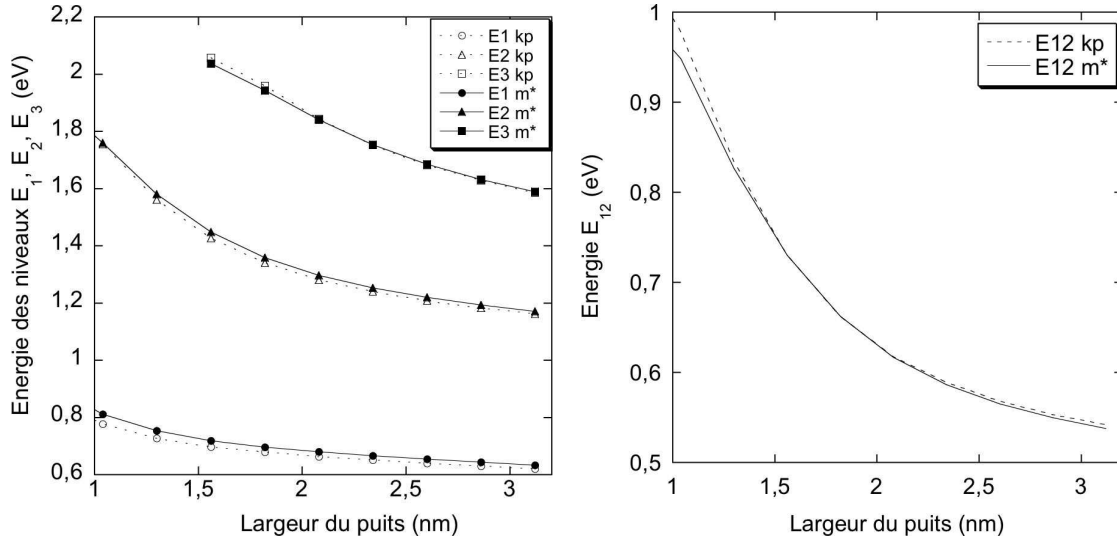


FIG. 2.4 – A gauche : les énergies des niveaux électroniques E_1 , E_2 et E_3 , calculées avec le modèle k-p (traits pointillés) et avec le modèle de la masse effective dépendant de l'énergie (traits pleins). A droite : les énergies des transitions E_{12} , calculées avec les deux modèles (mêmes notations).

2.4 Calcul du profil de potentiel des puits quantiques multiples GaN/AlN dans l'approximation de Thomas-Fermi

Une approximation, souvent utilisée comme point de départ pour le traitement d'Hartree [109], est la limite classique également appelé l'approxiamtion de Thomas-Fermi. Cette approximation consiste à négliger le confinement quantique dans le puits [110]. Bien que grossière, elle peut donner des prédictions au moins qualitatives concernant le profil du potentiel global d'une structure à multi-puits quantiques dopés en présence des charges liées aux interfaces.

La différence avec le calcul quantique exposé dans la section 2.1.3 consiste à remplacer la densité surfacique des porteurs donnée par l'équation (2.7) par celle calculée avec la densité d'état classique

$$n(z) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_c(z)} dE}{1 + \exp \frac{E - E_F}{kT}}.$$

Cette expression se réécrit comme

$$n(z) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + \exp(\epsilon - \epsilon_F + E_c(z)/kT)}, \quad (2.11)$$

où nous avons fait le changement de variable $\epsilon = \frac{E-E_c(z)}{kT}$ et $\epsilon_F = \frac{E_F}{kT}$ pour rendre les termes intervenant sous l'intégrale sans dimension. L'énergie du bord de bande $E_c(z)$ est défini comme la somme du profil de potentiel dans la bande de conduction et du potentiel induit par des porteurs $E_c(z) = U_H(z) + U_{SC}(z)$. L'intégrale intervenant dans la formule (2.11) est une fonction spéciale qui porte le nom d'intégrale de Fermi d'ordre 1/2 définie comme :

$$F_{\frac{1}{2}}(\zeta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + \exp(\epsilon - \zeta)}.$$

Sa valeur peut être calculée en utilisant une procédure de la bibliothèque GSL [74].

Comme dans le cas quantique, la densité électronique doit vérifier la condition de neutralité électrique du système

$$\int_0^L N_D^+(z) dz - \int_0^L n(z) dz = 0,$$

où $N_D^+(z)$ est la densité volumique des donneurs ionisés. Le potentiel induit par les porteurs $U_{SC}(z)$ se calcule à partir de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2}{dz^2} U_{SC}(z) = \frac{-e^2}{\epsilon} (N_D^+(z) - n(z)).$$

La condition de neutralité électrique et l'équation de Poisson forment un système de deux équations integro-différentielles couplées pour ϵ_F et $U_{SC}(z)$:

$$\begin{cases} \int_0^L N_D^+(z) dz - \int_0^L dz \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^*kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + \exp(\epsilon - \epsilon_F + (U_H(z) + U_{SC}(z))/kT)} = 0 \\ \frac{d^2}{dz^2} U_{SC}(z) = \frac{-e^2}{\epsilon} \left(N_D^+(z) - \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^*kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + \exp(\epsilon - \epsilon_F + (U_H(z) + U_{SC}(z))/kT)} \right), \end{cases} \quad (2.12)$$

avec des conditions aux limites pour le potentiel $U_{SC}(0) = 0$ et $\frac{dU_{SC}(0)}{dz} = 0$.

Résolution numérique

Le système (2.12) contient une équation algébrique et une équation différentielle de deuxième ordre. Nous avons abordé la solution de ce système par la méthode itérative analogue à celle utilisée pour le cas quantique. Pour le passage de l'itération $n - 1$ à l'itération n le système (2.12) se réécrit comme

$$\begin{cases} F(\epsilon_F^n, U_{SC}^{n-1}(z)) = 0 \\ \frac{d^2}{dz^2} U_{SC}^n(z) = G(\epsilon_F^n, U_{SC}^n(z)), \end{cases} \quad (2.13)$$

où la fonction $F(\epsilon, U(z))$ est définie comme le terme de gauche dans l'équation 1 du système (2.12) et $G(\epsilon, U(z))$ — comme le terme de droite dans l'équation 2 du système (2.12). La solution

commence par calculer ϵ_F^1 à partir de la première équation du système (2.13) avec un profil du potentiel nonperturbé $E_c(z) = U_H(z)$ correspondant à $U_{SC}^0(z) = 0$ par la méthode de Newton. Il est ensuite injecté dans l'équation 2 du système (2.13) pour obtenir une approximation plus fine du potentiel $U_{SC}^1(z)$. Cette dernière équation est résolue en utilisant le schéma implicite de Numerov d'ordre 4. L'approximation $U_{SC}^1(z)$ permet de calculer ϵ_F^2 et ainsi de suite.

Malheureusement, cette méthode converge seulement pour les structures de quelques (4 – 7) périodes avec des puits quantiques dopés de façon modérée (maximum 10^{19} cm^{-3}). Nous avons donc développé une approche plus stable pour la résolution du système (2.12). Au lieu de faire des itérations, nous cherchons le zéro de la fonction $F(\epsilon_F, U(z))$ par la méthode de dichotomie : à partir de deux valeurs initiales ϵ_F^{max} et ϵ_F^{min} telle que la fonction $F(\epsilon_F, U(z))$ pour ces deux valeurs est de signe différent, nous approchons le niveau de Fermi en divisant à chaque pas l'intervalle entre ϵ_F^{max} et ϵ_F^{min} par 2. Avec cette technique, nous n'avons pas complètement résolu le problème de stabilité numérique : pour un dopage important, une petite variation de ϵ_F entraîne une très grande variation de $F(\epsilon_F, U(z))$ et nous sommes limités par la précision numérique sur ϵ_F . Cependant, cette méthode marche jusqu'à des dopages réalistes de $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une dizaine de périodes.

La figure 2.5 montre un exemple de profil de potentiel calculé dans l'approximation de Thomas-Fermi pour 10 périodes de puits quantiques GaN d'épaisseur $L_w = 1,3 \text{ nm}$ avec des barrières AlN de $L_b = 3 \text{ nm}$ entre deux couches épaisses de GaN dopées à 10^{18} cm^{-3} . Les puits sont dopés à $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Ces paramètres correspondent aux structures des échantillons étudiés dans le chapitre 3 pour la fabrication des détecteurs à puits quantiques QWIPs). Le potentiel obtenu dans la partie active consiste en deux régions : la région de bande plate et la région avec une très forte courbure de bande. La majorité des puits quantiques se trouvent dans la première région, où la chute de potentiel pour une période est zéro, à l'exception des deux derniers puits situés près de la couche de surface de GaN dopé. Ces deux derniers puits ont une énergie plus haute que le niveau de Fermi et sont donc dépeuplés, en conséquence ils ne participent pas à l'absorption intersousbande. Pour les autres puits, les conditions périodiques sont applicables et le champ électrique peut donc être calculé avec les formules couramment utilisées pour les structures périodiques⁹ [154], [112] :

⁹Nous supposons la même valeur de ϵ_r dans GaN et dans AlN.

$$F_w = -\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{L_b}{L_b + L_w}$$

$$F_b = \frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{L_w}{L_b + L_w}. \quad (2.14)$$

Le profil de potentiel que nous avons obtenu (figure 2.5) présente les mêmes traits caractéristiques que les profils calculés dans la référence [111] en utilisant le logiciel Nextnano [54] pour une couche d'AlN entre deux couches de GaN ou pour une diode tunnel résonante. Ce sont notamment

- la montée du potentiel vers la couche GaN de surface qui crée une barrière de potentiel très importante. (Remarquons, que la présence d'une barrière si haute empêche d'obtenir le transport efficace dans ce type de structure, nécessaire pour la fabrication des QWIPs.)
- la formation du puits de potentiel entre la couche inférieure de GaN dopé et la structure active attirant les électrons, qui forment un gaz électronique à deux dimensions dont l'existence a été démontré expérimentalement [77], [113].

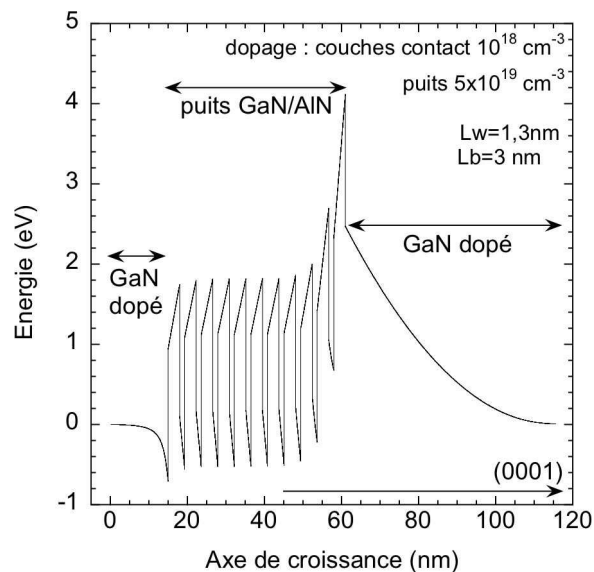


FIG. 2.5 – Le profil de potentiel en bande de conduction calculé dans l’approximation de Thomas-Fermi pour la structure à puits quantiques multiples dopés GaN/AlN entre deux couches épaisses de GaN dopé.

Dans le calcul du profil de potentiel en bande de conduction, nous n’avons pas tenu compte du “pinning” du niveau de Fermi en surface. Cette question a été étudiée [113] pour un alliage $\text{Al}_{0,34}\text{Ga}_{0,66}\text{N}$ et les auteurs ont trouvé que le donneur de surface verrouille le niveau de Fermi

à 1,65 eV sous le gap de $\text{Al}_{0,34}\text{Ga}_{0,66}\text{N}$. Cependant, la chute du potentiel induite par le pinning du niveau de Fermi doit être écrantée dans la couche épaisse de surface de GaN dopé. Dans la référence [114], les auteurs estiment la longueur d'écrantage à 45 nm pour le niveau du dopage de 10^{18} cm^{-3} , donc pour les couches de surface plus épaisses le verrouillage du niveau de Fermi n'a pas d'effet sur la partie active.

2.5 Interfaces d'un puits quantique

Les calculs *ab initio* de la densité de charge aux interfaces et du potentiel électrostatique résultant menés par Bernardini et Fiorentini [154] ont montré que la discontinuité de potentiel entre GaN et AlN n'est pas abrupte, mais s'étend sur une monocouche même pour une structure idéale (c'est-à-dire sans interdiffusion, avec des interfaces idéalement lisses et abruptes). La figure 2.6 à gauche, tirée de la référence [154], montre le profil du potentiel dans la bande de valence pour une structure périodique GaN(4 MCs)/AlN(4 MCs). Entre les régions de GaN et d'AlN, il y a une zone de transition de largeur un peu supérieure à 1 monocouche où le potentiel varie de façon presque linéaire entre sa valeur dans GaN et celle dans AlN.

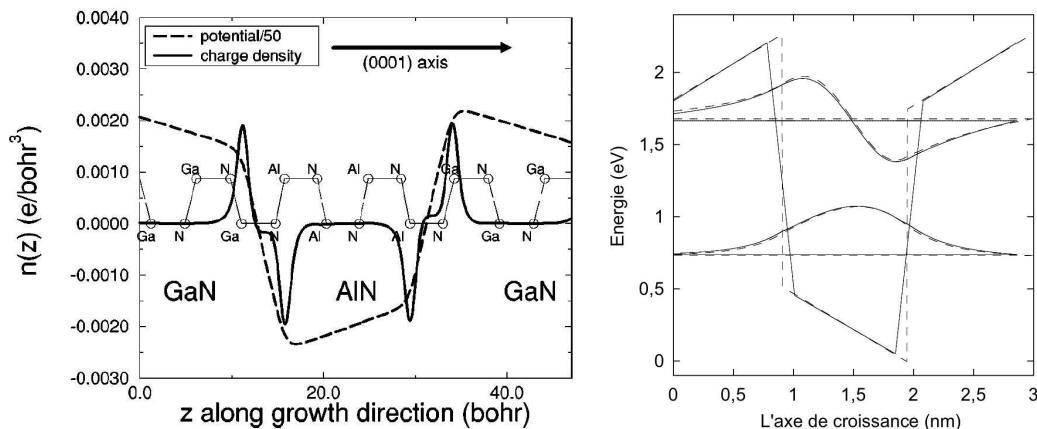


FIG. 2.6 – A gauche : profil de potentiel dans la bande de valence et densité de charge calculés par Bernardini [154]. A droite : les niveaux d'énergie calculés pour un puits de 4 monocouches avec la discontinuité de potentiel abrupte aux interfaces (traits pointillés) et avec le profil proposé par Bernardini (traits pleins).

La présence de la zone de transition n'a pas beaucoup d'influence sur les niveaux électroniques

dans les puits larges, mais elle les affecte sensiblement pour les puits de 3 – 5 monocouches. La figure 2.6 à droite montre les niveaux d'énergie calculés dans un puits GaN de 4 monocouches avec des barrières AlN de 4 monocouches pour le cas où la discontinuité de potentiel est abrupte et avec le profil calculé par Bernardini. La différence entre les énergies de transition intersousbande E_{12} dans les deux cas est de 20 meV ce qui est une correction pas très forte, mais mesurable.

2.6 Calcul des énergies de transition intersousbande dans des puits quantiques non-dopés

La figure 2.7 à gauche montre les énergies des transition E_{12} et E_{13} calculées en fonction de l'épaisseur du puits. La largeur des barrières est maintenue constante (égale à 11 monocouches = 2,75 nm), la discontinuité de potentiel (que nous allons appeler "offset" dans la suite) ΔE_c est égale à 1,75 eV et la discontinuité de polarisation $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 10$ MV/cm. Nous appliquons des conditions aux limites périodiques (2.14) ce qui conduit à une diminution du champ électrique dans le puits avec son épaisseur.

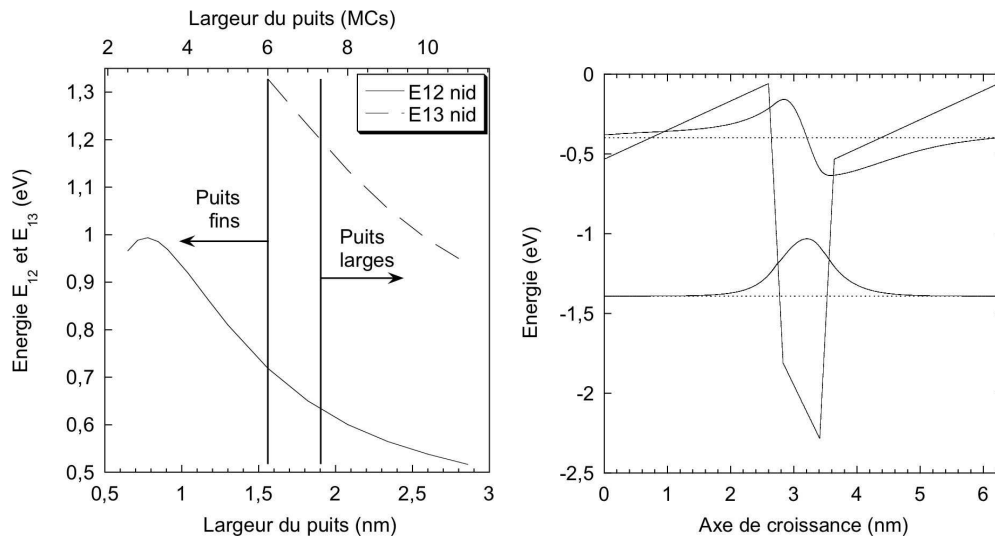


FIG. 2.7 – A gauche : calcul de la dépendance de l'énergie des transitions E_{12} et E_{13} en fonction de l'épaisseur du puits. A droite : puits de 3 monocouches d'épaisseur. Le niveau excité est confiné par le champ dans les barrières.

Nous pouvons distinguer deux régions dans la dépendance de l'énergie E_{12} avec l'épaisseur du puits. Pour les puits fins, cette énergie diminue rapidement avec augmentation de l'épaisseur du puits entre 4 et 6 monocouches. La pente devient moins raide pour les puits larges.

Quand l'épaisseur du puits L_w est réduite, l'énergie de la transition E_{12} augmente de façon monotone jusqu'à $L_w \sim 3$ monocouches, puis elle diminue pour les puits plus étroits. Ce changement de comportement est dû au confinement du niveau excité par le champ électrique dans les barrières (comme illustre la figure 2.7 à droite). Dans cette situation, l'énergie E_2 est beaucoup moins sensible à l'épaisseur du puits que E_1 , ainsi la différence $E_2 - E_1$ diminue avec la réduction de L_w . Kishino et al. [105] ont mis en évidence cet effet pour les puits d'épaisseur entre 2,5 et 3 monocouches.

Etudions plus en détail le cas des puits fins et des puits larges.

La figure 2.8 à gauche présente le profil de potentiel et les niveaux d'énergie pour un puits fin (4 MCs). Les deux niveaux sont confinés par les interfaces du puits. Leurs énergies sont peu influencées par des variations du champ électrique dans le puits, mais l'énergie du deuxième état, qui se trouve près des barrières, est très sensible à la valeur de l'offset entre GaN et AlN. Le graphique 2.8 à droite montre la dépendance $E_{12}(L_w)$ pour trois valeurs d'offset : 1,6 eV, 1,75 eV et 1,9 eV. Nous observons que pour les puits fins la pente de la courbe dépend fortement de l'offset. Pour un puits de 4 monocouches, l'énergie de la transition ISB E_{12} change de 80 meV entre l'offset de 1,6 eV et 1,9 eV.

Dans le cas des puits larges, le niveau fondamental ou les deux premiers niveaux sont confinés dans le potentiel en V formé par le champ électrique du puits comme montré sur la figure 2.9 à gauche. Dans cette situation, le champ a un effet majeur sur l'énergie de la transition ISB. La figure 2.9 au milieu présente le calcul de l'énergie $E_{12}(L_w)$ pour trois valeurs de la discontinuité de polarisation $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ de 8 MV/cm, 10 MV/cm et 12 MV/cm. Pour une épaisseur donnée, l'énergie de la transition ISB diminue quand la discontinuité de polarisation est réduite, car la diminution du champ se traduit par une augmentation de la largeur effective du puits.

La dépendance de l'énergie ISB avec l'épaisseur du puits devient presque linéaire pour les puits dont la largeur est supérieure à 10 monocouches. Cette diminution linéaire est liée à la redistribution du champ entre le puits et les barrières dictée par des conditions périodiques (formule (2.14)) : quand L_w augmente pour une valeur de L_b fixe, le champ dans le puits diminue. Si l'épaisseur des barrières augmente en même temps que celle du puits de façon à

conserver le rapport $\frac{L_w}{L_b}$, l'énergie ISB tend vers une valeur constante pour des puits larges. Cette situation est illustrée par la figure 2.9 à droite, qui présente l'évolution de l'énergie ISB avec l'épaisseur du puits pour trois valeurs de la discontinuité de polarisation.

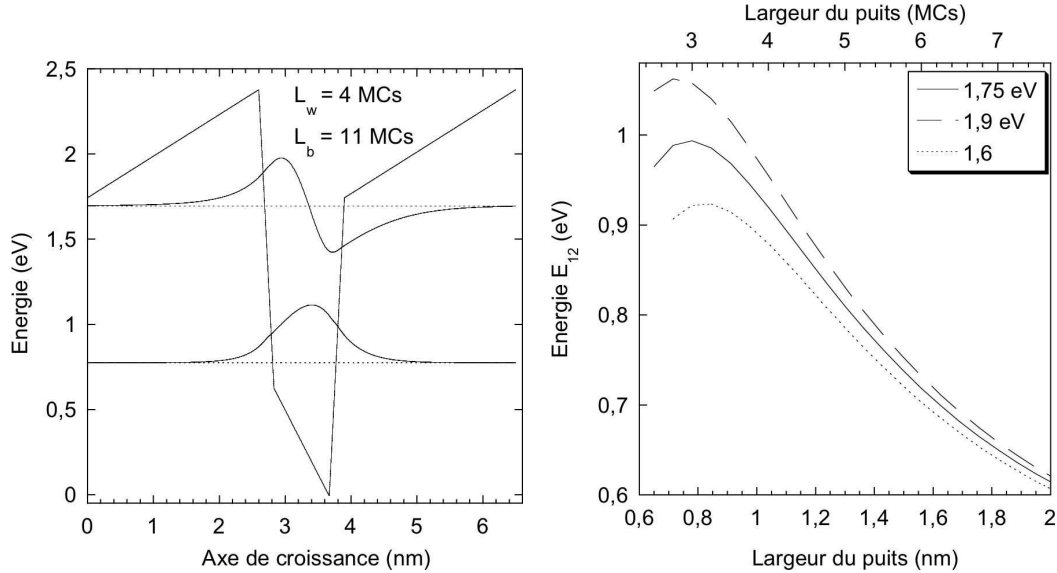


FIG. 2.8 – A gauche : niveaux d'énergie dans un puits fin (4 MCs), $\Delta E_c = 1,75$ eV. A droite : énergie de la transition E_{12} en fonction de l'épaisseur du puits pour trois valeurs de l'offset.

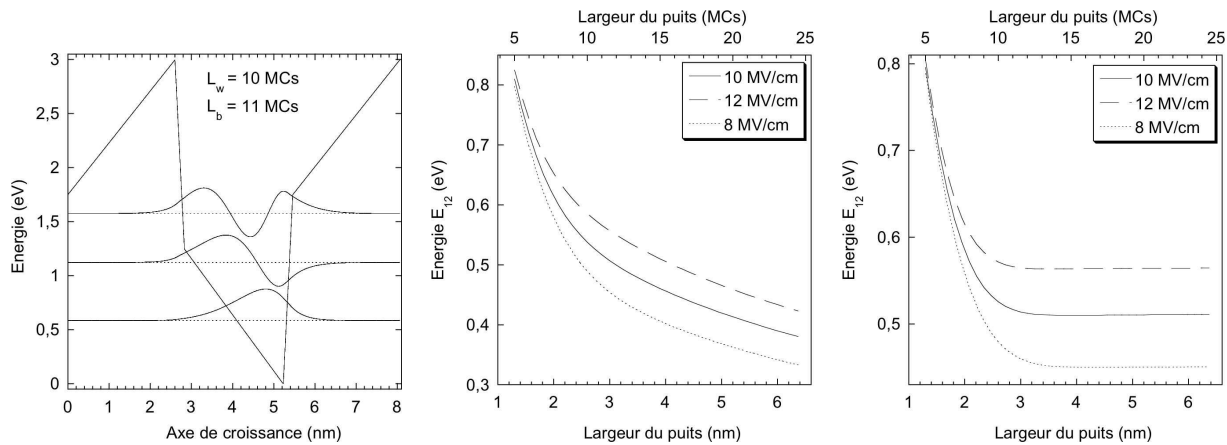


FIG. 2.9 – A gauche : niveaux d'énergie dans un puits large (10 MCs), $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 10$ MV/cm. Au milieu : énergie de la transition E_{12} en fonction de l'épaisseur du puits pour trois valeurs de la discontinuité de polarisation (épaisseur des barrières est de 10 MCs). A droite : même dépendance pour une épaisseur des barrières égale à celle du puits.

2.7 Effets à N corps

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 2.1.3, lorsqu'une hétérostructure est fortement peuplée, en plus du traitement autocohérent Schrödinger-Poisson, il faut introduire des corrections dues aux interactions entre les électrons, appelés effets à N corps. Nous présenterons d'abord un bref aperçu des effets existants (suivant l'exposé de M. Helm [115]) et nous appliquerons ensuite les corrections correspondantes au cas des puits quantiques GaN/AlN.

Les effets à N corps peuvent être séparés en deux groupes : les effets sur les niveaux d'énergie (l'effet d'échange) et les effets sur la fréquence d'absorption (l'écrantage par des plasmons et le décalage excitonique) [115].

2.7.1 Ecrantage par des plasmons

Quand la densité de porteurs dans un puits quantique est importante, l'absorption ISB ne peut plus être considérée comme une transition à une particule. L'onde électromagnétique induit une excitation collective du plasma d'électrons de la sousbande fondamentale. Cette oscillation collective des porteurs écrante le champ et induit un décalage vers le bleu de l'énergie de la transition par rapport à la valeur trouvée dans le modèle à une particule [116]. Cet effet est appelé l'écrantage par des plasmons (en anglais, *depolarization shift* ou *plasmon screening*).

La modification de l'énergie de la transition dans le modèle à deux niveaux est décrite par la formule suivante [116] :

$$E_{12}^{depol} = E_{12}\sqrt{1 + \alpha}$$

où α est donné par

$$\alpha = \frac{2e^2 n^S}{\epsilon_0 \epsilon_r E_{12}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left(\int_{-\infty}^z dz' \Psi_1(z') \Psi_2(z') \right)^2.$$

La valeur de la correction α augmente linéairement avec la densité surfacique de porteurs n^S .

2.7.2 Décalage excitonique

L'autre correction liée au caractère collectif de l'excitation est le décalage excitonique β (en anglais, *excitonic shift*). La signification physique de ce terme est l'interaction Coulombienne entre un électron excité et le quasi-trou qu'il laisse dans la sousbande fondamentale. Le terme "décalage excitonique" évoque l'analogie avec l'exciton interbande. Cette effet réduit l'énergie

de la transition ISB, qui devient

$$E_{12}^{excit} = E_{12}\sqrt{1 - \beta}.$$

L'expression du β fait intervenir la dérivée du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(n(z))$ introduit par Kohn et Sham [117] et qui a la forme suivante [118] :

$$V_{xc}(n(z)) = -\frac{2}{r_s} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r a^*} \left(1 + 0,7734 \frac{r_s}{21} \ln\left(1 + \frac{21}{r_s}\right) \right),$$

où r_s est un paramètre sans dimension lié à la densité surfacique de porteurs : $r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi(a^*)^3 n(z)}}$ et a^* est le rayon de Bohr effectif $a^* = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2} \frac{\epsilon_r}{m^*/m_0}$. Le décalage excitonique est défini par [119] :

$$\beta = -\frac{2n^S}{E_{12}} \int_{-\infty}^{\infty} dz |\Psi_1(z)|^2 |\Psi_2(z)|^2 \frac{\partial V_{xc}[n(z)]}{\partial n(z)}.$$

Il est connu que dans les puits de GaAs, le décalage excitonique est beaucoup plus petit que l'écrantage par des plasmons [115]. Cependant, nous allons voir dans la suite, qu'à cause de la masse effective plus élevée dans GaN, β est du même ordre de grandeur que α pour les puits GaN/AlN. La correction totale due à la nature collective de l'excitation est donnée par

$$E_{12}^{collectif} = E_{12}\sqrt{1 + \alpha - \beta}.$$

2.7.3 Interaction d'échange

Le principe de Pauli se traduit par une répulsion entre les électrons de même spin. Cette interaction a pour effet de baisser l'énergie des soubandes fortement peuplées (surtout la sous-bande fondamentale) et donc d'augmenter l'énergie de la transition ISB. Dans la description d'Hartree-Fock, cet effet est pris en compte par l'introduction du terme d'échange dans l'équation de Schrödinger. Si l'excitation thermique est négligée, le terme qu'il faut ajouter dans la première équation du système 2.6 a la forme suivante [120] :

$$\hat{U}_{\text{exch}} \Psi_i(z) = -\frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \sum_n \int \int_{|\mathbf{k}'| < k_F} \frac{d^2 k'}{(2\pi)^2} \frac{e^{-|\mathbf{k}-\mathbf{k}'||z-z'|}}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|} \Psi_n^*(z') \Psi_i(z') \Psi_n(z),$$

où la somme est calculée sur les états occupés et k_F et le vecteur d'onde de Fermi relié à la densité surfacique de porteurs par $k_F = \sqrt{2\pi n^S}$.

A cause de la nature non-locale du terme d'Hartree-Fock, la solution de l'équation de Schrödinger devient numériquement très coûteuse. La solution exacte du problème est exposée,

par exemple, dans la référence [120] pour le cas de puits quantiques GaAs/AlGaAs à dopage modulé.

Pour ne pas faire face aux problèmes numériques, nous avons décidé d'adapter une approche perturbative proposée par Bandara et al. [121] qui consiste à considérer le terme d'Hartree-Fock comme un potentiel perturbatif et à calculer la première correction.

En se plaçant au centre de zone ($\mathbf{k} = 0$), la correction de l'énergie du niveau n due au peuplement du niveau i est donnée par [121] :

$$\Delta E_n = -\frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_0^{k_F} \frac{k' dk' e^{-k'|z-z'|}}{2\pi k'} \Psi_i^*(z') \Psi_n(z') \Psi_i(z) \Psi_n^*(z).$$

La correction la plus importante est celle pour le niveau fondamental, dont l'expression est :

$$\Delta E_1 = -\frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_0^{k_F} \frac{k' dk' e^{-k'|z-z'|}}{2\pi k'} |\Psi_1(z')|^2 |\Psi_1(z)|^2.$$

2.7.4 Résultats de simulation

Les différentes corrections décrites dans les trois sections précédentes ont été appliquées aux solutions des équations de Schrödinger et de Poisson (2.6). La figure 2.10 montre l'énergie de la transition ISB E_{12} calculée en fonction de la densité surfacique de porteurs dans le puits.

La largeur du puits est fixée à 6 monocouches (1,56 nm) et les barrières sont de 11 monocouches (2,75 nm), le puits est dopé avec une concentration, qui varie entre 0 et $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. L'énergie E_{12} , obtenue en résolvant les équations de Schrödinger et de Poisson sans introduire de corrections dues aux effets à N corps (présentée avec des traits pleins), décroît avec le dopage. Cette tendance est due à l'écrantage du champ interne dans le puits par les porteurs. La correction due à l'écrantage par des plasmons (présentée avec une ligne en tiret-pointillés) augmente E_{12} , mais cet effet est compensé par le décalage excitonique (traits pointillés) réduisant E_{12} , qui importe sur l'effet d'écrantage par des plasmons. La correction la plus forte est celle déterminée par l'interaction d'échange (traits discontinus). Elle atteint 45 meV pour la concentration de porteurs de $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Le résultat de tous les effets à N corps (trait plein épais) est une augmentation importante de l'énergie E_{12} avec le dopage. Cet effet a été confirmé expérimentalement [122] en comparant les énergies des transitions ISB dans des échantillons dopés et non-dopés.

La figure 2.11 montre l'énergie E_{12} en fonction de la largeur du puits pour les puits non-dopés, dopés à 10^{19} cm^{-3} et à $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. On obtient un décalage vers le bleu de la transition

ISB, qui est à peu près constant en fonction de l'épaisseur du puits.

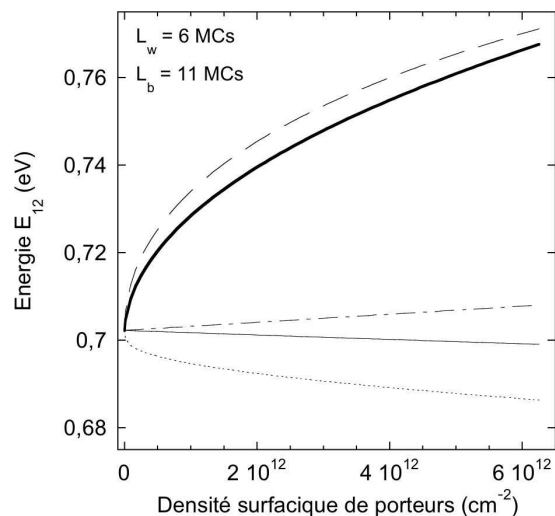


FIG. 2.10 – Energie E_{12} en fonction de la concentration surfacique de porteurs. Courbe en traits pleins — l'effet d'écrantage du champ par des porteurs (solution des équations de Schrödinger et Poisson), courbe en pointillés — décalage excitonique, courbe en tiret-pointillés — écrantage par les plasmons, courbe en traits discontinus — correction due à l'interaction d'échange, courbe en traits pleins épais — somme de toutes les contributions.

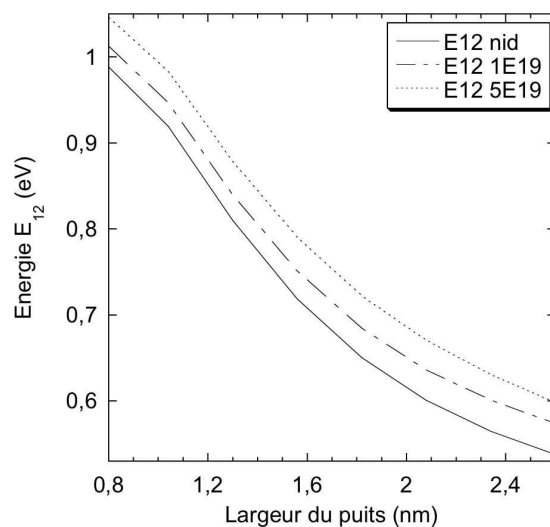


FIG. 2.11 – Energie E_{12} en fonction de la largeur du puits pour les puits non-dopés (traits pleins), puits dopés à 10^{19} cm^{-3} (courbe en tiret-pointillés), puits dopés à $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (traits pointillés).

Dans le traitement des effets à N corps, nous n'avons pas tenu compte du fait, que dans le cas non-parabolique les fonctions d'ondes ne sont pas parfaitement orthogonales, puisque l'hamiltonien avec la masse effective dépendant de l'énergie n'est pas hermitique. Pour estimer l'erreur comise, nous avons comparé les résultats pour le cas parabolique et non-parabolique. La correction relative $\frac{\Delta E_{12}}{E_{12}}$ varie entre les deux cas de 0,5% pour l'écrantage par des plasmons et le décalage excitonique et de 3% pour l'interaction d'échange. Nous considérons alors, que l'effet de la non-parabolicité sur les corrections dues aux effets à N corps est suffisamment faible pour qu'on puisse le négliger.

2.8 Coefficient d'absorption

La probabilité de transition par unité de temps d'un électron de l'état $|i\rangle$ d'énergie E_i vers l'état $|f\rangle$ d'énergie E_f , induite par une perturbation W dépendant du temps est donnée par [123]

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|W|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

L'hamiltonien W décrit l'interaction avec l'onde électromagnétique de potentiel vecteur \mathbf{A} et de pulsation ω : $W(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{m^*c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$, \mathbf{p} étant l'opérateur d'impulsion. L'élément de matrice dans l'approximation des grandes longueurs d'ondes se calcule comme :

$$\langle f|W|i\rangle = \frac{ieF}{2m^*\omega} \langle f|\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}|i\rangle,$$

où F est l'amplitude de l'onde incidente et $\boldsymbol{\varepsilon}$ est le vecteur de polarisation.

Pour obtenir la puissance absorbée par unité de temps, il faut faire la sommation des probabilités d'absorption sur tous les états initiaux et finaux disponibles :

$$\mathcal{P}(\omega) = \hbar\omega \sum_{i,f} P_{if} (f(E_i) - f(E_f)),$$

où la fonction $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac qui donne la probabilité que l'état d'énergie E est occupé.

Le coefficient d'absorption est défini comme la perte d'énergie de l'onde électromagnétique par unité de volume et par unité de temps divisée par l'intensité incidente :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{\Omega n c \epsilon_0 \frac{F^2}{2}} \sum_{i,f} 2 |\langle f|W|i\rangle|^2 (f(E_i) - f(E_f)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.15)$$

où Ω est le volume actif et n est l'indice de réfraction du milieu. Le facteur 2 dans la somme apparaît à cause de la dégénérescence du spin. Pour une absorption entre deux sousbandes dans un puits quantique, la sommation dans la formule (2.15) se traduit par la différence des populations électroniques des sousbandes en question :

$$\sum_{i,f} 2(f(E_i) - f(E_f)) = S(n_i^S - n_f^S),$$

où n^S est la densité surfacique de porteurs et S est la surface du cristal considérée.

On peut montrer que [123] :

$$\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle = \frac{m_0(E_i - E_f)}{ie\hbar} \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot e\mathbf{r} | i \rangle = \frac{m_0(E_i - E_f)}{ie\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{if}, \quad (2.16)$$

où le moment dipolaire électrique est défini comme $\boldsymbol{\mu}_{if} = \langle f | e\mathbf{r} | i \rangle$. Dans les puits GaN/AlN, μ_{if}/e est de l'ordre de 25 % de l'épaisseur du puits pour les puits fins (4 – 6 MCs). Le pourcentage diminue avec la largeur du puits puisque le niveau fondamental descend dans la partie de potentiel en V et la largeur effective du puits diminue ($\mu_{if} \sim 0,15eL_w$ pour un puits de 10 MCs).

Règles de sélection

En utilisant la forme des fonctions d'ondes dans un puits quantique, l'élément de matrice, intervenant dans (2.16), se calcule comme ¹⁰

$$\langle \varphi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot e\mathbf{r} | \varphi_i \rangle \simeq \langle u_f(\mathbf{r}) | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot e\mathbf{r} | u_i(\mathbf{r}) \rangle \langle F_f(\mathbf{r}) | F_i(\mathbf{r}) \rangle + \langle u_f(\mathbf{r}) | u_i(\mathbf{r}) \rangle \langle F_f(\mathbf{r}) | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot e\mathbf{r} | F_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.17)$$

Le premier terme de l'expression (2.17) est non-nul uniquement pour les états issus des bandes différentes ayant les fonctions $u_i(\mathbf{r})$ et $u_f(\mathbf{r})$ de parité opposée ; il donne lieu aux transitions interbandes. Les fonctions $u_n(\mathbf{r})$ étant orthogonales, le deuxième terme ne couple que les états issus de la même bande ; il décrit les transitions intersousbandes. A cause de la forme particulière de la fonction enveloppe dans le puits $F_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \Psi_n(z)$, les transitions intersousbandes ne sont possibles qu'entre les états ayant le même vecteur d'onde $\mathbf{k}_{\parallel}^i = \mathbf{k}_{\parallel}^f$ et pour la polarisation de l'onde électromagnétique ayant une composante parallèle à l'axe z . Cette propriété fondamentale des absorptions intersousbandes permet de les distinguer facilement de tous les autres absorptions possibles.

¹⁰L'expression (2.17) est obtenue en utilisant le fait que $u(\mathbf{r})$ varie rapidement et $F(\mathbf{r})$ est une fonction lentement variable à l'échelle de la maille cristalline.

Coefficient d'absorption intersousbande

L'expression obtenue à partir de (2.15) pour le coefficient d'absorption entre les sousbandes i et f est la suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi(E_i - E_f)^2(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{if})^2}{\Omega\omega\hbar^2nc\epsilon_0} S(n_i^S - n_f^S)\delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.18)$$

Dans les puits quantiques réels, la fonction $\delta(E)$ de Dirac doit être remplacée par une fonction d'élargissement spectral $g(E)$ qui reflète la largeur finie de la raie d'absorption. Cette fonction est introduite de manière phénoménologique. Dans les cas particuliers d'élargissement purement homogène ou purement inhomogène, elle est donnée respectivement par

$$g(E) = \frac{\hbar\Gamma}{\pi} \frac{1}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma)^2} \quad \text{et} \quad g(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\hbar\Gamma} \exp\left(-\frac{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2}{(\hbar\Gamma)^2}\right),$$

où $\hbar\Gamma$ est la mi-largeur à mi-hauteur.

Pour un angle θ entre la direction de propagation de l'onde dans le matériau et la normale aux couches, nous avons $(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{if}) = \mu_{if} \sin \theta$ et $\frac{S}{\Omega} = \frac{1}{L \cos \theta}$, où L est l'épaisseur de la région active et $\mu_{if} = \langle f | e z | i \rangle$. Le coefficient d'absorption (2.18) est alors égal à

$$\alpha(\omega)L = (n_i^S - n_f^S)\sigma(\omega), \quad (2.19)$$

où nous avons introduit la section efficace de l'absorption

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi(E_i - E_f)^2 \mu_{if}^2 \sin^2 \theta}{\omega \hbar^2 n c \epsilon_0 \cos \theta} g(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

L'absorbance intégrée I_{if} , c'est-à-dire, le pourcentage de puissance lumineuse absorbée, est donnée par

$$I_{if} = \int L \alpha(\omega) d\omega = \frac{e^2 \pi (n_i^S - n_f^S) \sin^2 \theta}{2m_0 n c \epsilon_0 \cos \theta} \mathfrak{f}_{if},$$

où la force d'oscillateur de la transition

$$\mathfrak{f}_{if} = \frac{2m_0(E_f - E_i)}{e^2 \hbar^2} \mu_{if}^2 \quad (2.20)$$

détermine l'efficacité du couplage entre les deux sousbandes.

Problèmes relatifs au cas non-parabolique

Nous avons introduit la non-parabolicité de la bande de conduction à travers la masse effective dépendante de l'énergie. Cette démarche mène à un certain nombre de problèmes liés à la non-hérmicité de l'hamiltonien ainsi obtenu. Les fonctions propres cessent d'être orthonormées et donc les grandeurs, comme, par exemple, la force d'oscillateur (2.20) ou les corrections dues aux effets à N corps, deviennent mal définies. Plus particulièrement, leur définition devient dépendante du choix d'origine de l'axe z ce qui n'a pas de sens physique. Comme cela a déjà été discuté dans la section 2.7, pour les effets à N corps la modification est faible. Par contre, la force d'oscillateur est très sensible à une légère non-orthogonalité des fonctions d'onde : le moment dipolaire μ_{12} pour un puits de 10 monocouches est différent d'un facteur 3,3 entre le cas parabolique et non-parabolique.

Pour remédier à cette difficulté, Sirtori et al. [68], [124] proposent de revenir au modèle plus général k-p à deux bandes (avec une bande de valence effective), et de calculer l'élément de la matrice μ_{if} en utilisant les fonctions d'onde à deux bandes auquel cas il n'y a pas de problème de non-orthogonalité. La partie de la fonction d'onde appartenant à la bande de valence peut être ensuite exprimée à l'aide de l'équation de Schrödinger et éliminée de l'expression finale. Cette procédure fournit l'expression du moment dipolaire en fonction uniquement de la partie de la fonction d'onde appartenant à la bande de conduction $\Psi(z)$:

$$\mu_{if} = \frac{e\hbar}{2E_{if}} \langle \Psi_f | p_z \frac{1}{m^*(E_i, z)} + \frac{1}{m^*(E_f, z)} p_z | \Psi_i \rangle, \quad (2.21)$$

où $p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$. La normalisation de la partie de la fonction d'onde appartenant à la bande de conduction doit être :

$$\langle \Psi_n | 1 + \frac{E_c(z) - E_i}{E_v(z) - E_i} | \Psi_n \rangle = 1.$$

Dans le calcul du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (2.19) dans le cas non-parabolique, nous avons utilisé l'expression (2.21) pour le moment dipolaire. Pour un puits de 10 monocouches, la variation de μ_{12} ainsi calculée entre les cas parabolique et non-parabolique est seulement de 4%.

La figure 2.12 montre un exemple de spectre d'absorbance simulé pour un puits GaN (2,6 nm) avec des barrières AlN (3 nm). Le pic principal correspond à l'absorption entre le niveau fondamental et le premier niveau excité et le deuxième pic — à l'absorption vers le deuxième

niveau excité. Cette absorption est permise dans les puits GaN/AlN à cause de l'asymétrie induit pas le champ électrique interne. Néanmoins, la force d'oscillateur calculée pour la transition E_{13} est seulement de 4,7 % de celle pour E_{12} .

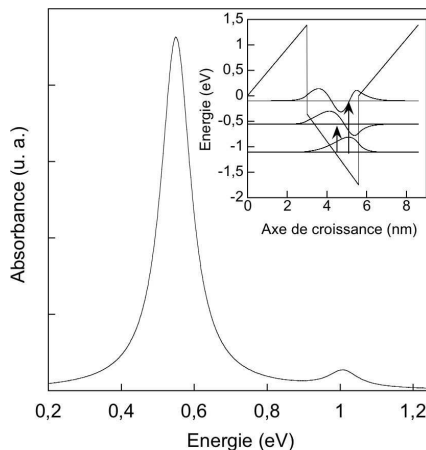


FIG. 2.12 – Absorbance simulée pour un puits quantique de 2,6 nm avec des barrières de 3 nm. Les absorptions correspondent aux transitions E_{12} et E_{13} . L'insert montre le profil de potentiel correspondant avec les niveaux d'énergie.

