HAL
open science

Spectroscopie de boîtes quantiques individuelles GaN/AlN en phase hexagonale

Richard Bardoux

To cite this version:

Richard Bardoux. Spectroscopie de boîtes quantiques individuelles GaN/AlN en phase hexagonale. Matière Condensée [cond-mat]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT : . tel-00201492

HAL Id: tel-00201492

https://theses.hal.science/tel-00201492

Submitted on 30 Dec 2007

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 MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Montpellier II

Discipline : **Milieux denses et matériaux**

Ecole Doctorale : **Information, Systèmes et Structures I2S**

présentée et soutenue publiquement par

Richard BARDOUX

le 23 Novembre 2007

Spectroscopie de boîtes quantiques individuelles GaN/AlN en phase hexagonale

Jury :

Président :	Christophe CHAUBET
Rapporteurs :	Nicolas GRANDJEAN
	Kuntheak KHENG
Examinateur :	Bruno GAYRAL
Co-directeur de thèse :	Thierry GUILLET
Directeur de thèse :	Pierre LEFEBVRE

« Celui qui sait une chose ne vaut pas celui qui l'apprécie,
celui qui l'apprécie ne vaut pas celui
qui en tire de la joie. »
Confucius

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Groupe d'Etude des Semiconducteurs de l'Université Montpellier II au sein de l'équipe Nanostructures Quantiques et Propriétés Optiques. Pendant ces trois années, j'ai eu la chance de pouvoir apprécier les qualités professionnelles et humaines de tous les membres de cette équipe et c'est donc avec grand plaisir et beaucoup de reconnaissance que je leur fais part de mes remerciements.

Tout d'abord, je tiens à remercier Thierry Guillet pour son encadrement, son efficacité, et la pertinence de ses remarques tout au long de ces trois années. Merci pour le temps qu'il a pu me consacrer malgré ses enseignements et l'arrivée du petit Armel. Grand merci à Pierre Lefebvre pour ses cours magistraux jusqu'à tard dans la nuit, et pour avoir su être là quand il le fallait.

Merci à Sébastien Rousset d'avoir accompagné mes premiers pas en microscopie toujours dans la bonne humeur, pour son soutien moral ("Don't cross that line") ; "un jour on ira faire de l'escalade promis juré". Merci à Pierre Valvin pour son initiation à la photoluminescence résolue en temps, à ses grandes compétences en optique de pointe, qui nous ont été très utiles pour l'amélioration de notre dispostif de microscopie. Merci aussi à sa communicative passion pour les étoiles.

Merci à Thierry Bretagnon pour toutes les explications et les connaissances qu'il m'a transmises sur la modélisation des études macroscopiques, aux très nombreux conseils en fin de thèse. Merci à Thierry Taliercio qui nous a montré le chemin de la microscopie, pour sa bonne humeur et ses nombreux encouragements.

Je remercie également Bernard Gil, directeur du laboratoire, pour son acceuil et toutes les conférences internationales auxquelles il m'a permis de participer. Tous ces voyages m'ont apporté beaucoup aussi bien sur le plan scientifique que personnel. Merci pour son invetissement dans mon travail particulièrement en ce qui concerne la compréhension de la structure fine de l'exciton.

Je remercie les membres du jury qui ont tous lu ce manuscrit avec beaucoup d'attention et d'intérêt. Merci à Nicolas Grandjean, Kuntheak Khung, Bruno Gayral. Merci à Christophe Chaubet d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Grand merci à Sandrine Julliaguet qui nous a prêté sa salle de manip avec beaucoup de professionalisme et de sympathie. Sans le laser FRED, les choses auraient été beaucoup plus difficiles. Merci à Jean Camassel pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour ses nombreux conseils lors de la préparation de mes oraux.

Merci à Frédéric Pichot pour tous ses conseils en salle blanche, son accueil, sa patience et sa sympathie.

Ô humbles thésards !

Merci aux thésards que j'ai pu côtoyer. Gauthier Deplaude avec qui je suis arrivé à Montpellier et pour les bons moments passés ensemble pendant notre année de colocation.

Merci à Romuald Intartaglia, maître incontesté du Rebuffy, avec qui j'ai pu rire de tant de situations difficiles. Merci à Carlos Hernandez Rodriguez, bon vent en Colombie. Merci à Djamel El Maseri, mon complice des soirées mythiques au Rockstore. Merci à Laure Bouguen pour son amabilité, sa gentillesse, sa délicatesse et pour les sympathiques pauses cafées. A Olivier Couturaud pour ces bons moments passés à Vienne et pour ses dosettes de Nespresso (What else). Clin d'oeil spécial à l'Afrique, je citerai Stéphane Alban Boubengua Tombet et Souleymane Kamara ; je leur dirai juste Boudoum... Et puis aux petits jeunes Teddy Robert et Stéphane Faure bon courage pour la suite.

Et puis, sans avoir la prétention d'en faire une liste exhaustive, je ne pourrais oublier tous ceux que j'ai pu côtoyer en dehors des laboratoires de physique à Montpellier ou à Paris. Je tiens à remercier Akim Fassassi pour son soutien et notre complicité à Paris, profonde amitié avortée par mon départ. Merci à Jonhatan Mahier celui qui m'a fait découvrir le rock des années 60 à 70 et en compagnie de qui j'ai écrit mes premières chansons. Merci à Jean Pierre Celimene et Daniel Taverny camarade de la Martinique. Merci à Yannick Charlery (ou Dizzy pour les intimes) : Tchimbé red pa moli, c moli a ki red. Merci à Vanessa Baro, petite fleur d'un printemps trop court. Merci à Majid et au MajiMoz' art café, à ses Cocktails et concerts endiablés.

Merci à Michèle Canac pour tout ce qu'elle m'a apporté, pour son aide et son soutien indispensables ces derniers mois. Tendres pensées envers elle et ses charmantes filles Valentine et Juliette.

Enfin, une pensée à mes parents que j'ai un peu perdu de vu au cours de ces longues années d'études ; distance oblige. Merci à mes frères et soeurs Dominique, Bernard, Brigitte, David, qui m'ont toujours encouragé, en espérant inspirer mes nombreux neveux et nièces. A ma mère et mon père dont j'ai grandement apprécié la qualité des valeurs qu'ils m'ont transmises au fil des épreuves surmontées...

Vous faites un peu tous partie de ce travail, alors : Grand Merci...

Table des matières

Introduction **11**

1 Particularités des nanostructures GaN/AlN **15**

1.1 Propriétés des composés binaires GaN, AlN 15

1.2 Les puits quantiques de nitrure d'éléments III 27

1.3 Conclusion 38

2 Propriétés optiques d'émission collective des boîtes quantiques GaN/AlN polaires **41**

2.1 Croissance des boîtes quantiques GaN/AlN 42

2.2 Propriétés optiques de l'état fondamental des boîtes quantiques GaN/AlN hexagonales 47

2.3 Détermination du champ électrique interne 52

2.4 Modélisation de la dynamique de recombinaison des porteurs dans les boîtes quantiques 55

2.5 Quelles boîtes étudier en μPL ? 60

2.6 Conclusion 62

3 Vers la boîte quantique unique **65**

3.1 Approches expérimentales 66

3.2 Autres dispositifs de spectroscopie de luminescence à sonde locale 71

3.3 Notre dispositif expérimental 73

3.4 Les performances du microscope : simulations et validation expérimentale 81

3.5 Les échantillons 89

3.6 Nos premiers pas en micro-PL 96

3.7 Conclusion 103

4 Diffusion spectrale **105**

4.1 Résultats antérieurs sur les boîtes quantiques auto-organisées 106

4.2 Nos résultats sur boîtes uniques GaN/AlN hexagonales 111

4.3 Conclusions 121

5 Structure fine de l'exciton **125**
5.1 Spectroscopie de boîte quantique unique résolue en polarisation 126
5.2 Analyse et comparaison aux études antérieures 133
5.3 Modélisation de la structure fine 137
5.4 Conclusion 155

Conclusion **157**

Bibliographie **159**

Introduction

Depuis l'apparition des premières diodes émettrices de lumière à base de semiconducteurs dans les années 1960, le monde de l'optoélectronique a connu un essor impressionnant. Cet essor repose principalement sur le fait que ces diodes possèdent deux caractéristiques très attrayantes du point de vue industriel : un fort rendement de luminescence, une grande durée de vie. Ces dernières conduisent à une réduction considérable du coût de fonctionnement et d'entretien des sources lumineuses.

La majorité des composants optoélectroniques utilisés quotidiennement sont essentiellement à base de composés III-V, émettant dans le proche infra-rouge (entre 0.7 et 0.2 micromètres) et dans le visible (du rouge au vert). En 1993 la réalisation de la première diode bleue à base de GaN et d'InGaN [1] avec une puissance 100 fois supérieure à celle des diodes concurrentes SiC, a mis en avant l'énorme potentiel des matériaux à base de nitrures d'éléments III, qui peuvent couvrir une large gamme spectrale s'étalant du visible à l'ultraviolet.

Par ailleurs, les boîtes quantiques à base de composés semiconducteurs font aujourd'hui l'objet d'une intense activité de recherche, justifiée notamment par leurs propriétés spécifiques qui permettent d'améliorer les performances des diodes laser. Un intérêt croissant réside dans la possibilité d'utiliser ces nano-objets afin de réaliser l'émission contrôlée de photons uniques, voire de paires de photons intriqués. En effet de tels émetteurs constituent les briques de base requises pour les applications futures en cryptographie et calcul quantique. Cependant, la réalisation de telles sources nécessite un effort conséquent en termes de croissance cristalline, ainsi que de lourdes -donc coûteuses- étapes technologiques.

A ce jour, le contrôle de l'émission de photons uniques a été largement démontré dans plusieurs systèmes matériels tels que les boîtes quantiques InAs/GaAs [2, 3], InP/GaP [4, 5], CdSe/ZnSe [6]. Cependant, si les boîtes quantiques CdSe permettent de conserver certains effets intéressants jusqu'à relativement haute température ($\simeq$ 200 K), l'obtention d'émission contrôlée à partir des boîtes quantiques semiconductrices reste cantonnée à ce jour aux températures cryogéniques obtenues en laboratoire. De par le confinement-record des porteurs de charges dans les hétérostructures GaN/AlN induit par la différence de largeur de bande interdite exceptionellement élevée entre le GaN et l'AlN (environ 2.7 eV, à comparer à 1 eV dans InAs/GaAs), les boîtes quantiques GaN/AlN sont sérieusement envisagées pour obtenir des émetteurs à photons uniques à température ambiante.

A l'échelle internationale, un nombre croissant d'équipes travaillent désormais sur la même problématique. L'équipe de Y. Arakawa à l'université de Tokyo a pour la première fois réussi à isoler l'émission d'une boîte quantique GaN/AlN et s'est livrée, malgré des largeurs de raie étonnamment élevées, au panel d'études habituelles en pareil cas : observation du biexciton, expérience d'anti-corrélation démontrant le contrôle de l'émission de photon unique. Aujourd'hui, l'équipe d'optoélectronique quantique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, ainsi que l'Université Technique de Berlin, commencent à publier des résultats originaux sur ce système ou des systèmes similaires.

Dans ce cadre, les équipes françaises du CEA-CNRS de Grenoble et du CRHEA-CNRS de Valbonne ont été les précurseurs à l'échelle internationale de la croissance cristalline contrôlée des boîtes quantiques GaN/AlN. Depuis 1999, plusieurs programmes nationaux destinés à explorer les potentialités de ces nano-objets ont été lancés, impliquant un certain nombre d'étapes indispensables : la maîtrise de leur fabrication, leur caractérisation détaillée et finalement, le contrôle de leurs propriétés optiques collectives et individuelles.

Le travail exposé dans ce manuscrit s'inscrit dans la phase la plus récente de ces études, consacrée à l'émission de lumière par une boîte quantique GaN/AlN isolée. Au sein du consortium créé dans le cadre du programme national ACI-Nanoscience "BUGATI [1]", les équipes de Grenoble, d'une part et de Valbonne et Montpellier, d'autre part, ont avancé dans la production et l'étude de boîtes quantiques GaN/AlN, respectivement sur plans cristallographiques a et c.

Le présent manuscrit décrit les études spectroscopiques réalisées au Groupe d'Etude des Semiconducteurs de Montpellier sur des boîtes quantiques GaN/AlN dites "polaires" (plan de croissance c). Ces boîtes quantiques ont été élaborées au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) de Valbonne, par Nicolas Grandjean et Fabrice Semond.

Le premier chapitre introduit les propriétés générales des nitrures d'éléments III et de leurs hétérostructures, utiles à la compréhension des études décrites par la suite. Le second fait le bilan d'études sur les propriétés d'émission collective des boîtes quantiques GaN/AlN polaires. L'accent y est mis sur les propriétés dynamiques et sur leurs conséquences quant au choix des boîtes quantiques adéquates pour l'étude de l'émission individuelle. Un important travail de développement expérimental ayant été nécessaire, celui-ci est exposé au chapitre III, avec la description du dispositif de micro-photoluminescence spécialement développé au cours de ce travail de thèse. Les résultats sur l'émission de boîtes quantiques isolées font l'objet des chapitres 4 et 5. Le premier détaille et explique les phénomènes de diffusion spectrale que nous avons observés, notamment par comparaison avec les premiers résultats publiés par l'équipe de Tokyo. Le second expose une étude originale des effets de polarisation linéaire observés dans nos échantillons, avec une interprétation en termes de structure fine des excitons confinés dans ces systèmes.

La conclusion résume les résultats obtenus et en tire les conséquences vis-à-vis des

[1] Boîte Unique GaN/AlN pour le Traitement de l'Information.

objectifs affichés de ce type d'étude, concernant notamment l'émission de photons uniques et/ou intriqués.