2.9 Calcul de l'énergie de la photoluminescence

Dans cette section, nous allons obtenir une estimation de l'énergie de la luminescence interbande. Le calcul rigoureux des énergies des niveaux confinés dans la bande de valence en présence de contraintes nécessite un traitement assez sophistiqué (voir, par exemple, [125] pour des semiconducteurs cubique GaInAs/InGaAsP, [126] – pour des puits quantiques GaN/AlGaN en phase wurtzite). Cependant, la grande incertitude dans les valeurs des paramètres $\{A_i\}$ dans GaN et AlN limite la précision des prédictions obtenues avec des modèles k·p multi-bandes.

La luminescence interbande se passe entre la bande de conduction et la plus haute bande de valence (dans GaN c'est la bande A aussi appelée la bande des trous lourds). La relation de dispersion suivant l'axe z pour la bande A est bien approximée par une dispersion quadratique avec une masse effective de $1,1m_0$. Dans nos calculs, nous allons supposer (comme Kalliakos et al. [127]) que c'est la seule bande qui existe, sa dispersion est prise parabolique avec $m^* = 1,1m_0$.

Pour trouver l'énergie $E_1 - HH_1$, nous calculons d'abord les énergies des états électroniques

et ensuite les énergies des trous lourds ; les deux sont raccordées en respectant la valeur du gap de GaN. Si les puits sont dopés, les équations de Schrödinger et de Poisson sont résolues de façon autocohérente et le potentiel Coulombien résultant créé par les électrons est ajouté au potentiel dans la bande de valence (les trous “sentent” la présence des électrons). A la fin, l’effet d’échange pour l’état fondamental électronique est ajouté¹¹.

Une question intéressante est de savoir si la luminescence à 300 K est de nature excitonique. Les expériences d’absorption sur des couches micrométriques du GaN [38] montrent la présence du pic excitonique jusqu’à la température de 400 K. Des nombreuses études [131], [132], [133] ont été consacrées aux calculs de l’énergie de liaison excitonique dans des puits quantiques de GaN en fonction de l’épaisseur du puits et de concentration des porteurs. L’énergie de liaison de l’exciton décroît rapidement avec l’épaisseur à cause de la séparation spatiale des électrons et des trous. Pour un puits de 10 monocouches faiblement dopé, elle est supérieure à 30 meV — énergie suffisante pour que les excitons survivent à la température ambiante. Cependant, elle chute brutalement pour une concentration de paires électron-trou plus grande que 10^{12} cm^{-2} à cause de l’effet d’écrantage. En conséquence, dans les échantillons fortement dopés les excitons doivent être dissociés. En conclusion, il est possible que la luminescence soit du type excitonique pour des puits fins et qu’elle soit due à la recombinaison des paires électron-trou libres dans des puits larges.

La figure 2.13 au milieu montre l’énergie de la photoluminescence pour un puits quantique GaN/AlN en fonction de l’épaisseur du puits, l’épaisseur des barrières étant de 11 monocouches. La valeur du gap de GaN contraint (3,46 eV) a été mesurée expérimentalement comme étant l’énergie du pic de la luminescence de la couche de surface de GaN à 300K. Le champ électrique est calculé en supposant la discontinuité de polarisation $\Delta P/\epsilon_0\epsilon_r = 10 \text{ MV/cm}$ et les conditions aux limites périodiques. Pour les puits non-dopés (traits pleins), l’énergie de la photoluminescence décroît rapidement avec l’épaisseur et passe en dessous du gap du matériau massif pour le puits plus larges que 7 monocouches. Il s’agit d’une manifestation de l’effet Stark quantique confiné [128].

Les figures 2.13 à gauche et à droite montrent les profils de potentiel et les niveaux d’énergie

¹¹Dans nos expérience de photoluminescence, la puissance d’excitation est faible. Nous négligeons alors la concentration de porteurs photogénérés devant celle de porteurs dus au dopage. En conséquence, nous n’introduisons pas pour les trous de correction due à l’interaction d’échange.

pour les puits de 4 monocouches et de 11 monocouches, respectivement. Pour les puits fins, le recouvrement entre les fonctions d'onde d'électron et de trou $|\int \Psi_e(z)\Psi_{hh}(z)dz|^2$ est fort, ce qui résulte en un bon rendement de la luminescence $E_1 - HH_1$. Au contraire, dans les puits larges, les porteurs sont spatialement séparés par le champ électrique ce qui réduit considérablement l'efficacité de recombinaison radiative (entre 4 et 11 monocouches, le recouvrement est réduit d'un facteur presque 10).

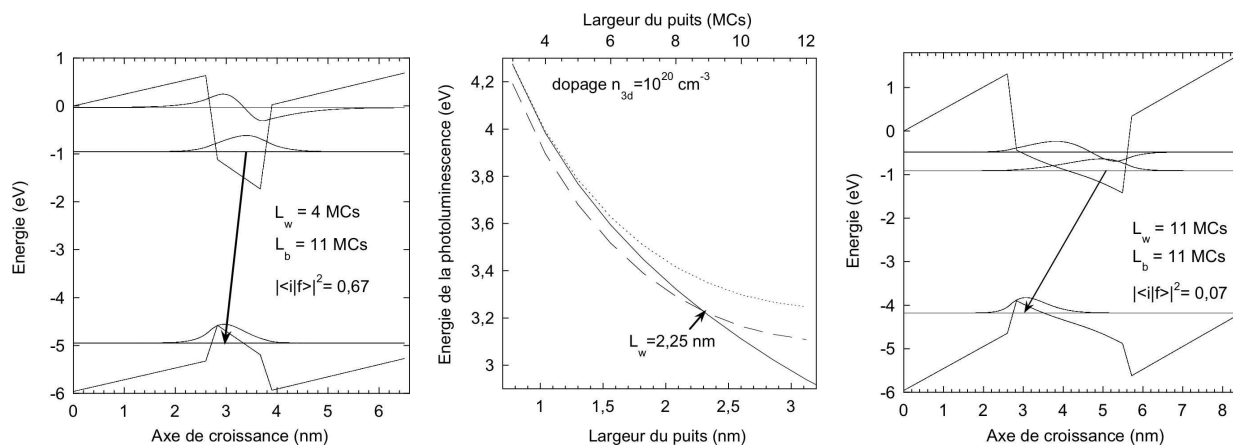


FIG. 2.13 – A gauche et à droite : profil de bandes et les niveaux d'énergie pour les puits dopés de 4 et de 11 MCs, respectivement. Le carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions enveloppes des électrons et des trous ($|\langle i|f \rangle|^2$) est marqué sur les graphiques. Au milieu : l'énergie de la photoluminescence en fonction de l'épaisseur du puits (barrières d'AlN de 11 MCs) pour un puits non-dopé (traits pleins) et un puits dopé à 10^{20} cm^{-3} : courbe en traits pointillés — l'effet d'écrantage du champ par des porteurs (solution des équations de Schrödinger et Poisson), courbe en traits discontinus — la correction due à l'interaction d'échange est prise en compte.

Dans les puits dopés, la diminution de l'énergie avec l'épaisseur est moins rapide à cause de l'écrantage partiel du champ interne par les porteurs. La courbe en pointillés sur la figure 2.13 montre la solution des équations de Schrödinger et de Poisson pour les puits très fortement dopés (10^{20} cm^{-3}) sans introduire l'effet d'échange. L'énergie interbande ainsi obtenue est toujours plus grande que la valeur pour des puits non-dopés. Cependant, si on ajoute l'effet d'échange qui est très important à une telle densité de porteurs (courbe en traits discontinus), le niveau électronique fondamental baisse et l'énergie $E_1 - HH_1$ est réduite par rapport à la courbe en

pointillés.

La renormalisation du gap due à l'effet d'échange, discutée par plusieurs auteurs [129], [130], [127], [136], est souvent oubliée dans le calcul de l'énergie de PL. Le décalage prédit dans la ref. [129] est en bon accord avec la correction que nous avons obtenue. La prise en compte de l'effet d'échange ne modifie pas les prédictions pour des puits larges ($L_w > 8$ MCs) : nous obtenons toujours un décalage vers le bleu avec le dopage. Par contre pour des puits fins ce calcul prédit un décalage vers le rouge.

La dernière prédiction semble au premier regard contredire certains résultats théoriques [131], [134] et expérimentaux [135], [136] publiés dans la littérature, prédisant le décalage vers le bleu de l'énergie de la photoluminescence avec le dopage. Cependant, ce n'est pas le cas pour les raisons suivantes :

- Référence [134] : l'effet de renormalisation du gap à cause de l'interaction d'échange est négligé par les auteurs dans des simulations de la photoluminescence.
- Références [135], [131], [134] : les résultats concernent des puits larges où l'écrantage du champ l'emporte sur l'effet d'échange.
- Références [127], [136] : l'étude concerne la PL sous pompage optique intense, auquel cas l'effet de renormalisation du gap (prise en compte par les auteurs) entre en concurrence avec l'effet de remplissage des bandes — une grande population d'électrons et de trous permet d'avoir la luminescence à $\mathbf{k}_{\parallel} \neq 0$. La somme des effets donne un décalage global de PL vers le bleu.

Malheureusement, nous n'avons pas pu vérifier expérimentalement l'effet du dopage sur la luminescence des puits fins, car nous ne possédons pas d'échantillons à puits fins dopés et non-dopés d'épaisseur identique.

2.10 Conclusions

En conclusion, nous avons développé le programme, qui permet de simuler le confinement quantique dans les structures à puits quantiques GaN/Al(Ga)N.

Le modèle est basé sur la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dans la bande de conduction.

- L'effet de la non-parabolicité est pris en compte en introduisant une masse effective dépendant de l'énergie. Nous avons démontré la validité de cette approche par comparaison des résultats avec ceux du modèle $k \cdot p$ à 8 bandes pour un puits quantique. Nous trouvons que la non-parabolicité a un effet majeur sur l'énergie de la transition intersousbande (pour les puits fins cette dernière est modifiée de plus de 25%).

- Les effets dus au dopage sont inclus dans le traitement d'abord par la résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger et de Poisson et ensuite par les corrections dues aux effets à N corps. Nous trouvons un décalage important vers le bleu de l'énergie de la transition ISB, qui est dû essentiellement à l'interaction d'échange.

- Le profil de la bande de conduction est calculé pour une hétérostructure à multi-puits quantiques entre deux couches de GaN dopé en utilisant l'approximation de Thomas - Fermi. Il met en évidence l'apparition d'une barrière de potentiel entre la structure active et la couche de surface de GaN dopé ainsi que la présence d'un gaz électronique bidimensionnel entre la structure active et la couche tampon de GaN.

- Le coefficient d'absorption ISB est calculé dans le cas de la bande de conduction non-parabolique, ce qui nous permet de simuler les spectres d'absorbance ISB.

Chapitre 3

Transitions intersousbandes dans des puits quantiques GaN/AlN

Dans ce chapitre, j'expose une étude systématique du confinement électronique dans des puits quantiques multiples GaN/AlN. Je présente d'abord les résultats de mesures d'absorption intersousbande et de la luminescence interbande. Les mesures spectroscopiques sont ensuite confrontées aux simulations numériques ce qui permet d'affiner les valeurs des paramètres fondamentaux comme la discontinuité de potentiel entre les bandes de conduction de GaN et d'AlN et la discontinuité de polarisation électrique entre ces matériaux.

Dans les sections 3.1 et 3.2 je décris la structure nominale et les propriétés structurales des échantillons étudiés, déduites des mesures de diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à transmission. Les sections 3.3 et 3.4 sont consacrées aux mesures de photoluminescence et d'absorption intersousbande. Dans ces sections, je discute la localisation des porteurs, la nature de l'élargissement et la structuration des absorptions ISB. Je montre que les états de surface et les impuretés profondes dans les barrières AlN sont une source de porteurs efficace ce qui se traduit par la présence d'absorption ISB même dans les échantillons nominale-ment non-dopés. La dernière section 3.6 applique les modèles exposés dans le chapitre 2 aux données expérimentales avec comme résultat la détermination des paramètres des matériaux qui régissent le confinement quantique dans les puits GaN/AlN.

3.1 Description des échantillons

Les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été fabriqués par épitaxie par jets moléculaires avec un plasma d’azote comme source d’élément V (PAMBE pour *Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*). La croissance a été réalisée dans le laboratoire Nanophysique et Semiconducteurs DRFMC du CEA/CNRS de Grenoble par Eva Monroy et Fabien Guillot. Les substrats utilisés pour cette étude sont gracieusement fournis par une entreprise japonaise NGK et consistent en une couche tampon d’un micron d’AlN déposée par MOCVD sur des substrats de saphir.

Les échantillons contiennent des puits quantiques multiples de GaN avec des barrières d’AlN. On peut les regrouper en 2 séries conçues pour des objectifs différents : les échantillons avec des puits quantiques très fins (4 – 5 MCs) destinés à la fabrication de détecteurs infrarouges à puits quantiques (QWIPs) et une série de calibration avec des puits dopés et non-dopés pour des mesures spectroscopiques.

La structure des échantillons de la première série est représentée sur la figure 3.1 et résumée dans le tableau 3.1. La partie active contient 10 ou 20 plans des puits quantiques de GaN dopés Si à $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ avec des barrières d’AlN. Cette partie se trouve entre deux couches épaisses soit de GaN soit d’AlGaN. Ces couches sont dopées Si entre $7 \cdot 10^{17}$ et 10^{18} cm^{-3} . Dans le cas d’AlGaN, l’alliage contient entre 30% et 35% d’aluminium — à cette concentration le dopage reste efficace. Ces couches dopées sont utilisées ensuite pour contacter électriquement la structure. Elles verrouillent également le niveau de Fermi des deux côtés de la structure active, ce qui permet d’éviter la courbure de bande induite par le pinning du niveau de Fermi en surface.

Trois types de couches tampon ont été utilisés :

1. Dans les échantillons E596 – E603 et E370 – E383, un superréseau GaN/AlN a été déposé sur le quasi-substrat (voir figure 3.1 à gauche) pour réduire le nombre de dislocations traversant la structure active et donc améliorer les propriétés de transport. Ces échantillons portent une marque “SR” dans le tableau 3.1. Le superréseau en question se situe en dessous de la couche contact du bas et donc ne peut pas participer au transport, mais comme nous le verrons par la suite, sa présence se manifeste dans les spectres d’absorption infrarouge.
2. Dans les échantillons E580 et E589, le superréseau est remplacé par une couche tampon

plus épaisse de GaN dopé (voir figure 3.1 à droite). Pour maintenir GaN en compression et éviter la relaxation par formation de fissures, des couches de 1 nm d'AlN sont insérées dans la couche tampon tous les 300 nm.

3. Dans les échantillons E584 et E585, les couches contacts sont faites en AlGaN 30% pour s'approcher d'une structure à contrainte symétrisée.

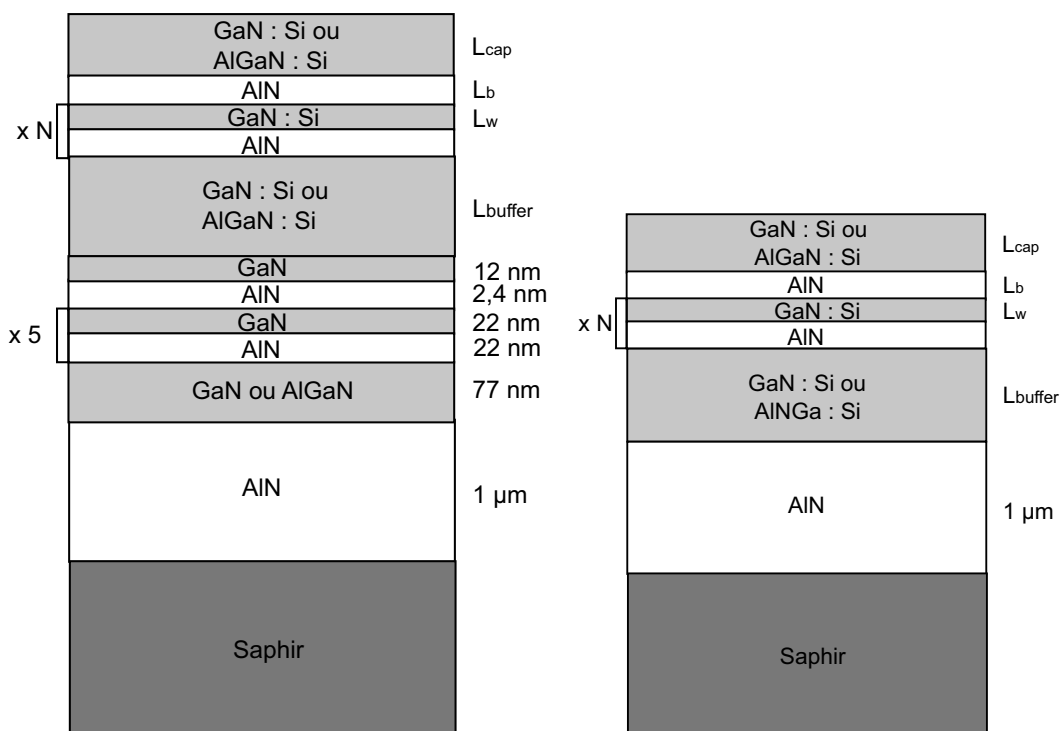


FIG. 3.1 – Structure des échantillons de la première série.

La deuxième série d'échantillons a la structure représentée sur la figure 3.2, les détails sont rassemblés dans le tableau 3.2. La partie active est constituée de 20 périodes de puits quantiques de GaN d'épaisseur variable avec des barrières d'AlN de 3 nm. Dans les échantillons E607 – E617 (la figure 3.2 à gauche) les puits sont dopés Si à $5 \cdot 10^{19}$ par cm^3 et dans E715 – E757 (la figure 3.2 à droite) la structure est non intentionnellement dopée.¹ La partie active est épitaxiée sur une couche de GaN de 100 nm qui est dopée Si à 10^{18} par cm^3 dans le cas des échantillons à puits dopés et nominale non-dopée pour les autres. La couche de surface est en GaN dopé

¹Le niveau du dopage résiduel dans GaN est de l'ordre de $7 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} (mesures par effet Hall sur des couches de quelques microns de GaN élaborées dans les mêmes conditions).

TAB. 3.1 – Structure des échantillons de type QWIPs. Notations : L_w — l'épaisseur nominale des puits quantiques en nm ; L_b — l'épaisseur nominale des barrières en nm ; L_{cap} — l'épaisseur de la couche de surface de GaN ou d'AlGaN en nm ; L_{buffer} — l'épaisseur de la couche tampon de GaN ou d'AlGaN en nm ; N — nombre de périodes ; SR — présence du superréseau en-dessous de la partie active. (Puits quantiques sont dopés à $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.)

Réf.	L_w (nm)	L_b (nm)	L_{cap} (nm)	L_{buffer} (nm)	N	couches contact	croissance
E370	1,1	3	100	675	10	SR	Ga surf
E371	1,5	3	100	675	10	SR	Ga surf
E381	1,1	3	100	675	10	SR	Ga surf
E383	0,8	3	100	675	10	SR	Ga surf
E580	1,3	2	300	1500	20		Ga surf
E584	1,3	2	300	1500	20	AlGaN 30%	Ga surf
E585	1,04	2	300	1500	20	AlGaN 30%	Ga surf
E589	1,3	2	300	1200	20		Ga surf
E596	1,3	2	250	725	20	SR	Ga surf
E601	1,04	2	250	725	20	SR	Ga surf
E603	1,04	2	250	725	20	AlGaN 35%, SR	Ga surf

pour les puits dopés et en AlN pour les puits non-dopés.

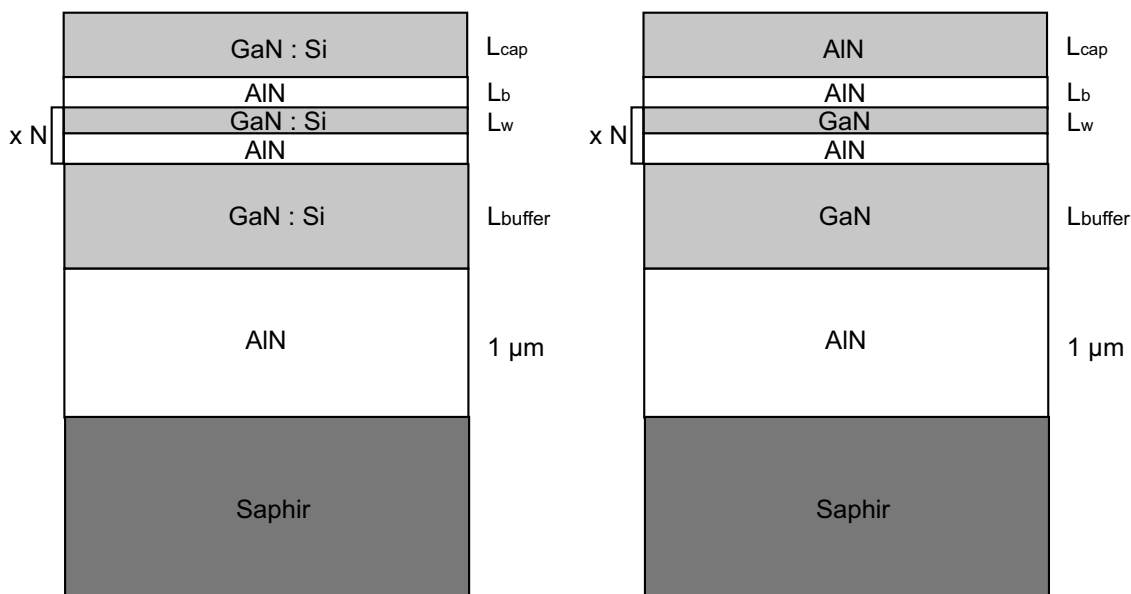


FIG. 3.2 – Structure des échantillons de la deuxième série : puits dopés à gauche et puits nominale non-dopés à droite.

Techniques de croissance

Trois procédures de croissance différentes ont été employées pour fabriquer les multi-puits quantiques : utilisation d'arrêts de croissance, de gallium comme surfactant ou d'indium comme surfactant (la technique utilisée est marquée dans la dernière colonne du tableau 3.2 pour chaque échantillon.) Ces trois techniques utilisent les conditions riches en élément III, ce qui garantit la croissance bidimensionnelle des couches.

Pour la procédure avec arrêts de croissance, les échantillons sont fabriqués à $720^\circ C$ et les barrières d'AlN sont synthétisées dans les conditions riches en aluminium. Un arrêt de croissance sous un flux d'azote est effectué après chaque barrière pour évacuer l'excès d'aluminium accumulé en surface. Les puits de GaN sont fabriqués dans les conditions riches en gallium. Le deuxième arrêt de croissance après les couches de GaN n'est pas nécessaire puisque l'excès de gallium est rapidement désorbé à la température du substrat utilisée.

Une approche alternative pour obtenir la croissance bidimensionnelle des barrières d'AlN consiste d'utiliser le gallium comme surfactant pendant la croissance d'AlN, avec le flux d'aluminium correspondant à la stœchiométrie Al / N et un flux supplémentaire de gallium pour

stabiliser la surface. L'excès de gallium forme une pellicule mince en surface et ne s'incorpore pas dans la couche d'AlN. Vu que le gallium est utilisé comme surfactant pour les puits et les barrières, l'interruption de croissance n'est pas nécessaire dans cette méthode. Il a été démontré [137], que les interfaces obtenues par cette technique sont très lisses et abruptes.

La troisième technique de fabrication des échantillons consiste à épitaxier les puits de GaN et les barrières d'AlN en utilisant le flux de gallium et d'aluminium correspondant à la stœchiométrie de Ga / N et d'Al / N. L'excès d'élément III dans cette procédure est fourni par un flux supplémentaire d'indium. La température du substrat dans ce cas doit être réduite à $\sim 680^\circ\text{C}$; cette température est suffisamment basse pour garantir une couverture en indium et en même temps suffisamment haute pour empêcher l'incorporation d'indium dans les couches. Le flux d'indium est choisi de façon à obtenir la couverture stable d'une monocouche d'indium pendant la croissance des puits et des barrières.

Pour les trois procédures de croissance décrites ci-dessus, aucun échantillon ne présente de fissure en surface. La rugosité moyenne (RMS) de surface mesurée par microscopie à force atomique sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}$ reste égale à $\sim 1 \text{ nm}$.

3.2 Caractérisations structurales

Diffraction des rayons X

Pour connaître avec précision les épaisseurs des puits et des barrières, les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées pour une grande partie des échantillons. Ces caractérisations ont été faites au laboratoire DRFMC du CEA-Grenoble par Edith Bellet-Amalric.

La figure 3.3 montre le diffractogramme $\theta - 2\theta$ de la réflexion (0002) pour les échantillons E608, E609, E610, E611 et E617. Le plus haut pic marqué "AlN" correspond à la diffraction dans la couche tampon d'AlN en dessous de la structure active. Le pic marqué "GaN" vient de la diffraction dans les couches tampon et de surface de GaN. Les pics $\{\text{SL}_i\}$ correspondent aux ordres de diffraction dus à la périodicité de multi-puits quantiques. Ces pics sont clairement visibles jusqu'à l'ordre deux, ce qui démontre la bonne périodicité de la structure. De l'angle de diffraction du pic "SL₀", on peut déduire le paramètre de maille moyen suivant l'axe c pour les multi-puits. L'espacement entre "SL₀" et les pics satellites permet de déterminer la période

TAB. 3.2 – Structure des échantillons de la deuxième série. Notations : L_w — l'épaisseur nominale des puits quantiques en nm ; L_b — l'épaisseur nominale des barrières en nm ; L_{cap} — l'épaisseur de la couche de surface de GaN ou d'AlGaN en nm ; L_{buffer} — l'épaisseur de la couche tampon de GaN ou d'AlGaN en nm ; N — nombre de périodes ; technique – la technique de croissance utilisée (Ga (In) surf – pour gallium (indium) comme surfactant et AdC – pour arrêt de croissance).

Numéro	L_w (nm)	L_b (nm)	L_{cap} (nm)	L_{buffer} (nm)	N	dopage (cm^{-3})	technique
E607	2,6	3	10	100	20	5×10^{19}	Ga surf
E608	2,34	3	10	100	20	5×10^{19}	Ga surf
E609	2,08	3	10	100	20	5×10^{19}	Ga surf
E610	2,08	3	10	100	20	5×10^{19}	AdC
E611	2,34	3	10	100	20	5×10^{19}	AdC
E612	2,6	3	10	100	20	5×10^{19}	AdC
E617	2,08	3	10	100	20	5×10^{19}	In surf
E715	1,04	3	10	100	20	n.i.d.	Ga surf
E719	1,56	3	10	100	20	n.i.d.	Ga surf
E720	2,6	3	10	100	20	n.i.d.	Ga surf
E721	2,08	3	10	100	20	n.i.d.	Ga surf
E756	1,04	3	10	100	20	n.i.d.	Ga surf
E757	1,04	3	10	100	20	n.i.d.	Ga surf

des multi-puits d à partir de l'équation :

$$d = \frac{(m - n)\lambda}{2(\sin(\theta_m) - \sin(\theta_n))},$$

où θ_m et θ_n sont les positions angulaires en θ des satellites SL_m et SL_n du superréseau et λ est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 0,154056$ nm).

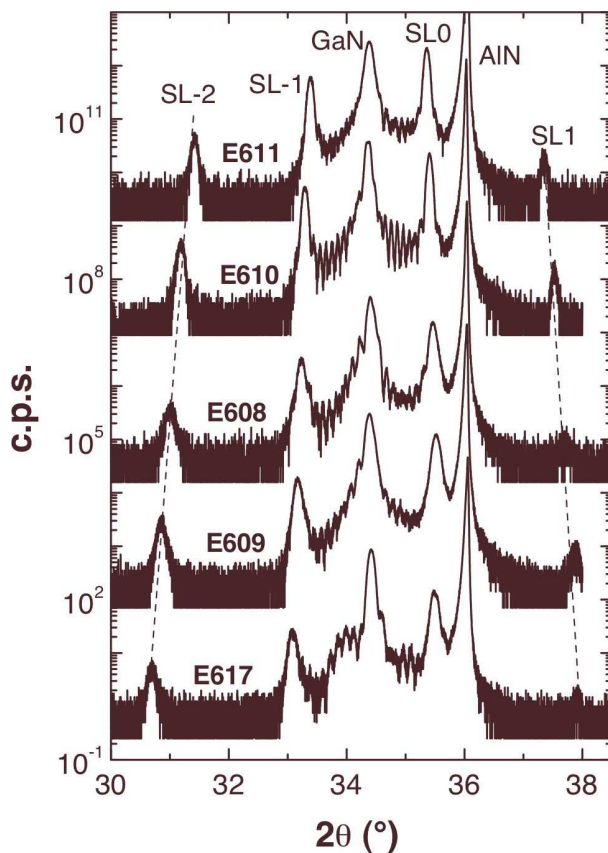


FIG. 3.3 – Spectre de diffraction des rayons X pour les échantillons E608, E609, E610, E611 et E617.

La diffraction de rayons X fournit une mesure précise de la période des multi-puits. En principe, connaissant le paramètre de maille moyen, on peut calculer la quantité relative d'AIN et de GaN par période, et ensuite remonter aux épaisseurs des puits et des barrières. Cependant, pour le faire, il faut introduire des hypothèses sur l'état des contraintes dans l'échantillon ce qui limite la précision des résultats à ± 1 monocouche.

La troisième colonne du tableau 3.4 donne les épaisseurs des puits déduites des mesures de diffraction de rayons X. Ces mesures donnent la valeur moyenne d'épaisseur dans le plan

des couches et d'une période à l'autre. Pour cette raison, les épaisseurs obtenues ne sont pas toujours égales à un nombre entier de monocouches.

L'accord entre l'épaisseur nominale et l'épaisseur obtenue est très médiocre pour la série de calibration : les mesures de rayons X correspondent à 65% d'épaisseur nominale pour les puits fabriqués avec Ga ou In comme surfactant et à 85% pour les puits épitaxiés avec des arrêts de croissance. Les raisons de cette importante différence entre l'épaisseur nominale et réelle ne sont pas complètement claires. Une explication possible proposée par Eva Monroy est la suivante : la cellule d'azote utilisée est bi-stable, elle peut fournir deux flux d'azote différents pour les mêmes paramètres de contrôle. La vitesse de croissance a été calibrée dans l'une des positions stables, tandis que pendant la croissance de l'échantillon, la cellule s'est basculée dans l'autre produisant ainsi un flux d'azote plus faible. La question, pourquoi les épaisseurs obtenues pour l'épitaxie avec des arrêts de croissance sont plus proches des nominales que pour l'autre technique, reste à étudier. Cela peut être finalement une coïncidence.

Microscopie électronique en transmission

La structure de deux échantillons QWIP E370 et E383 a été étudiée par microscopie électronique à transmission (TEM) par Ana Helman et Martin Albrecht à l'Institut für Werkstoffwissenschaften und Mikrocharakterisierung de l'Université de Friedrich-Alexander d'Erlangen-Nürnberg.

L'image TEM 3.4 montre la vue d'ensemble de l'échantillon E370 : on distingue la couche tampon de GaN, la partie active et une partie de la couche de surface de GaN. Le contraste de diffraction est dû à la différence de propriétés de diffusion du faisceau électronique par les noyaux des matériaux constitutifs. Les zones sombres correspondent aux couches de GaN et celles plus claires — aux couches d'AlN. Dans la région étudiée, les puits quantiques sont homogènes et ne présentent pas de défaut, la périodicité des multi-puits est bien respectée.

La figure 3.5 montre les images TEM à haute résolution des parties actives des échantillons E370 et E383. Elle confirme la bonne qualité des couches. L'axe de croissance est dirigé du coin inférieur gauche vers le coin supérieur droit. Les lignes parallèles au plan des couches, présentes à l'intérieur de chaque matériau, correspondent aux images des plans cristallographiques (0002) : la distance entre deux lignes successives est égale à une monocouche suivant l'axe c (0,26 nm).

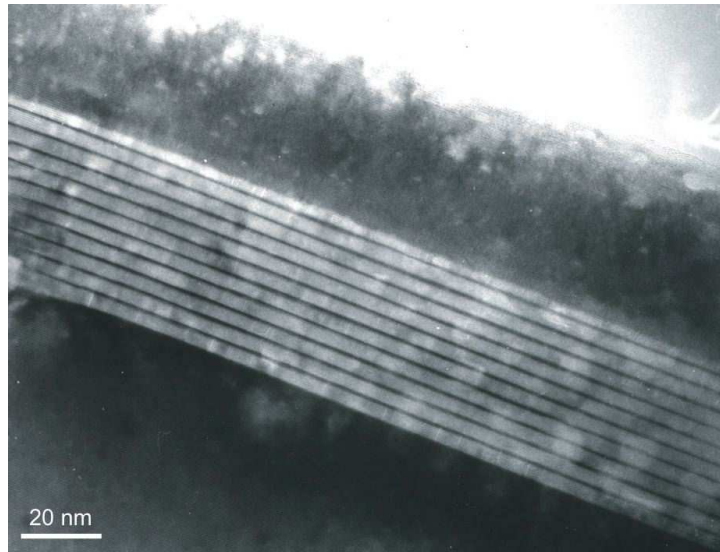


FIG. 3.4 – Image TEM de E370.

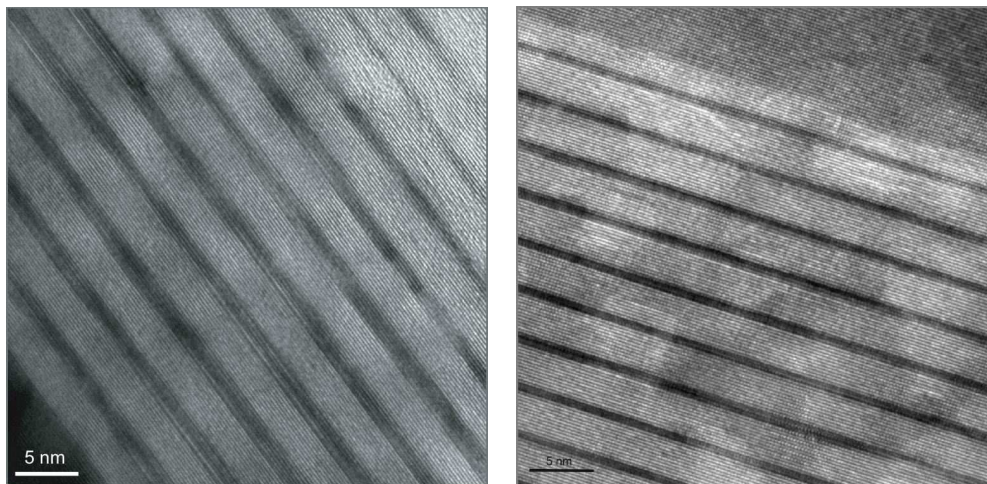


FIG. 3.5 – Image TEM à haute résolution de multi-puits quantiques dans E370 (à gauche) et dans E383 (à droite).

Contrairement à la diffraction des rayons X, les mesures TEM sont des mesures locales : elles ne sondent qu'une région de quelques centaines de nanomètres. Ces analyses ne peuvent donc pas fournir d'information sur la structure de l'échantillon à grande échelle, mais elles permettent d'étudier les fluctuations des interfaces et les défauts locaux.

Pour déterminer l'épaisseur moyenne des couches, l'intensité transmise est intégrée sur

quelques nanomètres dans le plan des couches. L'analyse du profil d'intensité selon la direction de croissance donne l'épaisseur des barrières égale à 11 – 12 monocouches dans les deux échantillons et l'épaisseur des puits égale à 4 ± 1 monocouches pour E383 et 5 ± 1 monocouches pour E370. La variation d'épaisseur moyenne des puits d'une période à l'autre est de ± 1 monocouche et les fluctuations aux interfaces sont de l'ordre d'une monocouche par interface. La dimension latérale des fluctuations est de quelques dizaines de nanomètres. Notons, que dans les hétérostructures de nitrures synthétisées par MBE, la formation d'AlGaN aux interfaces par interdiffusion Ga - Al n'a jamais été observée [139], [137].

3.3 Spectroscopie de la photoluminescence

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées à l'Institut d'Electronique Fondamentale par moi-même et Laurent Nevou que je tiens à remercier pour son aide précieuse.

Les échantillons à multi-puits quantiques GaN/AlN ont été caractérisés en spectroscopie de photoluminescence (PL) UV qui sonde la transition fondamentale interbande E_1-HH_1 . La spectroscopie interbande apporte des informations complémentaires aux caractérisations structurales. Notamment, elle permet d'estimer le champ interne dans les puits et l'homogénéité de l'échantillon. En effet, l'énergie de la PL dépend fortement de la valeur du champ électrique interne et de l'épaisseur du puits quantique à cause de l'effet Stark quantique confiné. On peut alors déduire le champ dans les puits à partir de l'énergie de PL pour les échantillons dont l'épaisseur a été mesurée par TEM ou par la diffraction des rayons X. Réciproquement, en faisant des hypothèses sur le champ interne, on peut estimer l'épaisseur du puits si cette dernière n'est pas connue par ailleurs. On peut aussi sonder l'homogénéité des couches en regardant l'élargissement de la PL et en comparant les PLs venant des différents endroits de l'échantillon.

Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé est le suivant : l'excitation est fournie par un laser Ar^+ doublé à la longueur d'onde $\lambda = 244$ nm. La puissance émise est de 5 mW focalisée sur une aire de $100 \mu m^2$ sur l'échantillon ce qui correspond à une densité de puissance sur l'échantillon de l'ordre de $50 W/cm^2$. Les photons de luminescence sont récoltés avec un miroir parabolique. Ils

sont ensuite focalisés avec une lentille sur la fente d'entrée du spectromètre à réseau de distance focale de 46 cm et détectés par une caméra CCD (*Charge Coupled Device*). Les mesures ont été effectuées à la température ambiante et pour certains échantillons à la température de l'azote liquide (77 K).

Echantillons non-intentionnellement dopés

La figure 3.6 montre les spectres de la photoluminescence à la température ambiante des échantillons non-intentionnellement dopés. Lorsque l'épaisseur du puits augmente de 4 à 10 monocouches, le pic de PL se déplace progressivement vers le rouge : pour les puits fins (E756 et E757) l'énergie de PL est supérieure à celle de la couche tampon de GaN (= 3,48 eV), pour l'échantillon E719, elle est très proche de cette dernière et elle passe en dessous du gap de GaN pour les puits larges (E720 et E721). Ce phénomène est dû à l'effet Stark quantique confiné qui reflète la réduction du gap effectif en présence du champ électrique.

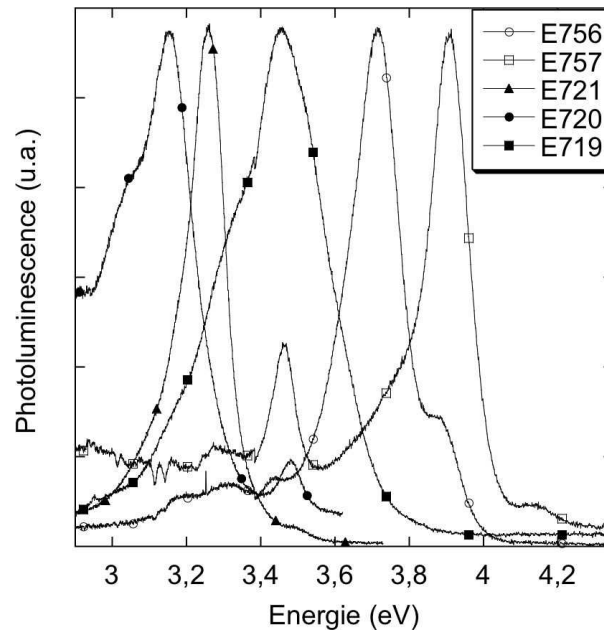


FIG. 3.6 – Spectres de la PL à 300 K des échantillons non-intentionnellement dopés E719, E720, E721, E756 et E757.

Les mesures de la photoluminescence en fonction de la position d'excitation sur la surface de l'échantillon montrent une bonne homogénéité des couches. Pour la plupart des échantillons,

la largeur à mi-hauteur est très faible (inférieur à 150 meV).

Pour certains échantillons, les spectres de PL présentent une structuration : par exemple, à côté du pic principal à 3,717 eV dans E756 on distingue un épaulement à 3,9 eV. Ces structurations ne peuvent pas être expliquées par des interférences dans les couches épitaxiées car elles ne sont pas périodiques et la différence d'énergie entre deux pics voisins est plus petite que la période des oscillations Fabry-Perot mesurée en transmission.

La structuration dans les spectres de PL est vraisemblablement expliquée par l'émission des puits d'épaisseurs différentes. Cette hypothèse est conforme avec les conclusions des analyses TEM qui ont montré que la variation d'épaisseur des puits d'une période à l'autre est de l'ordre d'une monocouche. Cependant, comme les fluctuations aux interfaces ont le même ordre de grandeur, on s'attendrait plutôt à un élargissement inhomogène du pic de PL qui masquerait complètement les épaulements (comme c'est le cas pour les puits quantiques GaAs/Al(Ga)As).

Ce phénomène de structuration est particulier aux puits quantiques de nitrures. Dans ces matériaux, l'augmentation de l'épaisseur du puits d'une monocouche entraîne une diminution importante de l'énergie de l'état fondamental. Pour cette raison, les porteurs sont localisés dans les parties du puits qui sont localement les plus larges (voir la figure 3.7). Dans ces endroits, l'épaisseur est nécessairement égale à un nombre entier de monocouches. Les porteurs ne peuvent pas bouger dans le plan des couches et "voir" l'épaisseur moyenne et des rugosités d'interfaces ce qui conduirait à un élargissement inhomogène.

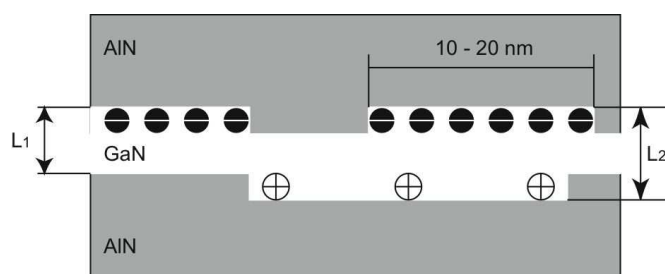


FIG. 3.7 – Localisation des porteurs à cause des fluctuations d'interfaces : les électrons (représentés avec des cercles noirs) sont localisés en haut et les trous (représentés avec des cercles blancs) en bas à cause du champ électrique interne. (Cette présentation schématique correspond au cas d'un échantillon dopé.)

Contrairement à l'absorption intersousbande, la photoluminescence fait intervenir deux

types de porteurs : les électrons, localisés à l'interface GaN/AlN, et les trous, localisés à l'interface AlN/GaN. Pour cette raison, l'épaisseur effective du puits correspondant à la photoluminescence peut être plus grande que celle correspondant à l'absorption intersousbande, comme illustré sur la figure 3.7. Sur cette figure, l'épaisseur correspondant à l'absorption intersousbande peut être L_1 ou L_2 , tandis que l'épaisseur effective de la photoluminescence est L_2 .

Nous reviendrons à la discussion de localisation des porteurs dans la section 3.4 concernant la structuration des absorptions intersousbandes.

Echantillons de la série QWIP

Dans les échantillons conçus pour la fabrication des QWIPs les puits sont fins et l'énergie de la PL est supérieure à celle du gap de GaN. La couche épaisse de GaN en surface réabsorbe les photons de luminescence et atténue fortement l'excitation et le signal de la PL. Pour cette raison, la PL des puits n'est souvent visible qu'en l'échelle logarithmique ; dans les échantillons E580 et E589 avec la couche de surface de 300 nm la réabsorption est totale.

La figure 3.8 montre à gauche la luminescence des échantillons E370 – E383 (à l'échelle logarithmique) et à droite la PL des E596, E601 et E603. Les spectres présentent un pic intense à 3,45-3,46 eV correspondant à la PL de la couche de surface de GaN et des pics à plus haute énergie d'amplitude plus faible venant des puits quantiques (marqués sur la figure 3.8 avec des flèches). Les énergies de ces derniers se déplacent d'un échantillon à l'autre de manière consistante avec les épaisseurs des puits. L'énergie des pics ne dépend pas de l'endroit d'excitation et la largeur à mi-hauteur est faible. Dans l'échantillon E603, les couches tampon et de surface sont en $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$, ce qui fait apparaître un pic de PL à 4,2 eV.

Les échantillons E370 – E383, E601 et E603 ont été étudiés en spectroscopie de cathodoluminescence à l'Université Joseph Fourier par Le Si Dang. L'avantage de la cathodoluminescence en comparaison avec la photoluminescence est qu'il est possible de focaliser le faisceau d'électrons à la profondeur correspondant à la partie active de l'échantillon en modifiant l'énergie des électrons dans le faisceau d'excitation. Cette sélectivité en profondeur rend l'excitation plus efficace que dans le cas du pompage optique ce qui permet d'amplifier le signal de luminescence des puits. Les résultats obtenus en cathodoluminescence confirment ceux de PL.

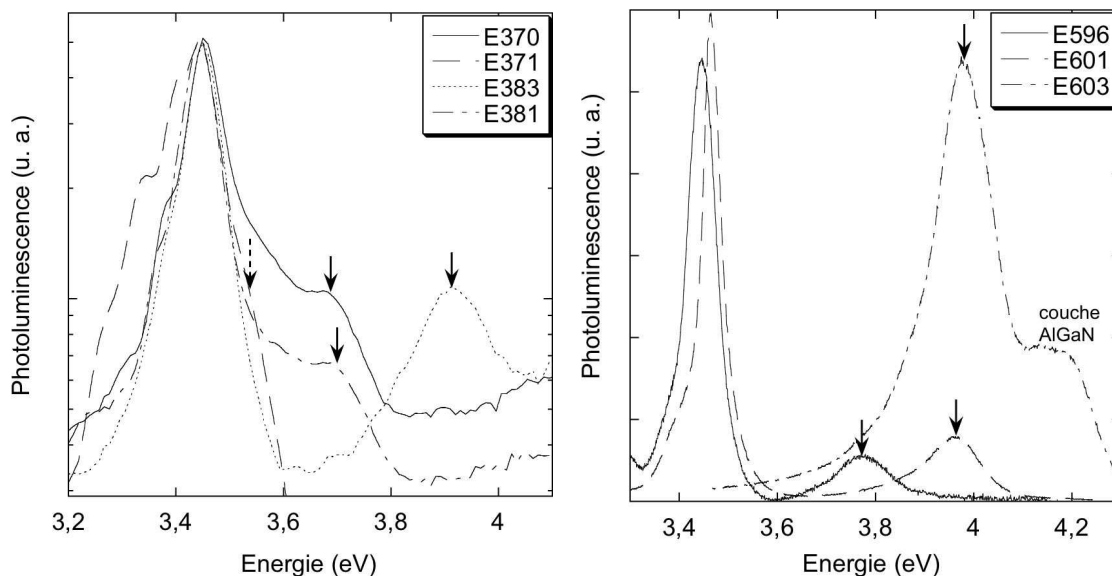


FIG. 3.8 – Spectres de la PL à 300 K des échantillons de la série QWIP : à gauche E370, E371, E381 et E383 (en échelle logarithmique), à droite E596, E601 et E603.

Echantillons à puits larges dopés

La figure 3.9 montre les spectres de la photoluminescence à 300 K des échantillons des puits larges dopés épitaxiés en utilisant Ga comme surfactant. Les spectres présentent les pics structurés provenant des puits quantiques (marqués sur la figure avec des flèches) et le pic de luminescence de la couche de surface de GaN. L'énergie de PL se décale progressivement vers le bleu lorsque l'épaisseur des puits diminue de 1,74 nm dans E607 à 1,3 nm dans E609.

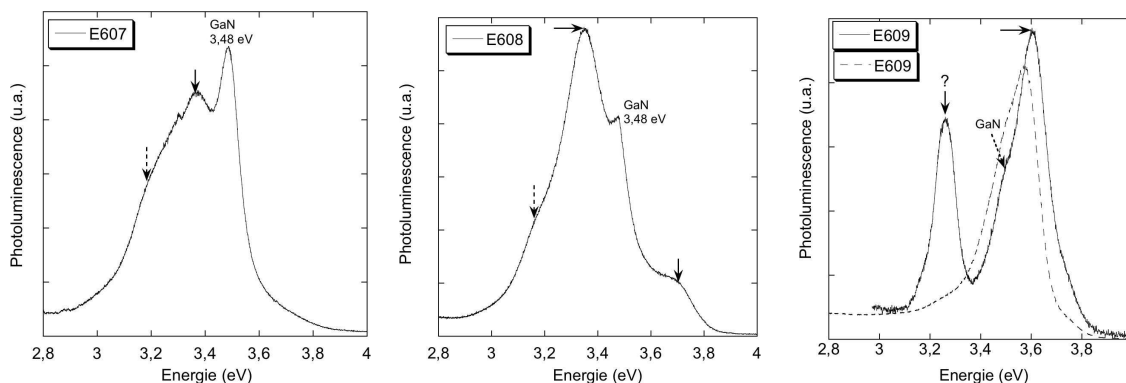


FIG. 3.9 – Spectres de la PL à la température ambiante des échantillons E607, E608 et E609 fabriqués avec Ga comme surfactant.

La largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 250 meV ce qui est une valeur plus grande que pour les puits non-dopés. On en conclut que la qualité des couches se dégrade avec l'incorporation du silicium. Malgré l'élargissement plus important, dans le spectre de PL, on distingue des structures qui peuvent être attribuées comme précédemment à l'émission des puits d'épaisseurs différentes.

Les mesures de la photoluminescence en fonction de la position d'excitation sur la surface de l'échantillon montrent une bonne homogénéité des couches pour E607 et E608. Pour E609, l'énergie du pic principal est également stable, mais dans certains endroits sur l'échantillon un deuxième pic bien distinct apparaît à basse énergie. L'origine de ce pic n'est pas parfaitement claire. Une hypothèse plausible serait de supposer qu'il provient des défauts localisés dans le plan des couches. La figure 3.10 montre un tel défaut dans un échantillon fabriqué avec des arrêts de croissance. Les puits présentent une déformation locale où l'épaisseur est augmentée d'un facteur deux à trois. Ces élargissements peuvent capturer efficacement les porteurs et donner lieu à un pic de luminescence à basse énergie. On remarque, que la présence des défauts localisés ne modifie pas le spectre d'absorption intersousbande, puisque leur concentration surfacique est faible et ne donne pas de contribution suffisamment grande dans la densité d'états.

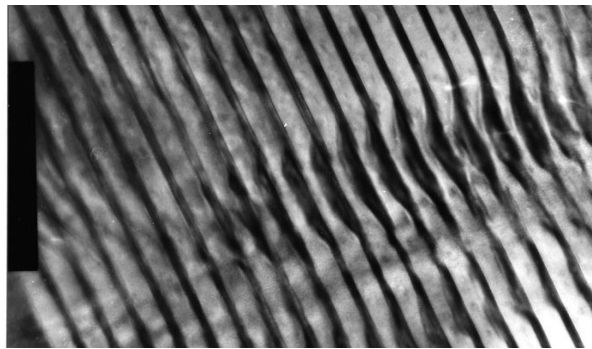


FIG. 3.10 – Image TEM présentant un élargissement local des puits quantiques dans l'échantillon épitaxié avec des arrêts de croissance.

La photoluminescence de l'échantillon E617, épitaxié avec indium comme surfactant, montre une forte inhomogénéité en fonction de la position de la tache d'excitation. Les spectres présentés sur la figure 3.11 correspondent à trois différents endroits sur l'échantillon (l'intensité est normalisée à la même valeur au maximum). La luminescence des puits quantiques donne lieu à un

pic à haute énergie. Le pic à 3,48 eV provient de la couche de surface de GaN. Comme dans le cas de E609, le pic à basse énergie, dont l'origine n'est pas claire, est présent pour l'excitation de certains endroits de l'échantillon. L'amplitude des pics varie fortement d'un endroit à l'autre.

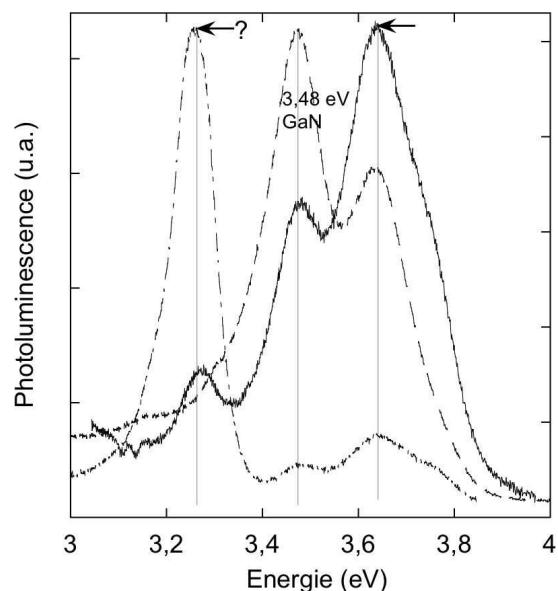


FIG. 3.11 – Spectres de la PL à 300 K de l'échantillon E617 fabriqués avec In comme surfactant.

La figure 3.12 montre les spectres de photoluminescence à la température ambiante et à la température de l'azote liquide des échantillons fabriqués avec des arrêts de croissance.

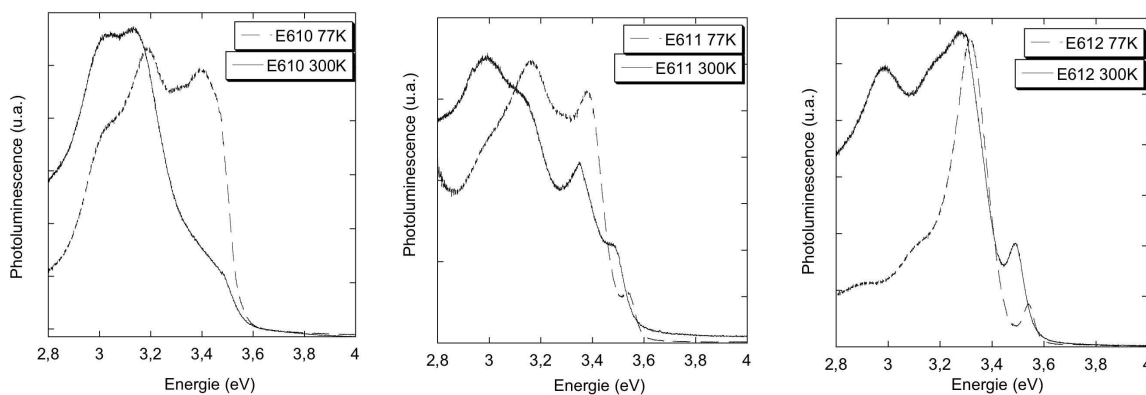


FIG. 3.12 – Spectres de la PL à 300 K et à 77 K des échantillons E610, E611 et E612 fabriqués avec des arrêts de croissance.

Dans ces échantillons, la luminescence est spectralement beaucoup plus large que celle des

échantillons fabriqués avec gallium comme surfactant. Elle présente plusieurs structures à basse énergie. L'amplitude relative des pics varie beaucoup avec la température et on remarque que le refroidissement privilégie les pics à haute énergie. Une explication possible de ce phénomène serait de supposer la présence des élargissements locaux du puits comme montré sur la figure 3.10. L'énergie d'excitation thermique à 300 K est suffisante pour permettre la diffusion des porteurs vers ces minima de potentiel globaux, tandis qu'à 77 K ils restent piégés dans les minima de potentiel moins profonds comme illustré par le schéma 3.13.

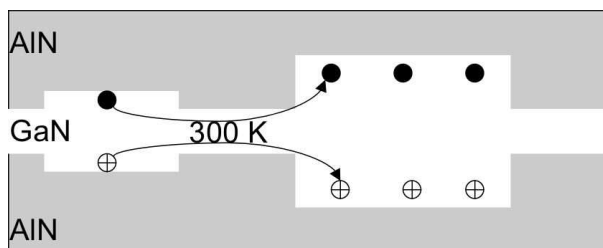


FIG. 3.13 – Diffusion des porteurs vers les minima globaux de potentiel sous l'effet d'excitation thermique.

Sur l'ensemble des spectres de la photoluminescence, on retrouve un pic ou un épaulement à 3,46 - 3,48 eV qui correspond à la luminescence de la couche de surface de GaN. Le décalage vers le bleu par rapport à la luminescence de GaN massif qui se situe à 3,4 eV à 300 K est dû à la contrainte compressive dans la couche. Cependant il faut être prudent quant à l'interprétation de ce pic, car la luminescence des puits de 7 monocouches d'épaisseur est proche de cette énergie. C'est par exemple le cas pour E719, où la luminescence des puits se situe à 3,45 eV.

Les énergies des pics de photoluminescence et leur largeur à mi-hauteur sont rassemblées dans la dernière colonne du tableau 3.4.

A partir des mesures de photoluminescence on peut conclure que l'homogénéité de l'échantillon est meilleure pour la technique de croissance avec gallium comme surfactant. L'introduction du dopage dans le puits réduit la qualité des couches.

3.4 Spectroscopie infrarouge

Procédure expérimentale

L'absorption intersousbande des puits quantiques GaN/AlN est mesurée en utilisant la technique de spectroscopie infrarouge à l'aide de l'interféromètre à transformée de Fourier Nicolet Nexus 870. Les accessoires utilisés pour l'enregistrement des spectres dans le domaine 0,2 – 1,2 eV sont : une source halogène, une séparatrice CaF_2 et deux détecteurs DTGS (deuterated triglycine sulfate) ou InSb. La lumière de la source est polarisée avec un polariseur à grille fonctionnant dans le domaine spectral entre 1 et 10 μm .

Les échantillons sont préparés en configuration zigzag [140] par polissage mécanique du substrat saphir et des deux facettes à 45° . Pour les mesures de transmission, l'échantillon est placé au centre du compartiment du spectromètre. La lumière polarisée, injectée par l'une des facettes, se propage en subissant des réflexions totales internes sur les interfaces GaN/air et saphir/air et ressort à travers l'autre facette comme illustré par la figure 3.14. La lumière transmise est focalisée sur le détecteur à l'aide d'un miroir elliptique. Le nombre de réflexions internes varie entre 5 et 8 en fonction de la longueur de l'échantillon. Les spectres de transmission sont enregistrés pour deux polarisations de la lumière : polarisation TM ou p pour laquelle le champ magnétique est parallèle au plan des couches et polarisation TE ou s pour laquelle le champ électrique est parallèle au plan des couches.

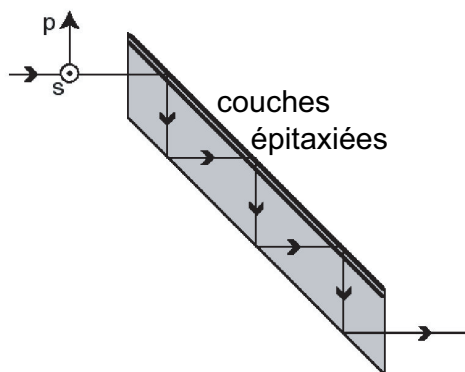


FIG. 3.14 – Schéma de transmission en configuration zigzag.

Choix de la référence

Pour éliminer l'influence de la variation d'intensité de la source en fonction de la longueur d'onde et s'affranchir de la réponse spectrale du détecteur et des optiques, les spectres de transmission doivent être divisés par une référence. Le choix de la référence affecte la ligne de base des spectres. La référence idéale pour le cas considéré serait la transmission de l'échantillon lui-même mais sans la partie active. Ceci est possible en procédant à la gravure chimique de la couche active sur une partie de l'échantillon, mais cette procédure est destructive et trop compliquée pour être couramment utilisée. Dans cette étude, on a utilisé deux types de références : soit la transmission du quasi-substrat AlN/saphir poli en zigzag avec 8 passages dans la partie active, soit le spectre de transmission sans échantillon.

Transmission du quasi-substrat

Le quasi-substrat AlN/saphir est bien adapté aux mesures spectroscopiques puisque sa transmission est très plate dans la gamme des énergies étudiées. Le spectre de transmission en zigzag normalisé par la réponse du système de mesure est montré sur la figure 3.15.

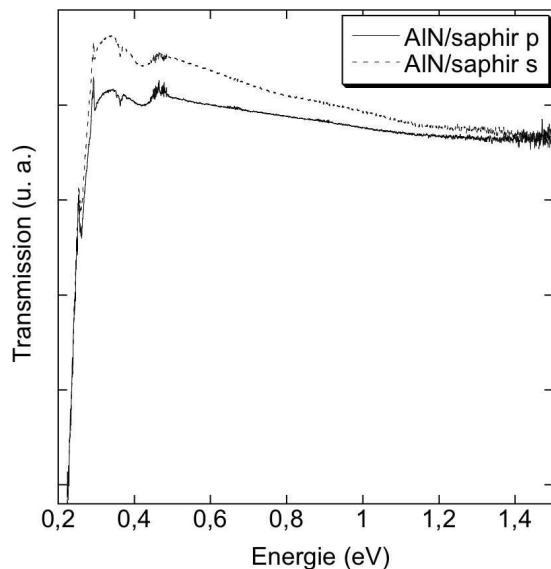


FIG. 3.15 – Transmission en zigzag du quasi-substrat AlN/saphir normalisée par la réponse du système de mesure. Courbe en traits pleins correspond à la polarisation p, courbe en pointillés – à la polarisation s.

On remarque qu'à part une absorption faible non-polarisée présente à 0,42 eV, la transmission n'a pas d'accident entre 0,45 eV et 1,5 eV. La chute abrupte de transmission à partir de 0,3 eV est due à l'absorption du saphir. La légère diminution de la transmission vers les hautes énergies s'explique par la diffusion sur les rugosités d'interface saphir/air et peut être réduite en améliorant la qualité de polissage du substrat.

Absorption intersousbande des échantillons dopés

Les absorptions intersousbandes dans les puits quantiques obéissent aux règles de sélection sur la polarisation [2]. Le dipôle de la transition ISB est perpendiculaire au plan du puits quantique. Pour cette raison, l'hamiltonien dipolaire électrique fait intervenir uniquement la composante de la vibration électrique perpendiculaire aux couches (voir section 2.8). En conséquence, les absorptions ISB se manifestent comme des creux dans la transmission en polarisation p et sont absents en polarisation s ce qui permet de les distinguer facilement des autres absorptions.

La figure 3.16 montre à titre d'exemple les spectres de transmission des deux échantillons de la première série (E603 et E371) et de deux échantillons de la deuxième série (E610 et E612) pour les polarisations p et s.

La transmission pour les deux polarisations de la lumière subit une coupure à basse énergie à partir de 0,3 eV due à l'absorption du saphir.

Les spectres en polarisation s ne présentent pas d'absorption dans la gamme d'énergies étudiée. Leur comportement oscillatoire est la conséquence des interférences Fabry-Perot dans la couche tampon d'AlN et les couches épitaxiées. La période des oscillations correspond à l'épaisseur totale des couches GaN et AlN sur saphir. Par exemple, pour E371 la période est de $\sim 0,156$ eV et la valeur calculée est $\Delta E = \frac{\cos(\alpha)}{2nh} = 0,172$ eV, où $h = 2,061 \mu m$ est l'épaisseur totale des couches, $\alpha = 34,54^\circ$ est l'angle entre la direction de propagation dans les couches et la normale et n est l'indice de réfraction effective égale à la moyenne pondérée des indices d'AlN et de GaN.

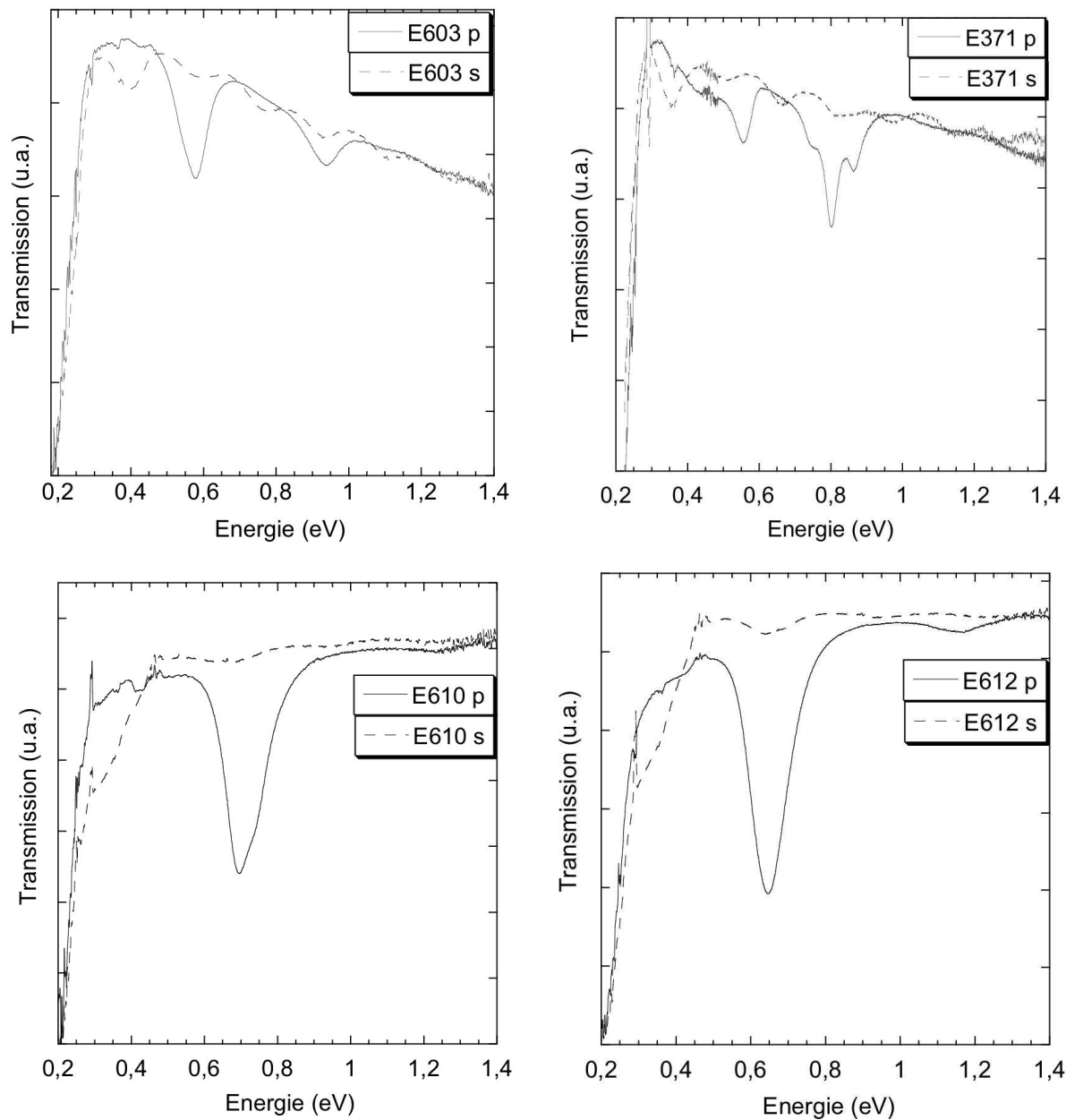


FIG. 3.16 – Transmission en zigzag des échantillons E603 (en haut à gauche), E371 (en haut à droite), E610 (en bas à gauche) et E612 (en bas à droite) normalisée par la réponse du système de mesure. La courbe en traits pleins correspond à la polarisation p, la courbe en pointillés – à la polarisation s.

La lumière polarisée p subit des absorptions piquées entre 0,57 eV ($2,18 \mu\text{m}$) et 0,93 eV ($1,33 \mu\text{m}$). Les absorptions peuvent soit consister en un seul pic (comme dans le cas de E603 et E612),

soit présenter une structuration sous forme d'épaulements (E610) ou des multi-pics (E371). On remarque que la structuration du pic d'absorption ne peut pas venir des effets d'interférence, car l'espacement entre les pics ne coïncide pas avec la période des interférences Fabry-Perot trouvée dans les spectres en polarisation s.

Dans chacun des deux échantillons de la première série, deux résonances polarisées p sont présentes. La position de l'absorption à plus haute énergie dépend de l'épaisseur du puits (elle se déplace vers le bleu de 0,13 eV quand l'épaisseur des puits est réduite de 1,5 nm (E371) à 1,04 nm (E603)), elle vient donc des multi-puits quantiques de l'échantillon. L'autre résonance est piquée presque à la même énergie pour les deux échantillons. Plus généralement, une absorption entre 0,54 eV et 0,58 eV est présente dans tous les échantillons ayant un superréseau en dessous de la structure active et pas dans les autres. Son énergie ne dépend pas de la partie active. Nous attribuons alors cette résonance à l'absorption ISB des puits quantiques larges formés dans le superréseau (5 périodes de GaN 22 nm / AlN 22 nm — voir la figure 3.1) qui sont peuplés par le dopage résiduel (nous verrons par la suite que les porteurs peuvent venir non seulement du dopage résiduel, mais aussi des états d'impuretés dans les barrières d'AlN).

Absorption photo-induite

Trois échantillons de la première série (E580, E584 et E585) ayant les épaisseurs de 4 – 5 monocouches, ont un dopage beaucoup plus faible que la valeur nominale. Ils ont été fabriqués pendant une panne de la cellule de silicium sur la machine MBE qui produisait un flux de Si insuffisant. En conséquence, l'absorption ISB est inférieure à 0,2% par passage dans la structure active pour E580 et elle n'est pas observable en transmission directe pour les deux autres.

Quand la concentration de porteurs dans la bande de conduction est insuffisante, les absorptions ISB peuvent être étudiées en utilisant la technique d'absorption photo-induite [141]. Cette technique consiste à exciter optiquement les électrons à partir de la bande de valence et mesurer la variation de la transmission sous l'effet du pompage.

L'échantillon est placé dans le compartiment du spectromètre fonctionnant en mode de balayage "pas à pas". L'excitation est fournie par un laser Ar⁺ à 244 nm dont la puissance maximale est de 400 mW pour cette longueur d'onde. La lumière du laser est hachée mécaniquement à 4 – 5 kHz. Le signal de transmission modulé à la fréquence du hacheur est mesuré par le détecteur

synchrone connecté à l'interféromètre Nicolet. On mesure ainsi la transmission différentielle $\Delta T(E) = T_0(E) - T_{\text{exc}}(E)$, où $T_{\text{exc}}(E)$ ($T_0(E)$) est la transmission de l'échantillon excité (non-excité) à l'énergie E . Pour s'affranchir de la réponse spectrale du système de détection, le spectre est normalisé par la transmission de l'échantillon non-excité $\frac{\Delta T}{T_0}$. La technique d'absorption photo-induite présente deux grands avantages : elle est très sensible (permettant de mesurer la variation de transmission $\frac{\Delta T}{T_0}$ de l'ordre de 10^{-6}) et elle possède une référence naturelle donnée par la transmission de l'échantillon lui-même.

La figure 3.17 montre le spectre d'absorption photo-induite pour l'échantillon E584. Une absorption ISB large est présente en polarisation p entre 0,75 et 0,91 eV. En polarisation s, on retrouve des résonances Fabry-Perot venant des interférences dans les couches épitaxiées. La montée de la ligne de base vers les basses énergies est due à l'absorption des porteurs libres excités par le pompage UV dans les couches tampon et de surface. L'absorption ISB mesurée est faible à cause de la forte absorption de l'excitation optique dans la couche AlGaN de surface. Dans l'échantillon E585 (pas montré) l'absorption photo-induite présente un pic plus fin polarisé p à 0,925 eV.

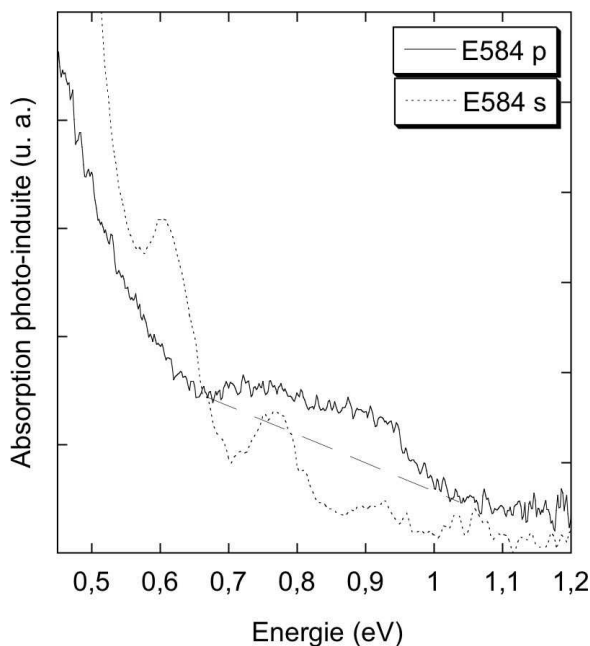


FIG. 3.17 – L'absorption photo-induite de l'échantillon E584 pour la polarisation p (traits pleins) et la polarisation s (traits pointillés).

Absorption intersousbande des échantillons non-intentionnellement dopés

De manière surprenante, les mesures de transmission directe montrent une absorption ISB pour la série des échantillons nominalemeent non-dopés. Cette absorption est faible (0,3% par passage) dans le cas des puits fins (E757) et elle augmente jusqu'à $\sim 4,5\%$ par passage — une absorption équivalente à celle des échantillons dopés — pour E720 et E721 (les valeurs exactes sont récapitulées dans le tableau 3.4). Pendant la croissance de cette série d'échantillons, la cellule de silicium était froide ce qui exclut toute possibilité d'incorporation de Si dans les puits quantiques. Le dopage résiduel de GaN a été mesuré inférieur à 10^{17} cm^{-3} , ce qui est trop faible pour donner lieu à une absorption observable.

Il a été suggéré [113] que les donneurs de surfaces sont responsables de la formation du gaz d'électrons deux-dimensionnel dans les transistors à effet de champ. Cependant, pour les échantillons à multi-puits quantiques, les états de surface ne peuvent pas être la seule source d'électrons, car ils ne peuvent pas peupler plusieurs périodes de puits séparés par des barrières relativement épaisses.

Un autre mécanisme de peuplement probable peut être une ionisation des défauts profonds dans les barrières AlN. L'oxygène, par exemple, est une impureté substitutionnelle qui se manifeste comme un donneur très profond dans AlN [143]. Son incorporation dans AlN induit l'apparition d'une bande de défauts profonds dans la gamme d'énergies entre 2,7 eV et 1 eV sous le gap d'AlN [142]. Les impuretés dans les barrières ayant une énergie plus grande que le niveau fondamental du puits peuvent s'ioniser et créer une population électronique dans le puits comme c'est illustré sur la figure 3.18. On remarque que le transfert tunnel des porteurs à partir des états d'impuretés peut être très efficace puisqu'il est assisté par le champ électrique présent dans les barrières.

La concentration de porteurs ainsi obtenue doit dépendre de la position du niveau fondamental par rapport à la bande d'impuretés. Le calcul de l'énergie du niveau fondamental (figure 3.24), implique que celle-ci est inférieure à l'énergie de la bande de conduction d'AlN d'au moins 1 eV pour les puits de plus de 3 monocouches. Le transfert des porteurs des états d'impuretés vers le puits commence donc à partir de l'épaisseur de 3 monocouches. Pour les puits fins, très peu d'états ont une énergie supérieure à celle du niveau fondamental. Leur nombre croît avec l'épaisseur du puits, ce qui est en accord avec l'augmentation de l'absorption ISB pour les puits

larges dans la série des échantillons nominaleme nt non-dopés.

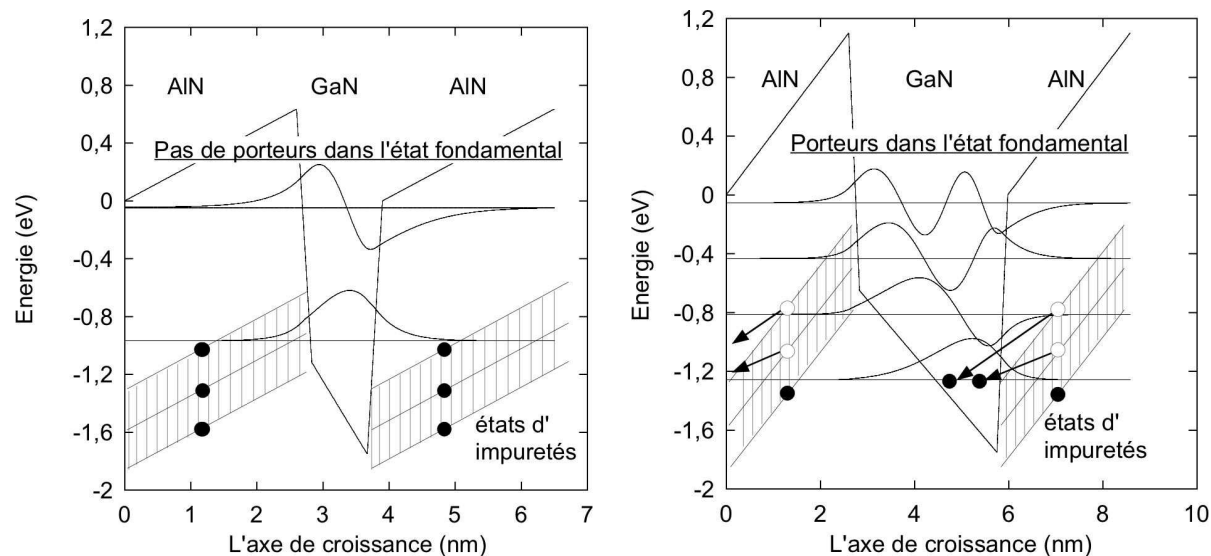


FIG. 3.18 – Schéma illustrant la population du niveau fondamental à partir des états d'impuretés dans les barrières AlN. A gauche : le cas des puits fins, à droite : le cas des puits larges.

Il est à noter que ce genre de phénomène dépend de plusieurs paramètres et notamment de la contamination de la machine de croissance par différents éléments du tableau périodique. Dans les échantillons de puits quantique GaN/AlGaN provenant d'autres producteurs (par exemple, du laboratoire TopGaN à Varsovie), on ne trouve pas d'absorption dans les échantillons non-intentionnellement dopés.

Absorption intersousbande entre la première et la troisième sousbande

Dans les échantillons avec des puits larges (E607, E610, E611, E612, E719, E720 et E721) on trouve une deuxième absorption ISB à haute énergie. Cette absorption correspond à la transition E_{13} entre la sousbande fondamentale et la deuxième sousbande excitée du puits quantique. La figure 3.19 montre un exemple du spectre d'absorbance pour l'échantillon E612 où l'on observe une résonance intense correspondant à la transition E_{12} et un deuxième pic à haute énergie correspondant à la transition E_{13} dont l'amplitude est de 5,8% de celle du premier pic.

Dans les puits quantiques symétriques, les transitions entre états de même parité sont interdites par les règles de sélection. Cependant, dans les puits quantiques de nitrure, la symétrie est brisée par la présence du champ électrique interne ce qui permet de violer les règles de sélection

et autorise la transition E_{13} . L'amplitude de cette absorption reste quand même beaucoup plus faible que celle de E_{12} . Les absorptions ISB E_{13} ont été mises en évidence pour la première fois par Hoshino et al. [153].

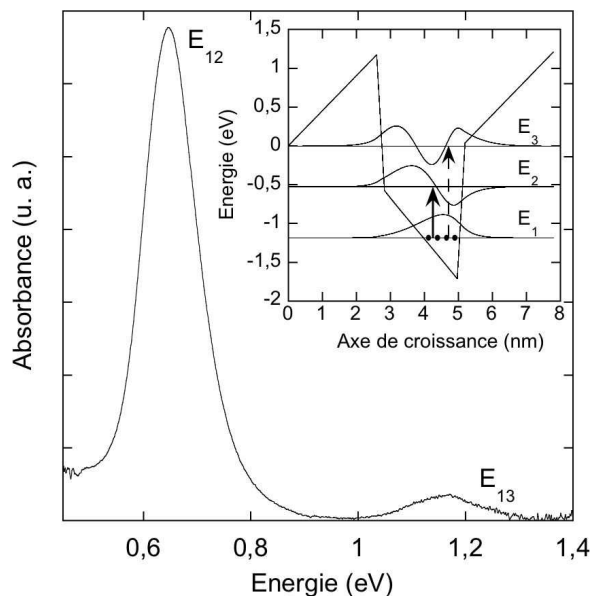


FIG. 3.19 – Absorbance de l'échantillon E612. Les deux résonances correspondent aux absorptions ISB E_{12} et E_{13} piquées respectivement à 0,648 eV et à 1,167 eV. L'insert montre le profil de potentiel et les niveaux calculés ; les flèches marquent les absorptions observées.

L'élargissement des absorptions E_{13} est plus grande que celui de E_{12} , car le niveau E_3 est confiné par le champ dans les barrières et son énergie est très sensible aux fluctuations de celui-ci.

La figure 3.20 montre un zoom de l'absorbance E_{13} pour les échantillons E612 et E608. Le bruit est important, car l'énergie des absorptions E_{13} se trouve dans la partie du spectre où le système de détection utilisé est peu sensible. Le tableau 3.3 récapitule les énergies E_{13} ainsi que la magnitude d'absorption en pour-cent de l'absorption E_{12} .

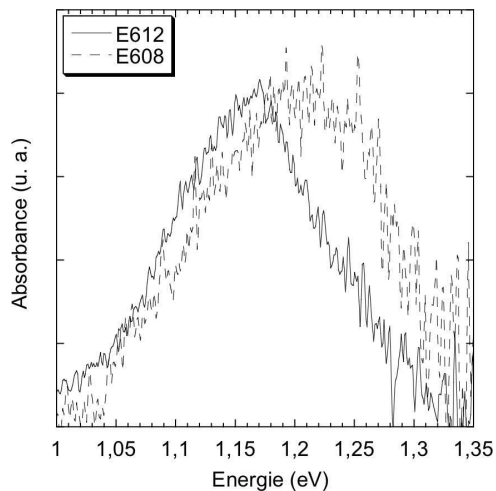


FIG. 3.20 – Absorbance en polarisation p correspondant à la transition $E_1 - E_3$ dans les échantillon E608 et E612.

TAB. 3.3 – L'énergie des absorptions E_{13} avec entre parenthèses les élargissements correspondants en eV. La dernière colonne donne le rapport au pic de l'absorption E_{13} sur E_{12} en pour-cent.

Numéro	E_{13} (eV) (FWHM)	% de l'abs E_{12}
E617	1,256 (0,13)	7,1%
E608	1,2 (0,182)	4,1%
E607	1,2 (0,172)	3,5%
E610	1,25 (0,151)	4,7%
E611	1,2 (0,14)	3,4%
E612	1,156 (0,147)	5,8%
E719	$\sim 1,3$ (0,14)	1,3%
E721	1,2 (0,126)	3,63%
E720	1,16 (0,09) ; 1,265 (0,1)	2,5%

Les résultats des mesures spectroscopiques sont récapitulés dans le tableau 3.4 qui regroupe les énergies des transitions E_{12} et E_{13} et l'énergie de la photoluminescence pour les échantillons étudiés.

TAB. 3.4 – Mesures spectroscopiques. Notations : L_w — l'épaisseur nominale des puits quantiques en nm, L_w mes. — l'épaisseur des puits mesurée en rayons X ou en TEM en nm, E_{12} (E_{13}) — l'énergie de l'absorption ISB entre les niveaux 1 et 2 (1 et 3) avec son élargissement en eV, PL — l'énergie de la photoluminescence à 300 K avec son élargissement en eV.

Numéro	L_w (nm)	L_w mes. (nm)	E_{12} (eV) (FWHM)	abs par passage	E_{13} (eV) (FWHM)	PL (eV) (FWHM)
E370	1,1	1,3 ±0,26 (TEM)	0,866 (0,067)	3,54%	–	3,691 (0,13)
E371	1,5	–	0,8 (0,133)	3,1%	–	3,55
E381	1,1	–	0,866 (0,105)	4,2%	–	3,703 (0,13)
E383	0,8	1,04±0,26 (TEM)	0,903 (0,065)	0,96%	–	3,91 (0,14)
E580	1,3	–	0,883 (0,083)	0,2%	–	–
E584	1,3	–	0,89 (0,21)	PIA	–	3,79 (0,3)
E585	1,04	–	0,925 (0,14)	PIA	–	3,69 (0,24)
E589	1,3	–	0,881 (0,159)	1,2%	–	–
E596	1,3	–	0,851 (0,175)	3,2%	–	3,786 (0,135)
E601	1,04	–	0,927 (0,099)	0,95%	–	3,963 (0,14)
E603	1,04	–	0,932 (0,101)	0,99%	–	3,977 (0,145)
E607	2,6	1,74±0,26	0,689 (0,14)	2,2%	1,2 (0,172)	3,28 (0,24)
E608	2,34	1,51±0,26	0,729 (0,134)	1,8%	1,2 (0,182)	3,336 (0,24) ; 3,69 (0,14)
E609	2,08	1,3±0,26	0,874 (0,138)	3,4%	–	3,607 (0,165) 3,26
E610	2,08	1,77±0,26	0,7 (0,123)	4,6%	1,25 (0,151)	3,4 (~0,5) 3,14 ; 3
E611	2,34	2,05±0,26	0,665 (0,112)	4,1%	1,2 (0,14)	3,336 (~0,5) 3,14 ; 2,969
E612	2,6	–	0,649 (0,08)	5,2%	1,156 (0,147)	3,281 (~0,5) 3,16 ; 2,98
E617	2,08	1,2±0,26	0,875 (0,14)	1,2%	1,256 (0,13)	3,639 (0,2) 3,28
E715	1,04	–	0,854 (0,104)	0,6%	–	3,757 (0,375)
E719	1,56	–	0,78 (0,14)	3,57%	1,295 (0,14)	3,454 (0,316)
E720	2,6	–	0,64 (0,068)	4,66%	1,198 (0,178)	3,153 (0,192)
E721	2,08	–	0,685 (0,105)	4,56%	1,2 (0,126)	3,258 (0,117)
E756	1,04	–	0,88 (0,1)	1,46%	–	3,717 (0,135)
E757	1,04	–	0,895 (0,95)	0,31%	–	3,91 (0,12)

Analyse de la forme des absorptions

Les résonances ISB ont souvent des formes complexes (comme c'est le cas, par exemple, pour E371, figure 3.16). Pour analyser les détails de leur structure, les absorbances² ont été ajustées avec une superposition des courbes Lorentziennes. Pour la grande majorité des spectres, l'accord obtenu est remarquable. La figure 3.21 montre à titre d'exemple l'absorbance avec l'ajustement correspondant pour les échantillons E370 et E371.

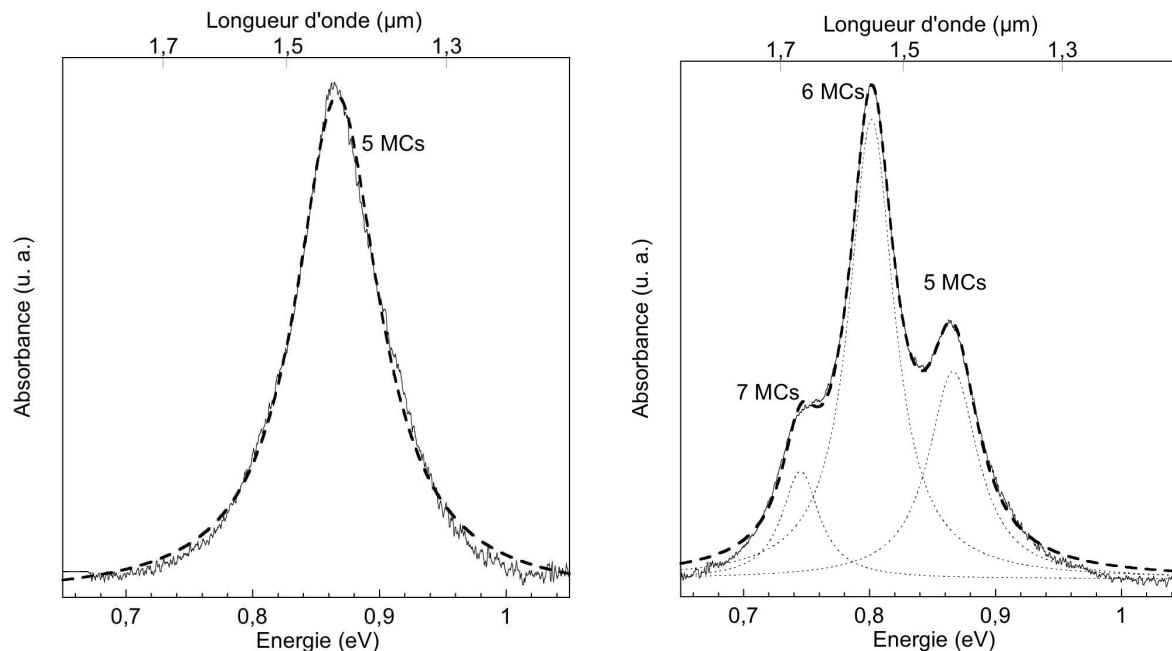


FIG. 3.21 – Absorbance intersousbande des échantillons E370 (à gauche) et E371 (à droite) ajustée avec une courbe Lorentzienne pour E370 et avec une superposition de trois courbes Lorentziennes pour E371. Les absorbances mesurées sont montrées avec des traits pleins, les ajustements Lorentziennes — avec des courbes en pointillés. La structuration de la résonance provient des absorptions des puits ayant des épaisseurs différentes d'une monocouche. Les épaisseurs attribuées sont marquées à côté de chaque pic.

Dans le cas de E370, l'absorbance consiste en une seule courbe Lorentzienne piquée à 0,866 eV. La forme Lorentzienne indique que l'élargissement est du type homogène, la largeur totale à

²L'absorbance est calculée à partir du spectre de transmission normalisé par la réponse du système comme suit : $\alpha(E)L = -\log\left(\frac{T(E)}{T_0}\right)$. Pour s'affranchir des effets de propagation, la ligne de base est ensuite corrigée en soustrayant l'interpolation polynomiale de la partie du spectre où l'absorption n'est pas présente.

mi-hauteur est de 67 meV — une valeur à l'état de l'art pour les puits quantiques GaN/AlN. Elle est proche de la plus petite valeur de l'élargissement publiée jusqu'à présent égale à 60 meV [105], ce qui révèle une très bonne qualité de l'échantillon E370. L'absorbance de E371 s'ajuste avec une somme de trois courbes Lorentziennes piquées respectivement à 0,865 eV, 0,802 eV et 0,745 eV avec des élargissements de ~ 40 meV.

Origine d'élargissement de l'absorption ISB dans les nitrures

En physique atomique, l'élargissement homogène pour un système à deux niveaux est déterminé par deux processus déphasants : la relaxation de la population du niveau excité (temps caractéristique τ_1) et la perte de la cohérence entre les deux états (temps caractéristique τ_2). La relaxation de la population est essentiellement due à l'émission spontanée et aux collisions inélastiques des atomes, tandis que la relaxation de phase est liée aux collisions élastiques. La largeur à mi-hauteur de la transition est donnée par $\Delta E = 2\hbar/\tau$ avec le $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$.

Dans les semiconducteurs, par analogie avec les systèmes atomiques, on définit τ_1 comme la durée de vie des porteurs dans la sousbande excitée et τ_2 comme le temps de relaxation des porteurs vers le bas de la sousbande excitée. τ_1 caractérise alors la relaxation intersousbande et τ_2 — la relaxation intrasousbande. Il est plus difficile de définir les processus responsables pour les deux types de relaxation, car même un processus de diffusion élastique peut induire une transition vers un état d'une autre sousbande ayant le vecteur d'onde dans le plan des couches \mathbf{k}_{\parallel} différent. C'est-à-dire, chaque processus comme l'émission ou l'absorption des phonons, la diffusion électron-électron, la diffusion sur les impuretés ou sur les rugosités d'interfaces peut contribuer aux relaxations intersousbandes et intrasousbandes. On remarque que tous ces phénomènes à part la diffusion sur les rugosités d'interfaces sont des sources d'élargissement homogène; cette dernière peut conduire également à l'élargissement inhomogène si la taille caractéristique des défauts est supérieure à la longueur d'onde électronique dans le plan des couches³ [115].