Chapitre 1

Particularités des nanostructures GaN/AlN

Au sein de l'équipe Etudes Optiques des Nanostructures Semiconductrices du Groupe d'Etudes des Semiconducteurs, de nombreuses études préliminaires à cette thèse ont été réalisées à partir d'expériences de photoluminescence en excitation continue et résolue en temps (TRPL). Elles avaient pour but de comprendre dans le détail la dynamique de recombinaison particulière des porteurs dans les puits quantiques (In, Ga)N/GaN et GaN/(Al, Ga)N. En outre, ces études ont mis en évidence l'existence d'un champ électrique interne dans ces hétérostructures et l'importance du rôle joué par celui-ci sur leurs propriétés optiques. Tous ces résultats constituent un point de départ incontournable pour l'investigation des propriétés optiques collectives et individuelles des boîtes quantiques GaN/AlN.

Dans la section 1.1, nous parlerons des propriétés structurales générales des nitrures d'éléments III. Nous mettrons l'accent, en particulier, sur l'origine du champ électrique dans ces hétérostructures. Dans la section 1.2 nous rappelerons les principaux résultats expérimentaux obtenus dans notre équipe sur les puits quantiques GaN/(Al, Ga)N. Les travaux effectués par S. Kalliakos [7] sur l'étude de la dynamique de restauration de l'effet Stark quantique confiné (ESQC) nous ont servi de référence afin d'établir un protocole expérimental adapté pour l'étude des propriétés optiques de l'état fondamental des boîtes quantiques de GaN/AlN. Nous allons donc rappeler brièvement ces résultats en insistant sur les modèles développés au cours de ce travail, dont nous nous inspirerons dans la description des résultats obtenus sur les boîtes GaN/AlN au Chapitre II.

1.1 Propriétés des composés binaires GaN, AlN

1.1.1 Propriétés structurales

Les nitrures d'éléments III peuvent exister sous deux formes cristallines différentes (polytypes) : la structure hexagonale (appelée structure wurtzite), et la structure cubique

(appelée structure blende de zinc). Si nous comparons ces structures en termes d'énergie de formation (E_f) à température nulle, nous constatons que la phase hexagonale est plus stable que le phase cubique. En effet nous avons $E_f(cub)$-$E_f(hex)$=9.88 meV par atome pour le GaN et 18.41 meV pour l'AlN [8]. Autrement dit la phase wurtzite est thermodynamiquement stable et la phase cubique est métastable.

La structure wurtzite est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts qui s'empilent successivement. L'un des sous-réseaux est constitué par les atomes de gallium (Ga) et l'autre par les atomes d'azote (N). Comme indiqué sur la figure 1.1, la maille de la structure hexagonale se définit à l'aide de deux paramètres a et c. Dans un cas idéal, les deux sous-réseaux sont décalés de 5c/8 suivant la direction [0001].

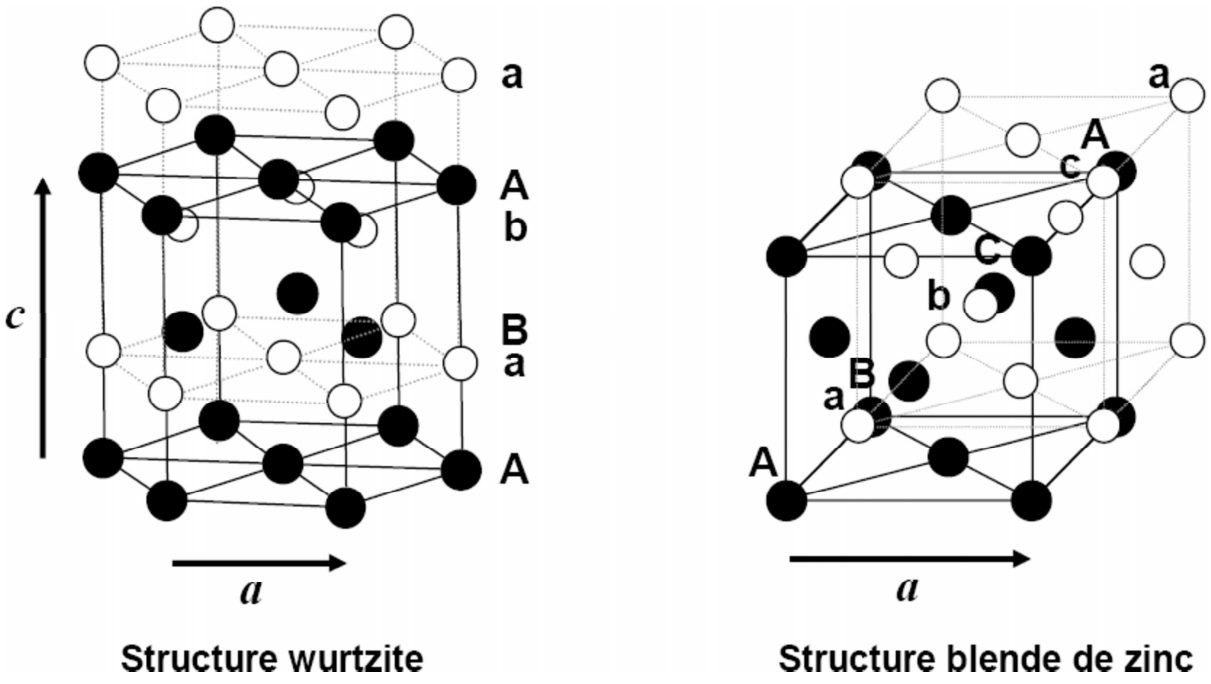

FIG. 1.1 – Structures cristallines du GaN en phases hexagonale (à gauche) et cubique (à droite).

La structure blende de zinc, quant à elle, bien connue pour les composés II-VI et III-V, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, comportant chacun un type d'atome d'éléments III ou V, décalés tous deux d'un quart par rapport à la diagonale principale de la maille. Les valeurs des paramètres de maille des deux phases du GaN sont reportées dans le tableau 1.1.

Par la suite nous nous intéresserons exclusivement à la phase hexagonale, phase dans laquelle ont été épitaxiés nos échantillons.

Les directions [0001] et [0001] n'étant pas équivalentes, la structure wurtzite n'est pas symétrique par rapport au plan (0001). Dans le GaN il existe deux arrangements possibles pour les atomes de gallium et d'azote. Le type d'arrangement définit ce que l'on appelle la polarité de la structure. Dans le cas où la liaison Ga-N est orientée vers la surface (voir

	GaN	AlN	Référence
Phase cubique(ZB)	a= 4.50 Å a= 4.452Å	a=4.38Å a=4.34Å	[9] [10]
Phase hexagonale(WZ)	a=3.189Å c=5.185Å c/a=1.626	a=3.548Å c=4.982Å c/a= 1.601	[11] expérience
	c/a=1.6336 u=0.376	c/a=1.619 u=0.38	[12] calcul

TAB. 1.1 – Valeurs théoriques et expérimentales des paramètres de maille de l'AlN et du GaN.

figure 1.2), nous disons que nous avons une polarité gallium (notée polarité Ga). Dans le cas contraire nous disons que nous avons une polarité azote (notée polarité N).

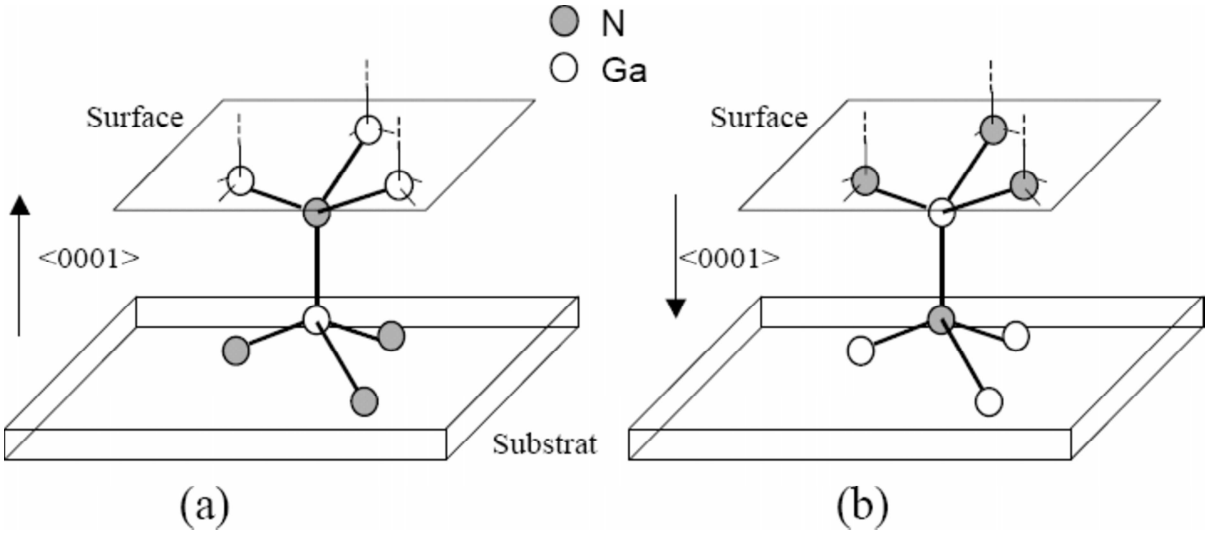

FIG. 1.2 – Polarités (a) gallium et (b) azote de la structure cristalline du GaN en phase hexagonale.

1.1.2 Structure de bande

La connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est essentielle pour la réalisation de dispositifs opto-électroniques. L'un des paramètres les plus importants de la structure de bande est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence du minimum de la bande de conduction (la bande interdite ou gap du matériau).

Les nitrures d'éléments III, en phase hexagonale, sont des semiconducteurs à gap direct, c'est à dire que les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction se trouvent tous deux au centre de la zone de Brillouin, au point Γ (k=0). C'est d'ailleurs en ce point qu'ont lieu les transitions radiatives. Il est donc crucial pour les études d'optique.

Nous avons reporté dans le tableau 1.2 quelques valeurs des gaps du GaN et de l'AlN rencontrées dans la littérature.

	Gap à 2 K	Références
GaN (WZ)	3.475 eV (GaN/Al_2O_3) 3.468 eV (sans contrainte)	[13] [14]
GaN(ZB)	3.272 eV	[15]
AlN(WZ)	6.2 eV	[16]
AlN(ZB)	5.34 eV	[17]

TAB. 1.2 – Largeur en énergie de la bande interdite des nitrures d'éléments III dans les phases wurtzite (ZW) et blende de zinc (ZB).

La variation de l'énergie du gap en fonction de la température est donnée avec une bonne approximation par la loi de Varshni :

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

Nous avons reporté dans le tableau 1.3, quelques valeurs des paramètres α et β que l'on trouve dans la littérature.

	GaN	AlN	InN
E_g	3.510	6.25	0.78
α(meV/K)	0.909	1.799	0.245
β (K)	830	1462	624

TAB. 1.3 – Gaps à 0 K et coefficients de Varshni des nitrures d'éléments III en phase hexagonale [18].

Les bandes de valence. Au point Γ, sans tenir compte du couplage spin-orbite, le triplet du sommet de bande de valence est scindé en un doublet Γ_5 et un singulet Γ_1. L'écart entre ces deux niveaux est dû à la non-cubicité de la structure wurtzite. Cet écart se traduit par un champ cristallin, noté Δ_{cr} (voir figure 1.3), beaucoup plus important que dans la structure blende de zinc.

Le couplage spin-orbite quant à lui sépare le doublet Γ_5 en deux singulets Γ_7 et Γ_9. Ceci implique qu'en spectroscopie optique, nous aurons affaire à trois transitions interbandes : une transition impliquant la sous-bande Γ_9, permise en polarisation σ, et deux transitions mettant en jeu les sous-bandes Γ_7 (voir figure 1.3) permises en polarisations σ et π.

Les excitons A, B et C. Un exciton est un état lié de la paire électron-trou. En effet, lorsqu'un électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, par

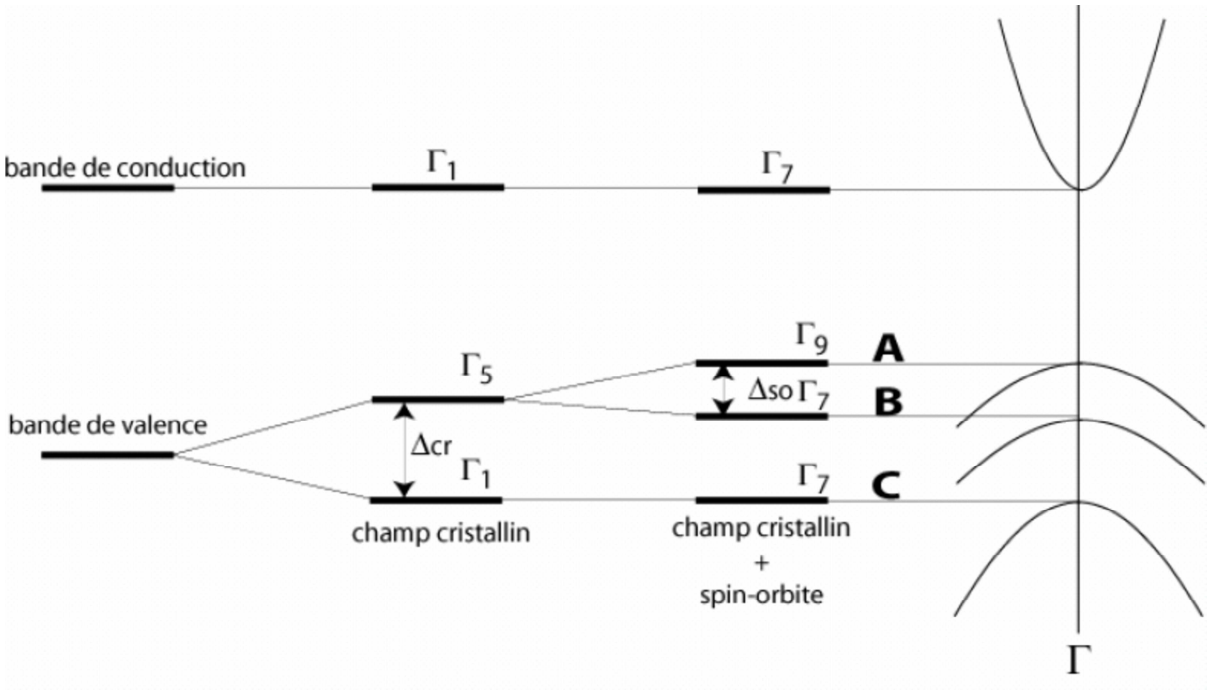

FIG. 1.3 – Structure de bande du GaN au point Γ (centre de zone de Brillouin).

l'intermédiaire d'un photon par exemple, l'électron manquant laisse dans la bande de valence un trou, quasi-particule de charge électrique opposée, qui l'attire par l'intermédiaire de l'interaction coulombienne. La fonction d'onde de cet état lié est comparable à celle de l'atome d'hydrogène. L'énergie de l'exciton est légèrement plus faible que celle des états non liés à cause de l'énergie de liaison électron-trou. Par analogie avec le traitement de l'atome d'hydrogène, l'exciton est caractérisé par une taille qu'on appelle le rayon de Bohr (a_B) et une énergie de liaison notée E_B.