A cause de la forte ionicité de nitrures, de leur masse effective élevée et leur constante diélectrique faible, les temps caractéristiques τ_1 et τ_2 dans les puits quantiques GaN/AlGaIn sont d'un ordre de grandeur plus courts à comparer, par exemple, avec GaAs/AlGaAs. Les

³La longueur d'onde électronique dans le plan des couches est donnée par $\frac{2\pi}{k_{\parallel}} \leq \frac{2\pi}{k_{\text{F}}} \sim 100 \text{ \AA}$ pour une concentration surfacique des porteurs de $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

calculs de Suzuki et Iizuka [144] montrent que la relaxation intersousbande est déterminée par l'interaction avec des phonons longitudinaux optiques. Le temps caractéristique est mesuré inférieur à 150 fs à $4,5 \mu m$ [147] et entre 300 et 400 fs pour les longueurs d'onde de $1,46 - 1,7 \mu m$ [148], [146], [150].

La diffusion intrasousbande est un processus plus rapide que la relaxation de population. Différents phénomènes y contribuent ; leur poids relatif dépend de la concentration de porteurs dans le puits. Suzuki et Iizuka [144] ont calculé les temps caractéristiques des différents processus pour un puits quantique dopé de GaN/Al_{0,8}Ga_{0,2}N de 6 monocouches. Lorsque l'énergie cinétique des électrons est supérieure à celle des phonons optiques longitudinaux, l'interaction avec ces phonons est le mécanisme le plus efficace avec le temps $\tau_{ph} \sim 10$ fs. La diffusion électron-électron a aussi un temps caractéristique très court $\tau_{e-e} \sim 10$ fs pour le dopage de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} , mais son efficacité décroît pour un dopage plus fort à cause du principe d'exclusion de Pauli ($\tau_{e-e} = 30 - 50$ fs pour 10^{19} cm^{-3}). La diffusion sur des impuretés ionisées augmente avec le dopage et pour 10^{19} cm^{-3} donne le temps caractéristique $\tau_1 \sim \tau_{e-e} \sim 30 - 50$ fs.

Puisque le temps de perte de cohérence τ_2 est très inférieur à τ_1 , la limite inférieure de l'élargissement de l'absorption ISB dans les puits GaN/AlN est déterminée par le premier, c'est-à-dire, par les trois contributions décrites plus haut. On peut estimer τ_2 à partir des largeurs à mi-hauteurs trouvées expérimentalement : $\tau_2 = 2\hbar/\Delta E$. La largeur totale à mi-hauteur de 67 meV (40 meV) correspond au $\tau_2 = 19,6$ fs (33 fs) respectivement, ce qui est de même ordre de grandeur que la valeur théorique, calculée par Suzuki et Iizuka.

Nature de l'élargissement dans les échantillons épitaxiés avec des arrêts de croissance

La procédure d'ajustement avec des courbes Lorentziennes a été appliquée à tous les échantillons étudiés. L'accord est très bon pour les échantillons épitaxiés avec Ga ou In comme surfactant. Dans les échantillons fabriqués avec des arrêts de croissance, on trouve une déviation par rapport à la forme Lorentzienne de l'absorption. Le bon ajustement est donné par des profils de Voigt ce qui implique que l'élargissement est du type mixte.

Dans les puits quantiques multiples GaAs/AlGaAs, les fluctuations d'épaisseur des puits

d'une période à l'autre sont la source principale d'élargissement inhomogène. Cependant, dans les puits GaN/AlN, une monocouche de différence d'épaisseur du puits change l'énergie d'absorption ISB de ~ 50 meV. Pour cette raison, la différence de l'épaisseur des puits ne peut pas contribuer à l'élargissement inhomogène, mais induit des pics d'absorption séparés.

Les études TEM, menées par A. Helman et M. Albrecht, ont montré, que les puits obtenus dans le mode avec arrêts de croissance présentent de nombreux défauts par rapport aux puits synthétisés avec Ga comme surfactant (voir, par exemple, l'image TEM 3.10). Dans ce cas, la nature inhomogène de l'élargissement peut venir des fluctuations du champ interne autour des défauts, comme suggéré dans [145].

Discussion de la structuration des absorptions intersousbandes

Les pics présents dans le spectre d'absorbance de E371 (figure 3.21) ne peuvent pas provenir des interférences dans les couches épitaxiées, car leur séparation (63 meV et 57 meV) est plus petite que la période des oscillations Fabry-Perot dans cet échantillon (155 meV). L'interprétation plausible pour expliquer la structuration, suggérée dans [145] et [146], consiste à identifier ces pics avec des absorptions des puits quantiques ayant trois épaisseurs différentes. Vraisemblablement, ces puits appartiennent aux différentes périodes de la structure. Cependant, si un échantillon présente un gradient d'épaisseur, cela peut être des endroits dans le plan du même puits quantique espacés d'une distance macroscopique (rappelons, que le faisceau sonde traverse quelques millimètres de longueur de l'échantillon).

Remarquons, que la structuration dans les spectres montrés dans [145], [146] et [149] est sous forme d'épaulements et n'est pas si apparente que dans le cas de E371. Grâce à l'élargissement des pics individuels très faible, nous avons obtenu pour la première fois le spectre d'absorption avec des pics bien séparés.

Puisque l'absorption dans l'échantillon E370, dont l'épaisseur est de 5 monocouches d'après les mesures TEM, est piquée à 0,866 eV, nous attribuons le pic à 0,865 eV dans le spectre de E371 à la population des puits de 5 monocouches. Faisant l'hypothèse (que nous allons clarifier dans la suite) que les trois épaisseurs donnant lieu aux pics d'absorption sont distinctes d'une monocouche, les deux pics suivants sont attribués aux puits de 6 et 7 monocouches, respectivement.

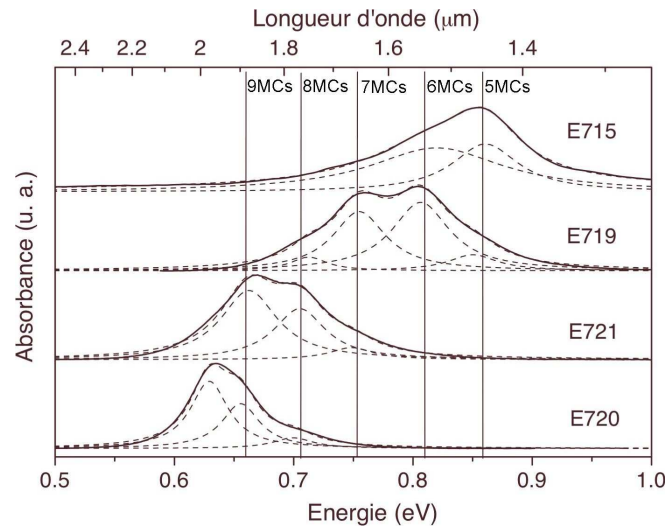


FIG. 3.22 – Absorbance intersousbande des échantillons non-intentionnellement dopés E715, E719, E720 et E721 ajustée avec une superposition des courbes Lorentziennes. Les spectres sont décalés verticalement pour faciliter la compréhension. Les absorbances mesurées sont montrées avec des traits pleins, les ajustements Lorentziens — avec des courbes en pointillés. Les traits verticaux correspondent aux valeurs moyennes d'énergies des pics.

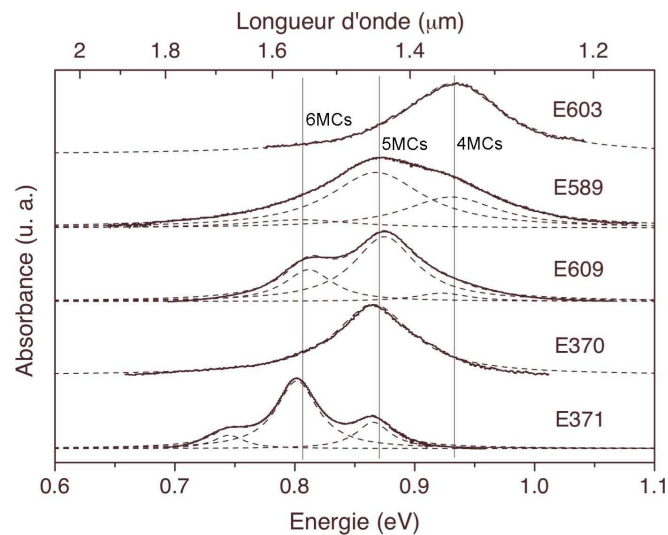


FIG. 3.23 – Absorbance intersousbande des échantillons dopés E370, E371, E589, E603, E609 ajustée avec une superposition des courbes Lorentziennes (mêmes notations que la figure précédente).

Les figures 3.22 et 3.23 montrent les spectres d'absorbance ajustée avec une superposition des courbes Lorentziennes : la figure 3.22 présente les spectres pour des échantillons nominale-ment non-dopés et la figure 3.23 regroupe cinq échantillons dopés de la première et la deuxième séries. Les spectres sont décalés en hauteur par souci de clarté.

Nous remarquons que les absorbances sont structurées avec des pics toujours aux mêmes énergies. L'énergie moyenne sur l'ensemble des échantillons est présentée sur les figures 3.22 et 3.23 par des traits verticaux. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, la déviation standard de l'énergie des pics est de 18 meV pour le pic à 0,9 eV et inférieure à 10 meV pour les pics à plus basse énergie. L'écart par rapport aux valeurs moyennes est donc bien inférieur à l'élargissement de chaque pic d'absorption.

Pour les échantillons, où plusieurs courbes Lorentziennes sont présentes dans l'ajustement du spectre d'absorbance, les largeurs à mi-hauteur des pics individuels sont proches⁴ (voir le tableau récapitulatif 3.6). Quant à la variation de l'élargissement, des pics se situant aux mêmes énergies d'un échantillon à l'autre, elle peut excéder un facteur 2. Parmi les mécanismes responsables de l'élargissement cités auparavant, celui qui dépend de la qualité de l'échantillon, et donc peut changer d'un échantillon à l'autre, est la diffusion sur des impuretés et autres défauts (comme, par exemple, les dislocations). La différence dans l'élargissement peut provenir donc de la concentration différente de défauts.

Nous interprétons la structuration de l'absorption comme provenant des absorptions des puits de différentes épaisseurs. Néanmoins, cette hypothèse est insuffisante pour expliquer le fait que les pics d'absorption s'organisent autour des mêmes énergies. En effet, dans des puits quantiques GaAs/AlGaAs, la fluctuation de l'épaisseur du puits d'une période à l'autre induit un élargissement inhomogène autour de l'énergie correspondant à l'absorption du puits d'épaisseur moyenne. En variant celle-ci, l'énergie d'absorption peut être balayée de façon continue.

Contrairement aux systèmes GaAs/AlGaAs, dans les puits quantiques de nitrures, la variation de l'épaisseur du puits d'une monocouche déplace fortement l'énergie d'absorption ISB. En conséquence, les absorptions provenant des puits dont l'épaisseur diffère d'une monocouche résultent non pas en élargissement inhomogène mais en pics séparés. Cependant, ce raisonnement ne clarifie pas pourquoi les fluctuations dans le plan du puits, qui sont d'après les études

⁴La variation reste inférieure à 30% à l'exception de E719 où l'élargissement le plus grand diffère de celui le plus petit d'un facteur 1,59 et de E715 où le rapport est de 1,94.

TEM de l'ordre d'une monocouche par interface avec l'extension latérale de quelques dizaines de nanomètres, n'introduisent pas d'élargissement. Une explication plausible est donnée par la localisation des porteurs dans les parties localement plus larges du puits.

Localisation des porteurs

La figure 3.24 présente le calcul de la dépendance de la position du niveau fondamental dans un puits quantique GaN/AlN, mesurée par rapport au bas du puits, en fonction de l'épaisseur de ce dernier. Pour les puits plus fins que 2 nm, l'augmentation d'une monocouche de l'épaisseur du puits baisse l'énergie de l'état fondamentale de plus de 25 meV (l'énergie d'excitation thermique $k_B T$ à 300 K). En conséquence, les porteurs restent localisés dans les endroits localement plus larges du puits même à la température ambiante comme illustré sur la figure 3.7. L'épaisseur dans ces endroits est nécessairement égale au nombre entier de monocouches. Comme résultat de la localisation, les électrons ne subissent pas de diffusion sur les rugosités d'interfaces et "voient" une épaisseur bien définie toujours égale au nombre entier de monocouches et pas une épaisseur moyennée dans le plan. Les énergies "privilégiées" auxquelles sont piquées les absorptions ISB correspondent donc aux épaisseurs en nombre entier de monocouches.

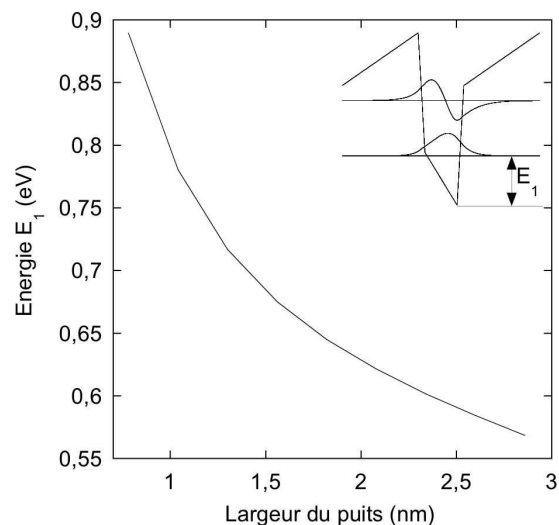


FIG. 3.24 – Energie du niveau fondamental par rapport au bas du puits. L'insert montre un profil de bande pour un puits quantique de 5 monocouches avec les niveaux d'énergie et les fonctions enveloppes correspondantes et définit l'énergie du niveau fondamental.

Pour attribuer les épaisseurs à chaque groupe d'énergies, on commence par les échantillons mesurés en diffraction de rayons X. Il ne faut pas oublier que les valeurs déduites des rayons X donnent l'épaisseur des puits quantiques moyennées dans le plan des couches et d'une période à l'autre. Il est donc normal d'en déduire des épaisseurs en nombre fractionnel de monocouches. Le tableau 3.5 montre les épaisseurs attribuées à partir des mesures spectroscopiques comparées avec les valeurs déduites des mesures des rayons X.

TAB. 3.5 – Attribution des épaisseurs effectives aux puits quantiques. Les colonnes 2, 3 et 4 donnent l'épaisseur du puits en nombre de monocouches mesurée par la diffraction de rayons X, par la microscopie électronique à transmission et par des mesures d'absorption ISB. Les épaisseurs donnant lieu à un pic d'absorption faible sont marqué en italique.

Numéro	L_w (MCs) rayons-X	L_w (MCs) TEM	L_w effective (MCs)
E370		5 ± 1	5
E383		4 ± 1	4
E607	$6,7 \pm 1$		<i>6 - 7 - 8</i>
E608	$5,8 \pm 1$		<i>6 - 7 - 8</i>
E609	5 ± 1		<i>4 - 5 - 6</i>
E610	$6,8 \pm 1$		<i>7 - 8</i>
E611	9 ± 1		<i>8 - 9</i>
E617	$4,6 \pm 1$		<i>4 - 5 - 6</i>

Puisque l'énergie d'absorption ISB détermine de façon unique l'épaisseur du puits correspondante, on peut maintenant classer les pics d'absorption de tous les échantillons par "épaisseur optique". Cette classification est montrée dans le tableau 3.6 où l'on a rapporté l'énergie des pics avec leur largeur à mi-hauteur en colonnes par épaisseur effective.

3.5 Comparaison des résultats de la photoluminescence inter-bande avec les absorptions intersousbandes

Dans cette section, nous établissons la relation entre les énergies de la photoluminescence d'un côté et les énergies d'absorption ISB et les épaisseurs du puits de l'autre côté. Les pics de PL sont attribués aux pics les plus marqués d'absorption ISB. Le résultat est montré dans le tableau 3.7.

TAB. 3.6 – Les énergies des pics d’absorption avec entre parenthèses les élargissements correspondants en meV classées par nombre de monocouches. Les échantillons dopés sont regroupés en haut du tableau, les échantillons non-dopés — en bas. Les pics ayant un faible poids sont cités en italique.

Numéro	E_{12} (FWHM) (meV) 4MCs	E_{12} (FWHM) (meV) 5MCs	E_{12} (FWHM) (meV) 6MCs	E_{12} (FWHM) (meV) 7MCs	E_{12} (FWHM) (meV) 8MCs	E_{12} (FWHM) (meV) 9MCs	E_{12} (FWHM) (meV) 10MCs
E601	927 (99)						
E603	932 (101)						
E383	902 (70)						
E381	<i>906 (66)</i>	862 (62)					
E589	<i>930 (95)</i>	868 (96)	805 (107)				
E596	<i>926 (62)</i>	857 (86)	804 (86)				
E609	<i>923 (55)</i>	875 (63)	811 (49)				
E617	<i>967 (83)</i>	878 (67)	808 (60)				
E580		880 (80)					
E370		866 (67)					
E371		865 (35)	802 (42)	745 (33)			
E608			791 (63)	729 (65)	682 (55)		
E607			<i>787 (59)</i>	726 (70)	672 (73)		
E610				725 (74)	690 (57)		
E611					688 (84)	650 (65)	
E612						649 (80)	
E757	895 (95)						
E756	912 (60)	873 (45)					
E715		861 (67)	819 (130)				
E719		<i>852 (50)</i>	806 (59)	755 (54)	<i>712 (37)</i>		
E721				<i>748 (44)</i>	705 (52)	662 (58)	
E720					<i>701 (42)</i>	654 (42)	628 (37)

L'attribution est très approximative (la précision sur les épaisseurs est de ± 1 monocouche). Les étoiles dans le tableau marquent les pics ayant une énergie proche de la PL de GaN. Ces pics proviennent soit de la luminescence des puits quantiques, soit du GaN (qui peut cacher la PL des puits).

Une origine possible des pics de PL à basse énergie, présents dans des puits larges dopés, est donnée par les défauts de la structure où les puits sont localement élargis. Leur contribution à la PL est importante car ce sont des minima de potentiel qui captent les porteurs de façon très efficace. Ils ne produisent pas d'absorption ISB puisque leur concentration est faible et la densité d'états correspondante est négligeable.

3.6 Comparaison avec des simulations

Dans cette section, nous comparons les résultats de simulations exposés dans le chapitre 2 avec des mesures d'énergie de la photoluminescence et d'absorption ISB. Cela va nous permettre de préciser les valeurs des paramètres qui affectent le confinement quantique dans les puits GaN/AlN comme le champ interne et la discontinuité de potentiel aux interfaces.

Estimation du champ interne à partir des mesures de photoluminescence

Le champ interne influence fortement l'énergie de la photoluminescence ainsi que l'énergie d'absorption ISB dans des puits larges. Comme décrit dans le chapitre 1, la discontinuité de polarisation électrique entre le matériau puits et barrière induit l'apparition de charges liées des signes opposés sur les interfaces GaN/AlN et AlN/GaN et en conséquence crée un champ électrique dans le puits et les barrières. La polarisation a deux origines : spontanée et piézoélectrique. Il y a une grande dispersion dans les valeurs de la polarisation spontanée et dans les coefficients piézoélectriques publiés dans la littérature [151], [152]. De plus, la composante piézoélectrique du champ dépend de l'état des contraintes dans l'échantillon et peut donc varier d'un échantillon à l'autre.

On a choisi d'estimer la discontinuité de polarisation à partir des mesures optiques. L'énergie de la photoluminescence pour les puits larges dépend fortement du champ interne par l'effet Stark quantique confiné. Les mesures ont été comparées avec les calculs de l'énergie de la photoluminescence (détaillés dans la section 2.9) pour trois valeurs de la discontinuité de polarisation.

TAB. 3.7 – Les énergies des pics de la photoluminescence avec entre parenthèses les absorptions ISB correspondantes en eV classés par nombre de monocouches. (Pics de faible amplitude sont cités en italique ; * marque les pics de PL d'origine ambiguë : GaN ou puits quantiques.)

Num.	PL (E_{12}) (eV) 3MCs	PL (E_{12}) (eV) 4MCs	PL (E_{12}) (eV) 5MCs	PL (E_{12}) (eV) 6MCs	PL (E_{12}) (eV) 7MCs	PL (E_{12}) (eV) 8MCs	PL (E_{12}) (eV) 9MCs	PL (E_{12}) (eV) 10MCs	PL (E_{12}) (eV) 11MCs
E757	<i>4,15</i> (-)	3,91 (0,895)	<i>3,73</i> (-)						
E756		3,9 (0,912)	3,715 (0,873)						
E715			3,757 (0,861)	- (0,819)					
E719			- (0,85)	- (0,806)	3,454 (0,755)	3,31 (0,712)			
E721					- (0,748)	3,258 (0,705)	- (0,662)		
E720						- (0,701)	3,15 (0,654)	<i>3,03</i> (0,628)	
E601		3,963 (0,927)							
E603		3,976 (0,932)							
E383		3,903 (0,902)							
E381		- (0,906)	3,703 (0,862)						
E596		- (0,926)	3,772 (0,857)	- (0,804)					
E609		- (0,923)	<i>3,76</i> (0,875)	3,6 (0,811)	3,485* (-)	3,26 (-)			
E617		- (0,967)	<i>3,77</i> (0,878)	3,638 (0,808)	3,477* (-)	3,27 (-)			
E370			3,691 (0,866)						
E371			- (0,865)	<i>3,55</i> (0,802)	- (0,745)				
E608				3,7 (0,791)	3,473* (0,729)	3,35 (0,682)	<i>3,17</i> (-)		
E607				- (0,787)	3,48* (0,726)	3,37 (0,672)	3,27 (-)	<i>3,16</i> (-)	
E610					3,48* (0,725)	3,35 (0,69)	3,15 (-)	3 (-)	
E611					3,475* (-)	3,34 (0,688)	3,14 (0,65)	2,98 (-)	
E612					3,48*		3,28 (0,649)	3,17 (-)	2,99 (-)

La figure 3.25 montre les courbes calculées de dépendance de l'énergie $E_1 - HH_1$ en fonction de l'épaisseur du puits pour $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 8, 10, 12$ MV/cm. Les calculs prennent en compte l'interaction d'échange pour le niveau électronique E_1 . La figure à gauche présente le cas des échantillons nominale-ment non-dopés et la figure à droite — dopés à $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans le puits. On suppose que dans les deux cas les porteurs venant des barrières d'AlN sont présents dans le puits ; leur concentration va être précisée dans la suite. Les points expérimentaux sont rapportés sur les courbes avec les barres d'erreur qui correspondent en ordonnée à l'élargissement des pics de PL et en abscisse à l'incertitude sur l'attribution d'épaisseurs à chaque pic (l'épaisseur attribuée ± 1 MCs).

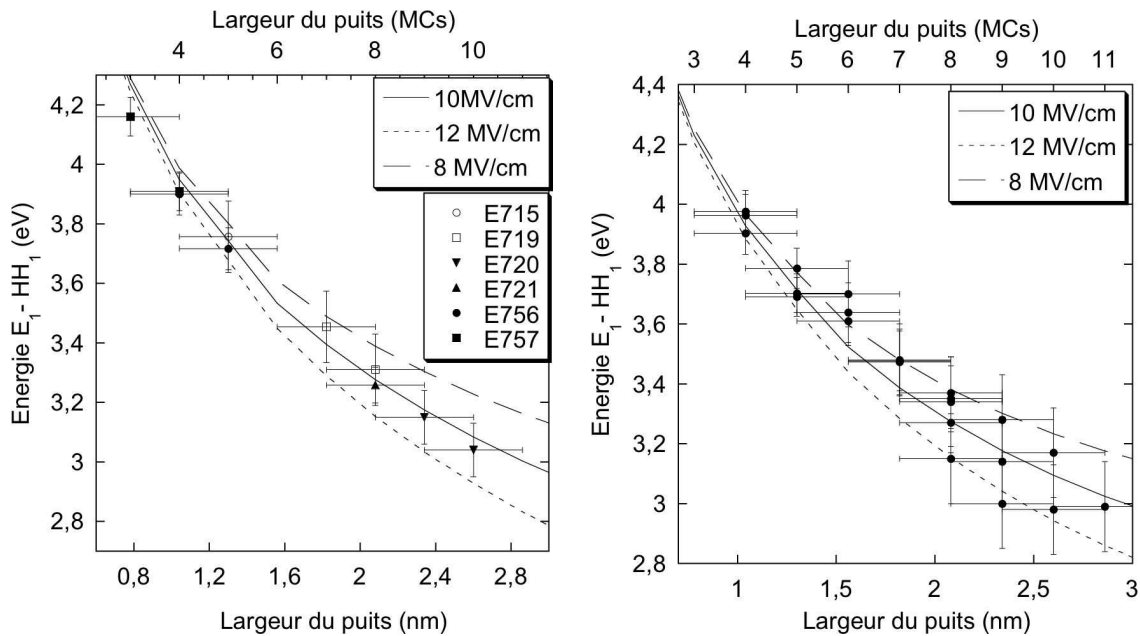


FIG. 3.25 – Energie de la photoluminescence mesurée et calculée pour trois valeurs de $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ en fonction de l'épaisseur du puits pour les échantillons nominale-ment non-dopés (à gauche) et les échantillons dopés (à droite).

Le meilleur accord avec les mesures est trouvé pour la valeur de $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 10$ MV/cm. Ce résultat est en accord avec l'estimation d'Adelmann et al. [139] qui déduisent une valeur comprise entre 9 et 10 MV/cm à partir de mesure de photoluminescence.

Etat des contraintes

Pour comparer ce résultat avec des estimations théoriques de $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r}$, il faut connaître l'état des contraintes dans l'échantillon. A partir de l'angle correspondant au pic "SL₀" dans le spectre de diffraction des rayons X (figure 3.3) on peut déduire le paramètre de maille moyen dans les multi-puits quantiques. Cependant ce n'est pas suffisant pour remonter aux paramètres de maille de GaN et d'AlN, car il faut connaître le rapport des quantités des deux matériaux.

Pour estimer les contraintes, nous avons fait une hypothèse que le paramètre de maille dans le plan des couches dans les multi-puits est le même que celui de la couche de surface de GaN qui donne lieu à un pic de diffraction à $2\theta = 34,37^\circ$. Cet angle correspond au paramètre de maille $c = \frac{\lambda_{x\text{-rays}}}{\sin(\theta)} = 0,5214$ nm. Les paramètres de maille suivant l'axe c et dans le plan des couches sont liés par la formule

$$\frac{c - c_0}{c_0} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \frac{a - a_0}{a_0},$$

à partir duquel on calcule $a = 0,3154$ nm. En se référant à la figure 1.7 du chapitre 1, on trouve que la discontinuité de polarisation pour cette valeur de a est égale respectivement à 10,26 et 10,66 MV/cm pour les deux jeux de paramètre utilisés, ce qui est en bon accord avec la valeur déduite des expériences (10 MV/cm).

L'énergie de la photoluminescence de la couche GaN de surface confirme que cette couche est en compression partielle. Dans l'ensemble des échantillons le pic de la luminescence du GaN est décalé vers le bleu par rapport à la valeur relaxée de 3,4 eV : dans les échantillons de la série QWIP elle se trouve à 3,45 – 3,46 eV tandis que dans la deuxième série son énergie est encore plus décalée et égale à 3,48 – 3,49 eV. La valeur correspondant à la luminescence de la couche fine de GaN complètement contrainte entre deux couches épaisses d'AlN est égale à 3,5 eV à 300 K. La variation du gap avec le paramètre de maille est en première approximation linéaire [65], on peut donc estimer ce paramètre à partir du déplacement du pic entre 3,4 eV et 3,5 eV. On trouve la valeur de $a = 0,313$ nm pour les échantillons de la série de calibration et de 0,316 nm pour la série QWIP. On en conclut que dans les QWIPs, les contraintes sont partiellement relaxées dans la couche tampon épaisse de GaN.

Estimation de la densité de porteurs à partir des mesures d'absorption intersous-bande

On fixe désormais la valeur $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 10$ MV/cm déduite des mesures de PL, et on passe aux calculs des transitions ISB. Les états électroniques sont calculés en utilisant la procédure exposée dans la section 2.6, c'est-à-dire en résolvant de façon itérative les équations couplées de Schrödinger et de Poisson et en introduisant les corrections dues aux effets à N corps.

Pour le calcul autocohérent, il est nécessaire de connaître la densité des porteurs présents dans le puits. La première source d'électrons est le dopage Si des puits dont la concentration est déterminée par la température de la cellule silicium pendant la croissance et donc connue. Néanmoins, l'exemple des échantillons nominalemt non-dopés montre, qu'il est possible d'avoir une grande densité de porteurs même en absence de dopage intentionnel. Les états de surfaces et les défauts dans les barrières présentent une source d'électrons non-contrôlable par les conditions de croissance, car dépendant de la contamination de la machine d'épitaixie. On va estimer la concentration des porteurs venant de cette deuxième source à partir des mesures d'absorption ISB sur les échantillons non-dopés.

La quantité d'électrons venant des barrières dépend de l'énergie du niveau fondamental. On a vu que l'absorption ISB est très faible dans les puits de 4 monocouches (échantillon E585) et de 5 monocouches (échantillons E580, E584) qui n'étaient que faiblement dopés à cause de la panne de la cellule de Si et dans les puits de 4 monocouches non-intentionnellement dopés (échantillon E757). Dans la série des échantillons non-dopés, l'efficacité d'absorption croît rapidement avec l'épaisseur du puits, puisque le niveau fondamental baisse et de plus en plus d'états d'impuretés peuvent s'ioniser et transférer leur charge dans le puits par effet tunnel. L'augmentation sature pour les puits larges, car l'énergie du niveau fondamental est régie par le champ interne et devient peu sensible à la largeur du puits.

Pour estimer la densité électronique, on calcule la magnitude d'absorption ISB et la compare avec les mesures dans les échantillons non-dopés (les absorptions par passage dans la structure active sont récapitulées dans le tableau 3.4). Les détails de calcul du coefficient d'absorption sont décrits dans la section 2.6. La densité surfacique d'électrons ainsi obtenue est égale à $6,1 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} dans E757 (4 MCs), à $2,8 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} dans E756 (4 – 5 MCs), à $1,15 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} dans E715 (5MCs), à $6,5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} dans E719 (6 – 7 MCs) et à $\sim 8,2 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} dans E720 (8 – 9

MCs) et E721 (9 – 10 MCs) (voir la figure 3.26). Supposant le dopage résiduel dans GaN égal à 10^{17} cm^{-3} , cela donne une densité volumique d'impuretés actives en fonction de l'épaisseur du puits : $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour 4 monocouches, $4 - 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour 5 monocouches, $6,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour 6 – 7 monocouches et $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour 8 et 9 monocouches⁵. Dans les calculs, on admet ces valeurs et on suppose que la concentration d'impuretés actives ne varie plus avec l'épaisseur à partir de 8 monocouches. On souligne néanmoins, que la densité de porteurs peut fluctuer d'un échantillon à l'autre, comme c'est le cas, par exemple, pour E757 et E756 qui ont été fabriqués dans les mêmes conditions, mais ont une efficacité d'absorption presque 5 fois différente.

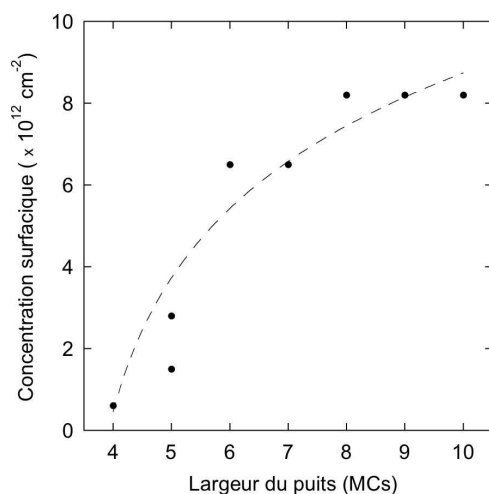


FIG. 3.26 – Concentration surfacique de porteurs en fonction de l'épaisseur du puits, estimée à partir de l'efficacité d'absorption dans les échantillons non-intentionnellement dopés. (La courbe en traits discontinus sert d'un guide pour les yeux.)

Pour vérifier la correspondance entre le dopage Si nominal et la quantité des porteurs présents dans les échantillons dopés, comparons l'efficacité d'absorption dans les puits non-dopés et dopés de 4 monocouches — une épaisseur pour laquelle les effets du dopage non-intentionnel sont les moins prononcés. L'absorption est négligeable dans le cas de E585 et de 0,3% par passage dans la structure active dans E757, tandis qu'elle est de $\sim 1\%$ par passage dans E601 et E603. 1% d'absorption correspond à la densité surfacique des porteurs dans le niveau fondamental de $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, c'est-à-dire au dopage volumique active dans le puits de $\sim 2 \cdot 10^{19}$

⁵On suppose que chaque barrière peuple son puits voisin à gauche.

cm^{-3} si on néglige la deuxième source de peuplement. Comparant avec le dopage nominal de $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans ces deux échantillons, on constate qu'un peu moins de la moitié du dopage nominal est actif. Cela pourrait être dû à l'incertitude dans la calibration du dopage. On n'a pas de moyens d'estimer le dopage intentionnel dans d'autres échantillons, car les deux sources des porteurs sont indiscernables et la deuxième peut fluctuer d'un échantillon à l'autre. On admet dans les calculs la valeur de $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour la concentration du dopage intentionnel Si dans le puits pour tous les échantillons dopés.

Discontinuité de potentiel en bande de conduction

La discontinuité de potentiel⁶ entre GaN et AlN affecte fortement l'énergie de transition ISB pour des puits fins. Comme pour le champ interne, la dispersion des valeurs citées dans la littérature est très grande.

Rappel des résultats de la littérature

La photoémission est une technique largement utilisée pour déterminer l'offset dans la bande de valence pour une hétérojonction entre deux matériaux A et B . Le principe est le suivant : d'abord, la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence E_V et le niveau de coeur (*core level*) caractéristique du matériau massif E_{CL} est mesurée pour les deux matériaux constituants. Ensuite la différence des énergies des niveaux de coeur caractéristiques est mesurée pour l'hétérojonction $(\Delta E_{CL})_{A-B}$. L'offset dans la bande de valence est calculé comme

$$\Delta E_V = (E_V - E_{CL})_A - (E_V - E_{CL})_B + (\Delta E_{CL})_{A-B}.$$

Les résultats obtenus par différents auteurs sont très variés : ΔE_V est $0,15 - 0,4 \text{ eV}$ d'après [159], $0,5 - 0,8 \text{ eV}$ d'après [160] et $1,36 - 1,4 \text{ eV}$ d'après [161]. La grande différence entre ces valeurs obtenues par des techniques de mesures assez proches vient surtout des termes liés aux matériaux massifs ($E_V - E_{CL}$). Comme discuté dans [157], [159] et [160], la dispersion provient principalement de la différence dans la qualité des matériaux et des effets de surface, mais aussi de l'interprétation des résultats de photoémission en présence du champ interne dans les matériaux nitrures.

⁶Dans la suite, on utilise le terme anglais "offset" pour la "discontinuité de potentiel" par souci de breveté.

Pour une hétérojonction GaN/AlN, les contraintes modifient la structure de la bande de valence de façon différente dans GaN et dans AlN. Elles induisent également la variation du gap de chaque matériau constituant. Pour ces raisons, l'offset dépend de l'état des contraintes dans l'hétérojonction. La variation de l'offset dans la bande de valence avec des contraintes a été mesurée par Martin et al. [158], qui déduit la valeur de $0,7 \pm 0,24$ eV pour une couche fine (de 0,5 - 2 nm) de GaN contrainte sur AlN et de $0,57 \pm 0,22$ eV pour une couche fine d'AlN contrainte sur GaN.

Les valeurs de l'offset dans la bande de valence entre GaN et AlN provenant des calculs *ab initio* varient également d'une publication à l'autre. Par exemple, Bernardini et al. [154] trouve l'offset de 0,85 eV pour l'hétérojonction GaN/AlN ayant le paramètre de maille d'AlN et de 0,2 eV pour le paramètre de maille de GaN, tandis que Cociorva et al. [156] prédit 1,27 eV dans le premier cas et 0,8 eV dans le deuxième. Tous les auteurs convergent vers la conclusion que l'offset varie de 20% - 40% avec des contraintes [157], [155].

Détermination d'offset à partir de mesures intersousbandes

Pour les simulations du confinement électronique dans les puits quantiques GaN/AlN, les différents auteurs utilisent les valeurs d'offset dans la bande de conduction de 2 eV [162], 1,95 eV [163], 1,76 eV [145], 1,75 eV [105]. Dans cette étude, nous avons décidé de prendre l'offset dans la bande de conduction comme paramètre ajustable.

La figure 3.27 à gauche montre les résultats de calcul pour l'énergie E_{12} en fonction de l'épaisseur du puits pour 3 valeurs d'offset différentes : 1,75 eV, 1,85 eV et 1,95 eV. Les paramètres utilisés dans le calcul sont les suivants : discontinuité de polarisation $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 10$ MV/cm, le dopage volumique est de $2 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ dans le puits et varie dans les barrières (comme c'était expliqué dans la section précédente). Les points expérimentaux sont montrés avec les barres d'erreur verticales et horizontales, qui correspondent respectivement à l'élargissement des absorptions et à l'incertitude dans l'attribution des épaisseurs aux pics d'absorption (± 1 MCs). Le meilleur accord avec les mesures est obtenu pour l'offset de 1,75 eV.

La figure 3.27 à droite montre le calcul avec l'offset fixé à 1,75 eV pour les échantillons non-dopés. La courbe en pointillés correspond à la solution de l'équation de Schrödinger en absence de porteurs. Les points expérimentaux sont fortement décalés vers les hautes énergies par rapport à cette courbe. En introduisant le dopage dans les barrières comme expliqué dans

la section précédente (la courbe en trait plein), l'accord avec les données expérimentales est considérablement amélioré.

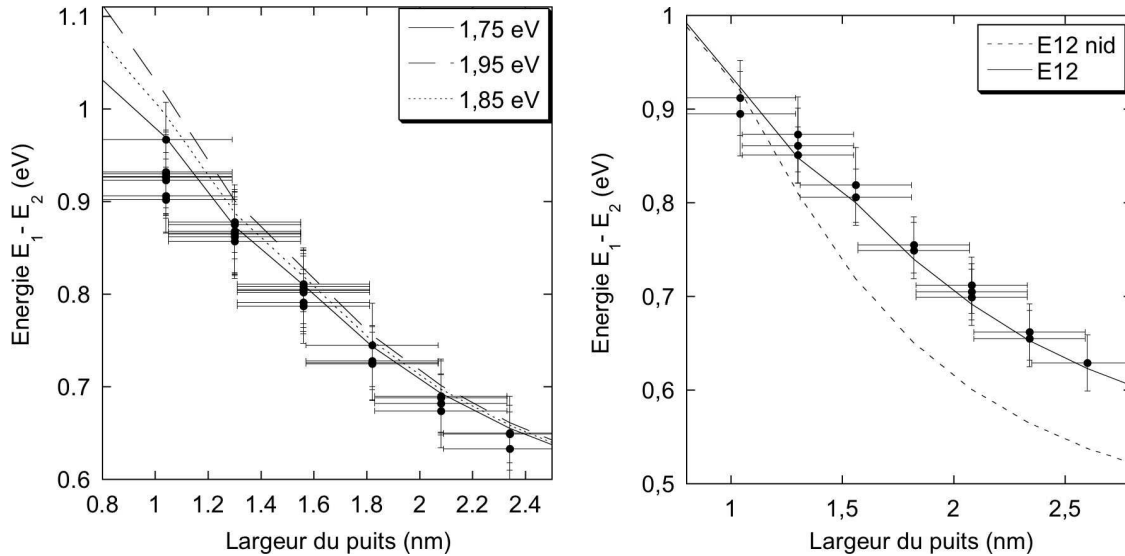


FIG. 3.27 – A gauche : l'énergie E_{12} calculée en fonction de l'épaisseur du puits pour les échantillons dopés. Trois courbes correspondent aux trois valeurs d'offset dans la bande de conduction. A droite : même calcul pour les échantillons nominalemeent non-dopés, offset égale à 1,75 eV. Courbe en pointillés montre l'énergie E_{12} en absence du dopage et la courbe en traits pleins montre celle-ci dans le cas du dopage non-intentionnel venant des barrières.

La présence des porteurs déplace l'énergie de la transition ISB vers le bleu essentiellement à cause de l'interaction d'échange qui baisse le niveau fondamental. Cet effet devient très fort pour les densités électroniques supérieures à 10^{12} cm^{-2} . Pour les concentrations si élevées, la validité du traitement perturbatif est remise en question. Il est possible que la correction due à l'interaction d'échange trouvée dans l'approche perturbative n'est pas exacte, et le calcul incluant le terme d'échange dans la résolution autocohérente va la modifier. Cependant les prédictions qualitatives, c'est-à-dire, l'augmentation de l'énergie de la transition avec le dopage, sont correctes, premièrement puisque nous avons déjà observée expérimentalement cet effet [122] et deuxièmement parce qu'il est difficile de trouver d'autres explications au décalage entre les points expérimentaux et la courbe en pointillés sur la figure 3.27. En effet, supposons, par exemple, que nous sousestimons l'énergie E_{12} à cause d'une erreur dans la non-parabolicité qui est trop élevée. La réduction de la non-parabolicité augmenterait de manière différente l'énergie

ISB pour les puits fins et pour les puits larges et donc donnerait une courbe avec la pente plus raide que celle de la courbe en pointillés ce qui est en désaccord avec l'alignement des points expérimentaux.

Calcul des énergies E_{13}

Cette dernière section du chapitre est dédiée à la comparaison des prédictions des calculs des énergies des transitions entre la sousbande fondamentale et la deuxième sousbande excitée E_{13} avec les mesures. Comme la sousbande E_3 est très proche des barrières, son énergie doit être *a priori* une sonde idéale pour la valeur de l'offset entre GaN et AlN. Cependant, comme indiqué avant, ces absorptions sont faibles et larges. Il n'était pas possible de faire un ajustement de ces absorptions et d'étudier la structuration qui semble être présente pour certains pics. Cela se manifeste par des barres d'erreur très importantes sur les énergies et les épaisseurs auxquelles elles correspondent.

La figure 3.28 à gauche montre les calculs de l'énergie E_{13} pour les échantillons dopés en fonction de la largeur du puits pour trois valeurs d'offset et à droite — les énergies E_{13} dans les échantillons nominalemeent non-dopés pour la valeur d'offset de 1,75 eV.

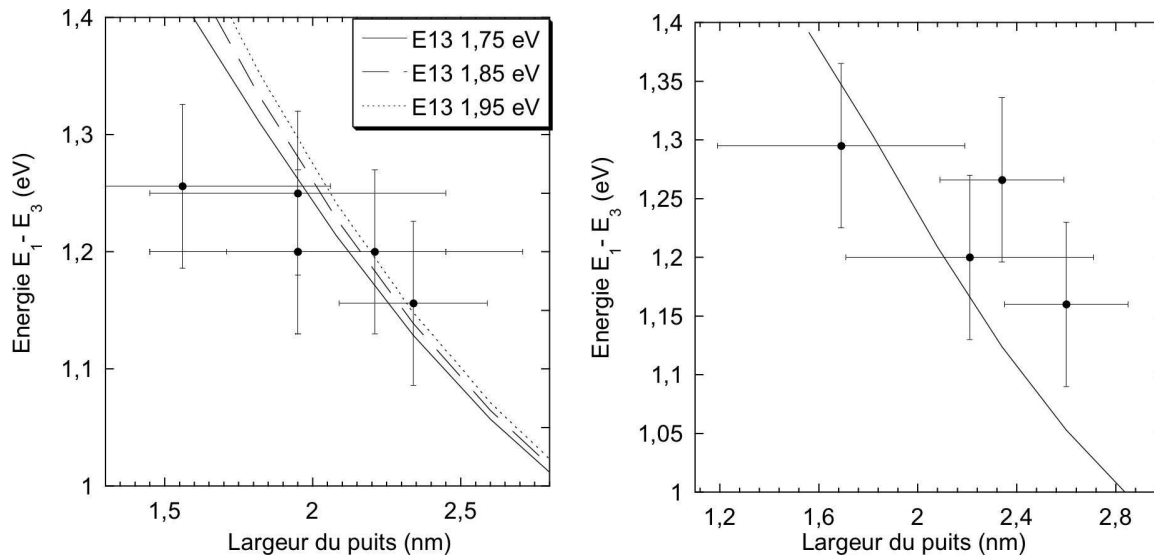


FIG. 3.28 – Energie de l'absorption ISB E_{13} calculée en fonction de l'épaisseur du puits pour les échantillons dopés (à gauche) et pour les échantillons non-intentionnellement dopés (à droite).

Les points expérimentaux ont une grande dispersion. L'accord obtenu est satisfaisant pour

la majorité des points, mais on ne peut pas porter aucun jugement sur la valeur d'offset.

3.7 Conclusions

Les conclusions importantes tirées de cette étude sont les suivantes :

- La structuration des spectres d'absorption ISB des puits GaN/AlN correspond à l'absorption des puits d'épaisseurs différentes, chacune égale à un nombre entier de monocouches.
- Les absorptions ont un élargissement du type homogène qui correspond au temps de décohérence intrasousbande de l'ordre de 20 fs due essentiellement à l'interaction avec des phonons optiques.
- Les porteurs sont localisés dans les régions les plus épaisses du puits même à la température ambiante.
- Les états de surfaces et les impuretés d'AlN sont une source de porteurs difficile à contrôler, qui est très importante dans des puits larges. On peut appeler ce phénomène “un dopage modulé non-intentionnel”.
- Les paramètres régissant le confinement quantique dans les puits GaN/AlN dépendent de plusieurs facteurs. On a déterminé le jeu de paramètres valable pour l'épitaxie par MBE sur des quasi-substrats AlN sur saphir : l'offset dans la bande de conduction entre GaN et AlN de 1,75 eV et la discontinuité de polarisation de 10 MV/cm.
- Les interactions à N corps influencent fortement l'énergie des transitions ISB pour une concentration supérieure à 10^{12} cm⁻² et doivent être prises en compte dans les simulations.