En optique, trois types d'excitons correspondant aux trois sous-bandes de valence du GaN peuvent être observés. Ces derniers sont nommés excitons A, B, et C (voir figure 1.3). Les écarts en énergie entre ces trois niveaux excitoniques peuvent être calculés par le modèle quasi-cubique d'Hopfield [19] en considérant le couplage spin orbite Δ_{so} et le champ cristallin Δ_{cr} (voir figure 1.3). Différentes valeurs de Δ_{so} et Δ_{cr} obtenues par le calcul et l'expérience sont répertoriées dans la référence [20].

Approximation de la masse effective. Comme nous le remarquons sur la figure 1.4, au voisinage de $|\vec{k}| \simeq 0$, les bandes de conduction et de valence ont une forme de parabole en fonction de k. Pour $k \ll \frac{\pi}{a}$, nous réalisons alors une approximation dite de la masse effective selon laquelle nous décrivons la variation de l'énergie $E_i(k)$ des bandes, de conduction (i=c) et de valence(i=v_n), en fonction de $|\vec{k}|$ sous la forme :

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m_i^*}$$

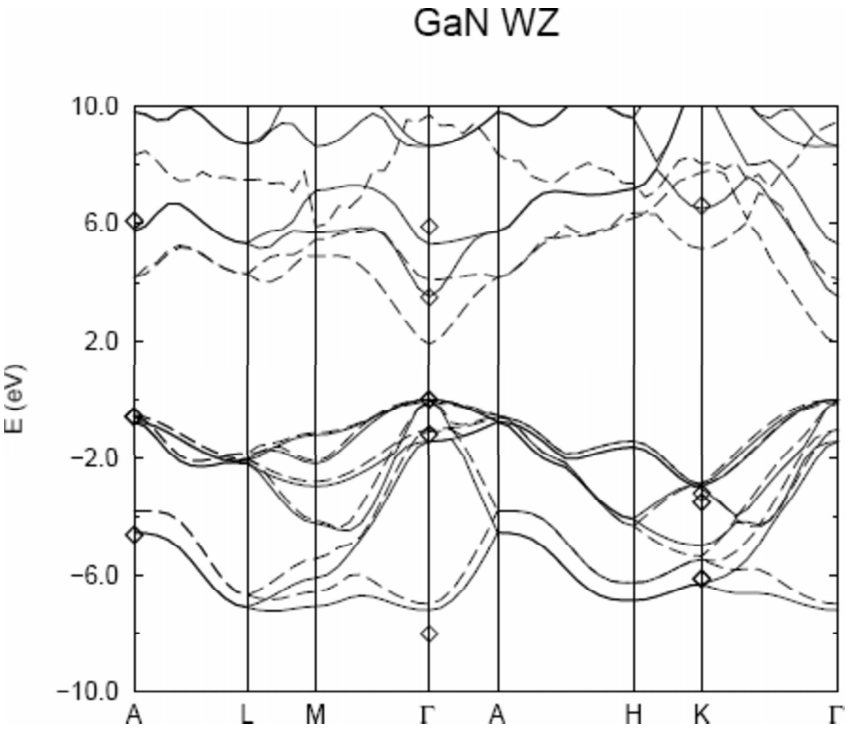

FIG. 1.4 – Structure de bande du GaN en phase wurtzite [10].

où m_i^* est appelé la masse effective du porteur considéré.

La masse effective des électrons de la bande de conduction varie peu avec la direction cristallographique (voir figure 1.4). Dans le cas du GaN hexagonal, la communauté des nitrures s'accorde sur la valeur de 0.20 m_0 ±0.02 [21, 22]. En revanche pour l'AlN, il n'y a actuellement pas de mesure expérimentale de la masse effective de l'électron, et les résultats théoriques sont assez dispersés (0.25 m_0 [18], 0.33 m_0 [23]).

En ce qui concerne les valeurs des masses effectives des trous, des études théoriques ont montré qu'elles sont fortement dépendantes de la direction cristallographique. Pour GaN hexagonal, les données expérimentales sont très dispersées, leurs valeurs sont comprises entre 0.3 m_0 [24] et 2.2 m_0 [25]. Par conséquent, l'énergie de liaison de l'exciton dans le GaN massif est élevée comparativement aux semiconducteurs II-VI et III-V *classiques* ($E_B = 4\ meV$ dans GaAs). En considérant une constante diélectrique $\epsilon = 9.5$, une masse effective pour l'électron m_e=0.2 m_0 et m_{hh}= 1.1 m_0 pour le trou cette énergie est de l'ordre de 25 meV, ce qui confère à l'exciton dans GaN une grande stabilité jusqu'à la température ambiante.

1.1.3 Origine et effets des contraintes

A cause du point de fusion élevé des nitrures d'éléments III (>1000°C) et de la haute pression d'équilibre de l'azote (4.5 GPa), il est très difficile de réaliser des monocristaux de GaN et d'AlN. Cependant, il existe pour le GaN une technique d'élaboration de

monocristaux par dissolution d'azote dans le gallium à haute température et à haute pression [26] (T$\simeq$ 1500 °C et P$\simeq$1.5 GPa). Cette technique est très difficile à mettre en œuvre, c'est pourquoi la croissance de couches fines de nitrures d'éléments III est usuellement effectuée par hétéroépitaxie.

Origines des contraintes. L'hétéroépitaxie consiste à faire croître un matériau B sur un matériau différent A. Lors des premiers stades de la croissance, le matériau B se déforme de façon à ce que son paramètre de maille dans le plan s'adapte à celui du matériau A. A partir d'une certaine épaisseur, dite critique, le matériau B se relaxe afin de retrouver ses paramètres de maille non contraints. Cette relaxation se réalise par la formation de nombreux défauts (les dislocations) prenant naissance à l'interface entre les deux matériaux. Si les deux matériaux ont des coefficients de dilatation thermique différents, le retour à la température ambiante, à la fin de la croissance, va également générer des **contraintes** se relaxant par génération de défauts ("les cracks") (voir image 95). En général, il est préférable de choisir des matériaux A et B de paramètres de maille comparables, afin de limiter la formation de défauts.

Dans le développement de la croissance des nitrures par hétéroépitaxie, l'une des difficultés majeures a été de trouver un substrat accordé en maille et de même coefficient de dilatation thermique que la couche. Dans le cas du GaN, les densités de dislocations traversantes sont de l'ordre de 10^8 à 10^{10} cm^{-2}. Ces valeurs sont assez élevées comparativement au GaAs homoépitaxial où les densités de dislocations sont de l'ordre de seulement 10^4 cm^{-2}. Ceci constitue a priori un inconvénient majeur pour les applications optoélectroniques, car les dislocations sont des centres de recombinaison non radiative pour les porteurs, et contribuent donc à réduire le rendement radiatif des composants.

Effet des contraintes. Toute déformation du réseau cristallin engendre des modifications au niveau de l'agencement relatif des atomes dans la maille cristalline, et donc modifie le recouvrement des orbitales atomiques. Ainsi les propriétés des semi-conducteurs sont intimement liées à leur état de contrainte et aux déformations cristallines qui en résultent. La contrainte modifie le gap ainsi que l'écartement entre les extrema des bandes de valence du matériau. Il est donc important de prendre en compte le type de contrainte biaxiale induite par le substrat ainsi que la technique de croissance mise en oeuvre (MBE, MOCVD etc...) avant de se lancer dans l'interprétation et la modélisation des propriétés optiques des matériaux épitaxiés.

Comme l'a montré B. Gil pour le GaN sous forme de couche mince, les contraintes peuvent modifier la hiérarchie des niveaux énergétiques des excitons A, B et C [27]. L'exciton A variant linéairement en fonction de la contrainte, il constitue un bon indicateur de référence sur la nature de la déformation du matériau (compressive ou extensive). Par conséquent, il est judicieux de tracer l'évolution calculée des transitions excitoniques A, B et C en fonction l'énergie de l'exciton A comme le montre la figure 1.5 [28, 29]. Nous

voyons que l'énergie du gap fondamental du GaN peut varier sur plusieurs dizaines de meV et que, lorsque la couche est en dilatation (cas de GaN sur substrat silicium), l'ordre des bandes de trous lourds et légers peut être inversé.

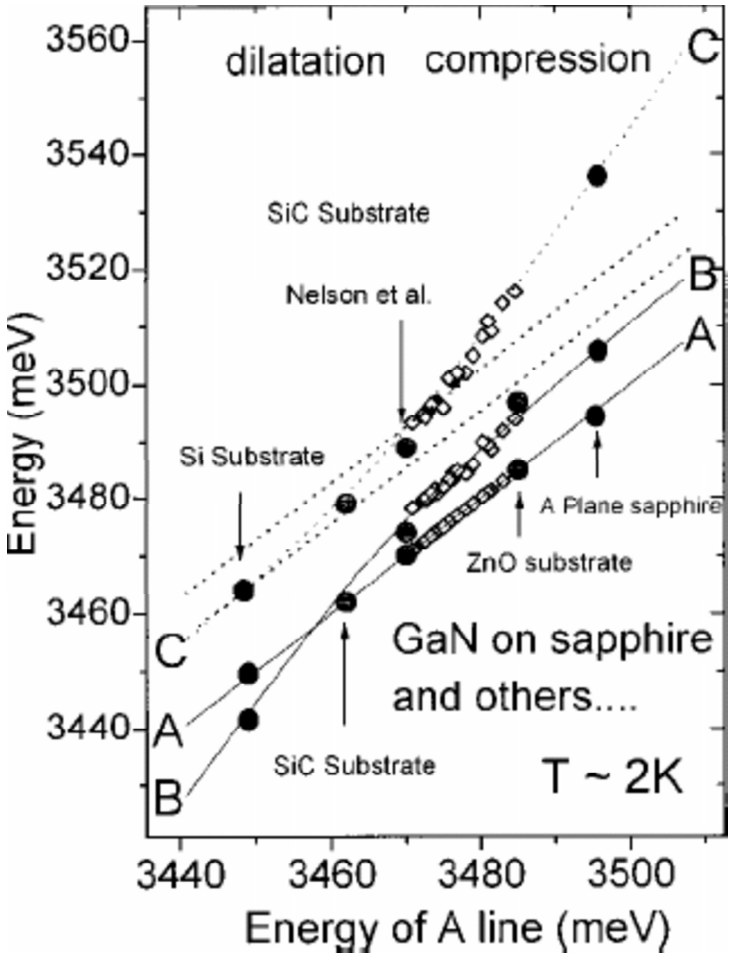

FIG. 1.5 – Energies des excitons A, B et C du GaN hétéro-épitaxié mesurées pour différents substrats (points) et calculées en fonction de la contrainte biaxiale du GaN dans le plan (en traits continus). Ces résultats sont tracés en fonction de l'énergie de l'exciton A [29].

1.1.4 Les méthodes de croissance

De remarquables progrès ont été réalisés ces dernière années dans le but d'élaborer des couches minces et des hétérostructures de nitrures d'éléments III. Les modes de croissance les plus adaptés sont les techniques d'épitaxie par jet moléculaire (MBE molecular beam epitaxy) et en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD metal-organic chemical vapor deposition). Nous nous contenterons de décrire brièvement la croissance par MBE, technique utilisée au Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CRHEA-Sophia Antipolis) pour l'élaboration des échantillons que nous avons étudiés.

Substrats	Paramètres de maille	Désaccord de maille		Différence de dilatation thermique dans le plan avec le GaN
		avec GaN	avec AlN	
Al_2O_3 (0001)	a=4.758 c=12.991	-16.09%	-13.29%	-1.91 $10^{-6}K^{-1}$
Si(111)	a=5.4301	-17 %		
SiC 6H	a=3.08 c=15.12	3.5%	1%	-1.39 $10^{-6}K^{-1}$
GaN pseudosubstrat	a=3.188	-0.03%	2.44%	-
GaN massif	a=3.189	-	2.44%	-

TAB. 1.4 – Paramètres des substrats utilisés pour l'hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III en phase hexagonale.

Cette méthode est plus lente que la MOCVD, mais elle permet un contrôle de la croissance couche atomique par couche atomique. En effet le dispositif de MBE comporte un bâti ultra vide compatible avec de nombreuses techniques d'analyse de surface. Nous pouvons citer : le RHEED (reflection high-energy electron diffraction) dont l'étude des clichés de diffraction permet de visualiser le mode de croissance et de déterminer les paramètres de maille, et dans certains cas de connaitre la nature des espèces de surface ; le spectromètre de masse qui informe sur les espèces présentes au sein de la chambre de croissance ; la réflectivité qui permet d'évaluer l'épaisseur des couches épitaxiées in-situ.

En ce qui concerne la croissance des couches de nitrure en MBE deux paramètres sont importants : la température du substrat et le rapport entre les flux de métal et d'azote. Pour avoir une couche de GaN ou d'AlN de haute qualité, des études ont montré que la croissance doit se faire dans des conditions où le flux de métal (Ga ou Al) est plus grand que le flux d'azote [30]. Dans les conditions de croissance inverses, riches en azote, il y a apparition de sièges préférentiels de formation de fautes d'empilement, qui sont responsables d'une diminution de l'intensité de luminescence et d'une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la raie excitonique.

Choix du substrats. Plusieurs paramètres entrent en jeu en ce qui concerne le choix du substrat : le coût, le désaccord de maille entre le substrat et la couche, ses propriétés électroniques en vue des applications. Nous citerons ici quelques matériaux couramment utilisés, en signalant leurs avantages et désavantages (les valeurs des coefficients pertinents sont reportées dans le tableau 1.4).

Phase Hexagonale

Le GaN massif est a priori le meilleur substrat, mais sa fabrication n'est pas chose aisée et elle est coûteuse.

Malgré un fort désaccord de maille le saphir (Al_2O_3), taillé suivant la face (0001), a

Substrats	Paramètres de maille	Désaccord de maille avec	
		GaN	AlN
GaAs	a=5.653	-20%	-22.5%
3C-SiC/Si (001)	a 4.36Å	3.7%	0.46%
Si (001)	a=5.431	-18%	-19.4%

TAB. 1.5 – Paramètres des substrats utilisés pour l'hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III en phase cubique.

été le matériau le plus couramment utilisé comme substrat pour l'épitaxie des nitrures d'éléments III. La différence importante de coefficient de dilatation avec le GaN et l'AlN engendre la formation de défauts structuraux lors du refroidissement post-croissance. Le taux de dislocations résultant est très élevé, de l'ordre de 10^9 et 10^{10} cm^{-2}. Les couches ainsi obtenues ont une polarité gallium.

Le carbure de silicium 6h-SiC (polytype le plus utilisé) a un désaccord de maille de seulement 3% avec le GaN. La différence de coefficients de dilatation et la densité de dislocations induites est du même ordre de grandeur que pour le saphir. L'épitaxie effectuée sur la face Si (respectivement C) conduit à une polarité Ga (respectivement N) de la couche déposée.

Le plus gros avantage du Si(111) est qu'il est de faible coût. En revanche la différence de coefficients de dilatation thermique avec le GaN et l'AlN peut entraîner des cracks induits par la contrainte en extension apparaissant pendant le refroidissement de l'échantillon de la température de croissance à la température ambiante.

Phase Cubique

Le GaAs, le SiC(001) cubique et le Si(001), sont des exemples de substrats utilisés pour l'épitaxie des nitrures en phase cubique. Celui qui présente le plus faible désaccord de maille est le SiC(001).

Les échantillons que nous avons étudiés présentent tous la symétrie wurtzite qui, comme nous allons l'exposer dans le paragraphe suivant, est à l'origine du champ électrique interne présent dans les hétérostructures de nitrure d'éléments III. La phase cubique quant à elle permet d'avoir des hétérostructures sans champ électrique interne lorsqu'elles sont épitaxiés suivant l'axe [0001].

1.1.5 Polarisations spontanée et piézoélectrique en phase hexagonale

L'une des propriétés les plus remarquables des nitrures d'éléments III, en phase hexagonale, est la polarisation macroscopique de ces composés. Cette propriété vient du fait

que la structure wurtzite est non-centrosymétrique. Ceci lui confère, de manière intrinsèque une polarisation spontanée et une polarisation piézoélectrique.

La piézoélectricité, que l'on rencontre également dans les matériaux de type blende de zinc tels que GaAs, est due à la non-centrosymétrie induite par les contraintes. La polarisation spontanée, quant à elle, résulte de la présence d'un dipôle à l'échelle de la cellule élémentaire, et ce même en absence de contraintes.

Polarisation piézoélectrique

Un cristal piézoélectrique est par définition un cristal où l'amplitude de la polarisation piézoélectrique est proportionnelle à la contrainte appliquée. La contrainte appliquée va décaler les barycentres des charges positives et négatives à l'intérieur de chaque cellule élémentaire, et ainsi induire un dipôle. En utilisant la notation de Voigt, le champ de polarisation macroscopique induit s'écrit sous la forme :

$$P_i^{(pz)} = \sum_j e_{ij}\epsilon_j \tag{1.1}$$

où e et ϵ sont respectivement les tenseurs piézoélectrique et de déformation du matériau. Dans le cas d'un puits quantique GaN/AlN, de contrainte biaxiale dans le plan (x,y), seuls les composantes ϵ_{xx}, ϵ_{yy} et ϵ_{zz} du tenseur de déformation sont non nulles. La relation 1.1 se réduit donc à :

$$P_i^{(pz)} = e_{31}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + e_{33}\epsilon_{zz} \tag{1.2}$$

En introduisant les coefficients d'élasticité du matériau, et les relations $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ et $\epsilon_{zz} = -2\epsilon_{xx}C_{13}/C_{33}$ nous obtenons :

$$P_i^{pz} = (e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}}e_{33})2\epsilon_{xx} \tag{1.3}$$

Le champ de polarisation est donc dirigé selon l'axe c de la structure wurtzite. Nous avons reporté dans le tableau 1.6, à titre comparatif, les valeurs des constantes piézoélectriques de quelques nitrures d'éléments III ainsi que celles de GaAs et CdTe.

	GaN [13]	AlN [13]	InN [13]	GaAs [31]	CdTe [32]
$e_{31}(C/m^2)$	-0.49	-0.60	-0.57	0.06	-0.01
$e_{33}(C/m^2)$	0.73	1.46	0.97	-0.12	0.03

TAB. 1.6 – Constantes piézoélectriques.

Nous remarquons que les valeurs des constantes piézoélectriques dans les nitrures sont dix fois plus élevées que dans les semiconducteurs III-V et II-VI conventionnels.

Polarisation spontanée

La phase wurtzite est la structure de plus haute symétrie pour laquelle la polarisation spontanée est autorisée. Tout comme la polarisation piézoélectrique, cette dernière est induite par le fait que les barycentres des charges négatives et positives de la matrice cristalline ne sont pas superposés. Ce décalage des barycentres à deux origines :

• **La non idéalité** de la structure wurtzite, c'est dire que les tétraèdres qui forment le cristal ne sont pas réguliers. Ainsi les distances entre les atomes de fort caractère ionique varient suivant l'axe de croissance. Ceci implique que chaque tétraèdre possède un dipôle élémentaire, donnant macroscopiquement lieu à une polarisation spontanée.

• Le cristal n'est plus **centrosymétrique** à partir du troisième voisin, ce qui engendre la formation d'un dipôle élémentaire suivant la direction [0001].

Nous avons reporté dans le tableau 1.7 quelques valeurs de polarisation spontanée pour différents matériaux.

	GaN	AlN	InN	ZnO	BeO
Polarisation spontanée (C/m^2)	-0.029	-0.081	-0.032	-0.057	-0.045

TAB. 1.7 – Polarisation spontanée calculée ou mesurés d'après la référence [12].

Polarisation totale macroscopique

D'après les calculs de polarisation spontanée de Bernardini [12] dans les nitrures, celle-ci est d'un ordre de grandeur comparable à la polarisation piézoélectrique et ne peut donc être négligée. La polarisation totale macroscopique $\vec{P}$ d'une couche de nitrure s'écrit :

$$\vec{P} = \vec{P}^{SP} + \vec{P}^{PZ} \tag{1.4}$$

En phase hexagonale, la polarisation totale macroscopique est dirigée selon l'axe de croissance [0001] du matériau. Dans un échantillon réel, de dimensions finies, la polarisation totale est neutralisée par les charges de surface, et par celles présentes dans le volume. Elle ne peut donc être mesurée expérimentalement dans le matériau massif.

Le sens du vecteur polarisation spontanée $\vec{P}^{SP}$ dans GaN, dépend de la polarité de la structure (voir page 15). En polarité gallium, dans le cas d'une contrainte en tension sur la couche GaN, le vecteur polarisation spontanée est dirigé selon l'axe de croissance et est orienté vers la surface de l'échantillon. Dans le cas d'une contrainte compressive, il pointe dans le sens opposé.

1.2 Les puits quantiques de nitrure d'éléments III

1.2.1 Champ électrique dans les hétérostructures

Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure de la polarisation macroscopique d'un semiconducteur massif (polaire) est impossible, car le champ de polarisation est écranté par les porteurs de charge libres dans le matériau. Dans le cas d'une hétérostructure, la situation est tout à fait différente car la structure active (cas d'un puits quantique) est de dimension finie et nanométrique. La différence de polarisation entre les couches va alors induire une accumulation de charges aux interfaces résultant de la déformation anisotrope des nuages électroniques.

Champ électrique dans les puits quantiques

Considérons un puits quantique constitué de deux matériaux polaires W (puits) et B (barrière) de polarisation totale respective $\vec{P_W}$ (dans le puits) et $\vec{P_B}$ (dans les barrières). La densité de charges σ aux interfaces de l'hétérostructure s'écrit :

$$\sigma = (\vec{P_B} - \vec{P_W}).\vec{n} \tag{1.5}$$

où $\vec{n}$ est le vecteur normal à la surface. Le vecteur déplacement $\vec{D}$ est donné par :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} + \vec{P}(\vec{E})$$

où $\vec{P}(E) = \vec{P}^0 + \epsilon_0 \chi \vec{E}$, avec $\vec{E}$ le champ électrique induit, ϵ_0 la constante diélectrique du vide et ϵ_r la constante diélectrique relative. χ est la susceptibilité du matériau et $\vec{P}^0 = \vec{P}^{SP} + \vec{P}^{PZ}$ la polarisation totale du matériau.

La conservation du vecteur déplacement électrique aux interfaces W-B s'écrit sous la forme suivante :

$$\epsilon_0 \epsilon_B \vec{E}_B + \vec{P}_B = \epsilon_0 \epsilon_W \vec{E}_W + \vec{P}_W \tag{1.6}$$

Cette égalité implique une discontinuité du vecteur champ électrostatique aux interfaces W-B donnée par :

$$\epsilon_0 . \epsilon_W \vec{E}_W - \epsilon_0 . \epsilon_B \vec{E}_B = \vec{P}_B^0 - \vec{P}_W^0 \tag{1.7}$$

Pour une structure périodique W-B infinie (i.e un super-réseau de puits quantiques), les conditions d'égalité du potentiel aux deux infinis (condition cyclique) impliquent la relation suivante :

$$\vec{E}_W L_W + \vec{E}_B L_B = 0$$

avec $L_{W,(B)}$, la largeur du puits (de la barrière).

Ainsi nous en déduisons une relation entre le champ électrique dans le matériau puits et la polarisation totale des matériaux W et B :

$$\vec{E}_W = \frac{L_B}{\epsilon_0(\epsilon_W L_W + \epsilon_B L_B)}(\vec{P}_B^0 - \vec{P}_W^0) \tag{1.8}$$

De même, dans les barrières nous obtenons :

$$\vec{E}_B = \frac{-L_W}{\epsilon_0(\epsilon_W L_W + \epsilon_B L_B)}(\vec{P}_B^0 - \vec{P}_W^0) = \frac{-L_W}{L_B}\vec{E}_W \tag{1.9}$$

Nous remarquons que le champ électrique qui règne au sein du puits est de signe opposé à celui de la barrière. En posant $\Delta P = \vec{P}_B^0 - \vec{P}_W^0$ et $\epsilon_W \simeq \epsilon_B$ ($\epsilon_{AlN} = 8.5$ et $\epsilon_{GaN} = 8.9$)) nous obtenons :

$$\vec{E}_W = \frac{L_B}{(L_W + L_B)}\frac{\Delta\vec{P}}{\epsilon_0\epsilon_W} \tag{1.10}$$

Comme nous le voyons dans cette équation, la valeur du champ électrique dans le puits dépend d'un "facteur géométrique" $\frac{L_B}{L_B+L_W}$ qui rend compte de la structure de l'échantillon. Ce dernier facteur tend vers 1 si la largeur des barrières est beaucoup plus grande que celle du puits. Dans le cas contraire, la valeur du champ sera inférieure. Afin de prédire les propriétés d'une hétérostructure, il est nécessaire de connaitre $\frac{\Delta\vec{P}}{\epsilon_0\epsilon_W}$ qui est la valeur maximale que peut prendre le champ dans le puits (notée F_{max}).

Les valeurs du champ électrique interne mesuré que l'on rencontre dans la littérature pour les puits GaN/(Al, Ga)N sont relativement dipersées, de la centaine de kV/cm au MV/cm [33]. Cette dispersion dans les valeurs est en partie due au fait que "le facteur géométrique" a souvent été négligé par des auteurs travaillant sur des multi-puits.

Pour des puits GaN/$Al_xGa_{1-x}N$, $\Delta\vec{P}$ est une fonction linéaire de la concentration en aluminium (pour des concentrations inférieures à 30%) [34] :

$$F_{max}(x_{Al}) = \beta x_{Al} \tag{1.11}$$

où β est une constante valant 55 kV/cm.

1.2.2 Effet Stark quantique confiné

La présence de ces champs électriques internes dans les hétérostructures de nitrures d'éléments III a des implications importantes sur leurs propriétés électroniques et optiques. La conséquence principale se manifeste par ce que l'on appelle l'effet Stark quantique confiné (ESQC). Il se caractérise pour les propriétés optiques des hétérostructures par deux effets :

Réduction de l'énergie de la transition fondamentale. Sur la figure 1.6 nous comparons la situation sans (a) et avec (b) un champ électrique interne pour des puits

quantiques de même largeur. Nous avons représenté le premier niveau d'énergie confiné de l'électron et du trou. Nous voyons que le champ électrique incline les profils de potentiel du puits. Ceci a pour conséquence de rapprocher *mécaniquement* les états E_1 et H_1. L'énergie de la transition fondamentale E_1-H_1 est alors plus faible (Stark shift) que dans le cas où il n'y a pas de champ électrique dans le puits. Elle peut, si le champ électrique est important et le puits suffisamment large, être au-dessous de la valeur du gap du matériau constitutif du puits.