Chapitre 4

Puits couplés GaN/AlN

Dans ce chapitre, j'expose une étude du confinement électronique dans des hétérostructures GaN/AlN composées de puits fins de GaN couplés par une barrière de quelques monocouches d'AlN. Dans ces structures, le champ interne dû aux charges liées aux interfaces a un effet majeur sur les énergies des niveaux, car il affecte fortement le profil de bande. Il est particulièrement important de comprendre son effet sur le potentiel dans les couches très fines pour pouvoir calculer les énergies des transitions intersousbandes et interpréter les résultats expérimentaux.

Les puits couplés sont à la base de plusieurs dispositifs optoélectroniques unipolaires comme par exemple les modulateurs électrooptiques [164, 165, 166] ou les lasers unipolaires (lasers à fontaine quantique [167], [168] ou à cascade quantique [169], [170]). Ces composants ont été réalisés en utilisant les semiconducteurs GaAs/AlGaAs ou InGaAs/AlInAs et fonctionnent dans le moyen et lointain infrarouge. L'utilisation des hétérostructures de nitrures ouvre la perspective d'étendre leur fonctionnement aux longueurs d'onde de télécommunications par fibre optique.

L'étude expérimentale des puits couplés GaN/AlN avec une barrière aussi fine que quelques monocouches n'a jamais été menée auparavant à cause des difficultés de fabrication des échantillons. En effet, l'épaisseur des couches et la périodicité de la structure doivent être contrôlées à une monocouche près. Nous verrons dans la section 4.2, que les progrès réalisés dans la croissance MBE des nitrures ont permis de résoudre ces difficultés.

Le principal objectif de ce chapitre consiste à comprendre le confinement électronique dans les puits couplés à partir des mesures spectroscopiques et des simulations. En particulier, nous étudierons l'effet majeur de l'épaisseur de la barrière de couplage sur l'alignement des niveaux

d'énergie des deux puits. Le chapitre est organisé comme suit : après une brève revue de la littérature, je présente dans les sections 4.1 – 4.3 la structure des échantillons, leur caractérisation en microscopie électronique à transmission et leur étude spectroscopique. Dans la section 4.4, les résultats de spectroscopie d'absorption intersousbande et de photoluminescence sont confrontés aux simulations. Une hypothèse sur la forme du potentiel dans la barrière de couplage est proposée et ensuite validée par un bon accord entre les énergies des transitions calculées et mesurées pour l'ensemble des échantillons. La dernière section est consacrée à la conception de dispositifs unipolaires fonctionnant dans la gamme $1,3 - 1,55 \mu m$.

Revue des études sur les puits couplés GaN/AlGaN

Les premières études expérimentales des structures à puits couplés dans les nitrures (GaN/Al_{0,65}Ga_{0,35}N), faites par C. Gmachl et al. à Bell Laboratories [149, 171, 150], ont montré la présence d'absorptions intersousbandes larges (FWHM ~ 300 meV) et structurées dans la gamme $\lambda = 1,35 - 2,9 \mu m$. Ces expériences ont porté sur les échantillons très fortement dopés (10^{20} cm^{-3}) dans les deux puits. A partir de calculs auto-cohérents, les auteurs ont conclu que ce dopage résulte en une dégénérescence des niveaux fondamentaux et en un peuplement des deux puits couplés (la figure 4.1 présente les mesures d'absorption ISB et les calculs des niveaux d'énergie exposés dans la référence [149]). La structuration observée a été attribuée aux absorptions du niveau dégénéré vers les niveaux excités des deux puits. Les structures avec le dopage dégénéré, étudiées par les auteurs, ne sont pas toujours adaptées aux applications optoélectroniques, car il peut être nécessaire de peupler seulement un des deux puits et de pouvoir accorder l'écart entre les niveaux fondamentaux des deux puits dans la gamme voulue.

Le confinement électronique dans les puits couplés GaN/AlN a été simulé par Suzuki et al. [172], [145]. Les auteurs ont proposé des structures absorbant à $1,3 - 1,55 \mu m$ pour des applications aux interrupteurs optiques ultra-rapides (un exemple de structure est montré sur la figure 4.2). Cependant, certaines des hypothèses de ces calculs sont contestables, comme par exemple l'introduction d'un gradient de concentration aux interfaces sur 2 – 3 monocouches [145]. En effet, l'interdiffusion GaN - AlN, qui pourrait donner lieu à un tel gradient, n'a jamais été observé dans les hétérostructures de nitrures épitaxiées par MBE [139], [137]. Nous verrons également par la suite, que le profil de potentiel dans les barrières très fines (figure 4.2) utilisé dans la référence [172] donnent des résultats contradictoires avec les expériences.

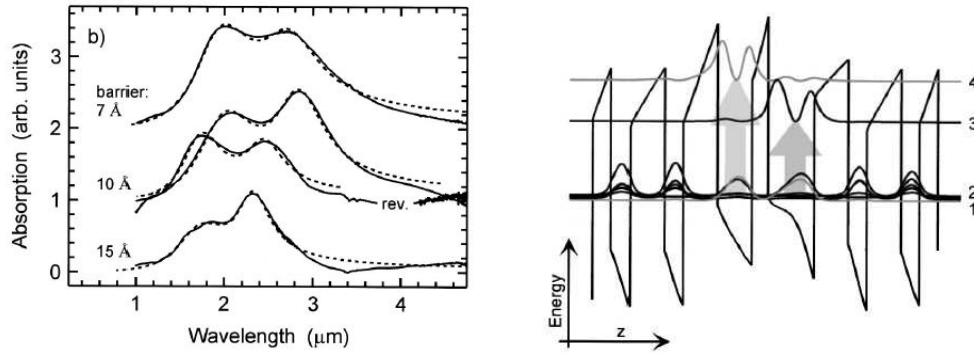


FIG. 4.1 – A gauche : absorption des puits couplés. A droite : calcul des niveaux d'énergie. Les figures sont reproduites de la référence [149].

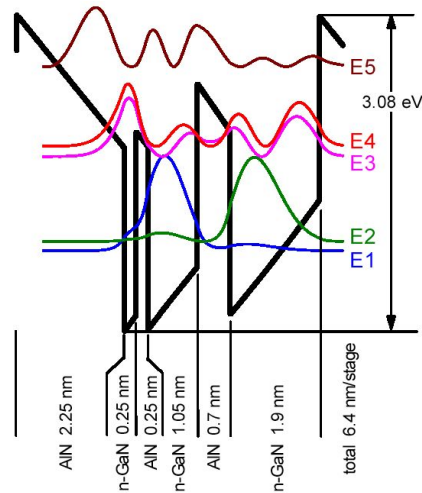


FIG. 4.2 – Profil de potentiel et les fonctions d'onde dans des puits de GaN couplés par des barrières de 1 et 3 MCs d'AlN, calculé par Suzuki [172].

La validité du formalisme de la fonction enveloppe pour des hétérostructures à couches ultra-minces a été discutée dans la littérature (voir, par exemple, [173] et les références citées dans cet article). La comparaison entre l'énergie du premier niveau électronique dans les puits GaAs/AlGaAs, calculée dans l'approximation de la fonction enveloppe et dans l'approche des liaisons fortes, montre, que les deux modèles donnent des résultats très proches même quand l'épaisseur du puits tend vers zéro.

4.1 Structure des échantillons à puits couplés

Les échantillons ont été fabriqués par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma sur des pseudo-substrats $1\mu\text{m}$ -AlN/saphir (fabriqués par NGK) et $10\mu\text{m}$ -GaN/saphir (fabriqués par Lumilog). La partie active contient 25 ou 50 périodes de doubles puits quantiques de GaN couplés par une barrière de 2 – 4 MCs d'AlN. Les périodes sont séparées par des barrières d'AlN plus épaisses (5 – 13 MCs). Les épaisseurs des puits et des barrières sont résumées dans le tableau 4.1. Pour les échantillons caractérisés en microscopie électronique à transmission, les épaisseurs mesurées sont données entre parenthèses. Dans chaque période, le premier ou le deuxième puits¹ est dopé avec du silicium à $3 - 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dans le tableau 4.1 le puits dopé est marqué en gras. La couche tampon de GaN, déposée en-dessous de la région active, est dopée Si à $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dans le cas des échantillons avec la barrière de couplage de 4 monocouches, un superréseau a été déposé sur le quasi-substrat avant de faire croître la partie active, afin de réduire la densité de dislocations traversantes².

La structure des échantillons est schématisée sur la figure 4.3. Les notations du tableau 4.1 sont expliquées sur le schéma 4.4. Dans la suite, nous allons utiliser la convention suivante pour citer les épaisseurs des couches : $L_w^1/L_b^c/L_w^2/L_b^s$ avec l'épaisseur du puits dopé marquée en gras.

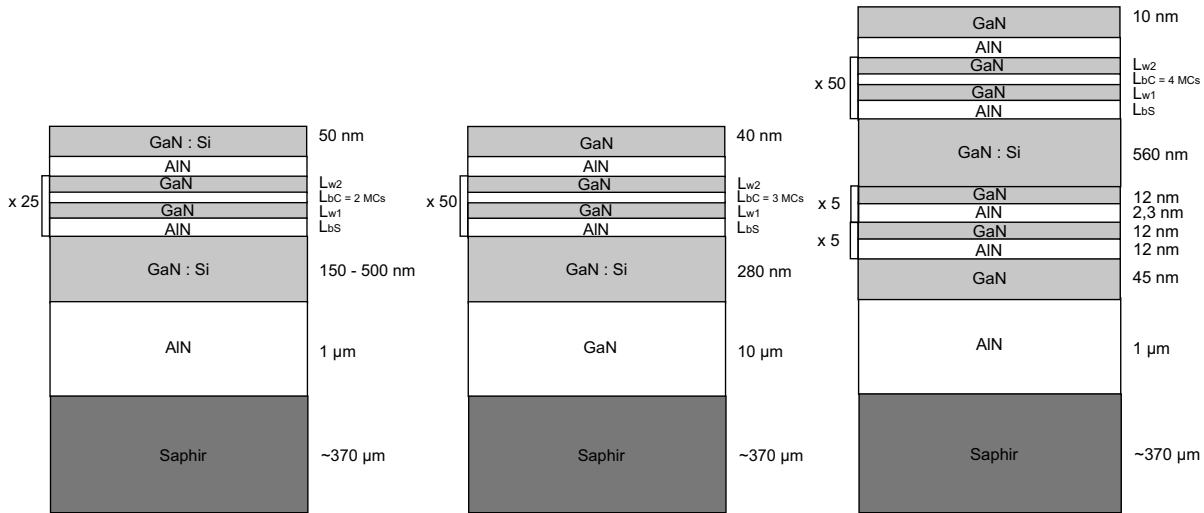


FIG. 4.3 – Structure des échantillons avec $L_b^c = 2$ MCs (à gauche), $L_b^c = 3$ MCs (au centre) et $L_b^c = 4$ MCs (à droite).

¹L'ordre est défini selon l'axe de croissance.

²Les études TEM montrent que c'est effectivement la cas : la densité de dislocations est réduite d'un facteur 2.

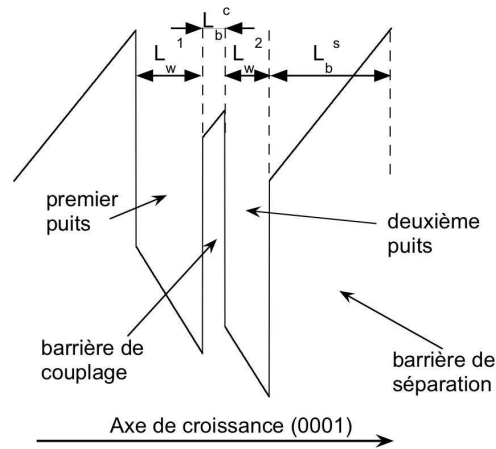


FIG. 4.4 – Schéma des puits couplés expliquant les notations utilisées dans la suite.

Les structures étudiées ont été dessinées premièrement pour mettre en évidence le couplage entre les puits et deuxièmement pour fabriquer des modulateurs ou des émetteurs à fontaine quantique. Pour cela, nous avons fait des simulations du confinement et ensuite choisi les épaisseurs des couches de façon à obtenir les transitions vers les états excités dans la gamme $1,3 - 1,55 \mu m$ et un écart entre les niveaux fondamentaux des deux puits de l'ordre de $100 - 300$ meV. Les résultats expérimentaux obtenus ont été radicalement différents de nos attentes et nous ont amené à repenser le modèle initial, utilisé pour les simulations.

4.2 Mesure des épaisseurs des couches en microscopie électronique à transmission

Pour simuler le confinement dans les puits couplés, il est essentiel de connaître les épaisseurs des couches avec une grande précision. Nous avons vu sur l'exemple des puits isolés (chapitre 3), que les épaisseurs nominales, c'est-à-dire estimées à partir du temps de croissance, sont parfois fortement différentes des valeurs réelles. Pour les structures périodiques à puits quantiques isolés, étudiées dans le chapitre 3, nous avons utilisé principalement la diffraction des rayons X pour déterminer les épaisseurs des puits et des barrières. Cependant, dans le cas des puits couplés, les spectres de diffraction sont difficiles à interpréter. En effet, à partir du diffractogramme il est possible de remonter à la période de la structure, mais pas aux épaisseurs individuelles des puits et des barrières [171].

TAB. 4.1 – Structure des échantillons. Notations : L_w^1 et L_w^2 — l'épaisseur nominale (mesurée en TEM) du premier et du deuxième puits quantiques en monocouches ; L_b^c et L_b^s — l'épaisseur nominale (mesurée en TEM) des barrières de couplage et de séparation en monocouches ; N — nombre de périodes ; subs — couche tampon utilisée, PL (ISB) – énergie de photoluminescence (absorption intersousbande) avec ses élargissements. L'épaisseur du puits dopé est marquée en gras. Les structures avec la barrière de couplage de 4 MCs sont regroupées dans la première partie du tableau, celles avec 3 MCs — dans sa deuxième partie et celles avec 2 MCs — dans sa troisième partie.

Num.	L_w^1 (MCs)	L_b^c (MCs)	L_w^2 (MCs)	L_b^s (MCs)	N	subs.	PL (FWHM) (eV)	ISB (FWHM) (eV)
E408	7 (5 - 6)	4 (3 - 4)	4 (3 - 4)	7,5 (7)	50	AlN	3,572 (0,167)	0,8 + 0,88 + 0,96 (0,33)
E410	4 (3 - 4)	4 (3 - 4)	6 (4 - 5)	6 (6 - 7)	50	AlN	3,684 (0,183)	0,8 ; 0,88 (0,215)
E400	5,5 (4 - 5)	3 (3)	5 (4 - 5)	5 (5)	50	GaN	3,722 (0,18)	0,85 (0,24)
E401	4	3	4	5	50	GaN	3,848 + 3,975 (0,25)	0,97 (0,14)
E457	4 (2 - 3)	3 (3)	4 (3)	5 (4 - 6)	50	GaN	3,33 ; 3,974 (0,145)	1,02 (0,11) ; 0,62 (0,115)
E460	5,5 (3 - 4)	3 (2 - 3)	5 (3 - 4)	5 (5)	50	GaN	3,847 (0,16)	0,98 (0,11) ; 0,61 (0,12)
E554	7 (2 - 3)	2 (1 - 2)	5 (3 - 4)	13 (11 - 12)	25	AlN	3,307 + 3,493 (0,36)	1,033 (0,14) ; 0,7 + 0,79 (0,24)
E626	8 (5 - 6)	2 (1 - 2)	5 (3 - 4)	13 (11 - 12)	25	AlN	2,947 + 3,06 (0,28)	0,58 (0,13) ; 0,974 (0,122)
E627	7 (4 - 5)	2 (1)	6 (4 - 5)	13 (11 - 12)	25	AlN	3,125 (0,245)	0,615 (0,16) ; 0,953 (0,135)
E628	8 (6 - 5)	2 (1 - 2)	6 (4 - 5)	13 (10 - 11)	25	AlN	2,97 + 3,08 (0,276)	0,58 (0,16) ; 0,926 (0,13)
E629	9	2	5	13	25	AlN	3,077 + 2,94 (0,25)	0,56 (0,165) ; 0,964 (0,115)

Nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission comme technique de mesure des épaisseurs. En plus des épaisseurs moyennes, les images TEM fournissent des informations sur les fluctuations d'épaisseur à la fois dans le plan des couches et entre les différentes périodes. Elles renseignent aussi sur la présence de *cracks* refermés ou autres défauts dans la partie active.

Les caractérisations TEM ont été faites par Thilo Remmele et Martin Albrecht à l'Institut für Werkstoffwissenschaften und Mikrocharakterisierung de l'Université de Friedrich-Alexander d'Erlangen-Nürnberg.

Echantillons avec une barrière de couplage de 4 monocouches (E408 et E410)

Il existe différentes techniques pour analyser les images TEM. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode d'analyse des contrastes dans l'intensité transmise. La figure 4.5 présente les images TEM à haute résolution des échantillons E410 et E408. Le profil d'intensité transmise, qui permet de mesurer les épaisseurs des couches, est montré sur la figure 4.6 pour 5 périodes des puits couplés dans E410. Les oscillations correspondent aux diffractions venant des plans atomiques (0002). La distance entre deux oscillations successives est égale à 1 MC suivant l'axe c . L'intensité moyenne est plus grande dans les couches d'AlN.

Une forte variation des épaisseurs d'une période à l'autre a été trouvée dans ces échantillons. Les valeurs moyennes des épaisseurs des couches sont les suivantes :

E410 — $L_w^1 = 3 - 4$ MCs, $L_b^c = 3 - 4$ MCs, $L_w^2 = 4 - 5$ MCs et $L_b^s = 6 - 7$ MCs ;

E408 — $L_w^1 = 5 - 6$ MCs, $L_b^c = 3 - 4$ MCs, $L_w^2 = 3 - 4$ MCs et $L_b^s = 7$ MCs.

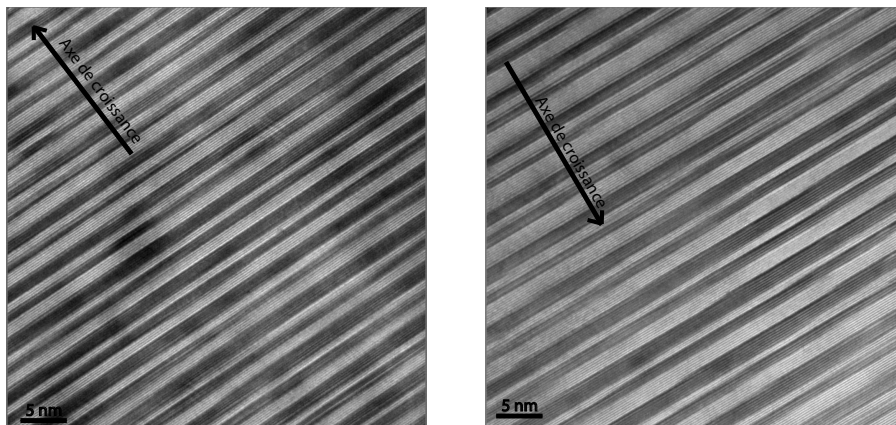


FIG. 4.5 – Images HRTEM des échantillons E410 (à gauche) et E408 (à droite).

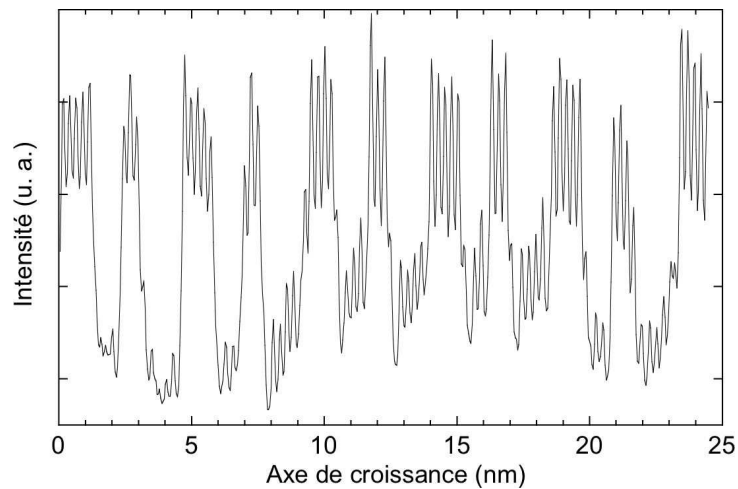


FIG. 4.6 – Profil des contrastes dans E410 permettant de déterminer l'épaisseur des couches (une oscillation correspond à une monocouche selon l'axe c)

Echantillons avec une barrière de couplage de 3 monocouches (E400 – E460)

La figure 4.7 montre les images TEM à haute résolution des échantillons E460, E457 et E400.

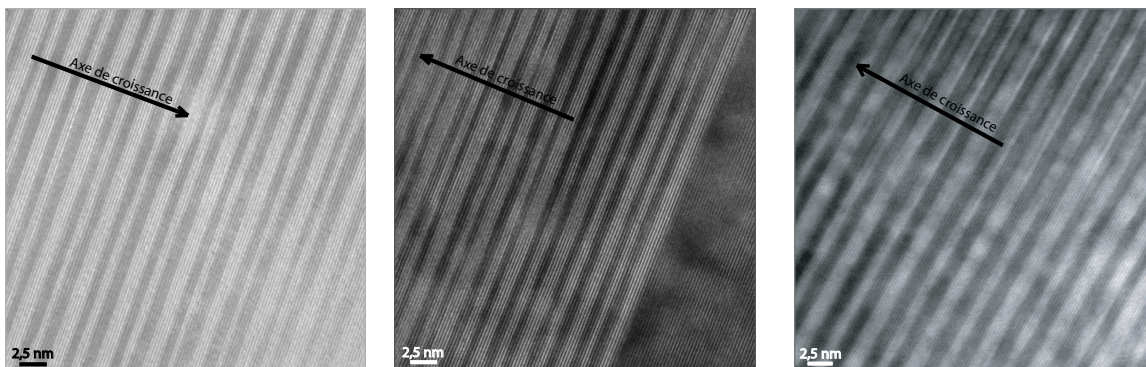


FIG. 4.7 – De gauche à droite : images HRTEM des échantillons E460, E457 et E400.

La structure active est homogène dans E460 (figure 4.7 à gauche), pour la majorité des périodes $L_w^1 = 3$ MCs, $L_b^c = 3$ MCs, $L_w^2 = 4$ MCs et $L_b^s = 5$ MCs. Les combinaisons 3/3/3/5 et 4/2/4/5 monocouches sont également présentes.

Dans l'échantillon E457, la structure est assez régulière près de la couche tampon (figure 4.7 au centre) avec des épaisseurs de 2/3/3/5 et 3/3/3/5 monocouches. Cependant, au centre de la région active il y a des périodes, où la barrière de couplage est absente (l'image correspondant

à cette situation est montrée sur la figure 4.8).

Dans E400 (figure 4.7 à droite), la structure est homogène avec les épaisseurs des couches de $5/3/5/5$, $4/3/5/5$, $5/bf3/4/5$ et $4/3/4/5$ monocouches.

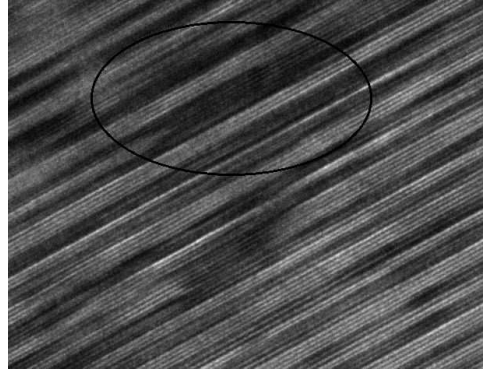


FIG. 4.8 – Image HRTEM de l'échantillon E457 montrant l'endroit, où la barrière de couplage a disparu.

Echantillons avec une barrière de couplage de 2 monocouches (E554 et E626 – E628)

La figure 4.9 présente deux images TEM à haute résolution de l'échantillon E554 correspondant à une région près de la couche tampon de GaN (à gauche) et une région au centre de la partie active (à droite). Ces images montrent, que l'épaisseur du premier puits est de 2 MCs dans la première région et plutôt de 3 MCs (plus rarement 4 MCs) dans la deuxième. Le deuxième puits a une épaisseur de 3 – 4 MCs. La barrière de couplage est de 1 – 2 MCs et peut même complètement disparaître en certains endroits.

Les épaisseurs des puits déduites des mesures TEM sont plus faibles que les valeurs nominales (l'épaisseur totale des deux puits plus la barrière de couplage mesurée en TEM est ~ 2 nm à comparer avec la valeur nominale de 3,5 nm). Cela est probablement lié au même problème avec la cellule d'azote, que nous avons déjà rencontré dans le cas des puits isolés (voir la section 3.2). Cela se traduit aussi par une épaisseur de la couche de surface de GaN égale à 37 nm au lieu de l'épaisseur prévue de 50 nm.

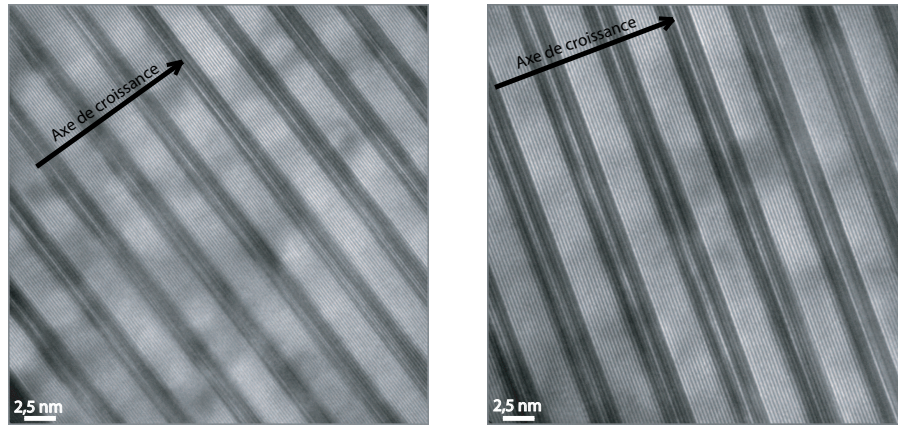


FIG. 4.9 – Deux images HRTEM de l'échantillon E554 : une région près de la couche tampon de GaN (à gauche) et une région au centre de la partie active (à droite).

Cracks enterrés dans la région active

Les défauts perpendiculaires au plan des couches ont été observés dans la partie active des échantillons E400 – E554. La figure 4.10 en montre des exemples. Ces défauts sont des fissures, qui se forment pendant la croissance pour relaxer la contrainte. Leur “racine” se situe dans la couche tampon de GaN. Ils peuvent traverser toute la région active (figure 4.10 au centre) ou se refermer après une dizaine de périodes.

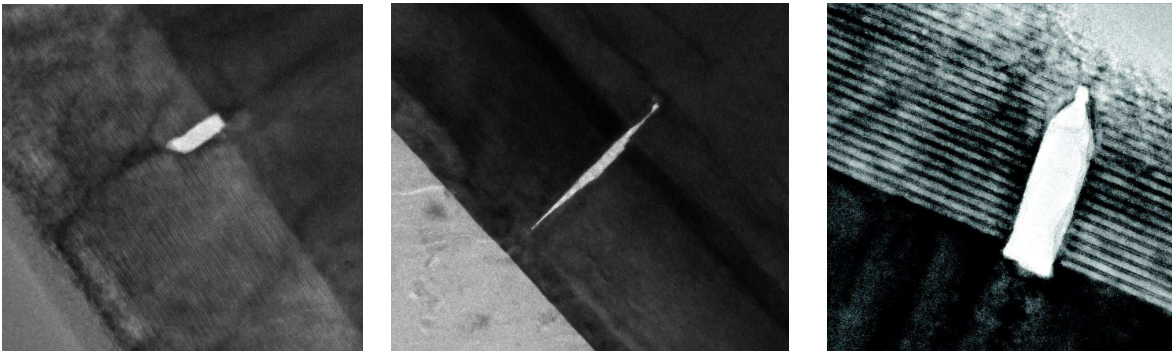


FIG. 4.10 – De gauche à droite : images TEM des échantillons E410, E460 et E554, qui montrent des *cracks* enterrés dans la région active.

Ces défauts présentent un obstacle pour l'application d'une tension, car ils peuvent court-circuiter la région active³.

³Des tentatives des mesures de la modification de l'absorption intersousbande sous tension ont été faites par

La série des échantillons E626 – E628 illustre les progrès réalisés en épitaxie MBE des nitrures. Le problème des *cracks* enterrés a été résolu et la périodicité de la région active a été considérablement améliorée. Des barrières de couplage avec une épaisseur aussi fine que 1 – 2 MCs ont été fabriquées, ce qui représente l'état de l'art pour l'épitaxie MBE.

La figure 4.11 présente les images TEM à haute résolution des échantillons E628, E627 et E626. Le profil d'intensité pour l'échantillon E628 (figure 4.12) montre une excellente périodicité de la structure.

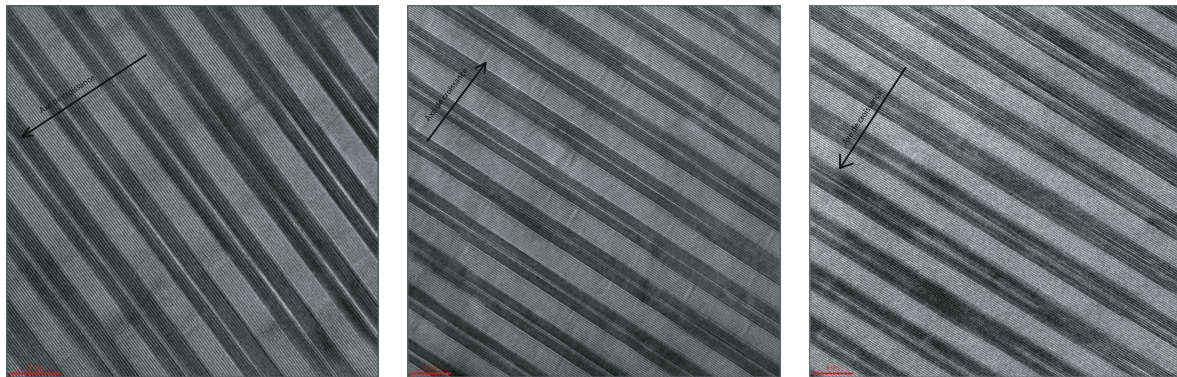


FIG. 4.11 – Images HRTEM des échantillons E628 (à gauche), E627 (au centre) et E626 (à droite).

On note que dans la série E626 – E628, l'épaisseur obtenue est de 2 – 3 MCs plus faible que la valeur nominale.

Il existe des endroits, où la barrière de couplage disparaît sur des longueurs de 5 – 10 nm. Ces régions, qui constituent des minima de potentiel, peuvent localiser les porteurs dans le plan des couches. Elles doivent se manifester dans les spectres de photoluminescence par des pics à basse énergie.

Les épaisseurs déduites des mesures TEM sont résumées dans le tableau 4.1.

L. Doyennette sur l'échantillon E408. Même pour les plus petits contacts utilisés ($75 \times 75 \mu m^2$), ces mesures n'ont montré qu'un courant de fuite.

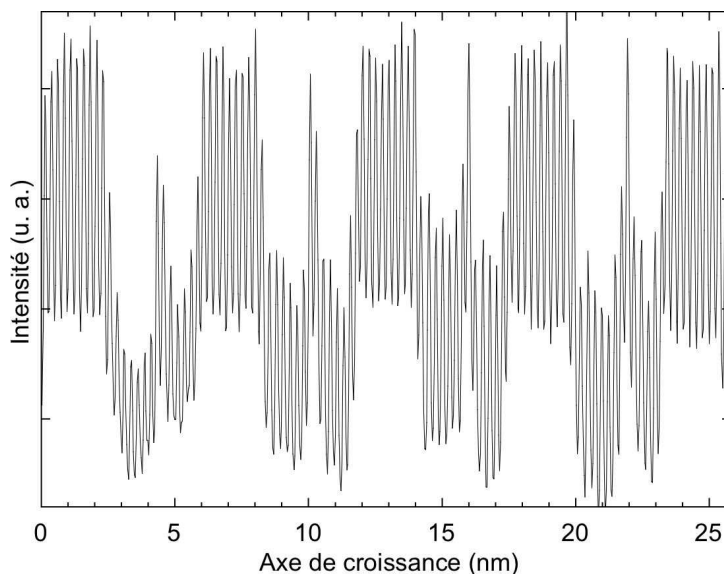


FIG. 4.12 – Profil d'intensité pour 4 périodes de E628.

4.3 Mesures spectroscopiques

Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées en utilisant les mêmes techniques spectroscopiques que dans le cas des puits isolés, notamment la photoluminescence et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (pour les détails voir les sections 3.3 et 3.4). Toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante.

Photoluminescence

Les figures 4.13 et 4.14 montrent les spectres de photoluminescence des échantillons avec la barrière de couplage de 2, 3 et 4 monocouches. Comme dans le cas des puits quantiques isolés (étudiés dans le chapitre 3), les spectres de PL présentent un pic qui peut être structuré.

Pour les échantillons avec la barrière de couplage de 2 monocouches (figure 4.13), la PL des puits quantiques a une énergie inférieure à celle du gap de GaN. La largeur à mi-hauteur reste entre 250 et 280 meV dans E626 – E629. Elle augmente fortement dans E554 (à 360 meV), ce qui suggère une mauvaise homogénéité de cet échantillon conformément aux résultats des mesures TEM.

Dans les échantillons avec la barrière de couplage de 3 et 4 monocouches (figure 4.14), la PL se situe à une énergie plus haute (3,57 – 3,97 eV). Son élargissement est plus faible que dans la

série d'échantillons avec $L_b^c = 2$ MCs (entre 160 meV et 250 meV).

Les énergies de PL et leur largeur à mi-hauteur sont rassemblées dans le tableau 4.1.

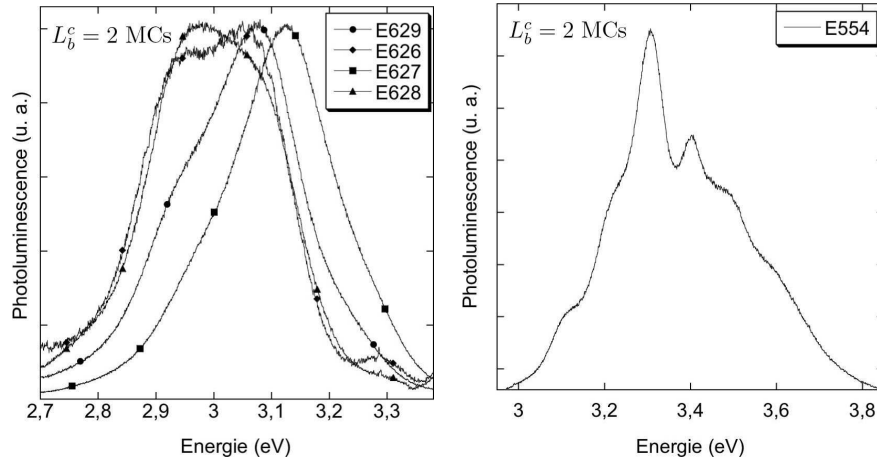


FIG. 4.13 – Photoluminescence des échantillons E626 – E629 (à gauche) et E554 (à droite) (barrière de couplage $L_b^c = 2$ MCs).

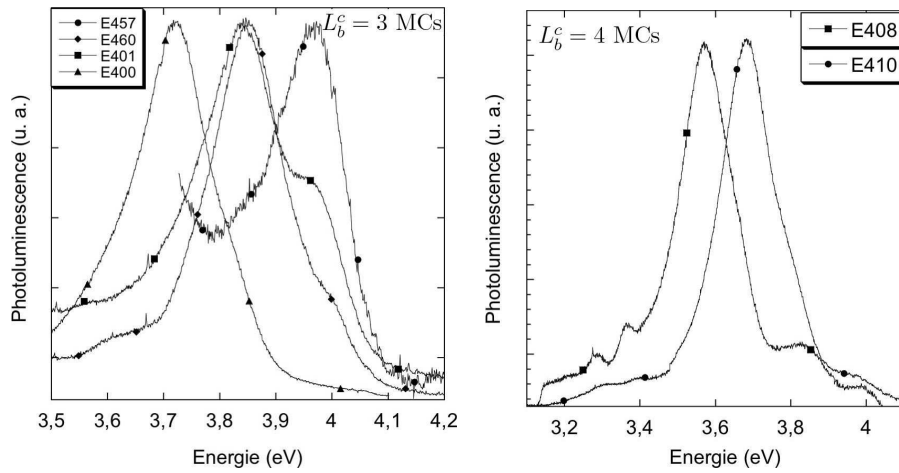


FIG. 4.14 – Photoluminescence des échantillons E400 – E460 ($L_b^c = 3$ MCs) (à gauche) et des échantillons E408 et E410 ($L_b^c = 4$ MCs) (à droite).

Absorptions intersousbandes

Tous les échantillons étudiés montrent de l'absorption intersousbande. Les figures 4.15 – 4.17 montrent respectivement les spectres de transmission en polarisation p et s pour les échantillons avec la barrière de couplage de 2, 3 et 4 monocouches.

La transmission en polarisation s est modulée par des oscillations Fabry-Perot dont la période dépend du quasi-substrat utilisé (elles sont plus serrées dans le cas du substrat Lumilog, car la couche tampon est 10 fois plus épaisse que le celle du template NGK). La manière dont la transmission chute à basse énergie dépend également du quasi-substrat : elle est abrupte et se situe à $\sim 0,3$ eV dans le cas de $1\mu\text{m}$ -AlN/saphir (figure 4.15), tandis que pour les échantillons sur $10\mu\text{m}$ -GaN/saphir la décroissance commence déjà à partir de 0,45 eV (figure 4.16).

Dans les échantillons avec la barrière de couplage de 2 monocouches (figure 4.15), deux absorptions polarisées p sont présentes avec des amplitudes assez proches. Dans la série E626 – E629, ces absorptions se situent respectivement à 0,56 – 0,61 eV et à 0,91 – 0,97 eV. Le pic à haute énergie atteint 1,03 eV ($1,2\ \mu\text{m}$) dans E554.

Pour E460 et E457 ayant $L_b^c = 3$ MCs (figure 4.16), il y a également deux pics d'absorption ISB, mais avec des amplitudes différentes. Les deux autres échantillons avec la barrière de couplage de 3 monocouches E400 et E401 ont respectivement la même structure nominale que E460 et E457, mais le dopage est introduit dans le premier puits. Nous trouvons pour ces échantillons une seule absorption, qui est structurée dans le cas de E400.

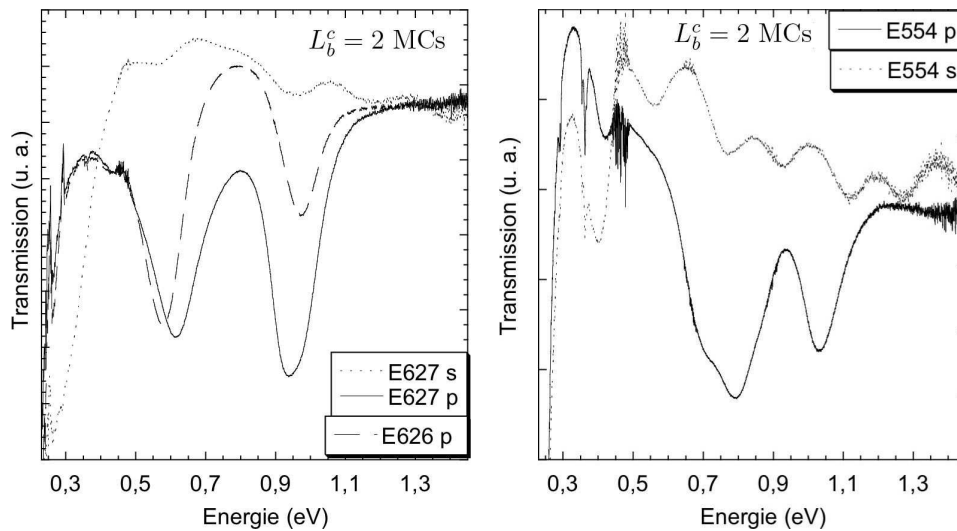


FIG. 4.15 – Transmission des échantillons avec $L_b^c = 2$ MCs : E627 (polarisations p (traits pleins) et s (traits pointillés)) et E626 (polarisation p (traits discontinus)) (à gauche) et E554 (polarisations p (traits pleins) et s (traits pointillés)) (à droite).

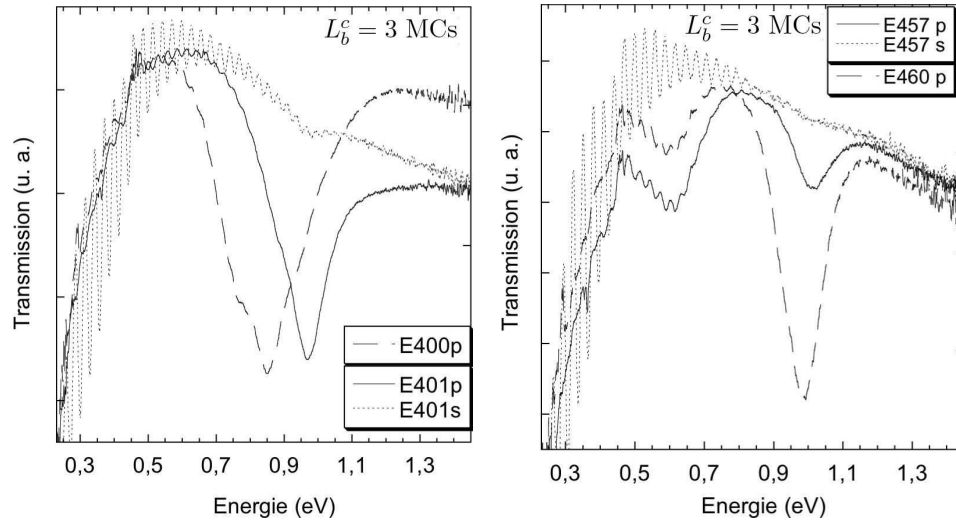


FIG. 4.16 – Transmission des échantillons avec $L_b^c = 3$ MCs : E401 (polarisations p (traits pleins) et s (traits pointillés)) et E400 (polarisations p (traits discontinus)) (à gauche) et E457 (polarisations p (traits pleins) et s (traits pointillés)) et E460 (polarisation p (traits discontinus)) (à droite).

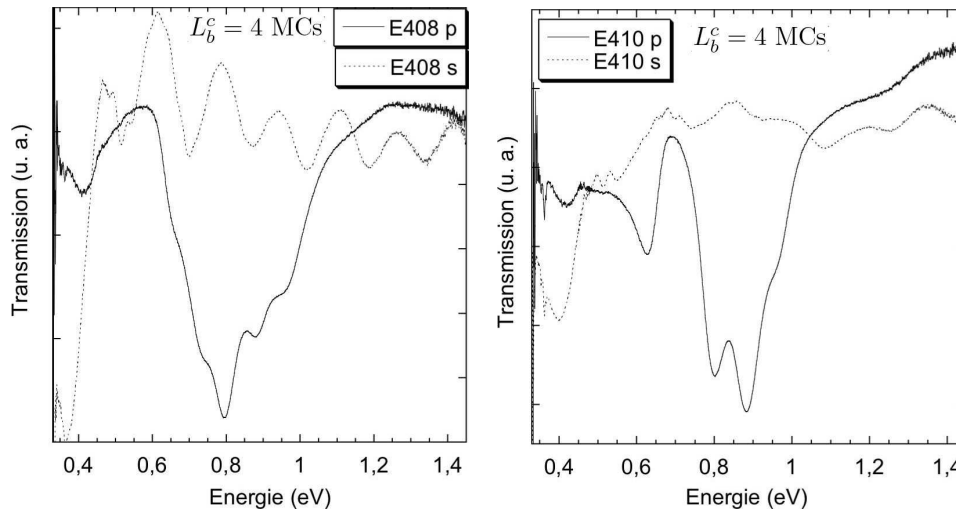


FIG. 4.17 – Transmission des échantillons avec $L_b^c = 4$ MCs : E408 (polarisations p (traits pleins) et s (traits pointillés)) (à gauche) et E410 (polarisations p (traits pleins) et s (traits pointillés)) (à droite).

Pour les échantillons avec $L_b^c = 4$ MCs (figure 4.17), l'absorption est large et structurée. Comme dans le cas des échantillons QWIPs (voir section 3.4), le pic à $\sim 0,6$ eV dans le

spectre de E410 provient probablement de l'absorption du superréseau déposé en dessous de la partie active. Dans E408 cette absorption probablement se recouvre avec l'absorption ISB de la structure active, qui est très large.

Les énergies des absorptions intersousbandes sont récapitulés dans le tableau 4.1⁴.

4.4 Interprétation des mesures spectroscopiques

La difficulté principale dans le calcul des niveaux d'énergie dans les puits couplés GaN/AlN vient de la présence du champ interne dans les puits et les barrières. Ce champ, déterminé par la discontinuité de polarisation entre GaN et AlN, affecte fortement le profil du potentiel. Entre autres, la valeur du champ dans la barrière de couplage a une influence majeure sur les énergies des transitions intersousbandes dans les puits couplés. Dans cette section, nous essayerons de déterminer le profil du potentiel et la structure électronique à partir des résultats de mesures optiques. Nous étudierons séparément le cas de la barrière de couplage de 2, 3 et 4 monocouches, en commençant par la barrière la plus fine.

4.4.1 Estimation de la courbure de bande sur la région active

Le calcul du profil de bande dans l'approximation de Thomas-Fermi révèle le même comportement général du potentiel en bande de conduction que dans le cas des puits isolés (voir la section 2.4). La figure 4.18 montre le potentiel calculé pour 8 périodes de puits couplés de l'échantillon E628. A l'exception des puits situés près de la couche GaN de surface, la condition de la chute nulle du potentiel aux bornes d'une période peut être appliquée.

Il ressort du calcul, que le champ a la même valeur dans les deux puits (dans les deux barrières) et peut être calculé comme

$$\begin{aligned} F_w &= -\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{L_b}{L_b + L_w} \\ F_b &= \frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{L_w}{L_b + L_w}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

ou F_w (F_b) est le champ dans les puits (les barrières).