Augmentation de la durée de vie des paires électron-trou. La durée de vie radiative des paires électron-trou est inversement proportionnelle au carré de l'intégrale du recouvrement des fonctions enveloppes de l'électron et du trou $I_{eh}^2 = |\int f_e(z) f_h(z) dz|^2$ [35] (force d'oscillateur).

En l'absence de champ électrique interne, l'électron et le trou se localisent au centre du puits quantique. Le recouvrement est maximum. De plus ce recouvrement est, dans ce cas, faiblement dépendant de la largeur du puits.

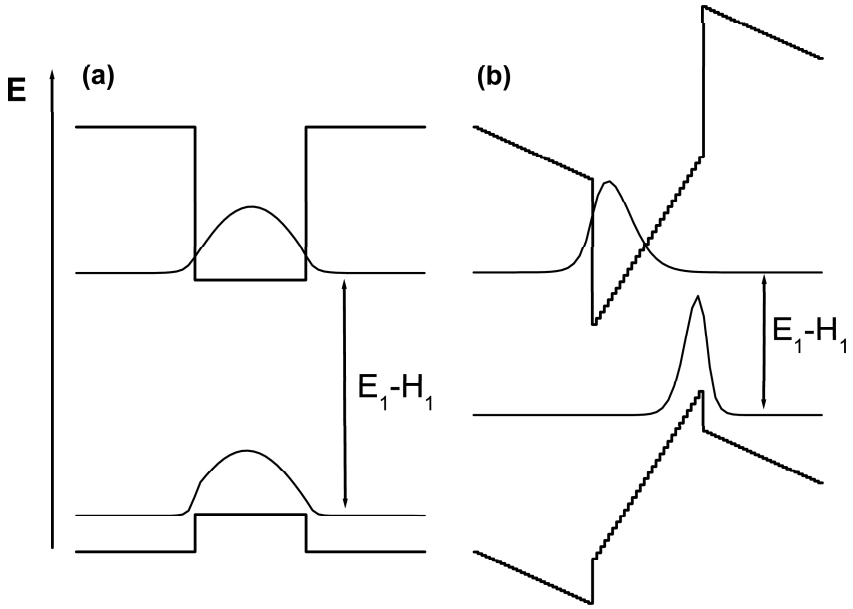

FIG. 1.6 – Profil de bande schématique d'un puits quantique (a) sans champ électrique interne et (b) avec champ électrique interne. Sont aussi représentées les fonctions enveloppes de l'électron et du trou.

Le champ électrique interne sépare spatialement l'électron du trou contre les interfaces opposées du puits, comme illustré sur la figure 1.6. Ceci a pour conséquence de réduire le recouvrement des fonctions d'ondes. Dans ce cas la durée de vie des paires e-h augmente avec la largeur du puits [36].

1.2.3 Effet de la largeur des puits

Nous avons tracé sur la figure 1.7 l'évolution de l'énergie de la transition fondamentale ainsi que celle de la force d'oscillateur d'un puits quantique GaN/(Al, Ga)N avec 15% d'aluminium en fonction de la largeur du puits. Ces calculs variationnels ont été effectués grâce aux programmes développés pendant la thèse de S.Kalliakos [7]. Le modèle a été réalisé dans le cadre du formalisme de la fonction enveloppe et dans l'approximation de la masse effective. Deux cas sont considérés pour le champ électrique dans le puits : un champ nul et un champ maximum (voir page 28). Nous avons choisi de prendre une largeur de barrière grande devant celle du puits afin d'avoir une valeur du champ électrique dans le puits constante (voir équation 1.10). Nous pouvons ainsi illustrer la compétition entre l'effet de confinement quantique et l'effet Stark quantique confiné.

Confinement quantique. Le confinement quantique augmente la valeur de l'énergie de la transition fondamentale (courbe noire Fig. 1.7) dans le puits par rapport à sa valeur dans le matériau massif (courbe en pointillé Fig. 1.7). La force d'oscillateur quant à elle reste à peu près constante en fonction de la largeur du puits sans champ électrique.

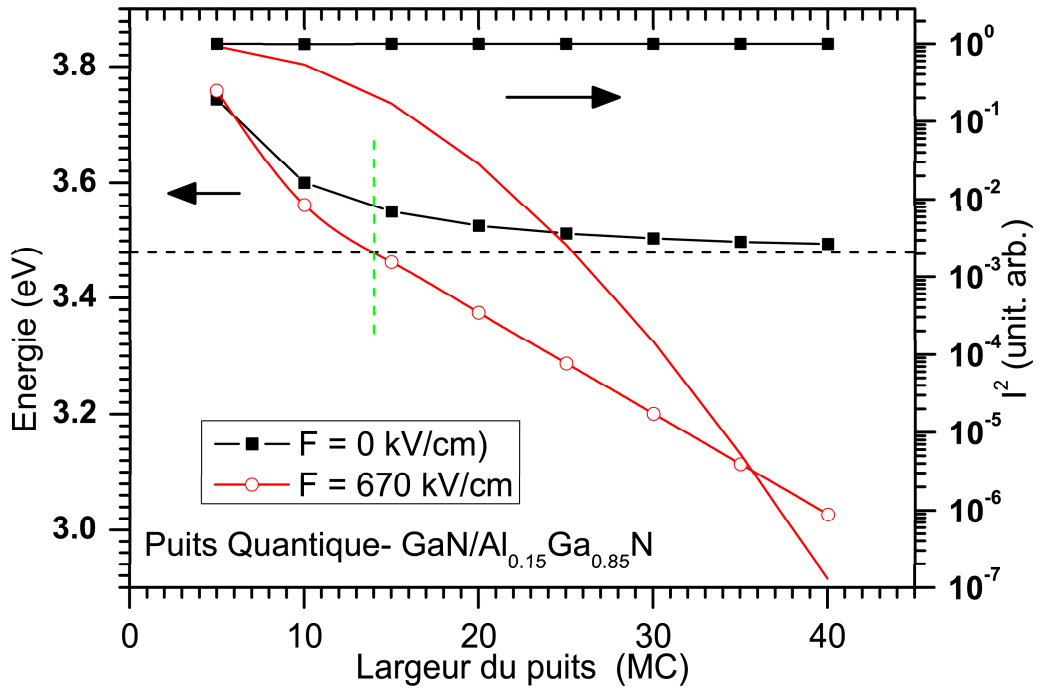

FIG. 1.7 – Evolution de l'énergie de la transition fondamentale et de la force d'oscillateur en fonction de la largeur d'un puits GaN/(Al, Ga)N, pour deux valeurs de champ électrique interne. Le trait pointillé sépare les deux régimes de puits étroits et larges décrits dans le texte.

Effet Stark quantique confiné. En présence d'un champ électrique, pour des puits suffisamment larges (ici, de largeur supérieure à 14 monocouches (MC), la valeur de

l'énergie de la transition fondamentale est inférieure à la valeur du gap du matériau. Cette diminution de l'énergie de transition s'accompagne d'une réduction dramatique (échelle semi-logarithmique) de la force d'oscillateur. Ce qui correspond à une augmentation de la durée de vie des paires électron-trou (e-h).

Compétition entre le confinement quantique et l'effet Stark quantique confiné

En présence d'un champ électrique, les propriétés optiques des puits quantiques résultent de la compétition entre ces deux effets. Pour les puits étroits (L_W<14 MC, pour des puits de 15% d'aluminium), elles sont dominées par les effets de confinement quantique des porteurs, l'énergie de la transition est supérieure à sa valeur dans le matériau massif. Pour les puits larges (ici L_W>14 MC, pour des puits de 15% d'aluminium) elles sont dominées par l'effet Stark quantique confiné, l'énergie de la transition est inférieure à sa valeur dans le matériau massif. Dans ce régime, l'énergie varie linéairement et la force d'oscillateur exponentiellement avec la largeur du puits.

1.2.4 Energie de liaison de l'exciton

Dans un puits quantique en l'absence de champ électrique interne, le confinement des porteurs augmente l'interaction électron-trou. Conséquemment dans ce cas, l'énergie de liaison de l'exciton dans le puits est toujours supérieure à celle dans le matériau massif.

Dans le cas des puits de nitrure d'éléments III, du fait de la séparation spatiale de l'électron et du trou, l'interaction coulombienne attractive e-h sera d'autant plus faible que le puits est large. Pour des puits "très larges", l'énergie de liaison de l'exciton se retrouve au-dessous de l'énergie de liaison dans du GaN massif. Cet effet est illustré sur la figure 1.8 où sont présentés les résultats de calculs de l'énergie de liaison et du rayon de Bohr de l'exciton dans le plan. Ces derniers sont calculés en utilisant la méthode dite du "potentiel effectif" dans l'approximation de la fonction enveloppe pour des puits quantiques GaN/$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$. Nous remarquons que pour L_w supérieure à 11 monocouches [37], l'énergie de liaison de l'exciton est inférieure à celle de GaN massif.

1.2.5 Dynamique de restauration de l'effet Stark quantique confiné

Lorsque l'on photo-injecte des paires électron-trou (e-h) dans un puits quantique GaN/(Al, Ga)N, la séparation spatiale de l'électron et du trou par le champ électrique interne va induire une accumulation de dipôles e-h. Cette accumulation de dipôles engendre à son tour un champ électrique qui s'oppose au champ électrique interne. Nous parlons alors d'effet d'écrantage du champ électrique interne. Cet effet peut être mis en évidence par des mesures de photoluminescence en excitation continue ou résolue en temps (TRPL). C'est cette dernière technique qui a été mise en œuvre pour l'étude de la

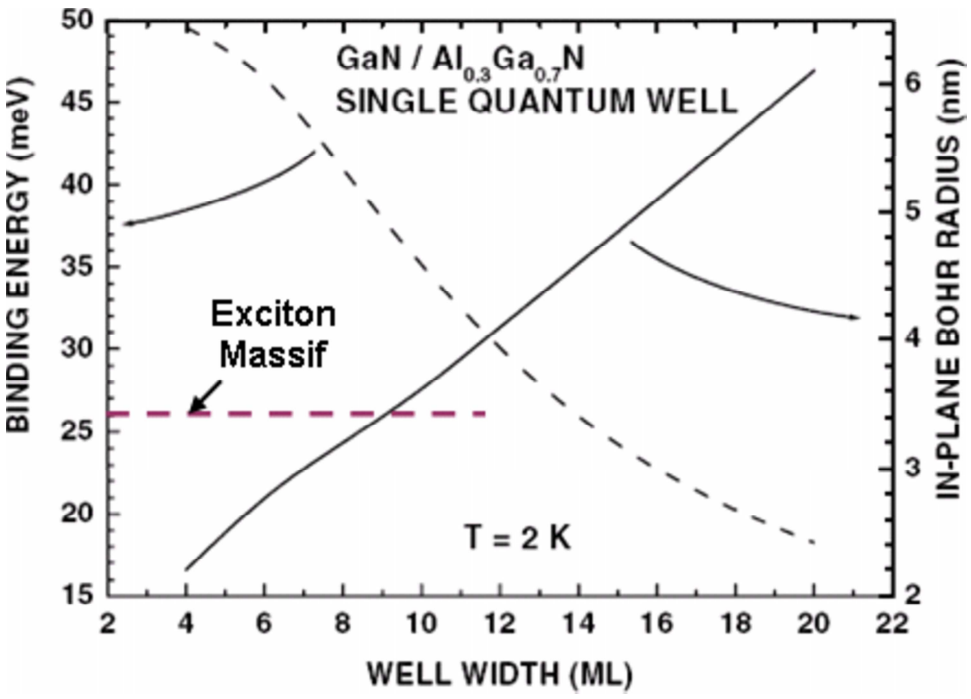

FIG. 1.8 – Energie de liaison et rayon de Bohr de l'exciton dans le plan du puits, calculés en fonction de la largeur du puits $GaN/Al_{0.3}Ga_{0.7}N$, en considérant un champ électrique interne de 1.6 MV/cm [38].

dynamique de restauration de l'effet Stark.

Entre deux impulsions laser les porteurs se recombinent librement. Ainsi, en suivant l'évolution de la luminescence de l'échantillon à l'aide d'un spectromètre couplé à une camera à balayage de fente (streak camera), nous avons directement accès à l'évolution de la luminescence en fonction de la densité de porteurs confinés dans l'hétérostructure à l'instant t. Si la durée entre deux impulsions laser successives est suffisamment longue, la totalité des porteurs confinés se recombinera entre deux impulsions.

Nous avons représenté, figure 1.9, l'image obtenue sur notre camera à balayage de fente, montrant l'évolution temporelle du spectre d'un échantillon contenant un puits quantique $GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ de 7.8 nm de largeur.