⁴Pour les pics structurés, le tableau 4.1 donne les énergies des structures, séparées par des signes “+” et entre parenthèses l'élargissement commun du pic

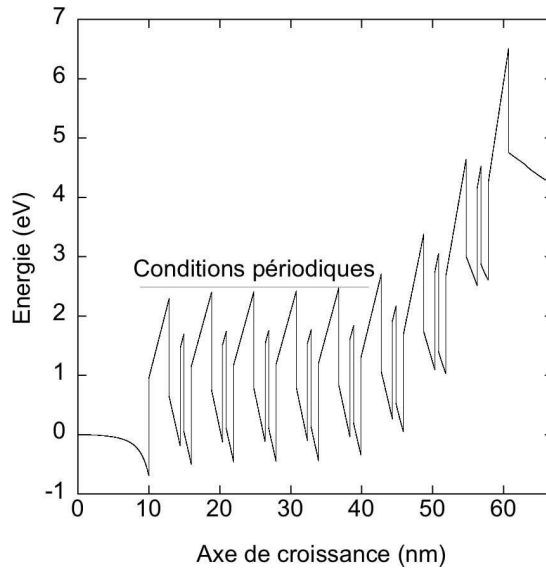


FIG. 4.18 – Profil de potentiel en bande de conduction calculé dans l’approximation de Thomas-Fermi pour l’échantillon E628.

Dans la suite, nous admettons les conditions périodiques et restreignons le calcul à une période. Nous utilisons les paramètres établis dans le chapitre 3, c’est-à-dire la discontinuité de polarisation $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 10$ MV/cm et la discontinuité de potentiel en bande de conduction $\Delta E^C = 1,75$ eV.

4.4.2 Echantillons avec une barrière de couplage de 2 monocouches

La forme du potentiel dans une barrière ultra-mince

Prenons l’échantillon E628 qui d’après les images TEM semble présenter la meilleure qualité (le moins de fluctuations dans le plan des couches et d’une période à l’autre) et pour lequel les valeurs des épaisseurs sont $L_w^1 = 6$ MCs, $L_b^c = 2$ MCs, $L_w^2 = 4$ MCs et $L_b^s = 11$ MCs. La figure 4.19 à gauche montre le calcul des transitions intersousbandes et interbandes en utilisant les épaisseurs mesurées en TEM. La photoluminescence est prédite par le calcul à 3,29 eV au lieu de l’énergie ~ 3 eV trouvée expérimentalement. La figure 4.19 à droite présente le spectre d’absorbance calculé et mesuré. Le spectre calculé montre deux pics d’absorption à haute énergie (à 0,906 eV et 1,074 eV), or les valeurs mesurées sont 0,58 eV et 0,93 eV. Le pic à basse énergie dans le spectre calculé se situe en-dessous de la coupure de saphir, ce qui nous empêche de confirmer ou infirmer expérimentalement sa présence.

La simulation donne des résultats radicalement différents des mesures. C'est aussi le cas pour les autres échantillons avec la barrière de couplage de 2 MCs : les calculs surestiment l'énergie de la photoluminescence et prédisent des absorptions intersousbandes très différentes des résultats expérimentaux.

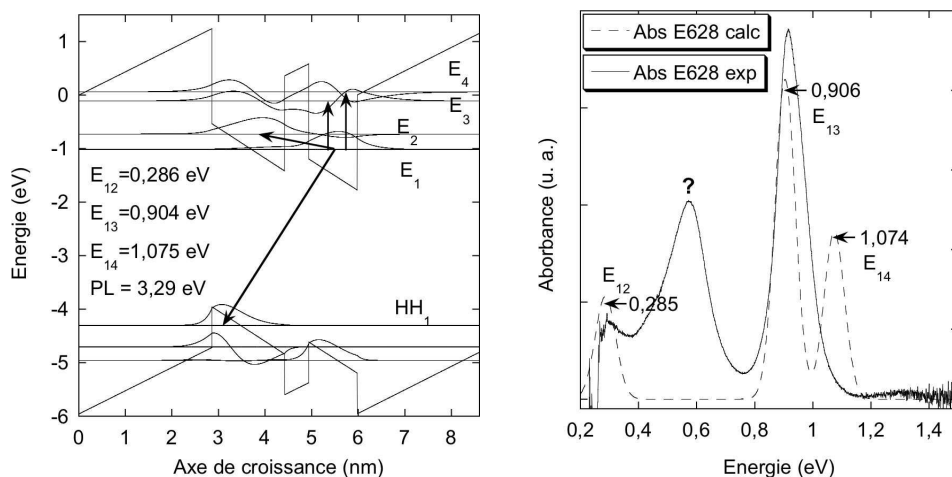


FIG. 4.19 – A gauche : calcul des niveaux d'énergie dans E628. A droite : spectre d'absorbance mesuré (traits pleins) et calculé (traits pointillés) pour E628. Les épaisseurs utilisées dans le calcul sont celles mesurées en TEM.

Dans ce calcul, nous avons supposé que la discontinuité de bande entre GaN et AlN est abrupte. Or, Bernardini et Fiorentini [154] ont montré que cette dernière s'étale sur une monocouche, la variation du potentiel étant presque linéaire entre ceux de GaN et d'AlN (voir la section 2.5). Ainsi le profil de potentiel de la figure 4.19 est inexact. Pour une barrière aussi fine que 1 – 2 monocouches d'épaisseur, les charges de surfaces dues à la discontinuité de polarisation électrique sont spatialement confondues et pour cette raison ne peuvent pas créer de champ dans la barrière de couplage opposé à celui des puits. Autrement dit, la barrière très fine doit être considérée comme une perturbation introduite dans un puits quantique large.

Le profil de potentiel tenant compte de la discontinuité de potentiel étalée sur 1 MC est montré sur la figure 4.20 avec les niveaux d'énergie correspondants. Pour l'énergie de la photoluminescence l'accord est considérablement amélioré par la modification du potentiel : nous trouvons 3,06 eV ce qui est très proche de la valeur expérimentale. Le spectre d'absorbance simulé (figure 4.20 à droite) reproduit très bien le spectre expérimental.

Nous avons choisi d'approximer la barrière de couplage par un potentiel triangulaire conformément à la variation linéaire du potentiel entre GaN et AlN prédite par Bernardini et Fiorentini [154]. Pour trouver sa forme exacte, le recours aux calculs *ab initio* est nécessaire ce qui dépasse le cadre de ce travail. La forme du potentiel affecte le couplage entre les puits et sa connaissance est donc importante pour le calcul des forces d'oscillateur et pour simuler correctement les spectres d'absorption.

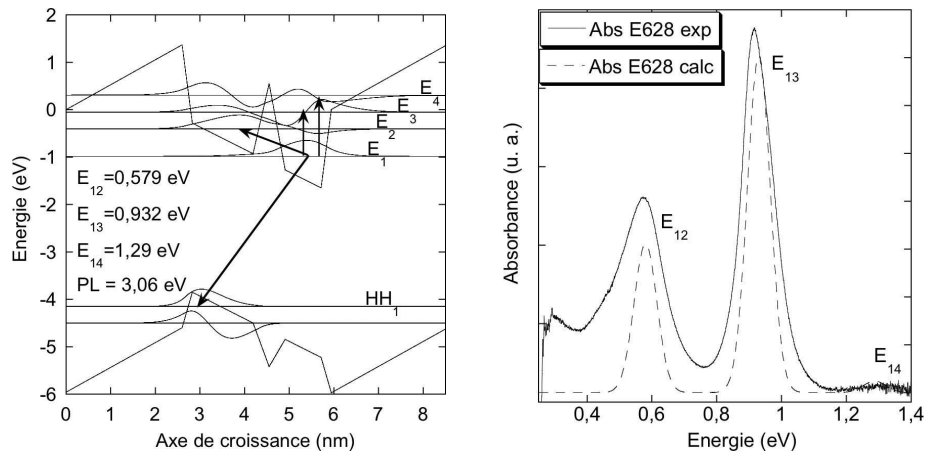


FIG. 4.20 – A gauche : calcul des niveaux d'énergie dans E628 en utilisant le profil de potentiel proposé par Bernardini [154]. A droite : spectre d'absorbance mesuré (traits pleins) et simulé (traits pointillés) pour E628. Les épaisseurs utilisées dans le calcul sont déduites des mesures TEM.

Calcul des énergies des transitions

Pour vérifier la validité de l'hypothèse faite sur l'alignement des deux puits, nous avons simulé et comparé avec l'expérience les spectres d'absorbance intersousbande et de photoluminescence pour tous les échantillons avec la barrière de couplage de 2 monocouches. Les études TEM ont montré, que l'épaisseur des couches fluctue d'une période à l'autre. Pour en tenir compte, le spectre est simulé en sommant les contributions des structures avec des couches d'épaisseur différente.

Les figures 4.21 et 4.22 comparent les spectres expérimentaux et simulés de l'absorbance et de la photoluminescence pour E626 – E628. Pour la simulation de la photoluminescence, nous avons utilisé une forme de raie gaussienne avec un élargissement de 100 meV centrée à l'énergie $E_1 - HH_1$ calculée.

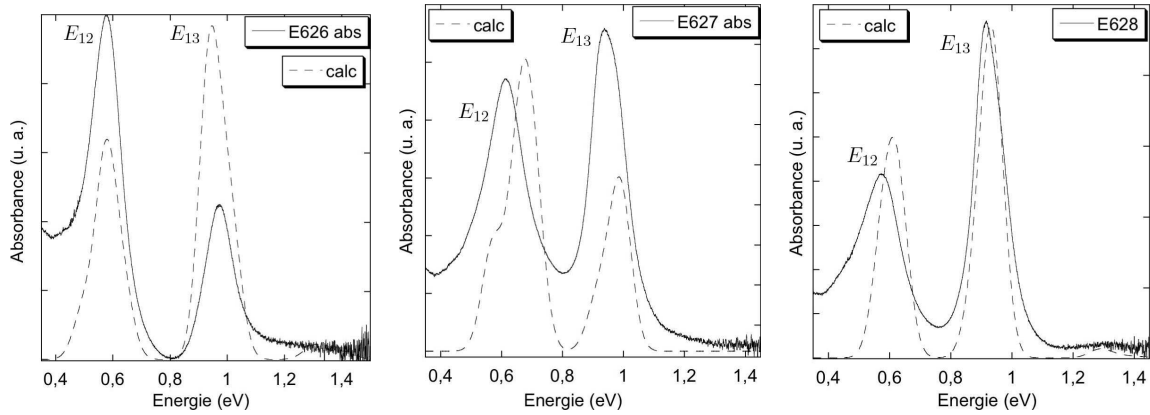


FIG. 4.21 – Absorbance simulée (traits pointillés) et mesurée (traits pleins) dans les échantillons E626 – E628. Les valeurs de L_w^1 , L_b^c , L_w^2 et L_b^s déduites des images TEM, utilisées dans les simulations, sont les suivantes : E626 (5/2/3/11, 6/2/4/11, 5/2/4/11), E627 (4/2/4/11, 4/1/5/11, 5/1/5/11, 5/1/4/11) et E628 (6/2/4/11, 5/2/4/11, 6/1/5/11).

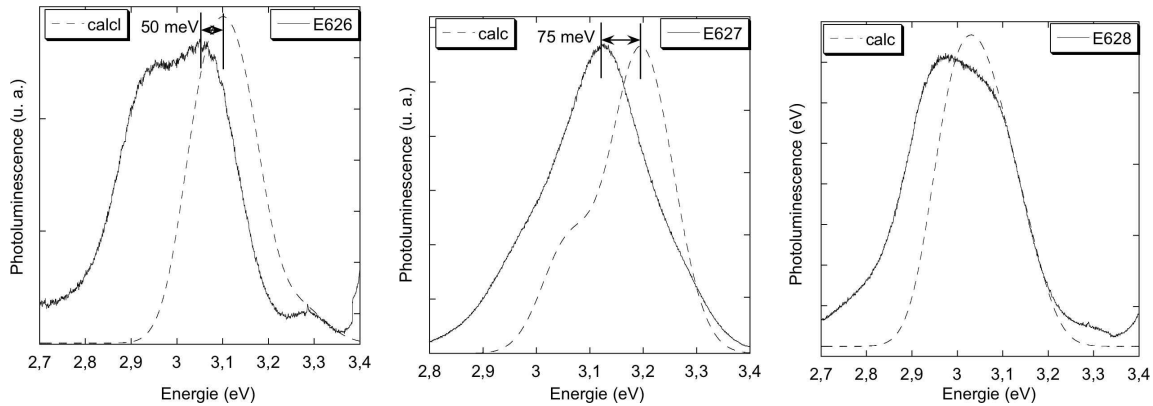


FIG. 4.22 – Photoluminescence simulée (traits pointillés) et mesurée (traits pleins) dans les échantillons E626 – E628. Dans les calculs, les épaisseurs utilisées sont celles de la figure 4.21.

Un bon accord est trouvé pour l'énergie des absorptions intersousbandes. Les énergies de PL obtenues sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales, mais l'écart reste inférieur à 75 meV. Il est possible, que l'épaule à basse énergie (par exemple, dans E626) puisse provenir des endroits où la barrière de couplage a localement disparu.

L'inhomogénéité est plus forte dans l'échantillon E554. Près de la couche tampon l'épaisseur du premier puits est $L_w^1 = 2$ MCs, puis au centre de l'échantillon elle devient égale à 3 MCs. L'épaisseur du deuxième puits fluctue entre 3 et 4 MCs et celle de la barrière de couplage – entre

1 et 2 MCs. Les combinaisons suivantes de L_w^1 , L_b^c , L_w^2 et L_b^s trouvées dans les images TEM ont été utilisées dans les calculs : 2/2/3/11 ; 2/1/4/11 ; 3/2/3/11 ; 3/2/4/11 ; 3/1/4/11 ; 3/1/3/11 ; 4/1/4/11. Les résultats de simulation de l'absorbance et de la photoluminescence sont montrés sur la figure 4.23. On observe clairement l'effet des fluctuations de monocouches sur l'énergie de la transition $E_1 - E_2$: le pic correspondant à cette transition est large et structuré. Ce comportement est reproduit par le spectre simulé.

La luminescence de E554 est très large à cause de la forte inhomogénéité de cet échantillon. La PL simulée (figure 4.23 à droite) correspond à la partie à haute énergie du spectre expérimental. La partie à basse énergie provient probablement des “trous” dans la barrière de couplage, c'est-à-dire des endroits où les deux puits couplés se rejoignent pour former un seul puits large. Sur la figure 4.23 à droite, la courbe en traits discontinus représente la luminescence calculée pour un puits dont la largeur est de 8 et 9 monocouches. En effet, son énergie correspond à la partie à basse énergie du spectre de PL de E554.

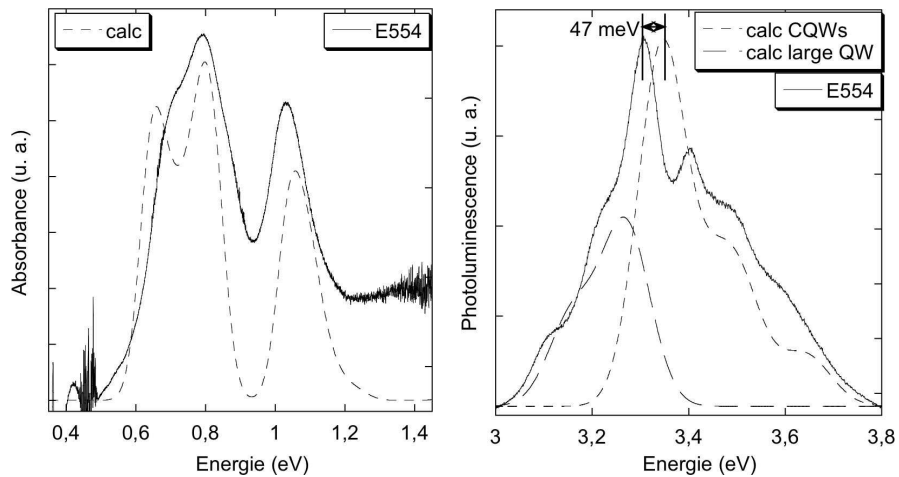


FIG. 4.23 – Spectres simulés (traits pointillés) et mesurés (traits pleins) de l'échantillon E554. À gauche – l'absorbance intersousbande, à droite – la photoluminescence. Courbe en traits discontinus sur la figure de droite correspond à la simulation de PL des puits isolés de 8 et 9 MCs d'épaisseur.

4.4.3 Échantillons avec une barrière de couplage de 3 et 4 monocouches

Forme du potentiel

L'accord obtenu entre les spectres expérimentaux et les simulations pour les échantillons avec $L_b^c = 2$ MCs justifie l'hypothèse que nous avons faite sur la forme du potentiel aux interfaces. Pour les échantillons avec $L_b^c = 3$ ou 4 MCs, l'épaisseur de la barrière de couplage est suffisante pour que le champ de signe opposé à celui dans les puits se manifeste dans cette barrière. Nous supposons toujours, que le potentiel a la forme calculée par Bernardini, c'est-à-dire l'offset entre GaN et AlN s'étale sur 1 MC de chaque côté de la barrière ce qui réduit son épaisseur effective (un exemple de potentiel en bande de conduction est montré sur la figure 4.24).

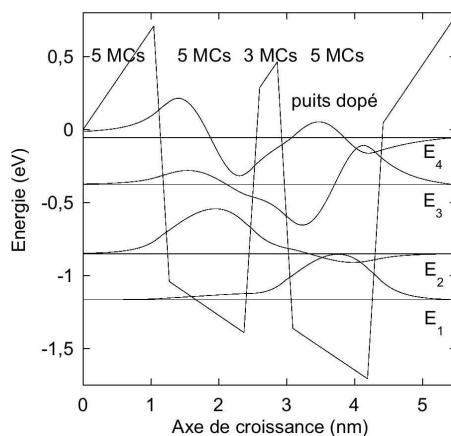


FIG. 4.24 – Le profil de potentiel et les niveaux d'énergie pour une structure 5/3/5/5.

Calcul des énergies des transitions

Prenant en compte le profil de potentiel présenté sur la figure 4.24, nous avons simulé les spectres de la photoluminescence et de l'absorbance intersousbande dans deux séries des échantillons, l'une avec la barrière de couplage $L_b^c = 3$ MCs et la barrière séparant les périodes $L_b^s = 5$ MCs et l'autre avec $L_b^c = 4$ MCs et $L_b^s = 7$ MCs.

Les figure 4.25 – 4.27 montrent la comparaison des spectres simulés avec les mesures. Les épaisseurs utilisées pour les calculs sont déduites des mesures TEM (E400 – 4/3/4/5, 4/3/5/5, 5/3/4/5, 5/3/5/5; E457 – 2/3/3/5, 3/3/3/5; E460 – 3/3/3/5, 3/3/4/5, 3/2/4/5; E410 – 4/4/5/7, 4/4/4/7, 3/4/4/7, 3/4/5/7). Nous trouvons un bon accord général entre les résultats expérimentaux et les simulations.

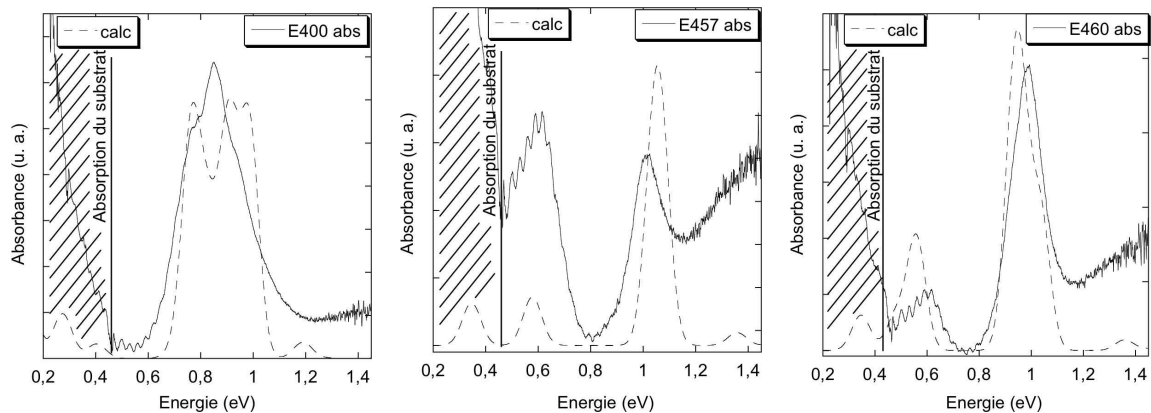


FIG. 4.25 – De gauche à droite : absorbance des échantillons E400, E457 et E460 mesurée (traits pleins) et simulée (traits pointillés).

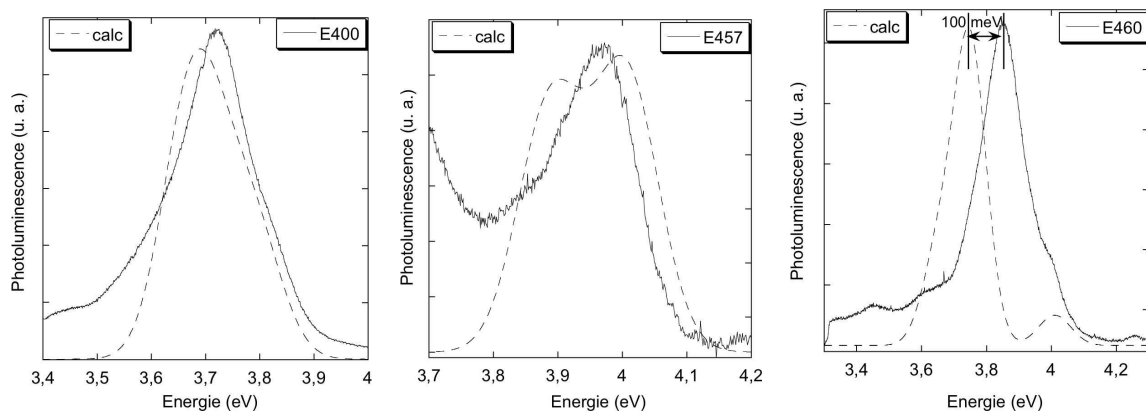


FIG. 4.26 – De gauche à droite : photoluminescence des échantillons E400, E457 et E460 mesurée (traits pleins) et simulée (traits pointillés).

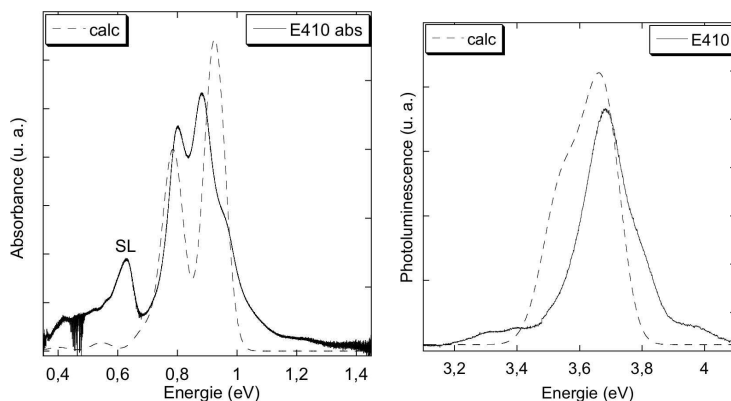


FIG. 4.27 – A gauche : absorbance de l'échantillon E410. L'absorption vers 0,6 eV provient du superréseau déposé en dessous de la partie active. A droite : photoluminescence de E410. Les spectres mesurés sont présentés avec des traits pleins et les spectres simulés – avec des traits pointillés.

Dans les calculs, nous n'avons pas tenu compte du couplage entre les périodes voisines. Celui-ci devient important pour les états excités quand la barrière de séparation est inférieure à 5 monocouches. Ce couplage a pour effet d'élargir les niveaux excités qui se transforment en une minibande. Prenant en considération deux périodes, nous trouvons un élargissement de 20 meV pour l'état E_4 et de 8 meV pour E_3 (pour la structure présentée sur la figure 4.24). Ces corrections sont faibles par rapport aux largeurs à mi-hauteur des absorptions et peuvent donc être négligées.

En conclusion, nous avons combiné les mesures structurales et spectroscopiques pour étudier les transitions entre les niveaux confinés dans des puits GaN, couplés par des barrières d'AlN de différente épaisseur. La comparaison avec les simulations de la structure électronique a permis de comprendre l'alignement du potentiel jusqu'au cas d'une barrière de couplage très fine.

Le couplage entre les puits se manifeste par la présence dans les spectres de deux absorptions intersousbandes. Basé sur des simulations, ces absorptions sont attribuées à la transition entre les niveaux fondamentaux des deux puits (transition $E_1 - E_2$) et entre le niveau fondamental et un état excité (transition $E_1 - E_3$). Un bon accord est obtenu entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux.

4.4.4 Origine de la photoluminescence dans des puits couplés.

La photoluminescence interbande implique les niveaux fondamentaux des électrons et des trous, qui sont localisés, pour les échantillons étudiés, respectivement dans le deuxième et dans le premier puits, comme illustré sur la figure 4.28 à gauche. Cependant, quand l'épaisseur de la barrière de couplage augmente, l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou dans les états fondamentaux diminue. Pour les échantillons E408 et E410 avec $L_b^c = 4$ MCs, le carré de l'intégrale de recouvrement $|\langle \Psi_e | \Psi_{hh} \rangle|^2$ pour une transition interbande verticale $E_1 - HH_2$ ou $E_2 - HH_1$ est 1000 fois plus grand que celui de la transition diagonale $E_1 - HH_1$ (voir figure 4.28). La durée de vie radiative est donc 1000 fois plus courte pour les transitions verticales.

Pour détecter la luminescence provenant des transitions verticales, il faut que les états E_2 ou HH_2 soient peuplés. La population due à l'excitation thermique qui est proportionnelle à $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ est dans les cas considérés négligeable à la température ambiante, car $E_2 - E_1 \gg 25$ meV et $HH_2 - HH_1 \gg 25$ meV.

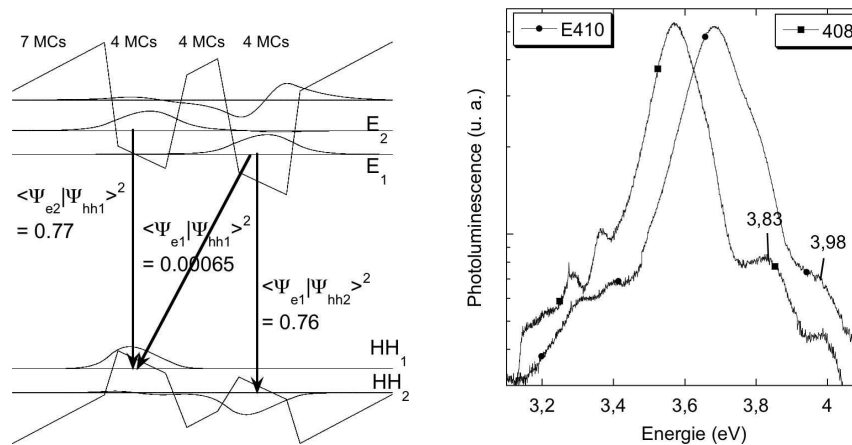


FIG. 4.28 – A gauche : schéma des niveaux donnant lieu à la photoluminescence dans la structure 7/4/4/4. A droite : photoluminescence en échelle logarithmique des échantillons E410 et E408, montrant des pics à haute énergie.

La durée de vie des porteurs dans les états E_2 et HH_2 excités par le pompage optique augmente avec l'épaisseur de la barrière de couplage. Les temps de relaxation $\tau_{\text{tun}} E_2 \rightarrow E_1$ et $HH_2 \rightarrow HH_1$ sont déterminés par l'efficacité du transfert tunnel entre les deux puits. Il

n'existe pas de moyens simples pour calculer le τ_{tun} , car la description théorique de ce transfert nécessite des modèles sophistiqués tenant compte des interactions entre les porteurs et les différents modes confinés des phonons [174]. Les études expérimentales, portant sur des puits quantiques asymétriques de GaAs couplés par une barrière d'AlGaAs, ont montré [175] que pour les barrières de couplage fines, τ_{tun} est une fonction exponentielle de l'épaisseur et de la hauteur de la barrière. A notre connaissance, aucune étude du temps tunnel dans les puits couplés de nitrures n'a été réalisée jusqu'à présent.

Il est plausible, que pour la barrière de l'épaisseur $L_b^c = 4$ MCs le temps tunnel τ_{tun} soit déjà suffisamment long, pour qu'une partie des porteurs excités par le pompage optique se recombinent via les transitions verticales $E_1 - HH_2$ ou $E_2 - HH_1$ avant d'être transférés dans les états fondamentaux. La figure 4.28 à droite montre les spectres de photoluminescence des échantillons avec la barrière de couplage de 4 MCs. A côté du pic central, des épaulement sont présents à haute énergie, qui peuvent correspondre aux transitions interbandes verticales. La validité de cette hypothèse est renforcée par le fait, que nous ne trouvons pas de pics secondaires à haute énergie dans les échantillons avec une barrière de couplage plus fine.

4.5 Conception de dispositifs unipolaires basés sur des puits couplés

Les structures à puits couplés sont à la base des plusieurs dispositifs unipolaires. Dans cette section, nous discuterons les applications potentielles des puits couplés GaN/AlN aux modulateurs électro-optiques à transfert de charge et aux lasers à fontaine quantique.

Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un modulateur à transfert de charge est illustré sur la figure 4.29 [166], [176]. Dans l'état sans tension appliquée, les porteurs se trouvent dans le puits contenant le niveau fondamental, qui agit comme réservoir et la structure est transparente à la longueur d'onde de modulation λ_{mod} (figure 4.29 à gauche). En appliquant une tension de l'ordre de la séparation énergétique des niveaux fondamentaux des deux puits, les porteurs peuvent être transférés dans le puits actif et une absorption apparaît à λ_{mod} (figure 4.29 à droite).

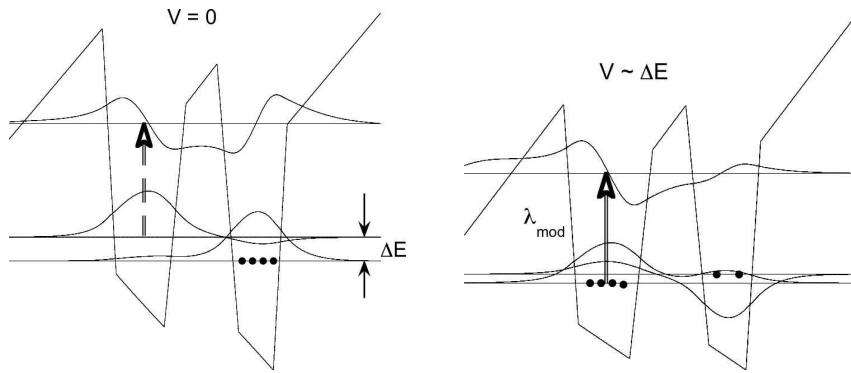


FIG. 4.29 – Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un modulateur par transfert de charge.

Ce schéma de modulateur peut aussi servir pour la région active d'un laser à fontaine quantique. La figure 4.30 montre son schéma de fonctionnement. Les électrons sont excités dans le niveau E_3 par un pompage optique. Ils relaxent ensuite vers le niveau E_2 en émettant un photon à la longueur d'onde λ_{laser} . Le temps de relaxation des porteurs entre l'état fondamental du puits-émetteur vers l'état fondamental du puits-réservoir $E_2 \rightarrow E_1$ dépend de l'écart d'énergie E_{12} . Ce temps peut être extrêmement rapide si E_{12} est proche de l'énergie des phonons optiques. Plus généralement, il a été montré [174], que l'inversion de population sur la transition $E_3 - E_2$ peut être obtenue sous condition que l'énergie E_{12} soit inférieure à E_{23} .

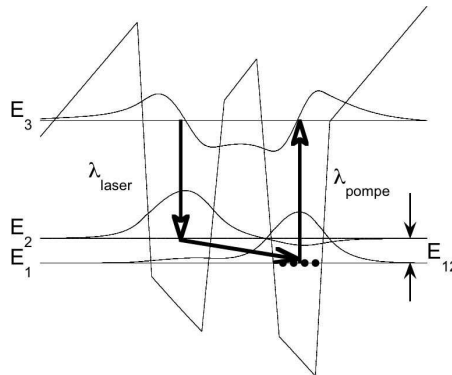


FIG. 4.30 – Principe de fonctionnement d'un laser à fontaine quantique.

Réduction de l'écart E_{12}

Remarquons que les structures, étudiées dans les sections précédentes, ne sont pas adaptées à la fabrication des modulateurs ou des émetteurs à fontaine quantique, car la séparation

énergétique entre les niveaux électroniques E_1 et E_2 est trop importante. Pour réduire l'écart d'énergie entre les états fondamentaux des deux puits, plusieurs solutions sont envisageables :

- Maintenir la barrière de couplage très fine et réduire le champ dans les puits ce qui rapprocherait les niveaux E_1 et E_2 . Deux possibilités se présentent :

- Réduire la discontinuité de polarisation et en conséquence les champs électriques en remplaçant AlN par un alliage AlGaIn dans les barrières séparant les périodes. Cependant, l'utilisation d'AlGaIn induit également une réduction de l'offset, ce qui empêcherait d'atteindre les courtes longueurs d'onde.
- Réduire l'épaisseur des barrières de séparation pour diminuer le champ dans les puits (nous rappelons, que la distribution du champ entre les puits et les barrières est déterminée par l'équation (4.1)). Néanmoins, il faut éviter le couplage entre les différentes périodes de la structure, ce qui impose une épaisseur minimale de 5 – 6 MCs.

- Augmenter l'épaisseur de la barrière de couplage. L'inconvénient de cette approche est l'augmentation du temps de transfert tunnel entre les puits, qui détermine la rapidité intrinsèque du dispositif (ce temps croît exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière [175]).

- Le dopage approprié permet également de diminuer l'écart $E_1 - E_2$. Par exemple, dans la plupart des structures étudiées, le dopage a été introduit dans le deuxième puits. Si au contraire le premier puits était dopé, le potentiel attractif des dopants ionisés baisserait le potentiel du premier puits et réduirait ainsi $E_1 - E_2$. Ceci est illustré dans la figure 4.31, qui présente l'absorbance calculée pour deux structures 5/5/3/5 et 5/5/3/5 : l'énergie de la transition entre les niveaux fondamentaux des deux puits $E_1 - E_2$ diminue de ~ 80 meV si le premier puits est dopé, tandis que l'énergie de la transition $E_1 - E_3$ reste inchangée.

Exemple de structure active pour un modulateur électrooptique et pour un laser à fontaine quantique

Je propose ici un exemple d'une structure, qui peut être utilisée comme un modulateur à $\lambda = 1,45 \mu m$ et $\lambda = 1,26 \mu m$ ou comme un émetteur à fontaine quantique à $\lambda = 1,53 \mu m$. Les épaisseurs des couches sont $L_w^1 = 4$ MCs, $L_b^c = 4$ MCs, $L_w^2 = 3$ MCs et $L_b^s = 7$ MCs, le dopage de $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ est introduit dans le premier puits. La figure 4.32 montre le profil de potentiel et les niveaux d'énergie pour la structure proposée. L'état fondamental se situe dans le deuxième puits.

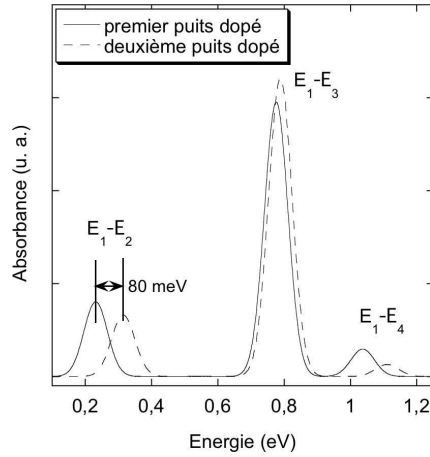


FIG. 4.31 – Influence de la position du dopage : absorbance calculé pour le dopage $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ introduit dans le premier puits (traits pleins) et dans le deuxième puits (trait pointillés).

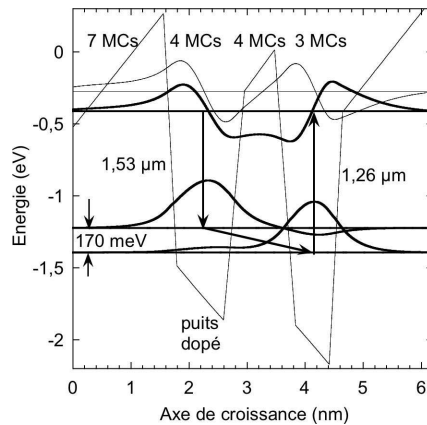


FIG. 4.32 – Les niveaux d'énergie dans la structure 4/4/3/7.

Pour cette structure la séparation entre les niveaux E_1 et E_2 est réduite à 170 meV ce qui correspond à l'énergie de deux phonons optiques ($\sim 180 \text{ meV}$). Ceci permet d'accélérer l'évacuation des porteurs du niveau E_2 vers l'état fondamental [174]. La transition E_{23} est accordée à $1,53 \mu\text{m}$. Sous pompage optique à $1,26 \mu\text{m}$, l'inversion de population peut être obtenue pour la transition $E_3 - E_2$, si le transfert $E_2 \rightarrow E_1$ est suffisamment rapide.

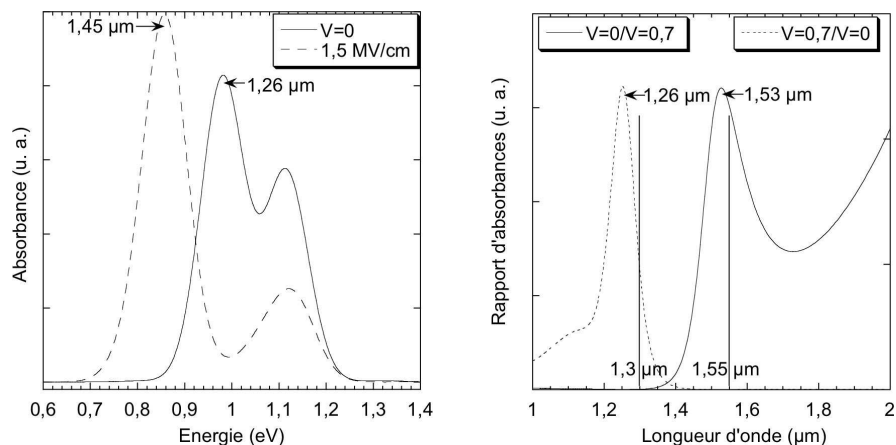


FIG. 4.33 – A gauche : l'absorbance de la structure 4/4/3/7 sans tension appliquée et pour une tension de 0,7 V par période. A droite : l'efficacité de modulation.

Cette structure présente également la possibilité de moduler la lumière à 1,45 μm et 1,26 μm . Sans tension appliquée, l'absorption $E_1 - E_3$ est à 1,26 μm . Elle disparaît quand les porteurs sont transférés dans le premier puits sous application du champ. La figure 4.33 à gauche montre les spectres d'absorbance calculés sans champ appliqué et avec un champ de 1,5 MV/cm (équivalent à une tension de 0,7 V par période). La structure fonctionne donc comme un modulateur *normally Off* à $\lambda = 1,26 \mu m$. Pour $\lambda = 1,45 \mu m$, la structure est transparente à tension nulle. Une forte absorption apparaît à cette longueur d'onde avec l'application du champ électrique. La structure est ainsi un modulateur *normally On* à $\lambda = 1,45 \mu m$.

La figure 4.33 à droite montre l'efficacité de modulation, c'est-à-dire le rapport des absorbances dans les états *On* et *Off*. Les maxima de modulation correspondent à 1,45 μm et 1,26 μm . A cause de l'élargissement des absorptions ISB, la lumière est modulée pour une large gamme des longueurs d'onde, en particulier pour 1,3 μm et 1,55 μm .

Chapitre 5

Boîtes quantiques GaN/AlN

Les boîtes quantiques semiconductrices sont des systèmes dits de dimension zéro où les porteurs sont confinés suivant les trois directions de l'espace, ce qui conduit à un spectre d'énergie discret. D'une part, elles présentent un intérêt fondamental pour l'étude des phénomènes physiques liés à leur basse dimensionnalité, comme par exemple les expériences d'électrodynamique quantique en cavité qui ont permis de montrer le couplage fort entre l'émission d'une boîte quantique unique et le mode de microcavité [177], [178]. D'autre part, les systèmes à boîtes quantiques sont à la base de plusieurs applications potentielles (les sources de photon unique [179], [180], les transistors à un électron [181], les q-bits pour le traitement quantique de l'information [182]), ainsi que des dispositifs existants (les lasers à boîtes quantiques [183], détecteurs interbandes et intrabandes à boîtes quantiques [184], [185], etc.). Grâce à leurs propriétés remarquables (force d'oscillateur et énergie de liaison excitonique élevées, bande interdite couvrant la gamme du rouge à l'ultraviolet, grande discontinuité du potentiel en bande de conduction), les boîtes quantiques de nitrures ouvrent des nouvelles perspectives dans tous ces domaines de recherche.

Dans ce travail nous nous intéressons aux applications des boîtes quantiques de nitrures aux détecteurs unipolaires (QDIPs pour *quantum dot infrared photodetector*) dans le proche infrarouge. Les avantages potentiels des QDIPs par rapport aux détecteurs à puits quantiques (QWIPs) sont la possibilité de détection de la lumière à incidence normale grâce au confinement tridimensionnel, aussi qu'un niveau de bruit réduit et une meilleure stabilité en température [186]. Pour l'instant, les QDIPs ont été réalisés dans plusieurs systèmes semicon-

ducteurs (InAs/GaAs [187], InGaAs/GaAs [188], InAs/InP [189], InAs/InAlAs [190]) avec des performances qui s'approchent de plus en plus de celles des QWIPs.

Nos premiers travaux ont porté sur la spectroscopie des boîtes quantiques GaN/AlN non-dopées, fabriquées sur des substrats saphir et silicium par N. Grandjean au CRHEA et par F. Fossard au CEA de Grenoble. En utilisant la technique d'absorption photoinduite, nous avons observé les transitions intrabandes, couvrant la gamme des longueurs d'onde entre $2,4 \mu m$ et $1,55 \mu m$ [191, 192, 193]. Pour réaliser un QDIP à base de boîtes quantiques GaN/AlN fonctionnant à $1,3 - 1,55 \mu m$, il faut :

- doper les boîtes pour obtenir une absorption efficace,
- réduire la taille des boîtes et améliorer leur homogénéité,
- synthétiser les boîtes sur une couche dopée pour pouvoir contacter électriquement la structure.

Je vais montrer que nous avons réussi à atteindre ces objectifs.

Dans ce chapitre, je présente une étude spectroscopique des boîtes quantiques GaN/AlN dopées, synthétisées sur substrat saphir. Les résultats de mesures spectroscopiques interbandes et intrabandes sont confrontés aux conditions de croissance et aux caractérisations structurales en vue d'établir les paramètres optimaux pour synthétiser des boîtes de haute densité ayant une longueur d'onde de transition intrabande dans la gamme $1,3 - 1,55 \mu m$.

La structure des échantillons étudiés est décrite dans la section 5.1. Les sections 5.2 et 5.3 présentent la procédure de croissance et l'analyse des échantillons en microscopie à force atomique. Je montre ensuite les résultats de mesures spectroscopiques UV et IR et discute leur dépendance en fonction des paramètres de croissance. La dernière section expose les premiers résultats de caractérisation d'un détecteur à boîtes quantiques basé sur le transport latéral.

La croissance et la caractérisation en microscopie à force atomique ont été réalisées par Eva Monroy et Fabien Guillot au laboratoire de Nanophysique et Semiconducteurs DRFMC du CEA/CNRS de Grenoble. Les mesures spectroscopiques ont été effectuées par moi-même, Laurent Nevou et Laetitia Doyennette à l'Institut d'Electronique Fondamentale. Le détecteur à boîtes quantiques a été fabriqué à Opto+ à Alcatel par Laetitia Doyennette.

5.1 Structure des échantillons

Les échantillons à boîtes quantiques ont été fabriqués par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (PAMBE) sur des quasi-substrats d'un micron d'AlN sur saphir (0001) fabriqués par NGK. Le schéma de leur structure est représentée sur la figure 5.1 : ils contiennent 20 plans de boîtes quantiques de GaN séparés par des barrières de 3 nm d'AlN. Un plan de boîtes supplémentaire est déposé en surface pour la caractérisation AFM de la forme et de la densité des boîtes.

Pour fabriquer un détecteur à boîtes quantiques, il est nécessaire de contacter la structure électriquement. Il est impossible de fabriquer des couches d'AlN conductrices, puisque tous les dopants produisent des états très profonds dans le gap d'AlN et ne sont pas actifs. Il faut donc faire croître le super-réseau à boîtes quantiques sur une couche d'un côté de bonne conductivité et de l'autre côté ayant un désaccord de maille avec GaN suffisant pour permettre la formation des boîtes par relaxation des contraintes. Dans ce but, nous avons étudié des structures synthétisées non seulement sur des couches tampons d'AlN, mais aussi d'AlGaN. Les différentes couches tampons, déposées par MBE sur le quasi-substrat AlN/saphir, consistent soit de 29 nm d'AlN, soit de 810 nm d'AlGaN dopé Si à 10^{18} cm^{-3} (le pourcentage d'Al dans l'alliage est 35% ou 50%).

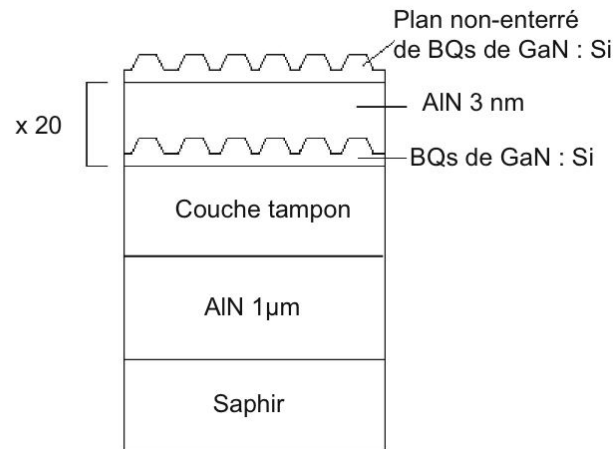


FIG. 5.1 – Structure des échantillons à boîtes quantiques.