Nous remarquons sur cette image la présence de trois raies dont les positions spectrales évoluent au cours du temps. La raie de plus haute énergie, la plus intense, correspond à la raie d'émission du puits quantique. Les deux autres raies à plus basse énergie séparées respectivement de 91 meV et 182 meV de la raie principale sont identifiées comme étant les répliques phonons [39] de cette dernière. La forme en virgule de l'évolution temporelle des raies est la signature de la présence d'un champ électrique interne. En effet, lorsque l'impulsion laser arrive sur l'échantillon, la forte densité de paires e-h photo-créées atténue l'effet Stark quantique confiné. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'énergie d'émission du puits ainsi que le taux de recouvrement des fonctions d'ondes de l'électron et du

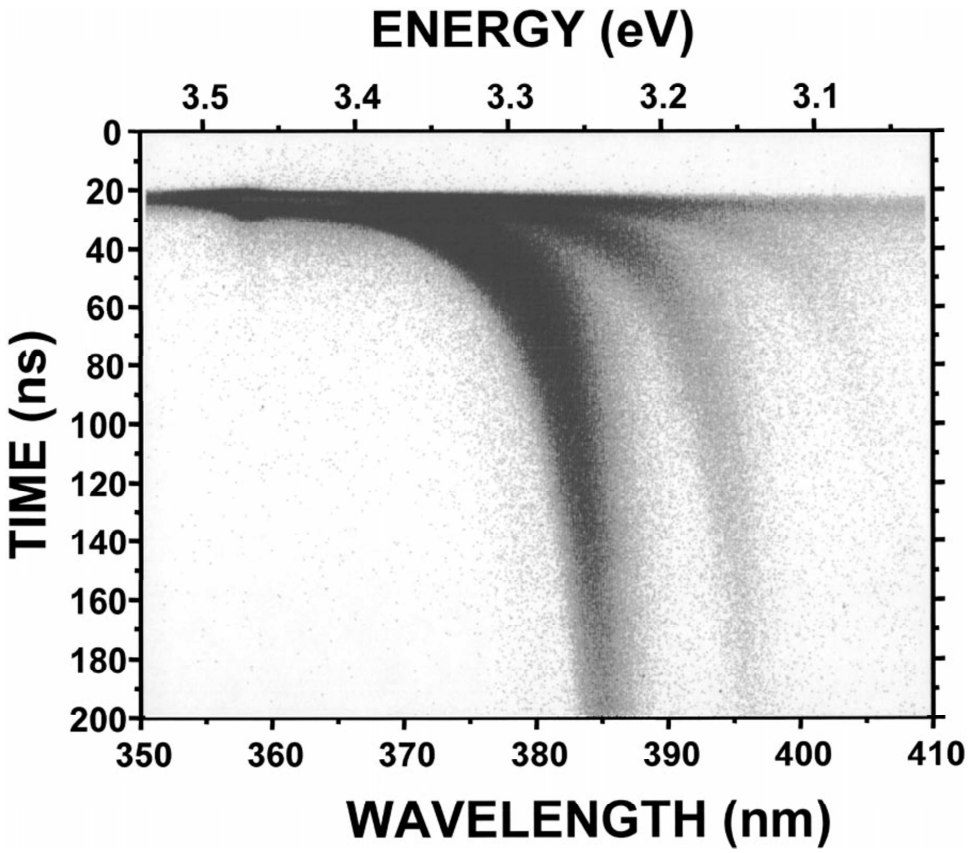

FIG. 1.9 – Evolution temporelle de la photoluminescence d'un échantillon contenant un puits quantique GaN/$Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ de 30 monocouches d'épaisseur mesurée à 10 K. Les nuances de gris de l'image reproduisent les variations de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde. L'impulsion laser (quatrième harmonique d'un laser Nd-YAG pulsé) se situe sur l'image à 23 ns [39].

trou. Juste après l'impulsion laser, le signal de luminescence est intense et le décalage spectral de la raie d'émission du puits vers les basses énergies est rapide. Au fil des recombinaisons des porteurs, l'effet Stark quantique confiné est rétabli progressivement. L'intensité de la raie de photoluminescence diminue, sa position spectrale continue à se décaler lentement vers les basses énergies. L'énergie tend à se stabiliser, et pour les temps longs devient indépendante du temps. A partir de ce moment la densité de porteurs confinés est suffisamment faible pour ne pas écranter le champ électrique. Nous obtenons ainsi la vraie valeur de l'énergie de la transition fondamentale. C'est l'évolution de la densité de paires e-h confinées qui contrôle la dynamique du spectre.

Afin de procéder à l'analyse temporelle de ce phénomène nous commençons par intégrer le signal de luminescence sur des intervalles de temps suffisament courts durant lesquelles l'énergie de la transition est quasi constante. Les spectres expérimentaux (voir figure 1.10) ainsi obtenus sont ensuite ajustés un à un à des fonctions gaussiennes. Le résultat de cette analyse est présenté sur la figure 1.10, où sont reportées l'énergie du

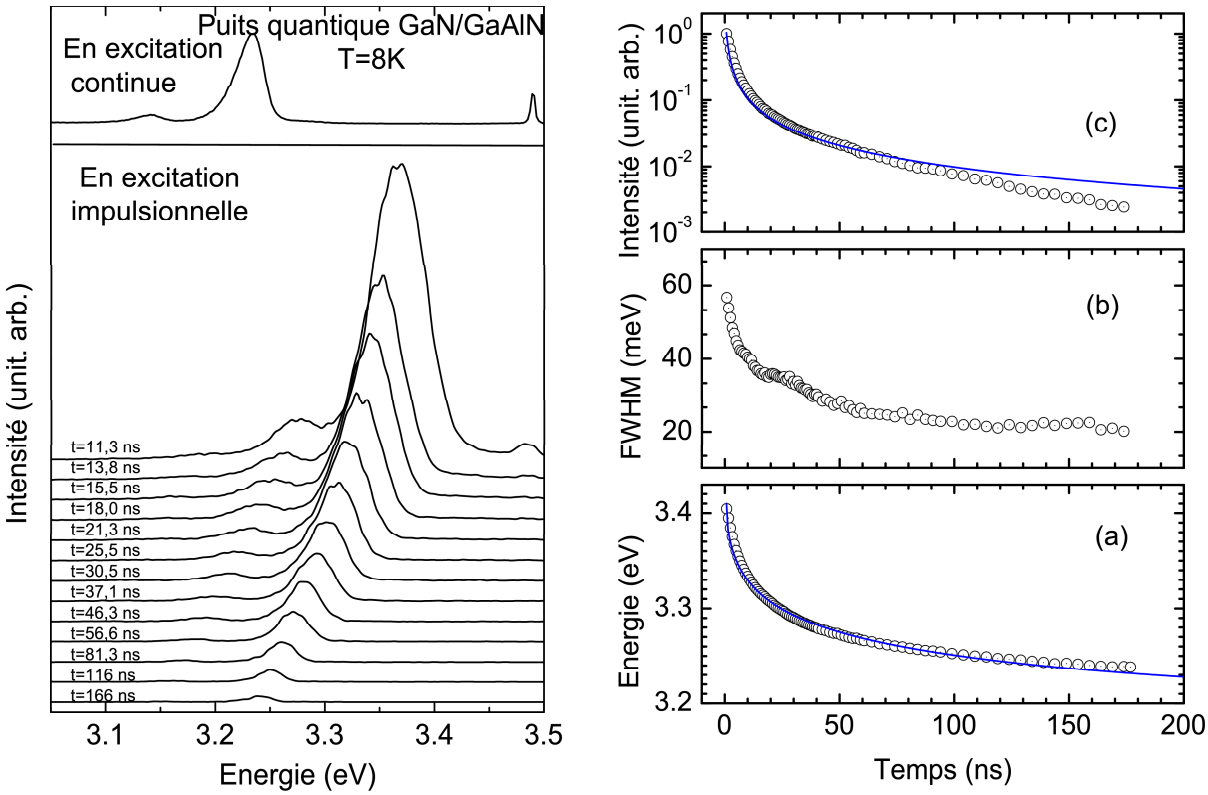

FIG. 1.10 – A gauche, spectres de photoluminescence du puits quantique $GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ obtenus en excitation laser continue et impulsionnelle (TRPL, résultats de la figure 1.9). A droite, dépendance temporelle (a) de l'énergie, (b) de la largeur à mi-hauteur, et (c) de l'intensité intégrée des spectres de TRPL ; en bleu résultats de nos calculs.

maximum d'émission (a), la largeur à mi-hauteur (b) et l'intensité intégrée (c) du pic de luminescence. Pendant les 180 ns de l'expérience l'énergie de la transition varie sur 200 meV ; l'intensité intégrée varie sur trois ordres de grandeur ; la largeur à mi-hauteur est divisée par un facteur 3 (cette dernière variation est attribuée au remplissage des bandes).

1.2.6 Modélisation de la dynamique de restauration de l'ESQC

Le modèle numérique développé afin de reproduire cette dynamique repose sur la résolution couplée des équations de Schrödinger et de Poisson [40].

Dépendance de l'énergie de la transition E_1-H_1 et du taux de recouvrement des fonctions d'ondes avec la densité de paires e-h

Dans un premier temps nous calculons l'énergie des transitions et les fonctions d'ondes pour un puits quantique vide. Ensuite, nous calculons le potentiel induit par la présence de n paires e-h dans le puits, en résolvant l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial^2 V(z)}{\partial^2 z} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon\epsilon_0} \tag{1.12}$$

ρ(z) étant le profil de la densité de charges s'exprimant comme suit :

$$\rho(z) = e.\sum_j n_{h_j}|f_{h_j}(z)|^2 - \sum_i n_{e_i}|f_{e_i}(z)|^2 \tag{1.13}$$

avec $f_{e_i,(h_j)}$(z) les fonctions d'ondes de l'électron dans la sous-bande d'énergie i (respectivement du trou dans la sous-bande d'énergie j), calculées numériquement par la méthode des différences finies ; $n_{e_i(h_j)}$ est la densité de porteurs des sous-bandes i et j du puits quantique. La densité totale de porteurs est n=$\sum_j n_{h_j} = \sum_i n_{e_i}$.

Les fonctions d'ondes et les niveaux d'énergie sont calculés en tenant compte de la modification de profil du potentiel du puits induite par l'écrantage du champ électrique interne par les paires e-h. Le calcul converge lorsque, après plusieurs itérations, la correction sur l'énergie de la transition due à la prise en compte de la résolution de l'équation de Poisson est négligeable.

A partir de ces calculs nous obtenons les variations de l'énergie de la transition et de la force d'oscillateur en fonction de la densité de paires e-h confinées dans le puits.

Autres mécanismes susceptibles de décaler la position spectrale de la transition E_1-H_1

Le phénomène d'écrantage n'est pas le seul phénomène susceptible de décaler la raie d'émission du puits. Afin d'améliorer la modélisation du décalage de l'énergie de la raie de photoluminescence (E_{PL}), il s'est avéré qu'il était nécessaire de tenir compte d'autres mécanismes physiques.

∗ **Effet du remplissage de bande**. Comme l'illustre la figure 1.11, le profil de la densité d'états des puits est en forme de marche d'escalier. A forte densité d'excitation, les sous-bandes d'énergie sont peuplées par les porteurs photo-créés. Ceci entraîne un décalage vers les hautes énergie de la raie d'émission du puits.

∗ **L'effet de la renormalisation du gap** (en anglais **BGR** [42]). A forte densité d'excitation, l'interaction Coulombienne entre les porteurs libres du puits induit une diminution du gap du matériau. Contrairement aux effets d'écrantage et de remplissage de bande, l'effet BGR engendre un décalage en énergie, E_{BGR}, de la raie de photoluminescence du puits vers les basses énergies. Il est calculé en utilisant la loi universelle [43, 21] suivante :

$$\frac{E_{BGR}}{E_{2D}} = -1.67(r_{2D})^{-0.71} \tag{1.14}$$

où E_{2D} ($\simeq$0.1 eV dans le GaN) est l'énergie de liaison de l'exciton dans un potentiel de confinement bi-dimensionnel, valant quatre fois celui de l'exciton dans le massif. r_{2D} est un nombre sans dimension appelé "distance inter-particule", il représente la distance

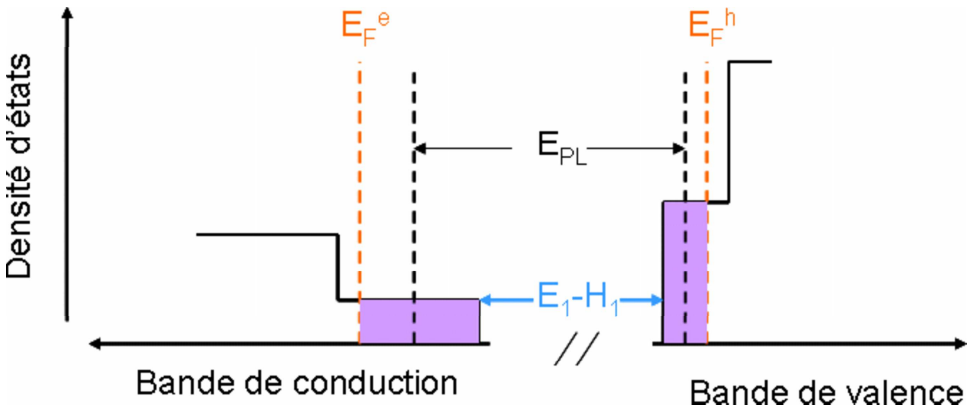

FIG. 1.11 – Profil de bande d'un système bidimensionnel idéal [41].

moyenne e-h dans un sytème 2D rapportée au rayon de Bohr a_{Bohr}^{2D} de l'exciton dans le plan du puits (a_{Bohr}^{2D}=0.5×a_{Bohr}^{3D} ≃1.5 nm dans le GaN).

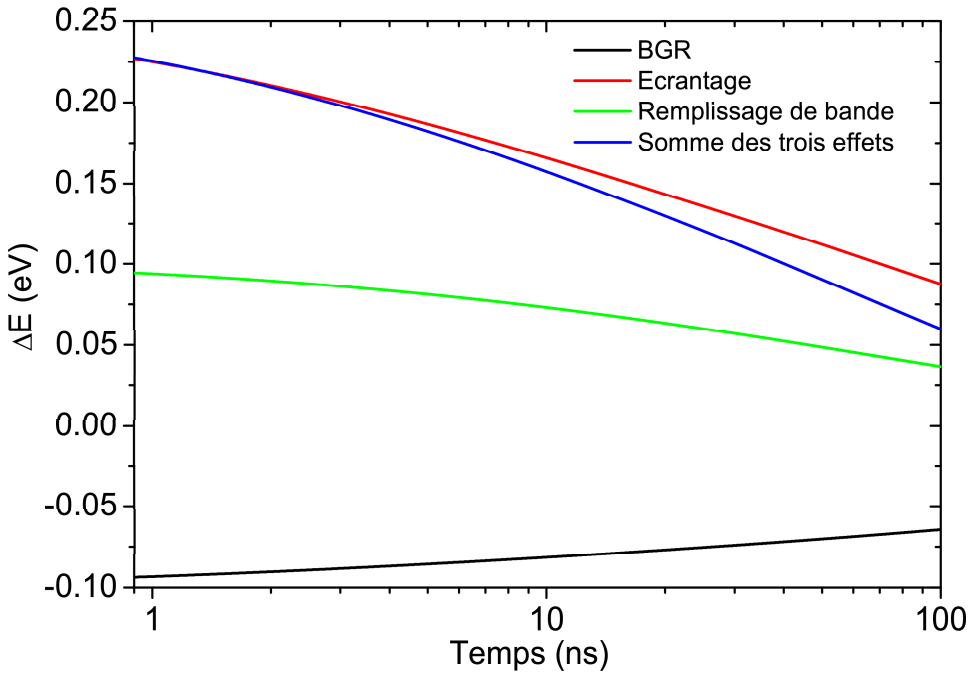

FIG. 1.12 – Contribution des trois mécanismes induisant un décalage en énergie de la raie de photoluminescence des puits GaN/(Al, Ga)N : effet de renormalisation du gap, l'écrantage du champ électrique interne, et l'effet du remplissage de bande [40].

Ces deux derniers effets n'introduisent que des termes correctifs sur l'énergie de luminescence des puits et ne modifient pas les fonctions d'ondes de l'électron et du trou. Ils n'ont donc pas de conséquences sur le taux de recombinaison radiatif des porteurs.

La contribution de tous les mécanismes cités ci-dessus, en fonction de la densité de paires e-h est représentée figure 1.12.

Dynamique de restauration de l'ESQC

Pour rendre compte maintenant de l'évolution temporelle de l'énergie et de l'intensité de photoluminescence, nous considérons que les recombinaisons sont purement radiatives à basse température. L'évolution de la densité de paires e-h au cours du temps est calculée par une méthode numérique dite des éléments finis à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau(n)} \tag{1.15}$$

où $\tau(n)$ est le taux de recombinaison radiative des porteurs pour une densité n de paires e-h confinées dans le puits. Il est inversement proportionnel au carré de l'intégrale de recouvrement, I^2_{eh}, des fonctions d'ondes de l'électron et du trou. Nous obtenons alors la valeur de $\tau(n)$ en utilisant la relation de proportionalité suivante :

$$\tau(n) = \frac{I^2_{e-h}(0)}{I^2_{e-h}(n)}\tau(0) \tag{1.16}$$

En utilisant les valeurs de champ électrique (ici 670 kV/cm) et de τ_0 (ici 1.65 μs) extrapolées à partir d'études expérimentales préliminaires sur les puits GaN/(Al, Ga)N, il est possible de calculer l'évolution de l'énergie et de l'intensité de la photoluminescence en fonction du temps avec comme seul paramètre ajustable la densité initiale de paires e-h. Le résultat de ce calcul est présenté en trait plein sur la figure 1.10 pour n(t=0)=2.9 10^{12} cm^{-2}. Cette valeur est déterminée par la position spectrale de la raie de luminescence du puits au début du déclin. Comme nous le remarquons, la concordance entre les courbes calculées et les points expérimentaux est très bonne.

1.2.7 De la difficulté de mesurer l'énergie de la transition fondamentale dans les puits de nitrures d'éléments III

Dans un puits sans champ électrique interne, l'énergie de la transition fondamentale peut être mesurée par des expériences de photoluminescence "classiques" en excitation continue. Cette détermination est rendue plus délicate en présence d'un champ électrique interne. En effet, les photoporteurs générés continûment dans le puits peuvent dans certains cas écranter le champ.

Pour illustrer cet effet, le modèle précédent permet, connaissant les variations de l'énergie et de la durée de vie des porteurs dans le puits en fonction de la densité de paires confinées, de calculer la dépendance de l'énergie de la raie de photoluminescence en fonction de la puissance excitatrice sous excitation continue.

Sur la figure 1.13, nous avons reporté l'énergie de l'état fondamental de puits GaN/$Al_{0.15}Ga_{0.85}$ de différentes largeurs, en fonction de la puissance de la source laser d'excitation continue. Comme l'illustre cette figure, l'énergie d'émission de l'état fondamental des puits quantiques GaN/(Al, Ga)N *larges* est intimement liée à la puissance

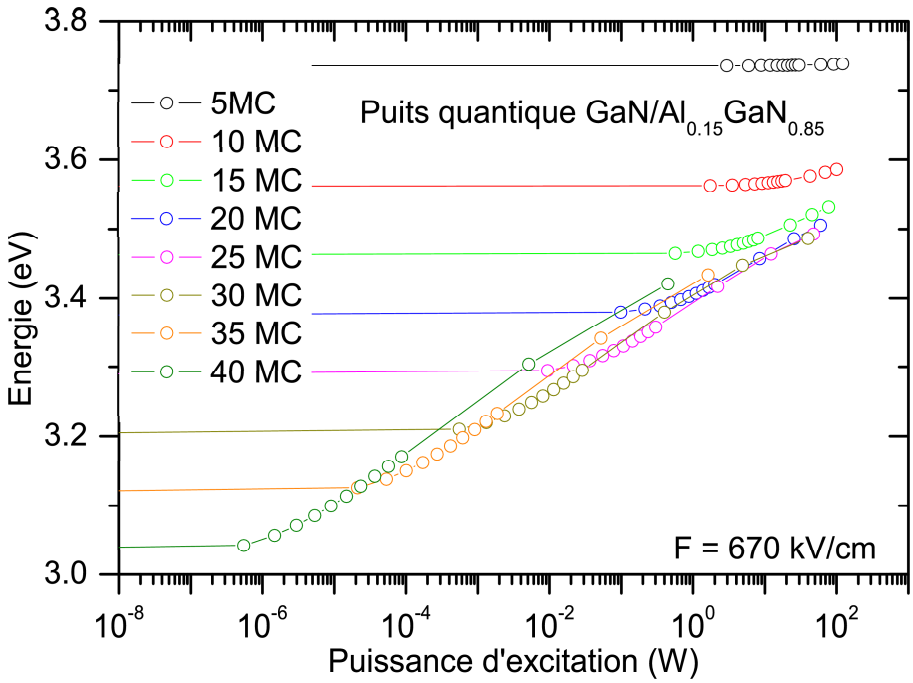

FIG. 1.13 – Dépendance calculée, de l'énergie d'émission des puits quantiques $GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ de différentes largeurs, en fonction de la puissance d'excitation.

d'excitation. Même à très faible densité d'excitation (<0.1 W, pour un diamètre de faisceau d'excitation de 100 μm), l'énergie d'émission des puits (dans ce cas L_W>15 ML) est décalée par l'effet d'écrantage de l'ESQC. De ce fait, en excitation continue, nous ne pouvons déterminer a priori les conditions expérimentales pour lesquelles l'ESQC ne sera pas écranté.

1.3 Conclusion

Les propriétés de polarisations piézo-électrique et spontanée des semiconducteurs de nitrure d'éléments III, confèrent un caractère original à leurs hétérostructures. Il existe en leur sein un champ électrique interne atteignant dans certains cas plusieurs MV/cm. Ce champ électrique dépend de la concentration en aluminium pour les puits GaN/(Al, Ga)N, et d'un facteur géométrique lié à la structure des échantillons. La détermination de la valeur maximale de ce champ demande beaucoup de précautions.

Les études préliminaires sur ces puits, réalisées par notre équipe et présentées dans ce chapitre, montrent que ce champ électrique influence fortement les propriétés optiques des hétérostructures : c'est l'effet Stark quantique confiné. Une de ses conséquences les plus surprenantes est que l'énergie d'émission de la raie excitonique du puits peut, dans certain cas, se retrouver en-dessous du gap du matériau puits.

La détermination de l'état fondamental E_1-H_1 des puits demande beaucoup plus de

précautions que dans le cas des hétérostructures des semiconducteurs II-VI et III-V usuels. En excitation continue, même à très faible puissance d'excitation, les porteurs photo-injectés peuvent, dans les puits larges, écranter le champ électrique interne. La photoluminescence résolue en temps s'est révélée comme étant la technique expérimentale la mieux adaptée pour l'étude des propriétés optiques de l'état fondamental de ces puits quantiques. En effet, elle permet d'atteindre, en prenant certaines précautions, la restauration entière de l'effet Stark confiné, et donc de mesurer l'énergie *vraie* de l'état fondamentale de l'hétérostucture.

C'est cette technique expérimentale que nous avons utilisé afin d'étudier les propriétés optiques des boîtes quantiques GaN/AlN, qui feront l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2

Propriétés optiques d'émission collective des boîtes quantiques GaN/AlN polaires

Du fait qu'une boîte quantique a un spectre d'émission discret, comparable à celui d'un atome, l'image physique intuitive la plus simple d'une boîte quantique est celle d'un atome artificiel. Cependant cette image a ses limites lorsqu'on entre dans la modélisation de son potentiel de confinement. Des études théoriques dans les boîtes InAs/GaAs [44] ont montré qu'il est nécessaire de prendre en compte les effets d'interdiffusion et de contrainte afin de modéliser la boîte quantique qui peut prendre la forme d'un disque, d'un cône tronqué, d'une pyramide ou d'une lentille. En effet le potentiel de confinement des boîtes quantiques est extrêmement sensible aux fluctuations de l'environnement, à l'état de contrainte, aux conditions de croissance et à sa morphologie.

Considérons une boîte quantique d'un point de vue excitonique. Tout d'abord revenons sur la définition donnée plus haut : "un exciton est l'état lié que constituent un électron et un trou corrélés tous deux par l'interaction coulombienne". Cette définition reste correcte dans un puits quantique. Cependant, dans une boîte quantique, la paire électron-trou est liée non pas par l'intermédiaire de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou mais par le confinement tridimensionnel imposé par la boîte quantique. Ainsi l'interaction coulombienne corrélant l'électron et le trou, devient une perturbation n'engendrant qu'une correction (pouvant être importante) sur l'énergie totale de l'exciton piégé dans la boîte, et affecte assez peu les fonctions d'onde de l'électron et du trou. Nous continuerons de parler d'exciton par la suite en ce qui concerne les boîtes quantiques, mais il est important de garder ces considérations en mémoire.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux propriétés collectives des boîtes quantiques. Nous commencerons par des rappels sur la croissance des boîtes GaN/AlN. Nous présenterons ensuite une procédure expérimentale originale permettant de mesurer sans ambiguïté l'énergie de l'état fondamental d'une boîte quantique ainsi que la durée de vie des porteurs. Par un modèle numérique simple dit du "puits équivalent", nous évaluerons

l'intensité du champ électrique qui règne dans les boîtes. En nous inspirant de notre modèle numérique pour les puits quantiques GaN/(Al, Ga)N nous décrirons avec succès la dynamique de restauration de l'ESQC dans les boîtes quantiques GaN/AlN. Enfin, tout en précisant l'effet d'écrantage du champ électrique interne au sein des boîtes quantiques, nous tâcherons de répondre à la question essentielle de ce chapitre : quel type de boîtes est-il judicieux de sélectionner pour nos études de micro-photoluminescence en excitation continue, ayant pour but d'étudier et de comprendre les propriétés optiques de boîtes GaN/AlN individuelles ?

2.1 Croissance des boîtes quantiques GaN/AlN

Comme nous l'avons vu, la densité des dislocations représente un problème pour les nitrures d'élément III car elles y sont particulièrement denses (10^8 à 10^{10} cm^{-2}). Les dislocations sont des centres de recombinaison non radiative qui réduisent le potentiel d'application de ces matériaux pour certains composants optoélectroniques. Par conséquent, l'un des intérêts majeurs d'une boîte quantique de nitrure, c'est qu'elle permet de limiter le mouvement du centre de masse de l'exciton, grâce au confinement tridimensionnel, et donc de réduire le taux de recombinaison non radiative des porteurs. Nous nous attacherons dans le cadre de ce chapitre à mettre en relief les particularités des boîtes de GaN/AlN.

2.1.1 Croissance des boîtes GaN/AlN auto-organisées

Mode de croissance Stranski-Krastanov. Certains matériaux ont la propriété de former d'eux-même des îlots de taille nanométrique, lorsqu'ils sont épitaxiés sur un matériau de plus petit paramètre de maille. C'est le cas de GaN sur AlN que nous allons considérer maintenant. Au-dessus d'une épaisseur de deux monocouches bidimensionnelles en moyenne (appelées couche de mouillage), le GaN contraint sur l'AlN relaxe la contrainte accumulée pendant l'épitaxie. Cette relaxation de contrainte induit l'apparition d'îlots de taille nanométrique. Il se produit ainsi une transition $2D \mapsto 3D$ appelée transition Stranski-Krastanov. La formation de ces îlots est gouvernée par la relaxation élastique partielle de la contrainte latéralement et au sommet de l'îlot, qui n'engendre pas de dislocation, contrairement à la relaxation plastique. Ces îlots sont des boîtes quantiques auto-organisées.

Morphologie des boîtes GaN/AlN. Des études de RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), ont montré que les boîtes quantiques fabriquées sur AlN en phase hexagonale, ont une symétrie hexagonale. Comme le montre l'image de la figure 2.1.a), les boîtes encapsulées par une couche AlN, ont une forme de pyramide tronquée. Le rapport d'aspect est donné par : h/D$\simeq$0.2 [45]).

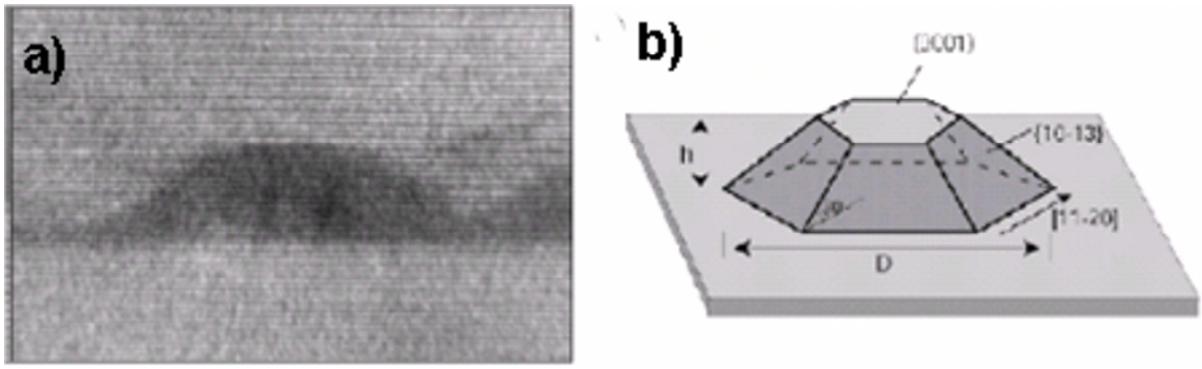

FIG. 2.1 – a) Image TEM et b) schema d'une boîte quantique GaN/AlN en phase hexagonale [46].