5.2 Croissance des boîtes quantiques GaN/AlN

Il existe deux méthodes pour fabriquer les boîtes quantiques GaN/AlN auto-organisées avec la croissance PAMBE : mode de croissance de Stranski-Krastanov et mode de croissance de Stranski-Krastanov modifié.

La première méthode consiste à faire croître GaN sur une couche d'AlN relaxée dans les conditions riches en azote. Dans ces conditions, la croissance commence couche par couche. Lorsque l'épaisseur de GaN atteint la valeur critique $h_c = 2,2$ monocouches, une relaxation élastique des contraintes se produit par la formation des îlots tridimensionnels [194, 195, 196]. L'introduction d'un arrêt de croissance après la déposition de GaN permet d'agir sur la taille et la densité des îlots.

La deuxième procédure de croissance utilise l'effet surfactant du gallium : GaN, déposé dans des conditions riches en Ga, est recouvert d'une couche de Ga et reste bidimensionnel. La formation des îlots est initiée par un arrêt de croissance sous vide après l'évaporation de l'excès de gallium [197]. L'effet surfactant de Ga augmente la mobilité des espèces en surface de l'échantillon pendant la croissance, ce qui conduit à la formation de boîtes assez grosses et de faible densité. Dans le but de réduire au maximum la taille des boîtes, la méthode Stranski-Krastanov a été choisie pour la fabrication des échantillons de cette étude.

Dans les deux méthodes, les dimensions (hauteur et diamètre) et la densité des boîtes dépendent des facteurs suivants :

- la quantité de GaN déposée,
- la température du substrat,
- la durée de l'arrêt de croissance (les effets de mûrissement (*Ostwald ripening*)),
- le pourcentage d'AlN dans la couche tampon.

Dans la suite, nous allons étudier l'influence de ces paramètres de croissance sur les propriétés optiques des boîtes quantiques.

La formation des boîtes a été contrôlée *in situ* par la diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). Elle se manifeste par l'apparition de réflexions supplémentaires correspondant aux facettes des boîtes.

Le dopage silicium a été introduit pendant la croissance des couches de GaN. Le niveau du dopage a été préalablement calibré en fonction de la température de la cellule Si par des

mesures Hall sur des couches GaN micrométriques. Un arrêt de croissance, dont la durée était différente d'un échantillon à l'autre, a été effectué après la déposition de chaque couche de GaN. La température du substrat, la quantité de GaN déposée, la durée de l'arrêt de croissance et le dopage sont récapitulés dans le tableau 5.1 pour les boîtes synthétisées sur une couche tampon en AlN et dans le tableau 5.2 pour celles sur une couche tampon en AlGaN.

5.3 La forme des boîtes

Les boîtes quantiques de GaN ont la forme de pyramide hexagonale tronquée avec des facettes $\{10\bar{1}3\}$, inclinées de $\sim 30^\circ$ par rapport au plan des couches [199]. Les boîtes reposent sur une couche de mouillage de 2 monocouches d'épaisseur. La figure 5.2 illustre la géométrie des boîtes. Elle montre une image TEM à haute résolution (reproduit de la référence [137]) ainsi qu'une représentation schématique d'une boîte quantique GaN.

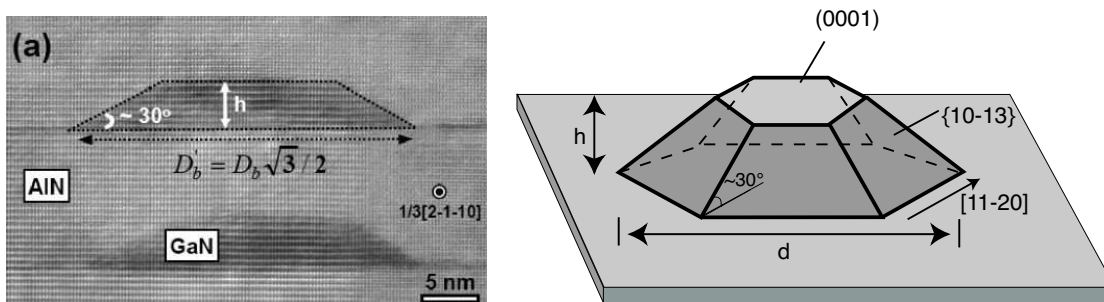


FIG. 5.2 – A gauche : image TEM à haute résolution des boîtes quantiques GaN/AlN (d'après [137]), à droite : représentation schématique d'une boîte quantique GaN/AlN.

Analyse des échantillons à boîtes quantiques en Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la topographie d'un échantillon par la mesure de la force d'interaction entre une fine pointe et la surface à analyser. L'image est construite par un déplacement de la pointe suivant x et y ligne par ligne. La résolution est déterminée par la finesse de la pointe faite en général en silicium. Elle a une forme pyramidale et un angle d'ouverture de 10° à 15° avec le rayon de l'apex ~ 5 nm comme présenté sur la figure 5.3, reproduite d'après [198].

Les images AFM de cette étude ont été obtenues avec le microscope AFM Dimension 3100

TAB. 5.1 – Echantillons sur la couche tampon d'AlN. Conditions de croissance : dopage, durée de l'arrêt de croissance (AdC), température du substrat (T_s), quantité de GaN déposé en monocouches ; h – la hauteur des boîtes (mesurée à partir de la couche de mouillage), d – le diamètre, la densité, PL et E_{12} – énergie de la photoluminescence et de l'absorption intrabande avec leurs élargissements, absorption par passage dans la structure active.

Num.	dopage (cm^{-3})	AdC	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	GaN (MCs)	h (d) (nm)	densité ($\times 10^{11}$ cm^{-2})	PL (FWHM) (eV)	E_{12} (FWHM) (meV)	abs pass (%)
E644	10^{20}	15 s	715	4	$1,3\pm 0,6$ (11 ± 5)	12 ± 1	3,818 (0,246)	837 (112)	2,28
E645	10^{17}	15 s	715	4	$1,3\pm 0,6$ (11 ± 2)	12 ± 1	3,825 (0,170)	825 (100)	0,72
E646	$1,1\times 10^{19}$	15 s	715	4	$1,3\pm 0,6$ (10 ± 2)	11 ± 1	3,82 (0,185)	826 (92)	1,29
E647	10^{20}	1 min	715	4	$1,2\pm 0,6$ (20 ± 3)	$4,0\pm 0,4$	3,817 (0,230)	823 (108)	1,92
E648	10^{20}	2 min	715	4	$1,5\pm 0,7$ (28 ± 2)	$1,0\pm 0,2$	3,817 (0,225)	812 (125)	2,08
E649	10^{20}	0 s	715	4	$0,9\pm 0,4$ (11 ± 2)	29 ± 1	3,893 (0,230)	879 (88)	1,76
E697	10^{20}	15 s	745	4	$1,3\pm 0,6$ (16 ± 3)	$4,6\pm 0,5$	3,630 (0,235)	740 (110)	1,65
E698	10^{20}	15 s	730	4	$1,1\pm 0,5$ (15 ± 3)	$6,5\pm 0,5$	3,741, 3,844 (0,27)	837, 877 (135)	1,3
E700	10^{20}	15 s	715	4	$1,1\pm 0,5$ (14 ± 3)	$6,8\pm 0,5$	3,878, 3,983 (0,295)	845, 881 (105)	1,2
E701	10^{20}	15 s	715	2,7	$1,0\pm 0,5$ (15 ± 4)	$6,7\pm 0,5$	4,169 (0,27)	896 (68)	0,44
E702	10^{20}	15 s	715	5	$1,2\pm 0,6$ (17 ± 3)	$6,4\pm 0,7$	3,782 (0,235)	858 (155)	1,7
E708	10^{20}	15 s	715	4			3,875 (0,275)	862 (130)	1,47
E716	10^{17}	15 s	715	4			3,883 (0,235)	830, 871 (140)	0,55
E745	10^{20}	0 s	715	2,5			4,226 (0,237)	890 (79)	0,22
E746	10^{17}	0 s	745	2,5			3,637 (0,26)	800 PIA (175)	0

TAB. 5.2 – Echantillons sur les couches tampon d' $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$ et d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (le pourcentage d' AlN est précisé dans la première colonne). Conditions de croissance : dopage, durée de l'arrêt de croissance (AdC), température du substrat (T_S), quantité de GaN déposé en monocouches ; h – la hauteur des boîtes (mesurée à partir de la couche de mouillage), d – le diamètre, la densité, PL et E_{12} – énergie de la photoluminescence et de l'absorption intrabande avec ses élargissements, absorption par passage dans la structure active.

Num.	dopage (cm^{-3})	AdC	T_S ($^{\circ}\text{C}$)	GaN (MCs)	h (d) (nm)	densité ($\times 10^{11}$ cm^{-2})	PL (FWHM) (eV)	E_{12} (FWHM) (meV)	abs par pass. (%)
E651 Al 35%	10^{20}	1 min	715	4	$1,3 \pm 0,6$ (15 ± 2)	$7,0 \pm 0,5$	3,715 (0,280)	833 (115)	1,86
E652 Al 35%	10^{20}	2 min	715	4			3,737 (0,285)	817 (105)	1,86
E653 Al 35%	10^{20}	0 s	715	4	$1,2 \pm 0,6$ (17 ± 6)	$5,5 \pm 0,5$	3,779 (0,265)	869 (104)	1,68
E730 Al 50%	10^{20}	15 s	715	4			3,943 (0,37)	877 (82)	0,78
E731 Al 50%	10^{20}	1 min	715	4			3,911 (0,34)	877 (79)	0,76
E732 Al 50%	10^{20}	2 min	715	4			3,975 (0,33)	853 (85)	0,81

en mode de contact intermittent (en anglais *tapping mode*). Pour ce mode de fonctionnement, la pointe oscille à haute fréquence (~ 300 Hz) de façon à obtenir un contact pointe-échantillon intermittent. La mesure des caractéristiques de ces oscillations (amplitude, phase) permet de construire une image de la topographie de l'échantillon.

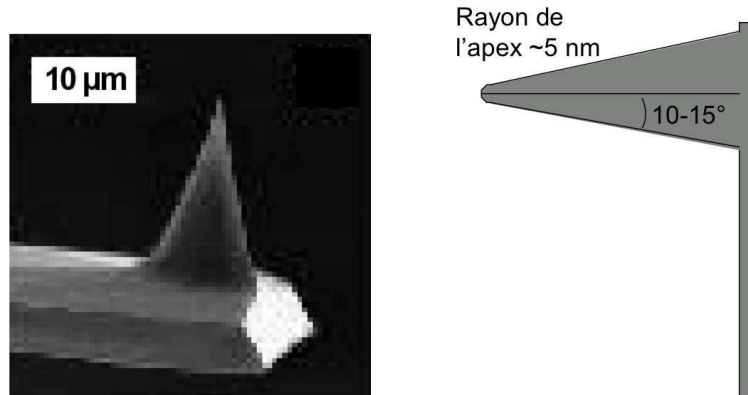


FIG. 5.3 – A gauche : Image microscopique d'une pointe AFM en silicium. A droite : schématisation de la forme de la pointe.

Les dimensions des boîtes mesurées par AFM dépendent de la forme de la pointe, car l'interaction pointe-surface ne se fait pas uniquement avec l'apex de la pointe mais également avec ses côtés, ce qui conduit à une sous-estimation du diamètre des boîtes. Connaissant le rayon de la pointe au niveau de l'apex et l'angle que forment les facettes avec le plan des couches, nous pouvons estimer la correction qu'il faut introduire. Le calcul de la correction est illustré par la figure 5.4 à gauche : l'extrémité de la pointe touche la couche de mouillage et son côté latéral touche la boîte, l'erreur dans la mesure de diamètre est $2e \sim 2,5$ nm.

Cependant, lorsque la densité des boîtes devient importante, la pointe ne peut plus descendre jusqu'à la couche de mouillage. Dans ce cas, l'erreur dans la mesure du diamètre augmente et la hauteur est également sous-estimée. La correction à appliquer dépend ainsi de la densité des boîtes. Dans les échantillons étudiés, cette dernière est très forte de sorte que les boîtes se touchent (cette situation est illustrée par la figure 5.4 à droite). Dans ce cas, les considérations géométriques simples donnent la formule suivante pour la hauteur h des boîtes

$$h = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{2h_m(R - h_m)},$$

où $h_m = h - \text{erreur}$ est la hauteur mesurée et $R \sim 5$ nm est le rayon de la pointe.

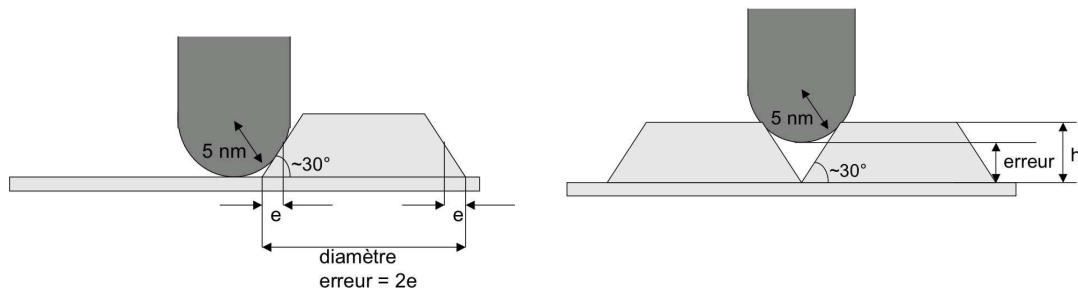


FIG. 5.4 – Erreur dans la mesure de la hauteur et du diamètre des boîtes par la pointe AFM. A gauche : boîtes de faible densité, à droite : boîtes de forte densité.

Taille densité des boîtes mesurées par AFM

La forme et la densité des boîtes étudiées dans ce travail ont été mesurées en AFM en utilisant les boîtes formées à la surface des échantillons. Pour garantir les mêmes conditions de croissance pour le plan des boîtes en surface que pour les boîtes enterrées, l'échantillon est refroidi de la température de croissance à la température ambiante immédiatement après l'intervalle de temps correspondant à la durée de l'arrêt de croissance. Dans ces conditions, les paramètres mesurés pour les boîtes en surface donnent une bonne approximation pour ceux des boîtes enterrées, car il a été montré [199] que l'encapsulation par AlN modifie les contraintes mais pas la forme des îlots.

Un exemple d'image AFM de l'échantillon E644 est montré sur la figure 5.5 (la couleur plus claire correspond aux sommets des boîtes). La densité des îlots est très élevée $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

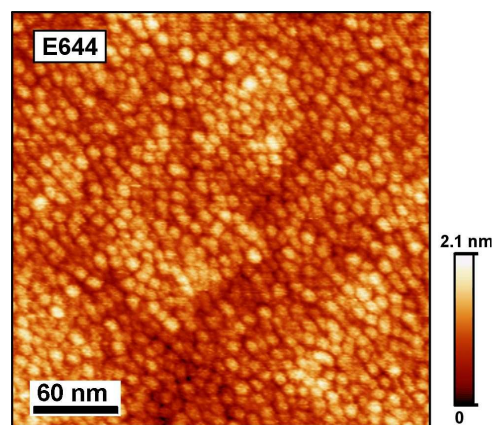


FIG. 5.5 – Image AFM des boîtes quantiques en surface de l'échantillon E644 obtenue en mode de contact intermittent.

Les résultats des mesures AFM sont récapitulés dans les tableaux 5.1 et 5.2. Les barres d'erreur dans la densité sont calculées à partir des mesures en différents endroits de l'échantillon. Quant au diamètre, il est mesuré pour un échantillonnage de ~ 100 boîtes. La barre d'erreur correspond alors à la largeur de la distribution gaussienne obtenue. Les barres d'erreur importantes pour la hauteur sont dues aux effets de la pointe AFM sur les mesures, discutés plus haut. Pour les échantillons synthétisés sur la couche tampon d'AlGaIn, les mesures AFM sont plus difficiles, car cette couche a elle-même une rugosité importante ce qui ajoute un bruit supplémentaire sur les images AFM.

Dans les échantillons étudiés, la densité de boîtes varie entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-2} , la hauteur est de 0,9 – 1,5 nm et le diamètre est compris entre 10 et 40 nm. L'influence des différents paramètres de croissance peut être résumée comme suit :

- La réduction de la quantité de GaN déposée induit la formation de boîtes avec une taille plus petite (voir les échantillons E702→E700→E701).
- Le rayon de capture d'une boîte (c'est-à-dire, la quantité de GaN, qui participe à sa formation) augmente avec la température du substrat. La température T_S plus faible résulte en des boîtes plus petites et de plus grande densité (voir les échantillons E697→E698→E700).
- Le diamètre des boîtes augmente avec le temps d'arrêt de croissance tandis que leur densité diminue (voir les échantillons E649→E644→E647→E648). C'est le résultat de la migration des atomes en surface pendant l'arrêt de croissance qui produit le "mûrissement" des îlots qui deviennent plus larges à cause de la redistribution de la matière (phénomène connu sous le nom d'*Ostwald ripening* [200].)

En MOCVD, le flux de silicium, utilisé comme anti-surfactant dans la croissance des boîtes quantiques de GaN, modifie la forme et la densité des boîtes [201]. Cependant, pour les boîtes synthétisées par PAMBE, que nous avons étudiées, les mesures AFM n'ont montré de changements significatifs ni dans la forme ni dans la densité des îlots avec la variation de flux de Si (voir les échantillons E645→E646→E644).

5.4 Le confinement quantique dans les boîtes GaN/AlN

Le calcul de la structure électronique dans les boîtes quantiques GaN/AlN tenant compte des contraintes et du champ électrique interne a été mené par Andreev et al. [202, 203, 204] en

utilisant le modèle k-p. Ranjan et al. [205] ont complété les résultats d'Andreev en utilisant la méthode des liaisons fortes et le traitement auto-cohérent pour tenir compte de l'écrantage du champ interne par les porteurs.

Nous allons rappeler brièvement les principaux résultats de ces calculs.

Les électrons et les trous dans une boîte sont spatialement séparés par le champ interne, de sorte que les électrons sont confinés près du sommet de la pyramide et les trous sont localisés en bas de la pyramide et partiellement dans la couche de mouillage. La figure 5.6 à gauche, reproduite de la référence [204], montre la distribution de la densité de probabilité $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pour l'état fondamental des électrons et des trous lourds dans une boîte GaN/AlN de 1,8 nm de hauteur (au-dessus de la couche de mouillage) et de 6,9 nm du diamètre. Le confinement latéral des trous est renforcé par la distribution du champ piézoélectrique autour des facettes. La même figure à droite présente le profil de potentiel suivant une ligne parallèle à l'axe c , passant par le centre de la boîte et les niveaux d'énergie. Elle montre que pour la boîte de 1,8 nm de hauteur le niveau fondamental électronique est encore confiné dans la partie du potentiel en V , mais il sera confiné par les interfaces supérieure et inférieure pour les boîtes plus petites.

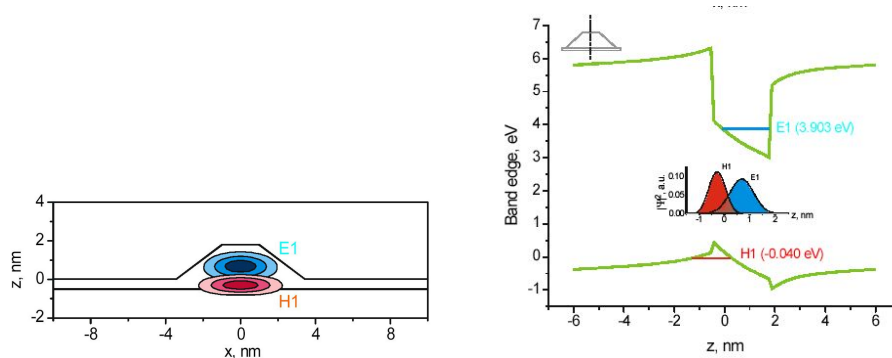


FIG. 5.6 – A gauche : la distribution de la densité de probabilité $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pour l'état fondamental des électrons et des trous lourds dans une boîte GaN/AlN de 1,8 nm de hauteur (au-dessus de la couche de mouillage) et de 6,9 nm du diamètre. A droite : profil de potentiel et les niveaux d'énergie pour la même boîte. Les figures sont reproduites à partir de la référence [204].

Dans les articles cités ci-dessus, Andreev et al. appelle les états électroniques dans la boîte par leur numéro, ce qui manque de transparence. Nous allons utiliser les notations de pseudo-atome, qui évoquent l'analogie avec les orbitales atomiques. La correspondance est la suivante :

l'état fondamental E_1 est appelé s , l'état excité dans le plan des couches E_2 avec un noeud suivant la ligne connectant les milieux des côtés opposés de l'hexagone est appelé p_x , l'état E_3 avec un noeud suivant la ligne connectant les sommets opposés de l'hexagone est appelé p_y et l'état excité selon l'axe c E_9 est appelé p_z . La projection des fonctions d'onde $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ sur le plan des couches est montrée sur la figure 5.7 et leur forme en trois dimensions est présentée sur la figure 5.8 à gauche. Comme dans les atomes, l'état s peut être occupé par 2 électrons et les états p_i – par 6 électrons.

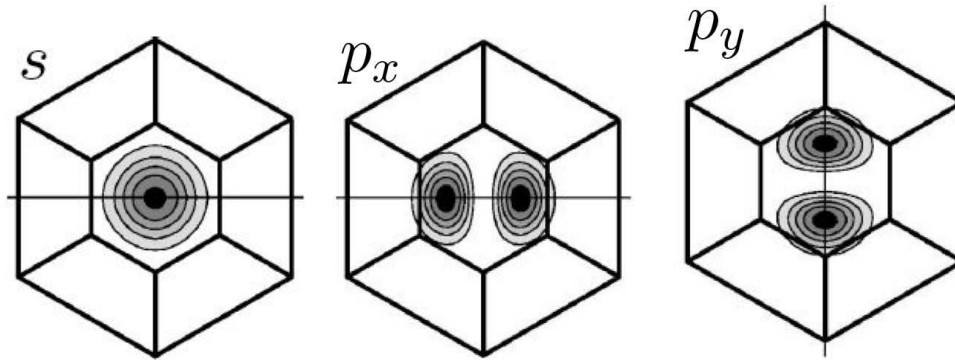


FIG. 5.7 – Les fonctions d'onde $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pour les états s (E_1), p_x (E_2) et p_y (E_3). Les figures sont reproduites de la référence [202].

La structure électronique calculée est montrée sur la figure 5.8 à droite. L'énergie de la transition entre l'état fondamental et l'un des états excités dans le plan des couches¹ est de l'ordre de 0,2 eV. Les flèches marquent les transitions avec la force d'oscillateur la plus importante. Les fonctions d'onde $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pour les états correspondants sont présentées sur la figure 5.8 à gauche. Les transitions $E_2 - E_{15}$ et $E_3 - E_{14}$ correspondent à l'excitation de l'électron entre un état excité dans le plan des couches (p_x ou p_y) et un état excité à la fois dans le plan des couches et suivant l'axe c ($p_x p_z$ ou $p_y p_z$). Ces transitions ainsi que $E_1 - E_9$ ($s - p_z$) sont couplées avec la polarisation p de la lumière, tandis que les transitions $E_1 - E_2$ ($s - p_x$) et $E_1 - E_3$ ($s - p_y$) sont couplées avec la polarisation s .

¹L'énergie des états p_x et p_y est très proche.

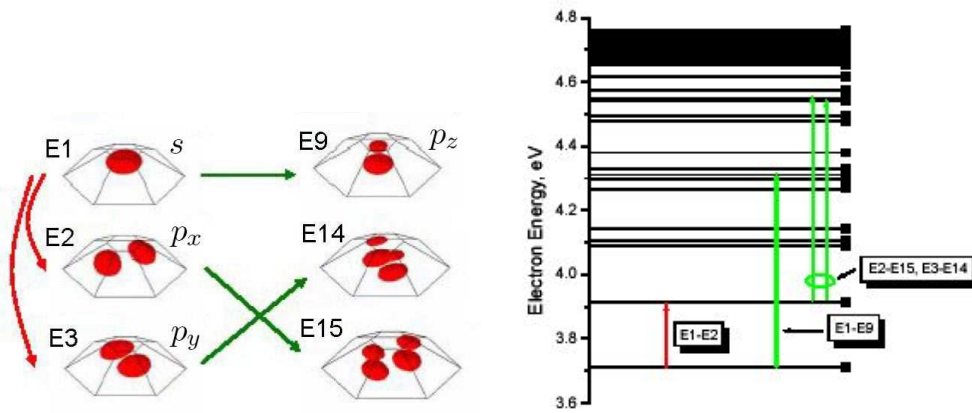


FIG. 5.8 – Les fonctions d’onde $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pour les états couplés par la force d’oscillateur la plus importante (à gauche) et les niveaux électroniques (à droite). Les figures sont reproduites de la référence [204].

La géométrie des boîtes que nous étudions dans ce travail est légèrement différente de celle utilisée par Andreev et al. dans ses calculs : la hauteur est inférieure de 1 – 2 monocouches et le diamètre est plus grand (ainsi $h \ll d$). L’énergie de la transition intrabande $s - p_z$ est alors augmentée et pour les transitions $s - p_x$ et $s - p_y$ elle est au contraire réduite par rapport à la valeur de 0,2 eV trouvée par Andreev.

Pour estimer l’influence du confinement latéral, nous pouvons assimiler en première approximation la pyramide hexagonale tronquée à un parallélépipède rectangle² (voir figure 5.9). Cette approximation permet de découpler le confinement dans les trois directions de l’espace et donc de calculer les énergies des niveaux en utilisant le modèle simple d’un puits quantique. Nous trouvons que l’énergie des transitions $s - p_x$ et $s - p_y$ doit être inférieure à 70 meV pour l’échantillon E646 ayant le diamètre le plus petit (10 nm) parmi tous les échantillons étudiés. Pour cet échantillon le calcul implique, que l’énergie du niveau fondamental des électrons (des trous lourds) par rapport au bas du potentiel est respectivement augmentée de ~ 50 meV (~ 10 meV) à cause du confinement latéral.

²Nous avons choisi la largeur de parallélépipède égale à la largeur à mi-hauteur de la pyramide hexagonale, car d’après le calcul de la densité de probabilité (figure 5.6), l’électron dans l’état fondamental est confiné à cette hauteur. Les trous sont confinés dans la partie la plus large de la pyramide, mais les effets piézoélectriques ajoutent un confinement latéral supplémentaire de sorte que nous pouvons utiliser la même largeur du parallélépipède pour les électrons et pour les trous en première approximation.

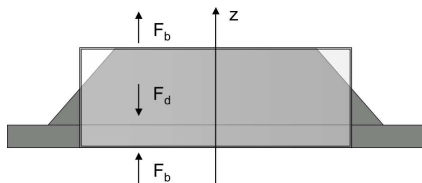


FIG. 5.9 – La simplification de la forme de la boîte quantique pour estimer l'énergie du confinement dans le plan des couches.

Les prédictions du modèle simplifié pour les énergies des transitions intrabandes et interbandes sont les suivantes :

- le confinement est principalement déterminé par la hauteur de la boîte, qui a un effet majeur sur l'énergie de l'absorption intrabande $s - p_z$ et l'énergie de la photoluminescence.
- les énergies des transitions intrabandes $s - p_x$ et $s - p_y$ sont inférieures à 70 meV et se situent donc en dessous de la coupure du saphir,
- l'augmentation du diamètre de la boîte n'affecte pas en première approximation l'énergie $s - p_z$, mais modifie légèrement l'énergie de la photoluminescence (l'énergie de PL diminue de moins de 15 meV par nm d'augmentation du diamètre).

5.5 Mesures spectroscopiques

Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées en spectroscopie de photoluminescence et en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Tous les mesures ont été effectuées à la température ambiante.

Photoluminescence

Le montage expérimental utilisé pour les mesures de photoluminescence est décrit dans la section 3.3.

L'énergie du pic de PL à la température ambiante dans l'ensemble des échantillons varie entre 3,63 eV et 4,17 eV. Ces énergies correspondent aux boîtes de 4 – 5 monocouches de hauteur [205], [203]. La largeur à mi-hauteur est inférieure à 300 meV. Cette valeur est petite par rapport à l'élargissement de 650 meV que nous avons obtenu pour des boîtes GaN/AlN étudiées précédemment [191], ce qui indique une faible dispersion des tailles des boîtes dans la

série étudiée dans ce chapitre.

Dans la série des échantillons fabriqués sur la couche tampon en AlGaIn, les spectres de PL montrent des oscillations très marquées (voir la figure 5.15). Ces oscillations sont dues aux interférences dans les couches épitaxiées.

Pour certains échantillons épitaxiés sur la couche tampon d'AlN, la PL présentent également une structuration sous forme d'épaulements (voir les figures 5.12 et 5.13 à gauche). Cependant, la différence d'énergie entre deux épaulements voisins est plus de deux fois plus faible que la période des oscillations Fabry-Perot mesurée en transmission. En conséquence, la structuration ne peut pas provenir de l'effet d'interférence. Il est possible, que l'origine de ces structures soit l'émission de boîtes de taille différente.

Les énergies des pics de PL ainsi que leur élargissement sont récapitulés dans les tableaux 5.1 et 5.2.

Mesures de l'absorption intrabande

Pour mettre en évidence les absorptions intrabandes, les échantillons ont été étudiés en spectroscopie infrarouge. La préparation des échantillons et la procédure expérimentale sont décrites dans la section 3.4.

Un spectre typique de transmission en configuration zigzag est montré sur la figure 5.10 pour les échantillons E644 et E648. Une absorption polarisée p est présente à 0,837 eV dans E644 et à 0,81 eV dans E648. Les spectres en polarisation s ne montrent pas d'absorption dans la gamme d'énergie étudiée. Les oscillations en s sont dues aux interférences Fabry-Perot dans les couches épitaxiées. Les spectres de transmission pour les deux polarisations de la lumière subissent une coupure à basse énergie à partir de 0,3 eV, qui est due à l'absorption dans le substrat saphir.

La polarisation p du pic d'absorption implique qu'il provient d'une transition avec le moment dipolaire perpendiculaire au plan des couches. Ce pic doit donc être attribué à l'absorption entre l'état fondamental s de la boîte et le premier état excité suivant l'axe de croissance p_z . Nous remarquons, que les énergies mesurées pour les transitions intrabandes $s - p_z$ sont proches de celles de la transition $E_1 - E_2$ dans des puits quantiques de 5 - 6 monocouches d'épaisseur, ce qui confirme que l'énergie de la transition $s - p_z$ est principalement déterminée par le confinement vertical.

L'absorption de l'état fondamental s vers un état excité dans le plan p_x ou p_y , n'a pas été observée même dans les échantillons ayant le diamètre de boîtes le plus petit (~ 10 nm). D'après les estimations théoriques, elle se trouve à une énergie plus basse que la coupure du saphir et donc ne peut pas être observée en transmission. Les mesures de spectroscopie de réflexion totale atténuée (ATR) – technique qui consiste à sonder les couches de surface avec une onde évanescente et qui permet ainsi de s'affranchir de l'absorption du substrat – n'ont pas non plus donné de résultat. Une des raisons peut être la faible sensibilité de la technique ATR. Nous ne pouvons pas non plus exclure que les transitions $s - p_x$ et $s - p_y$ ne puissent pas être observées à cause du remplissage des niveaux p_x et p_y par les porteurs apportés par le dopage.

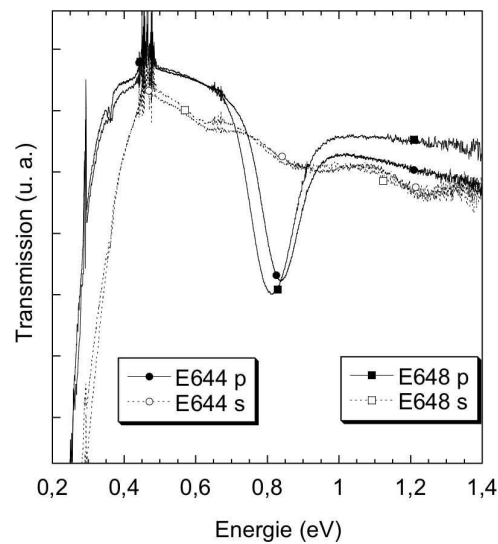


FIG. 5.10 – Transmission des échantillons E644 (cercles) et E648 (carrés) pour la polarisation p (traits pleins) et s (traits pointillés).

La plus courte longueur d'onde est obtenue dans l'échantillon E701, qui absorbe à $1,38 \mu\text{m}$ ($0,896$ eV). Les énergies d'absorption intrabande de tous les échantillons avec leur largeur à mi-hauteur sont récapitulées dans les tableaux 5.1 et 5.2.

Elargissement de l'absorption

Il est intéressant de comparer la forme des résonances intrabandes dans les échantillons à boîtes quantiques et à puits quantiques. Nous avons montré dans le chapitre 3, que les absorptions intrabandes dans les puits quantiques GaN/AlN ont une forme soit d'une courbe lorent-

zienne soit d'une superposition de plusieurs courbes lorentziennes. La nature de l'élargissement est purement homogène.

Contrairement au cas des puits quantiques, l'absorbance intrabande dans les boîtes GaN/AlN s'ajuste avec une ou plusieurs courbes gaussiennes et donc présente un élargissement purement inhomogène. La figure 5.11 montre un exemple d'ajustement pour les échantillons E644 et E700. La forme de l'absorbance dans E644 est parfaitement reproduite avec une courbe gaussienne, tandis que dans le cas de E700 l'absorbance est structurée et s'ajuste avec deux courbes gaussiennes.

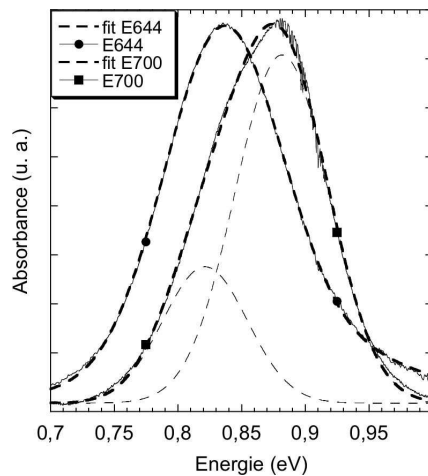


FIG. 5.11 – Traits pleins : absorbance pour la polarisation p de la lumière des échantillons E644 (cercles) et E700 (carrés). Traits pointillés : ajustement gaussien de l'absorbance.

Pour les puits ainsi que pour les boîtes quantiques GaN/AlN, le confinement suivant l'axe de croissance détermine l'énergie de la transition intrabande observée. Néanmoins, cette énergie peut être légèrement modifiée dans le cas des boîtes par le confinement latéral. L'élargissement inhomogène de l'absorption intrabande peut alors provenir des fluctuations du diamètre des boîtes.

Le changement de la hauteur des boîtes modifie fortement l'énergie de la transition $s - p_z$. La présence dans l'échantillon des boîtes de différentes hauteurs induit donc la structuration de l'absorption. Dans ce cas, cette dernière s'ajuste avec plusieurs courbes gaussiennes.

5.6 Influence des paramètres de croissance sur les propriétés optiques

Analysons maintenant l'influence des différents paramètres de croissance sur l'énergie de la photoluminescence et l'énergie d'absorption intrabande.

Influence de la quantité de GaN déposée

La figure 5.12 à gauche montre les spectres de photoluminescence pour trois échantillons épitaxiés avec une différente quantité de GaN (E701 – 2,7 MCs, E700 – 4 MCs, E702 – 5 MCs). Le pic de PL se décale vers les hautes énergies lorsque la quantité de GaN diminue, ce qui confirme la réduction de la taille des boîtes déjà suggérée par les mesures AFM. L'effet de la réduction de la taille se manifeste également par le décalage vers le bleu de l'absorption intrabande (voir la figure 5.12 à droite qui montre l'absorbance en polarisation p pour ces mêmes échantillons).

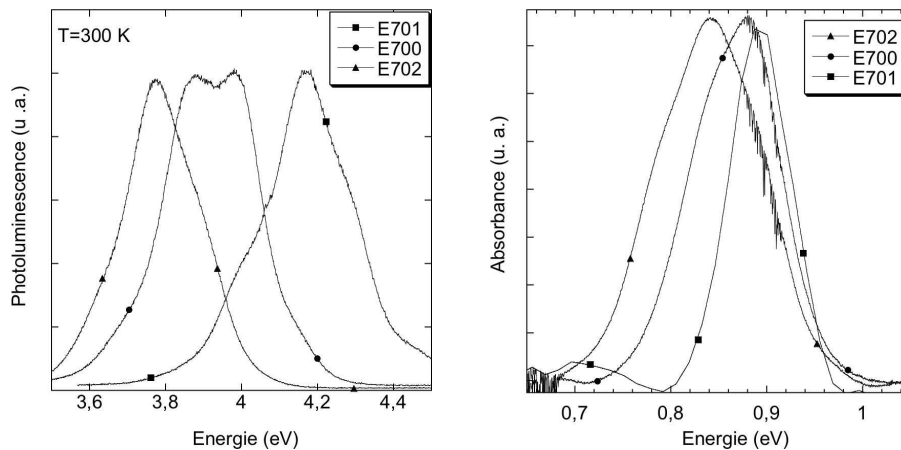


FIG. 5.12 – A gauche : photoluminescence des échantillons E701, E700, E702 avec respectivement 2,7 MCs, 4 MCs et 5 MCs de GaN déposées. A droite : absorbance de ces échantillons. (Notations : E702 – triangles, E700 – cercles et E701 – carrés).

Influence de la température du substrat

La figure 5.13 à gauche présente la variation de la photoluminescence dans la série des échantillons synthétisés avec différentes températures du substrat (E697 – $T_S = 745^\circ\text{C}$, E698 – $T_S = 730^\circ\text{C}$, E700 – $T_S = 715^\circ\text{C}$). Une température plus basse se traduit à la fois par une

photoluminescence et par une absorption intrabande $s - p_z$ à plus haute énergie. Ces tendances sont en accord avec les mesures AFM, qui montrent que la taille des boîtes est réduite.

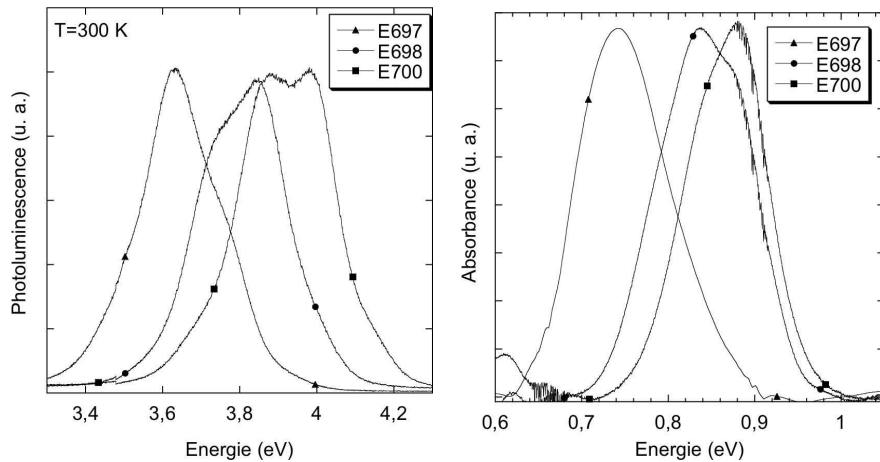


FIG. 5.13 – A gauche : photoluminescence des échantillons E697, E698, E700 épitaxiés respectivement à 745°C, 730°C, 715°C. A droite : absorbance de ces échantillons. (Notations : E697 (triangles), E698 (cercles) et E700 (carrés)).

Influence de la durée d'arrêt de croissance

L'augmentation du temps d'arrêt de croissance induit une diminution d'énergie de la transition intrabande (voir, par exemple, les échantillons E648→E647→E644→E649, E653→E651→E652 dans les tableaux 5.1 et 5.2 et la figure 5.14 à droite). Ceci est en accord avec une augmentation de la taille des îlots, déduite des mesures AFM.

La photoluminescence (figure 5.14 à gauche) se décale également vers les basses énergies quand le temps d'arrêt de croissance augmente de 0 s à 15 s (par exemple, pour les échantillons E649→E644 ou E653→E651). Cependant, au-delà de 15 s, l'énergie de PL ne varie plus (E644→E647→E648) ou peut même augmenter (E651→E652 et E731→E732).

Une explication possible de ce comportement peut venir des effets d'écrantage. En effet, le dopage nominal et la magnitude d'absorption dans les échantillons E648, E647 et E644 sont voisins, tandis que la densité des boîtes varie d'un ordre de grandeur. En conséquence, les boîtes dans E648 contiennent 10 fois plus d'électrons que celles dans E644.³ Or, les effets d'écrantage

³Ces électrons remplissent les états excités dans le plan des couches, qui sont très serrés à cause du grand diamètre des boîtes.

du champ interne par des porteurs affectent fortement l'énergie de la photoluminescence [206]. Il est donc possible, que le décalage vers le rouge de PL à cause de l'augmentation de la taille des boîtes soit compensé par le décalage vers le bleu induit par l'écrantage du champ interne.

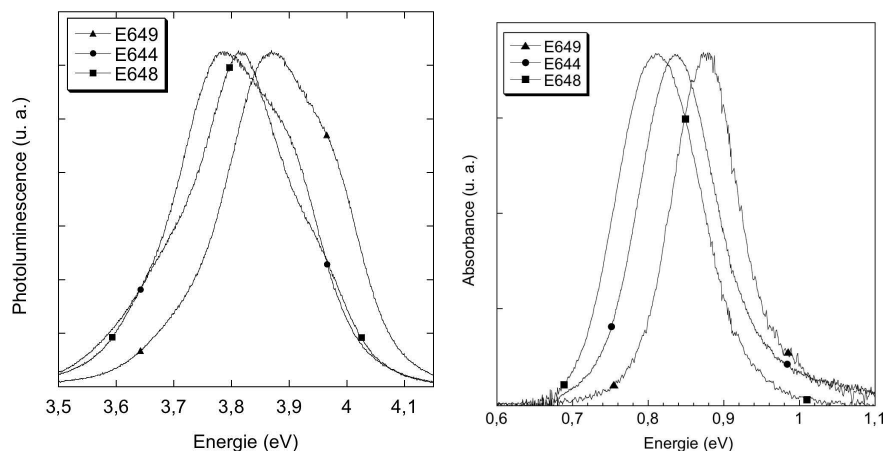


FIG. 5.14 – A gauche : photoluminescence des échantillons E649, E644, E648 épitaxiés respectivement avec des arrêts de croissance de 0s, 15 s et 2 min. A droite : absorbance de ces échantillons. (E649 (triangles), E644 (cercles) et E648 (carrés))

Influence de la couche tampon

Nous comparons maintenant les échantillons épitaxiés dans les mêmes conditions, mais sur des couches tampons différentes. La figure 5.15 montre la luminescence des échantillons sur la couche tampon en AlN, en $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$ et en $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, synthétisés avec des arrêts de croissance de 1 min (figure à gauche, échantillons E647 sur AlN, E731 sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ et E651 sur $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$) et 2 min (figure à droite, échantillons E648 sur AlN, E732 sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ et E652 sur $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$).

L'élargissement est plus important pour les couches tampon en AlGaN. Cela peut être le résultat du gradient de contrainte d'un plan à l'autre pour les premières couches de boîtes. En effet, la croissance commence sur la couche d'AlGaN, qui a un désaccord de maille avec GaN plus faible qu'AlN. Chaque couche des boîtes est encapsulée par 3 nm d'AlN, en conséquence le paramètre de maille diminue d'une période à l'autre et tend vers celui d'AlN. La formation des boîtes se passe dans des conditions différentes près de la couche tampon et loin de celle-ci résultant en une forme des boîtes différente. Néanmoins, l'élargissement de PL dans l'ensemble

des échantillons épitaxiés sur les couches AlGa_{0,5}N reste inférieur à 350 meV. La largeur à mi-hauteur de l'absorption intrabande (figure 5.16) n'est pas du tout affecté et reste à l'état de l'art (~ 85 meV).

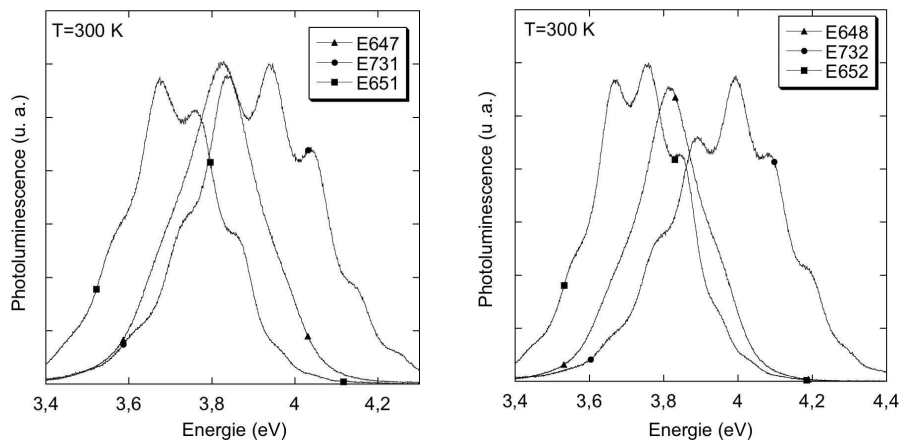


FIG. 5.15 – Comparaison de PL des échantillons épitaxiés sur la couche tampon d'AlN (E647 et E648 – triangles), d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N (E731 et E732 – cercles) et d'Al_{0,35}Ga_{0,65}N (E651 et E652 – carrés).

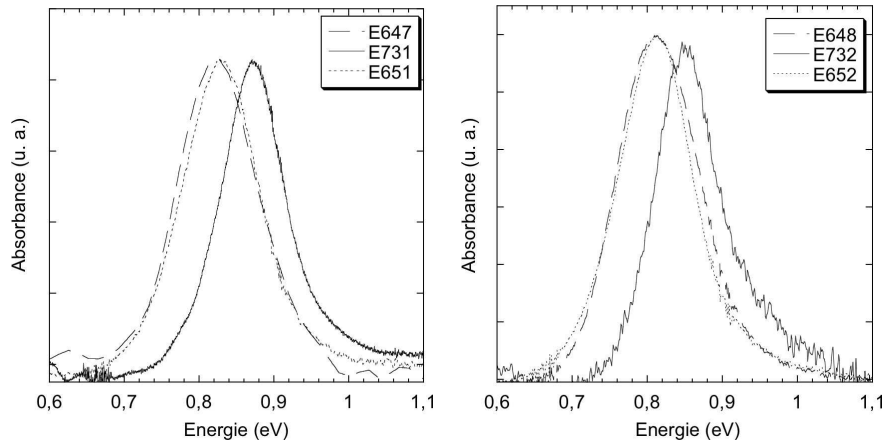


FIG. 5.16 – Absorbance des échantillons fabriqués dans les mêmes conditions sur des couches tampon différentes. A gauche : E647 (traits discontinus), E731 (traits pleins) et E651 (traits pointillés). A droite : E648 (traits discontinus), E732 (traits pleins) et E652 (traits pointillés).

Nous nous attendons à un décalage de PL vers le rouge dans les échantillons épitaxiés sur les couches d'AlGa_{0,5}N par rapport à ceux sur AlN, car le plus faible désaccord de maille avec

GaN doit se traduire par une réduction du rapport hauteur/diamètre pour les boîtes, comme prédit par Kern et al. [207]. C'est le cas pour les échantillons sur $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$. En effet, les énergies de PL dans les échantillons E651 et E652 sont plus faibles que dans E647 et E648. En même temps, il n'y a presque pas de décalage pour l'absorption intrabande. Comme discuté dans la section 5.4, cette situation se produit quand le diamètre des boîtes est augmenté avec la hauteur gardée constante.

Cependant, dans les échantillons épitaxiés sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, qui a le paramètre de maille intermédiaire entre AlN et AlGaN 35%, la luminescence est systématiquement décalée vers les hautes énergies. L'absorption intrabande dans ces échantillons (figure 5.16) est également décalée vers le bleu, ce qui suggère que la taille des boîtes est plus petite dans les échantillons sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$.

Ce comportement semble contradictoire avec les résultats obtenus pour les échantillons sur $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure, que la moindre taille des boîtes dans les échantillons épitaxiés sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ n'est pas liée à l'influence de la couche tampon, mais plutôt à la modification des paramètres de croissance qui ont changés entre la fabrication des échantillons sur AlN et $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$ et les échantillons sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (les numéros des échantillons indiquent qu'il y eu 80 échantillons fabriqués entre ces deux séries).

Influence du dopage

Comme nous pouvons le voir sur l'exemple des échantillons E645→E646→E644 fabriqués dans les mêmes conditions avec le dopage nominal différent, l'efficacité d'absorption augmente avec le niveau du dopage (la dernière colonne du tableau 5.1 donne le pourcentage d'absorption par passage dans la structure active). Cependant, cette augmentation est sous-linéaire. De plus, l'échantillon E645 nominale non-dopé présente aussi une faible absorption intrabande (montrée en insert de la figure 5.17). Le dopage résiduel du GaN, qui est de $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, est trop faible pour donner lieu à l'absorption mesurée dans E645. Nous expliquons cet effet comme dans le cas des puits quantiques par la capture des électrons dans les boîtes à partir des états d'impuretés profonds dans les barrières AlN (voir le paragraphe "Absorption intersousbande des échantillons non-intentionnellement dopés" de la section 3.4).

La présence d'une source nonintentionnelle de porteurs dans les barrières permet également d'expliquer la variation de l'absorption entre les échantillons fabriqués dans des conditions

de croissance similaires avec le même dopage nominal (par exemple, entre l'absorption des échantillons E644 et E708 épitaxiés dans des mêmes conditions il y a un facteur 1,5).

Remarquons, que dans les “grosses” boîtes, fabriquées par N. Grandjean au CHREA, nous n'avons pas observé de dopage nonintentionnel. Une explication possible, évoquée par N. Grandjean, serait la différence de la source d'azote utilisé dans les deux machines MBE : la source ammoniac s'avère plus “propre” que la source plasma.

Les états d'impuretés avec une énergie plus basse que le niveau fondamental de la boîte peuvent également être excités par un pompage optique. En effet, nous avons observé une augmentation de l'absorption dans E645 de 6,2% à 8% sous illumination par un laser UV ou visible. Après la coupure du faisceau d'excitation, l'absorption diminue rapidement à 7% et relaxe ensuite lentement vers la valeur initiale en suivant une loi exponentielle avec le temps caractéristique égal à ~ 43 s. La figure 5.17 montre cette relaxation de l'absorption et l'ajustement exponentiel correspondant. Le même phénomène d'augmentation d'absorption sous pompage optique et d'un retour très lent en équilibre a été observé dans les échantillons E644 – E716. Le temps de retour à l'équilibre si long peut être la conséquence de la séparation spatiale de l'électron capturé dans la boîte et du donneur localisé dans la barrière.

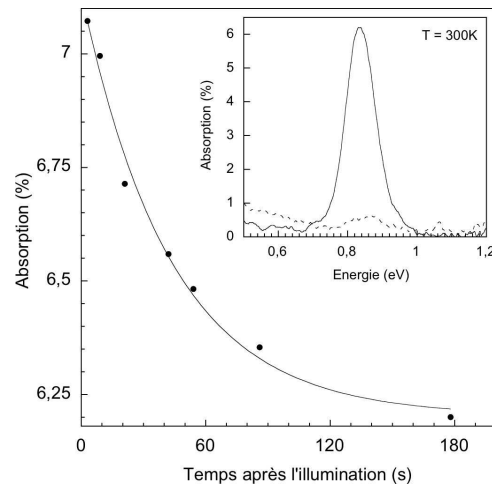


FIG. 5.17 – Le déclin de l'absorption après une illumination UV dans E645. En insert : absorption de E645 (traits pleins – polarisation p , traits pointillés – polarisation s).

Remarquons cependant, que l'augmentation de l'absorption sous illumination n'a pas été observée dans les deux derniers échantillons de la série étudiée (E745 et E746). En particulier,

l'échantillon E746 nominaleme nt non-dopé ne montre pas d'absorption en transmission directe⁴ contrairement au cas des autres échantillons non-dopés (E645 et E716).

5.7 Vers un détecteur à boîtes quantiques

Les échantillons analysés dans ce travail ne permettent pas la fabrication d'un détecteur à boîtes quantiques standard, reposant sur le transport perpendiculaire, car il n'y a pas de couche d'encapsulation dopée. Néanmoins, nous avons réalisé un détecteur basé sur le transport latéral. Cette étude est menée dans notre groupe par Laetitia Doyennette dans le cadre de sa thèse.

Le principe de ce détecteur, proposé par Chu et al. [208], est illustré par le schéma 5.18. Deux contacts Ti/Al/Ti/Au sont déposés sur la surface de l'échantillon pour appliquer une tension dans le plan. Pour contacter les plans des boîtes enterrés, les contacts sont recuits à 600°C pendant 30 s pour faire diffuser le métal en profondeur de l'échantillon. Sous illumination infrarouge, les électrons sont excités dans l'état p_z , passent ensuite dans la couche de mouillage et créent un photocourant.

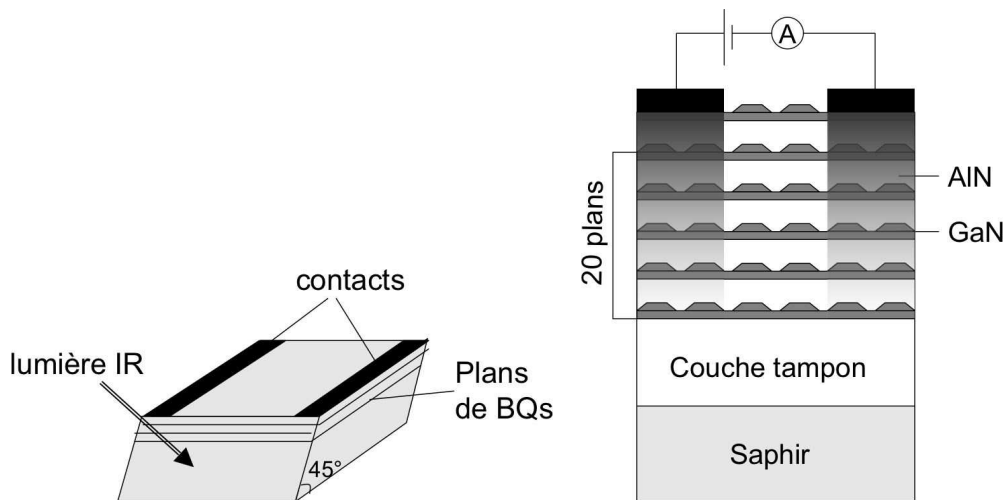


FIG. 5.18 – Le schéma de détecteur à boîtes quantiques avec le transport latéral. À gauche : vue d'ensemble de l'échantillon, à droite : la structure de l'échantillon.

La figure 5.19 montre le spectre de photo-courant pour les deux polarisations de la lumière,

⁴L'énergie de la transition intrabande dans E746 a été mesurée en utilisant la technique d'absorption photo-induite.

mesuré à la température de l'azote liquide avec la technique de détection synchrone. La lumière infrarouge hachée mécaniquement traverse l'échantillon en configuration zigzag entre deux contacts, comme illustré sur la figure 5.18 à gauche. Le signal du photocourant modulé à la fréquence du hacheur est mesuré par un détecteur synchrone. Un voltage de 5 V est appliqué entre les contacts.

Le spectre de photocourant présente un pic pour la lumière polarisée p à 0,9 eV ($1,37 \mu m$) et pas de signal en polarisation s . La comparaison du photocourant avec la transmission de l'échantillon en polarisation p (figure 5.19) montre que le pic présent dans le spectre de photocourant a une énergie légèrement supérieure à celle de l'absorption intrabande $s - p_z$. La résonance intrabande dans cet échantillon est assez large ($FWHM \sim 150 \text{ meV}$) et le photocourant privilègue la partie de l'absorption à plus haute énergie. En effet, il est d'autant plus facile pour un électron de passer dans le continuum que le niveau excité a une énergie plus élevée.

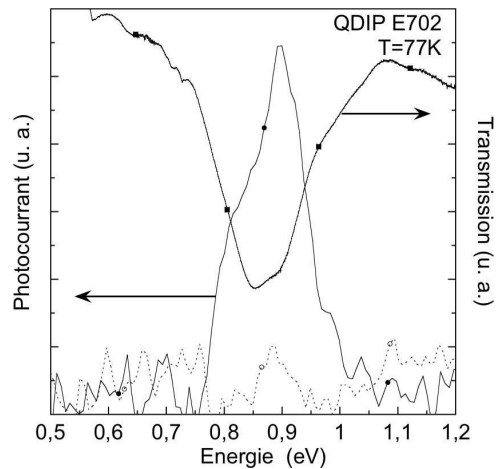


FIG. 5.19 – Le spectre de photocourant (cercles) pour les polarisations p (traits pleins et symboles pleins) et s (traits pointillés et symboles ouverts) de la lumière et le spectre de transmission en polarisation p de l'échantillon E702 (trait pleins, carrés pleins). La fréquence de modulation est de 240 Hz. Les mesures sont effectuées à 77 K.

A la température ambiante, le niveau du bruit est fortement augmenté. Néanmoins, un pic de photocourant polarisé p peut toujours être distingué à 0,9 eV.

5.8 Conclusions

Nous avons mis en évidence pour la première fois les absorptions intrabandes aux longueurs d'onde des télécommunications par fibre optique dans des boîtes GaN/AlN. La longueur d'onde de l'absorption a été ajustée entre $1,67 \mu m$ et $1,38 \mu m$ par la modification des paramètres de croissance. C'est également la première démonstration du dopage efficace des boîtes de GaN.

Dans la continuité de cette étude, un prototype de détecteur à boîtes quantiques, utilisant le transport dans le plan des couches, a été fabriqué.

Nous avons montré que l'introduction de la couche tampon d'AlGaIn ne dégrade pas la qualité de l'échantillon et permet de maintenir une absorption intrabande efficace. Cela permettra dans les travaux à venir de fabriquer un détecteur à boîtes quantiques basé sur le transport perpendiculaire.

Conclusions

Dans ce travail de thèse, j'ai étudié à la fois expérimentalement et théoriquement le confinement quantique dans des hétérostructures GaN/AlN dans l'objectif de concevoir et réaliser des dispositifs optoélectroniques. Trois types de structures ont été examinés : les puits quantiques simples, les puits couplés et les boîtes quantiques.

En ce qui concerne les puits quantiques simples, je me suis intéressée plus particulièrement aux effets physiques propres aux hétérostructures de nitrures, comme notamment la localisation des porteurs dans le plan des couches, la structuration des absorptions intersousbandes, le dopage nonintentionnel des barrières, etc. Pour accorder les transitions intersousbandes à $1,3 - 1,55 \mu m$, il faut une épaisseur des puits de GaN de $1 - 1,5 \text{ nm}$. Dans le cas de couches aussi fines, le matériau ne peut plus être considéré comme un milieu continu, car la variation de l'épaisseur du puits d'une monocouche atomique seulement entraîne une forte modification des niveaux d'énergie et impose des contraintes sur les énergies des transitions intersousbandes. Il est important d'en tenir compte dans la conception des structures sophistiquées. Pour accorder plus finement ces énergies, il est possible d'agir sur le champ interne à travers l'épaisseur des barrières. J'ai développé un outil de simulation permettant de calculer les niveaux d'énergie et les spectres d'absorbance intersousbande des puits quantiques GaN/AlN. Ce travail théorique m'a permis de mettre en évidence l'importance de la non-parabolicité et des effets à N corps dans la description de la structure électronique.

J'ai mis en évidence le fort couplage entre les puits de GaN séparés par une barrière d'AlN de quelques monocouches. Ce couplage se traduit par un spectre d'absorption intersousbande riche. La comparaison entre les mesures spectroscopiques et les simulations m'a permis de formuler une hypothèse sur la forme du potentiel dans la barrière de couplage ultrafine et de reconstruire la structure électronique complète du système. Cette hypothèse a été confirmée par l'accord entre

les prédictions théoriques et les résultats de mesures. J'ai appliqué ce modèle à la conception des dispositifs unipolaires basés sur des puits couplés.

Dans le dernier chapitre, j'ai démontré la possibilité d'obtenir des absorptions intrabandes efficaces à la température ambiante dans des boîtes quantiques GaN/AlN et d'accorder leur longueur d'onde à $1,3 - 1,55 \mu m$ en réduisant la taille des îlots. Cette étude a débouché sur la fabrication d'un prototype de détecteur à boîtes quantiques, basé sur le transport dans le plan des couches.

Ce travail de thèse, mené en partie dans le cadre d'un projet européen (STREP NitWave), a préparé le terrain pour la réalisation de dispositifs unipolaires aux longueurs d'onde des télécommunications utilisant les nitrures. Plusieurs étapes restent cependant à franchir. C'est d'abord de manipuler le transport vertical dans les empilements de puits ou de boîtes quantiques pour les applications à la photoconduction ou aux modulateurs. C'est aussi de démontrer une émission intersousbande dans les puits quantiques de nitrures – première étape vers la réalisation d'un laser unipolaire à fontaine ou à cascade quantique. C'est enfin de mettre au point les procédés technologiques de fabrication des dispositifs. Ces recherches sont actuellement menées au département OptoGaN de l'Institut d'Electronique Fondamentale dans le cadre des thèses de Laetitia Doyennette et de Laurent Nevou.

Bibliographie

- [1] R. F. Kazarinov et R. A. Suris, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* **5**, 797 (1971).
- [2] L. C. West, et S. J. Eglash, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 1156 (1985).
- [3] W. C. Johnson, J. B. Parsons, et M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* **234**, 2651 (1932).
- [4] J. I. Pankove, E. A. Miller, et J. E. Berkeyheiser, *RCA Review* **32**, 383 (1971).
- [5] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, et M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **4**, 1211 (1971).
- [6] M. Ilegems, R. Dingle, R. A. Logan, *J. Appl. Phys.* **43**, 3797 (1972).
- [7] J. I. Pankove, E. A. Miller, et J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin.* **5**, 84 (1972).
- [8] S. Yoshida, S. Misawa, et S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 427 (1983).
- [9] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, et N. Sawak, *J. Cryst. Growth* **98**, 209 (1989).
- [10] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, et R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys* **87**, 965 (2000).
- [11] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, et K. Hiramatsu, *J. Lumin.* **48 – 49**, 666 (1991).
- [12] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, et I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [13] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Mukai, T. Matsushita, Y. Sugimoto, et H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1417 (1997).
- [14] S. Nakamura, et G. Fasol, “The blue laser diode”, Springer-Verlag, Berlin (1997).
- [15] J.-Y. Duboz, et J. C. Garcia, “GaN or the history of a scientific explosion driven by applications and markets”, dans “Low-dimensional nitride semiconductors”, édité par B. Gil, Oxford University Press (2002).

- [16] S. E. Hooper, M. Kauer, V. Bousquet, K. Johnson, J. M. Barnes, et J. Heffernan, *Electronics Letters* **40** (2004).
- [17] O. Ambacher, *J. of Phys. D : Applied Physics* **31**, 2653 (1998).
- [18] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, et B. Daudin, *Phys. Rev. B* **64**, 195406 (2001).
- [19] C. Adelman, J. Brault, E. Martinez-Guerrero, G. Mula, H. Mariette, Le Si Dang, et B. Daudin, *Phys. Stat. Sol a* **188**, 575 (2001).
- [20] F. C. Frank, et J. H. Van der Merwe, *Proceedings of Roy. Soc. London* (1949).
- [21] I. N. Stranski, et V. L. Krastanow, "Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander", *Ber. Akad. Wiss. Wien, Math-Naturwiss. Kl., Abd. Lib.* **146**, 797 (1938).
- [22] M. Volmer, et A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [23] I. Grzegory, M. Boskowski, B. Lucznik, M. Wroblewski, S. Krukowski, J. Weyher, G. Nowak, T. Suski, M. Leszczynski, E. Litwin-Staszewska, et S. Porowski, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **482**, 15 (1998).
- [24] L. J. Schovalter, J. B. Whitlock, K. E. Morgan, S. B. Schujman, K. R. Evans, et G. A. Slack, *MRS Vol.* **831** "GaN, AlN, InN and their alloys" (2004).
- [25] K. Hiramatsu, *J. of Phys. : Condensed Matter* **13**, 6961 (2001).
- [26] Z. R. Zytkeiwicz, *Thin Solid Films* **412**, 64 (2002).
- [27] B. Daudin, J. L. Rouvière, et M Arley, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2480 (1996).
- [28] E. S. Hellman, *MRS Internet JJ. Nitride Semicond. Res.* **3**, 11 (1998).
- [29] J. L. Rouviere, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, et O. Briot, *Material Science and Engineering B* **50**, 61 (1997).
- [30] M. Seelmann-Eggebert, J. L. Weyher, H. Obloh, H. Zimmermann, A. Rar, et S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2635 (1997).
- [31] P. Han, Z. Wang, X. Duan, et Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3974 (2001).
- [32] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, et R. A. Abram, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 23 (1999).

- [33] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghilino, G. Ghione, et K. F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **88**, 6467 (2000).
- [34] B. J. Min, C. T. Chan, et K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **45**, 1159 (1992).
- [35] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, et S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **48**, 11810 (1993).
- [36] J.-M. Wagner, et F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66**, 115202 (2002).
- [37] N. E. Christensen, et I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
- [38] J. J. Song et W. Shan, "Optical properties and lasing in GaN", dans "Group III nitride semiconductor compounds", édité par B. Gil, Oxford University Press (1998).
- [39] M. Leroux, S. Dalmaso, F. Natali, S. Helin, C. Touzi, S. Laugt, M. Passerel, F. Omnes, F. Semond, J. Massies, et P. Gibart, *Phys. Stat. Sol. B* **234**, 887 (2002).
- [40] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, et S. L. Gilbert, *J. Appl. Phys.* **44**, 292 (1973).
- [41] Q. Guo, et A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2453 (1994).
- [42] X. Tang, F. Hossain, K. Wongchotigul, et M. Spencer, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1501 (1998).
- [43] T. L. Tansley, et C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* **59**, 3241 (1986).
- [44] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, et E. Kurimoto, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1246 (2002).
- [45] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Shaff, Y. Saito, et Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
- [46] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A. V. Murdryi, J. Aderhold, O. Semchinova, et J. Graul, *Phys. Stat. Sol. B* **203**, R4 (2002).
- [47] J. A. Van Vechten, et T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* **1**, 3351 (1970).
- [48] B. Gil, F. Hamdani, et H. Morkoç, *Phys. Rev. B* **54**, 7678 (1996).
- [49] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fisher, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremsen, R. F. Davis, et B. Goldenberg, *Phys. Rev. B* **54**, 13460 (1996).
- [50] A. Gavini et M. Cardona, *Phys. Rev. B* **1**, 672 (1970).

- [51] B. Gil, O. Briot, et R.-L. Aulombard, *Phys. Rev. B* **52**, R17028 (1995).
- [52] J. F. Nye, "Physical properties of crystals", Oxford Univ. Press, Oxford (1985).
- [53] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R100024 (1997).
- [54] www.nextnano.de; www-ocs.colorado.edu/SimWindows
- [55] J. N. Schulman, et T. C. McGill, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1680 (1977).
- [56] E. Caruthers, et P. J. Ling-Chung, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1543 (1977).
- [57] G. Bastard, *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (1981).
- [58] S. R. White, et L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 879 (1981).
- [59] G. Bastard, *Phys. Rev. B* **25**, 7584 (1982).
- [60] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 249 (1957).
- [61] G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", les Editions de Physique, Les Ulis (1988).
- [62] D. J. Ben Daniel, et C. B. Duke, *Phys. Rev.* **152**, 183 (1966).
- [63] J-G. S. Demers, et R. Maciejko, *J. Appl. Phys.* **90**, 6120 (2001).
- [64] G. Fishman, 1-ère Ecole Thématique du CNRS sur les Nitrures d'Eléments III, Montpellier (7 – 10 Juillet 1999).
- [65] S. L. Chuang, et C. S. Chang, *Phys. Rev. B* **54**, 2491 (1996).
- [66] D. F. Nelson, R. C. Miller, et D. A. Kleinman, *Phys. Rev. B* **35**, 7770 (1987).
- [67] R. P. Leavitt, *Phys. Rev. B* **44**, 11270 (1991).
- [68] C. Sirtori, F. Capasso et J. Faist, *Phys. Rev. B* **50**, 8663 (1994).
- [69] B. E. Foutz, L. F. Eastman, U. V. Bhapkar, et M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2849 (1997).
- [70] J. Kolnik, I. H. Oguzman, K. F. Brennan, R. Wang, P. P. Ruden, et Y. Wang, *J. Appl. Phys.* **78**, 1033 (1995).
- [71] J. Oiknine-Schlesinger, E. Ehrenfreund, D. Gershoni, D. Ritter, M. B. Panish, et R. A. Hamm, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 970 (1991).
- [72] A. Borghesi, A. Stella, P. Bottazzi, G. Guizzetti, et L. Reggiani, *J. Appl. Phys.* **67**, 3102 (1990).

- [73] G. L. Bir, et E. G. Pikus, “Symetry and strain-induced effects in semiconductors”, Wiley, Ney York (1974).
- [74] Freeware GNU Scientific Library, version 1.4 (2003) (www.gnu.org/software/gsl).
- [75] F. Fossard, “Spectroscopie infrarouge des fils et boîtes quantiques d’InAs/InAlAs/InP(001)”, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Institut d’Electronique Fondamentale (2002).
- [76] G. A. Baraff, et D. Gershoni, *Phys. Rev. B*, **43**, 4011 (1991).
- [77] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dmitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, et J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999).
- [78] V. Fiorenini, F. Bernardini, et O. Ambacher, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1204 (2002).
- [79] F. Bechstedt, “Nitrides as seen by a Theoris”, dans “Low-dimensional nitride semiconductors”, édité par B. Gil, Oxford University Press (2002).
- [80] A. S. Barker, et M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [81] V. Bougrov, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, et A. Zubrilov, dans “Properties of advanced semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe”, édité par M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev et M. S. Shur, John Wiley and Sons, New York (2001).
- [82] Yu. Goldberg, dans “Properties of advanced semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe”, édité par M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev et M. S. Shur, John Wiley and Sons, New York (2001).
- [83] A. T. Collins, E. C. Lightowers, et P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **158**, 833 (1967).
- [84] J. F. Muth, J.H. Lee, I.K. Shmagin, R.M. Kolbas, H.C. Casey, Jr., B.P. Keller, U.K. Mishra, et S.P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2572 (1997).
- [85] W. J. Meng, dans “Properties of Group III Nitrides”, édité par Edgar J.H., EMIS Data-reviews Series, N11(1994).
- [86] R. Hui, Y. Wan, J. Li, S. X. Jin, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1326 (2003).
- [87] R. Hui, S. Taherion, Y. Wan, J. Li, S. X. Jin, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1698 (2003).

- [88] C. Klingshirn, "Semiconductor Optics", Seconde Edition, Springer-Verlag, Berlin (2005).
- [89] P. Y. Yu et M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", Third Edition, Springer-Verlag, Berlin (2001).
- [90] J. F. Muth, J. D. Brown, M. A. L. Johnson, Z. Yu, R. M. Kolbas, J. W. Cook, et J. F. Schetzina, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G5.2 (1999).
- [91] M. Leroux, N. Grandjean, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, et P. Bigenwald, Phys. Rev. B **60**, 1496 (1999).
- [92] A. Bourret, C. Adelmann, B. Daudin, J.-L. Rouvière, G. Feuillet, et G. Mula, Phys. Rev. B **63**, 245307, (2001).
- [93] T. V. Shubina, A. A. Toropov, V. N. Tkachman, A. V. Lebedev, V. V. Ratnikov, A. A. Sitnikova, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, P. S. Kopiev, P. Bigenwald, J. P. Bergman, P. O. Holtz, et B. Monemar, Phys. Rev. B **67**, 195310, (2003).
- [94] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. **72**, 680 (1998).
- [95] C. Sirtori, P. Kruck, S. Barbieri, P. Collot, J. Nagle, M. Beck, J. Faist, et U. Oesterle, Appl. Phys. Lett. **73**, 3486 (1998).
- [96] A. Neogi, T. Mozume, H. Yoshida, et O. Wada, IEEE Photonics Technol. Lett. **11**, 632 (1999).
- [97] Y. Hirayama, J. H. Smet, L.-H. Peng, C. G. Fonstad, et E. P. Ippen, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 890 (1994).
- [98] R. Akimoto, Y. Kinpara, K. Akita, F. Sasaki, et S. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. **78**, 580 (2001).
- [99] C. Gmachl, H. M. Ng, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. **77**, 3722 (2000).
- [100] N. Suzuki et N. Iizuka, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L363 (1999).
- [101] J. Hamazaki, S. Matsui, H. Kunugita, K. Ema, H. Kanazawa, T. Tachibana, A. Kikuchi, et K. Kishino, Appl. Phys. Lett. **84**, 1102 (2004).
- [102] A. E. Belyaev, C. T. Foxon, S. V. Novikov, O. Makarovskiy, L. Eaves, M. L. Kappers, et C. J. Humphreys, Appl. Phys. Lett. **83**, 3626 (2003).

- [103] A. Kikuchi, R. Bannai, K. Kishino, C.-M. Lee, et J.-I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3628 (2003).
- [104] D. Hofstetter, S.-S. Schad, H. Wu, W. J. Schaff, et L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 572 (2003).
- [105] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, et T. Tachibana, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1234 (2002).
- [106] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, et T. Tachibana, *Phys. Stat. Sol. a* **192**, 124 (2002).
- [107] M. Tchernycheva, A. Helman, E. Warde, A. Lusson, F. H. Julien, *Proceedings International Conference on Information and Communication Technologies : From theory to applications*, IEEE 179 (2004).
- [108] J. M. Li, X. X. Han, J. J. Wu, X. L. Liu, Q. S. Zhu, et Z. G. Wang, *Physica E* **25**, 575 (2005).
- [109] B. Jogai, *J. Appl. Phys.* **76**, 2316 (1994).
- [110] N. W. Ashcroft, et N. D. Mermin, *Physique des solide*, dans *EDP Sciences* (2002).
- [111] M. Hermann, E. Monroy, A. Helman, B. Baur, M. Albrecht, B. Daudin, O. Ambacher, M. Stutzmann, et M. Eickhoff, *Phys. Stat. Sol. c*, **8**, 2210 (2004).
- [112] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, et P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* **58**, R13371 (1998).
- [113] J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck, et U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 250 (2000).
- [114] B. Monemar, H. Haratizadeh, P. P. Paskov, G. Pozina, P. O. Holtz, J. P. Bergman, S. Kamiyama, M. Iwaya, H. Amano, et I. Akasaki, *Phys. Stat. Sol. b*, **237**, 351 (2003).
- [115] M. Helm, "The Basic Physics of Intersubband Transitions", dans "Intersubband Transitions in Quantum Wells : Physics and Device Applications II", édité par H. C. Liu et F. Capasso, *Semiconductors and Semimetals Vol. 62* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [116] S. J. Allen, Jr, D. C. Tsui, et B. Vinter, *Sol. State Comm.*, **20**, 425 (1976).
- [117] W. Kohn, et L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [118] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C*, **4**, 2064 (1971).
- [119] W. L. Bloss, *J. Appl. Phys.*, **66**, 3639 (1989).

- [120] M. S-C. Luo, S. Chuang, S. Schmitt-Rink, et A. Pinczuk, *Phys. Rev. B*, **48**, 11086 (1993).
- [121] K. M. S. V. Bandara, D. D. Coon, O. Byungsung, Y. F. Lin, et M. H. Francombe, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1931 (1988) ; voir aussi l'erratum sur la valeur du coefficient *Appl. Phys. Lett.* **55**, 206 (1989).
- [122] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, D. Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, et D. Jalabert, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5196 (2003).
- [123] A. Aspect, C. Fabre, et G. Grynberg, "Optique quantique 1 : Lasers", Cours de l'Ecole Polytechnique, Edition 2000.
- [124] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, et A. Y. Cho, "Quantum Cascade Lasers", dans "Intersubband Transitions in Quantum Wells : Physics and Device Applications II", édité par H. C. Liu et F. Capasso, *Semiconductors and Semimetals Vol. 62* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [125] S. L. Chuang, *Phys. Rev. B*, **43**, 9646 (1991).
- [126] M. Suzuki, et T. Uenoyama, "Electronic properties of GaN-based quantum wells", Clarendon Press, Oxford (1998).
- [127] S. Kalliakos, P. Lefebvre, et T. Taliercio, *Phys. Rev. B*, **67**, 205307 (2003).
- [128] C. Weisbuch et B. Vinter, "Quantum Semiconductor Structures : Fundamentals and Applications", Academic Press, San Diego (1991).
- [129] S.-H. Park, et S.-L. Chuang, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 287 (1998).
- [130] S.-H. Park, et S.-L. Chuang, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1981 (2000).
- [131] P. Bigenwald, A. Kavokin, B. Gil, et P. Lefebvre, *Phys. Rev. B*, **61**, 15621 (2000).
- [132] G. Traetta, R. Cingolani, A. Di Carlo, F. Della Sala, et P. Lugli, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1042 (2000).
- [133] P. Bigenwald, A. Kavokin, B. Gil, et P. Lefebvre, *Phys. Rev. B*, **63**, 035315 (2001).
- [134] A. Reale, G. Massari, A. Di Carlo, P. Lugli, A. Vinattieri, D. Alderighi, M. Colocci, F. Semond, N Grandjean, et J Massies, *J. Appl. Phys*, **93**, 400 (2003).
- [135] H. Haratizadeh, P. P. Paskov, G. Pozina, P. O. Holtz, B. Monemar, S. Kamiyama, M. Iwaya, H. Amano, et I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1373 (2002).

- [136] P. Lefebvre, S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Valvin, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, et J. Massies, *Phys. Rev. B*, **69**, 035307 (2004).
- [137] E. Sarigiannidou, E. Monroy, N. Gogneau, G. Radtke, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, B. Daudin, et J. L. Rouvière, *Soumis à Appl. Phys. Lett.*
- [138] E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, J. Brault, J. Barjon, et Le Si Dang, *J. Appl. Phys.* **93**, 1550 (2003).
- [139] C. Adelman, E. Sarigiannidou, D. Jalabert, Y. Hori, J. L. Rouvière, B. Daudin, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, T. Shibata, et M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4154 (2003).
- [140] D. D. Yang, F. H. Julien, P. Boucaud, et J. M. Lourtioz, *IEEE Photo. Techn. Lett.* **2**, 181 (1990).
- [141] F. H. Julien, et P. Boucaud, “Optical spectroscopy of low dimensional semiconductors”, Vol. **344** (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997).
- [142] G. A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli, J. A. Freitas Jr., *J. Cristal Growth* **246**, 287 (2002).
- [143] T. Matilla, et R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, **54**, 16676 (1996).
- [144] N. Suzuki, et N. Iizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L369 (1998).
- [145] N. Suzuki, N. Iizuka, et K. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 132 (2003).
- [146] N. Iizuka, K. Kaneko, et N. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1803 (2002).
- [147] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, T. Asano, S. Noda, et O. Wada, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 648 (2000).
- [148] C. Gmachl, S. V. Frolov, H. M. Ng, S-N. G. Chu, et A. Y. Cho, *Electron. Lett.* **37**, 378 (2001).
- [149] C. Gmachl, H. M. Ng, et A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1590 (2001).
- [150] J. D. Heber, C. Gmachl, H. M. Ng, et A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1237 (2002).
- [151] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [152] I. Vurgaftman, et J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003).
- [153] K. Hoshino, T. Someya, K. Hirakawa, et Y. Arakawa, *Phys. Stat. Sol. a*, **192**, 27 (2002).
- [154] F. Bernardini, et V. Fiorenini, *Phys. Rev. B* **57**, R9427 (1998).

- [155] M. B. Nardelli, K. Rapcewicz, et J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **55**, R7323 (1997).
- [156] D. Cociorva, W. G. Aulbur, et J. W. Wilkins, *Solid State Commun.* **124**, 63 (2002).
- [157] N. Binggeli, Ph. Ferrara, et A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **63**, 245306 (2001).
- [158] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, et H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2541 (1996).
- [159] A. Rizzi, R. Lantier, F. Monti, H. Lüth, F. Della Sala, A. Di Carlo, et P. Lugli, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1674 (1999).
- [160] S. W. King, C. Ronning, R. F. Davis, M. C. Benjamin, et R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **84**, 2086 (1998).
- [161] J. R. Waldrop, et R. W. Grant, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2879 (1996).
- [162] N. Suzuki, et N. Iizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1006 (1997).
- [163] A. Kikuchi, R. Bannai, K. Kishino, C.-M. Lee, et J.-I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1729 (2002).
- [164] T. Asano, S. Yoshida, et S. Noda, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4509 (2001).
- [165] N. Vodjdani, B. Vinter, V. Berger, E. Böckenhoff, et E. Costard, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 555 (1991).
- [166] V. Berger, N. Vodjdani, B. Vinter, D. Delacourt, E. Dupont, E. Costard, D. Papillon, E. Böckenhoff, et J. P. Shell, dans "Intersubband transitions in Quantum Wells", édité par E. Rosencher, B. Vinter, et B. Levine, Plenum Press, New York and London, (1992).
- [167] O. Gauthier-Lafaye, P. Boucaud, F. H. Julien, S. Sauvage, S. Cabaret, J.-M. Lourtioz, V. Thierry-Mieg, et R. Planel, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3619 (1997).
- [168] O. Gauthier-Lafaye, F. H. Julien, S. Cabaret, J.-M. Lourtioz, G. Strasser, E. Gornik, M. Hekm, et P. Bois, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1537 (1999).
- [169] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, et A. Y. Cho, *Science* **264**, 553 (1994).
- [170] F. Capasso, C. Gmachl, A. Tredicucci, A. L. Hutchinson, D. L. Sivco, et A. Y. Cho, *Opt. Photonics News* **10**, 31 (1999).
- [171] H. M. Ng, C. Gmachl, T. Siegrist, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, *Phys. Stat. Sol. a* **188**, 825 (2001).

- [172] N Suzuki, ITQW proceedings, (2003).
- [173] T. G. Dargan, R. B. Capaz, et B. Koiller, Phys. Rev. B, **56**, 9625 (1997).
- [174] J. Wang, J.-P. Leburton, Z. Moussa, F. H. Julien, et A. Saar, J. Appl. Phys. **80**, 1970 (1996).
- [175] B. Deveaud, F. Clerot, A. Chomette, A. Regreny, R. Ferreira, G. Bastard, et B. Sermage, Europhys. Lett. **11**, 367 (1990).
- [176] J. Y. Duboz, V. Berger, N. Laurent, D. Adam, et J. Nagle, Appl. Phys. Lett **70**,1569 (1997) ; Appl. Phys. Lett **71**,1697 (1997).
- [177] T. Yoshie , A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin, et D. G. Deppe, Nature **432**, 200 (2004).
- [178] J. P. Reithmaier, G. Sek, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, T. L. Reinecke, et A. Forchel, Nature **432**, 197 (2004).
- [179] Z. Yuang, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, et M. Pepper, Science **295** 102 (2002).
- [180] C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. S. Solomon, et Y. Yamamoto, Nature **419**, 594 (2002).
- [181] E. Leobandung, L. Guo, Y. Wang, et S. Y. Chou, Appl. Phys. Lett. **67** 938 (1995).
- [182] A. Imamoglu, D. D. Awschalom, G. Burkard, D.P. Di Vincenzo, D. Loss, M. Sherwin, et A. Small, Phys. Rev. Lett. **83**, 4204 (1999).
- [183] D. Bimberg, M. Grundmann, F. Heinrichsdorff, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, M. V. Maximov, Y. M. Shernyakov, B. V. Volovik, A. F. Tsat-sul'nikov, P. S. Kop'ev, et Z. I. Alferov, Thin Solid Films **367** 235 (2000).
- [184] O. Baklenov, H. Nie, K. A. Anselm, J. C. Campbell, B. G. Streetman, Electronics Lett. **34**, 694 (1998).
- [185] D. Pan et E. Tow, Electronics Lett. **34**, 1883 (1998).
- [186] H. C. Liu, Opto Electronics Review **11** 1 (2003).
- [187] Shiang-Feng-Tang, S. Y. Lin, S. C. Lee, C. H. Kuan, Y. T. Cherng, Appl. Phys. Lett. **78** 2428 (2001).

- [188] Lin-Jiang, S. S. Li, N. T. Yeh, J. I. Chyi, C. E. Ross, et K. S. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **82** 1986 (2003).
- [189] H. Pettersson, L. Landin, M. Kleverman, W. Seifert, L. Samuelson, Y. Fu, et M. Willander, *J Appl. Phys.* **95** 1829 (2004).
- [190] E. Finkman, S. Maimon, V. Immer, G. Bahir, S. E. Schacham, F. Fossard, F. H. Julien, J. Brault, M. Gendry, *Phys. Rev. B* **63** 045323 (2001).
- [191] Kh. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 868 (2003).
- [192] A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, Kh. Moumanis, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, C. Adelman, B. Daudin, et D. Le Si Dang, *Physica E* **17**, 60 (2003).
- [193] A. Helman, M. Tchernycheva, Kh. Moumanis, A. Lusson, F. H. Julien, F. Fossard, E. Monroy, B. Daudin, D. Le Si Dang, B. Damilano, et N. Grandjean, *Phys. Stat. Sol. C* **6**, 1456 (2004).
- [194] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, et J. L. Rouvière, *Phys. Rev. B* **56**, R7069 (1997).
- [195] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouvière, et N. Pelekanos, *J. Appl. Phys.* **83**, 7618 (1998).
- [196] J. Brown, F. Wu, P. M. Petroff, et J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 690 (2004).
- [197] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka, et B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **94**, 2254 (2003).
- [198] N Gogneau, “Croissance de boîtes quantiques GaN/AlN auto-organisées par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma”, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I (2004).
- [199] V. Chamard, T Schüllli, M. Sztucki, T. H. Metzger, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouvière, M. Tolan, C. Adelman, et B. Daudin, *Phys. Rev. B* **69**, 125327 (2004).
- [200] R. D. Vengrenovich, Yu. V. Gudyma, et S. V. Yarema, *Semiconductors* **35**, 1378 (2001).
- [201] S. Tanaka, S. Iwai, et Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4096 (1996).
- [202] A. D. Andreev et E. P. O’Reilly, *Phys. Rev. B* **62**, 15851 (2000).

- [203] A. D. Andreev et E. P. O'Reilly, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 521 (2001).
- [204] A. D. Andreev, ITQW proceedings, (2003).
- [205] V. Ranjan, G. Allan, C. Priester, et C. Delerue, *Phys. Rev. B* **68**, 5305 (2003).
- [206] T. Bretagnon, S. Kalliakos, P. Lefebvre, P. Valvin, B. Gil, N. Grandjean, A. Dussaigne, B. Damilano, et J. Massies, *Phys. Rev. B* **68**, 205301 (2003).
- [207] R. Kern et P. Müller, *Surf. Sci.* **392**, 103 (1997)
- [208] L. Chu, A. Zrenner, G. Böhm, et G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1944 (2000).

Liste des publications

1. L. Doyennette, L. Nevou, **M. Tchernycheva**, A. Lupu, F. Guillot, E. Monroy, R. Colombelli, F. H. Julien, “GaN-based quantum dot infrared photodetector operating at 1.38 μm ”, *Electronics Letters* **41**, 1077-8 (2005).
2. **M. Tchernycheva**, L. Nevou, L. Doyennette, A. Helman, R. Colombelli, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka, “Intraband absorption of doped GaN/AlN quantum dots at telecommunication wavelengths”, *Applied Physics Letters* **87**, 101912-4 (2005).
3. S. Nicolay, J. F. Carlin, E. Feltin, R. Butté, M. Mosca, N. Grandjean, M. Ilegems, **M. Tchernycheva**, L. Nevou, F. H. Julien, “Midinfrared intersubband absorption in lattice-matched AlInN/GaN multiple quantum wells”, *Applied Physics Letters* **87**, 111106-8 (2005).
4. A. Helman, **M. Tchernycheva**, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, “Intersubband spectroscopy of doped and undoped GaN/AlN quantum wells grown by molecular-beam epitaxy”, *Applied Physics Letters* **83**, 5196-8 (2003).
5. Kh. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, **M. Tchernycheva**, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, “Intraband absorptions in GaN/AlN quantum dots in the wavelength range of 1.27-2.4 microns”, *Applied Physics Letters* **82**, 868-70 (2003).

Actes de colloques avec comité de lecture

6. A. Helman, **M. Tchernycheva**, Kh. Moumanis, A. Lusson, F. H. Julien, F. Fossard, E. Monroy, B. Daudin, Le Si Dang, B. Damilano, N. Grandjean, “Spectroscopy of the

- electron states in self-organized GaN/AlN quantum dots”, *Physica Status Solidi C* **6**, 1456-60 (2004).
7. A. Helman, **M. Tchernycheva**, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, E. Monroy, F. Fossard, Le Si Dang, B. Daudin, “Intersubband absorptions in doped and undoped GaN/AlN quantum wells at telecommunication wavelengths”, *Physica Status Solidi C*, **6**, 1451-5 (2004).
 8. A. Helman, Kh. Moumanis, **M. Tchernycheva**, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, C. Adelman, F. Fossard, Le Si Dang, B. Daudin, “Spectroscopy of intraband electron confinement in self-assembled GaN/AlN quantum dots”, “GaN and Related Alloys 2003” MRS Symposium Proceedings Vol. **798**, 181-5 (2004).
 9. A. Helman, **M. Tchernycheva**, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, E. Monroy, F. Fossard, Le Si Dang, B. Daudin, “Intersubband absorptions in doped and undoped GaN/AlN quantum wells at telecommunication wavelengths grown on sapphire and 6H-SiC substrates”, “GaN and Related Alloys 2003” MRS Symposium Proceedings Vol. **798**, 157-62 (2004).
 10. A. Helman, F. Fossard, **M. Tchernycheva**, Kh. Moumanis, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, C. Adelman, B. Daudin, Le Si Dang, “Intraband spectroscopy of self-organized GaN/AlN quantum dots”, *Physica E* **17**, 60-3 (2003).
 11. **M. Tchernycheva**, A. Helman, E. Warde, A. Lusson, F. H. Julien, “Intersubband Absorptions at Telecommunication Wavelengths of GaN/AlN Doped Quantum Wells : Influence of many-body effects”, International conference on information and communication technologies : from theory to applications, Proceeding IEEE p.179-180.
 12. A. Helman, **M. Tchernycheva**, K. Moumanis, A. Lusson, E. Warde, F.H. Julien, E. Monroy, F. Fossard, B. Daudin, Le Si Dang, “ Intraband Transitions on GaN/AlN Quantum Wells Grown on Sapphire (0001) and 6H-SiC Substrates”, 10th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Lyon, France, 5-10 October, 2003, Proceedings published in Trans Tech Publications Ltd., Materials Science Forum, vol. **457-460**, p. 1589-93 (2004).

Publications soumises

1. S. Nicolay, E. Feltin, J.-F. Carlin, M. Mosca, M. Ilegems, N. Grandjean, L. Nevou, **M. Tchernycheva**, F. H. Julien, “Indium surfactant effect on AlN/GaN heterostructures grown by metal-organics vapour phase epitaxy : applications to intersubband transitions”, soumis à Applied Physics Letters.

Actes de colloques avec comité de lecture

2. **M. Tchernycheva**, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht, “Optical and theoretical study of strong electron coupling in double GaN/AlN quantum wells”, soumis à Physica Status Solidi C.
3. F. Guillot, **M. Tchernycheva**, L. Nevou, L. Doyennette, E. Monroy, F. H. Julien, Le Si Dang, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, M. Tanaka, “Si-doped GaN/AlN quantum dots superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths”, soumis à Physica Status Solidi C.
4. F. Guillot, E. Monroy, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, J.-M. Gérard, Le Si Dang, **M. Tchernycheva**, F. H. Julien, S. Monnoye, H. Mank, “GaN/AlGaN superlattices for optoelectronics in the mid-infrared”, soumis à Physica Status Solidi C.