2.1.2 Nos échantillons

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus en TRPL sur les cinq échantillons de mono-plan de boîtes quantiques répertoriés dans le tableau 2.1. Ces échantillons ont été fabriqués par MBE au CRHEA, et leurs densités de boîtes sont évaluées par microscopie à force atomique sur des échantillons équivalents non encapsulés.

Les trois premiers échantillons ont été fabriqués spécifiquement pour l'étude des propriétés collectives des boîtes. Les deux derniers sont en revanche dédiés aux études en micro-photoluminescence (μPL).

Dans nos études de μPL, nous utilisons des échantillons de boîtes quantiques GaN/AlN sur substrats Si(111). La densité et la hauteur des boîtes dépendent des conditions de croissance (température du substrat, flux des composés...). Pour réussir à isoler une boîte quantique en μPL, il faut en premier lieu disposer d'un échantillon dont la densité de boîtes est assez faible. Or la densité typique de boîtes dans les nitrures élaborés par MBE est de l'ordre de 10^{11} cm^{-2}. Nous exposerons au chapitre 3 l'approche qu'a adoptée Fabrice Semond (CRHEA-Valbone) afin de réduire la densité de boîtes dans les échantillons A570 et A830.

Echantillon	Epaisseur d'AlN (en-dessous)/(au-dessus) du plan de boîtes	Substrat	Distribution de taille des boîtes	Densité de boîtes
N756	300 nm/10 nm	Saphir	mono-modale	$\sim 10^{12} cm^{-2}$
N757	300 nm/10 nm	Saphir	mono-modale	$\sim 10^{12} cm^{-2}$
N353	270 nm/45 nm	Si(111)	mono-modale	$\sim 10^{12} cm^{-2}$
A570	600 nm/50 nm	Si(111) incliné	multi-modale	$10^{10} cm^{-2}$
A830	600 nm/175 nm	Si(111)	multi-modale	$10^{11} - 10^{9} cm^{-2}$

TAB. 2.1 – Caractéristiques des échantillons étudiés.

Toutes les boîtes quantiques étudiées ont été élaborées sur des couches épaisses d'AlN qui sont presque totalement relaxées. Dans ce cas, des mesures de microscopie électronique par transmission [45], de diffusion Raman [47] et de diffraction de rayon X en incidence rasante [48] ont montré qu'en première approximation la contrainte résiduelle dans les boîtes est uniforme. Dans notre modélisation nous prendrons en compte une contrainte biaxiale de 2.5 % imposée par la couche d'AlN [45, 47, 48]. Ce qui conduit à considérer un gap pour GaN contraint sur AlN de 3.71 eV à basse température. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

2.1.3 Discussion sur les conséquences de la morphologie des boîtes GaN/AlN

La modélisation de la structure électronique d'une boîte quantique doit tenir compte d'un grand nombre de facteurs. Le confinement a lieu dans les trois directions de l'espace, il doit donc tenir compte de la forme et des dimensions de l'îlot. Les boîtes GaN/AlN ont une forme de pyramide tronquée comme l'illustre la figure 2.1. Le désaccord de maille entre le GaN et l'AlN et la relaxation des îlots va induire un profil de contrainte [46]. Et bien entendu, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent pour les puits GaN/AlN, le potentiel de confinement doit tenir compte du champ électrique interne dû à la polarisation spontanée et piézoélectrique.

A cause du faible rayon Bohr de l'exciton ($\simeq$2.8 nm) et de la forme aplatie des boîtes quantiques de nitrures hexagonales (le rapport d'aspect h/D$\simeq$0.2 [45]), l'exciton sera beaucoup plus sensible au confinement selon l'axe z qu'au confinement latéral. Ceci introduit une hiérarchie dans les effets de confinement. Pour illustrer simplement cet état de fait introduisons un modèle simple : le puits tridimensionnel à barrière infinie (voir figure 2.2).

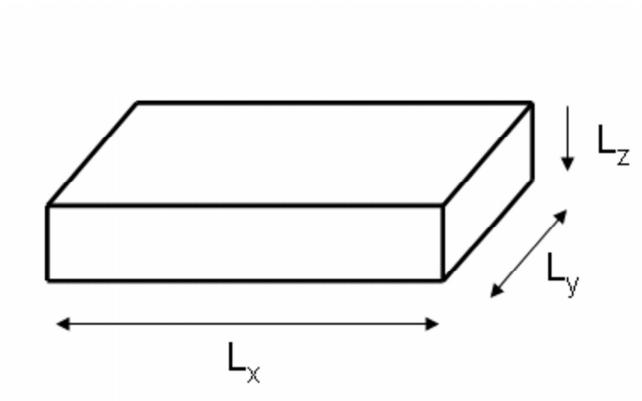

FIG. 2.2 – Forme du potentiel de confinement du modèle du "Puits tridimensionnel".

L'énergie des porteurs dans un tel potentiel s'écrit :

$$E_{n,m,l} = (\frac{\hbar^2}{2m_i^*})[(\frac{n\pi}{L_x})^2 + (\frac{m\pi}{L_y})^2 + (\frac{l\pi}{L_z})^2] \tag{2.1}$$

Dans le cas où une des dimensions (ici L_z) est beaucoup plus faible que les autres ($L_z \ll L_y \leq L_x$), on voit que l'effet du confinement suivant z sera beaucoup plus important que le confinement dans les autres directions. En effet on aura :

$$\frac{\pi}{L_z} \gg \frac{\pi}{L_{x,(y)}}$$

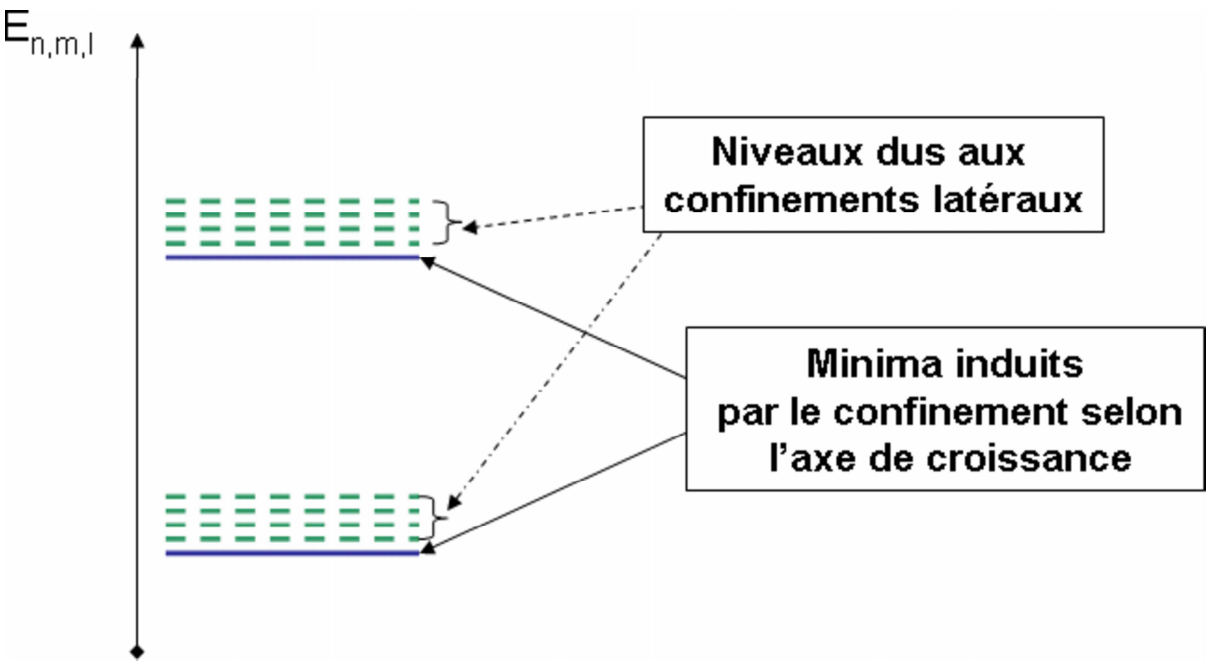

FIG. 2.3 – Répartition schématique des énergies des états quantiques induits par les confinements vertical et latéraux dans une boîte quantique parallélipédique.

Il est intéressant d'évaluer l'écart en énergie entre les états électroniques dans les bandes de conduction et de valence induits par le confinement latéral. Pour cela nous pouvons utiliser un potentiel de confinement à symétrie cylindrique avec des barrières infinies tel que $\frac{R}{h} > 1$ (voir figure 2.4). Bien entendu cette approximation est assez peu réaliste, car elle ne tient pas compte des gradients de contrainte au sein des boîtes, cependant elle nous permettra de fixer les ordres de grandeur de l'effet du confinement latéral à l'aide d'un modèle simple.

Nous supposons, pour simplifier, que les degrés de liberté z et (x,y) sont découplés. L'équation de Schrödinger de ce système, projeté dans le plan (x,y) s'écrit alors sous la forme d'une équation différentielle de Bessel et les fonctions d'ondes du système s'écrivent à base de fonctions de Bessel [49]. Les niveaux d'énergie e'_j des états induits par le confinement latéral sont donnés par l'expression suivante :

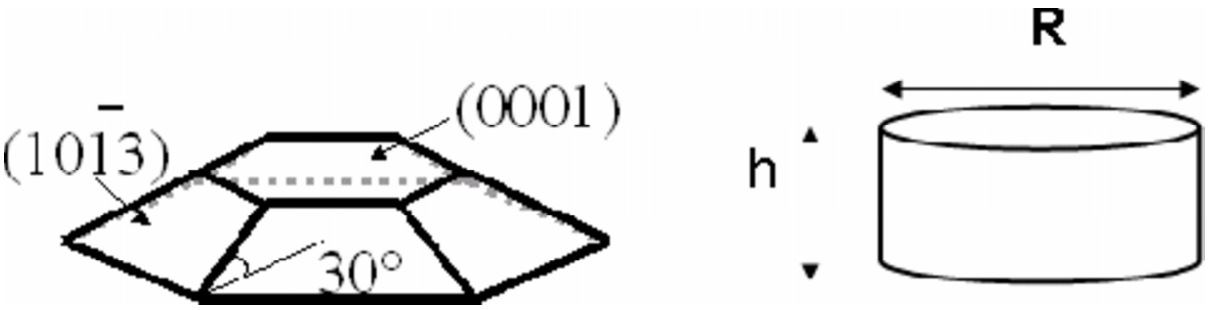

FIG. 2.4 – Morphologie des boîtes polaire GaN/AlN (a), potentiel de confinement à symétrie cylindrique (b).

$$e'_j = \frac{\hbar^2}{2m^*_{e(h)}R^2}(\kappa^n_j)^2 \tag{2.2}$$

avec κ^n_j le zéro d'ordre de n de la fonction de Bessel d'ordre j et $m^*_{e(h)}$ la masse effective de l'électron (du trou).

Pour une boîte de hauteur h$\simeq$ 2.5 nm (taille moyenne des boîtes de nos échantillons) et de rapport d'aspect $\alpha = \frac{R}{h} = 1.6$, considérant m^*_e=0.2 m_0 [50] et m^*_h=1 m_0 [51], l'écart entre les niveaux e'$_j$ est de l'ordre de 6.2 meV pour les électrons et de 2 meV pour les trous. Ces écarts sont très faibles comparativement aux écarts en énergie induits par le confinement selon z que nous avons calculé entre les états électroniques $e_1(h_1)$ et $e_2(h_2)$: e_1-e_2=0.76 eV et h_1-h_2=0.44 eV.

Il est donc tout à fait convenable de considérer en première approximation, que les niveaux induits par le confinement latéral forment un quasi-continuum dont la densité d'états se rapproche de celle d'un puits quantique.

Conclusion. La forme aplatie des boîtes quantiques GaN/AlN hexagonale et la faible valeur du rayon de Bohr de l'exciton font que le confinement latéral ne joue qu'un rôle correctif sur leurs propriétés optiques. Nous pourrons donc utiliser le modèle du puits quantique équivalent, lequel est une bonne approximation du potentiel de confinement typique de ces boîtes, pour ce qui concerne le confinement selon l'axe de croissance.

2.2 Propriétés optiques de l'état fondamental des boîtes quantiques GaN/AlN hexagonales

2.2.1 Méthode expérimentale

Mesure de l'énergie et du temps de vie de l'état fondamental des boîtes

Afin de déterminer les propriétés optiques des boîtes GaN/AlN, nous avons mis au point un protocole expérimental original basé sur les expérience de dynamique de restauration de l'ESQC. Cette procédure consiste à suivre l'évolution temporelle de la raie de photoluminescence après une impulsion de forte intensité. Celle-ci est délivrée par un laser Nd-YAG quadruplé en fréquence et cadencé à 10 Hz. La durée entre deux impulsions doit en effet être suffisamment longue pour que tous les porteurs confinés se recombinent. Dans ces conditions on observe deux régimes :

∗ Un premier régime où le champ électrique est écranté par les photoporteurs. Il est caractérisé par une décroissance non-exponentielle de l'intensité et un décalage vers les basses énergies (effet "désécrantage") de la position spectrale de la raie de luminescence des boîtes.

∗ Un second régime où la densité de porteurs confinés n'a plus d'influence sur le champ. L'énergie de la raie de photoluminescence se stabilise, et son intensité décroît exponentiellement.

Cette procédure est applicable quelle que soit la hauteur des boîtes étudiées et quelle que soit la valeur du champ interne.

En pratique, nous mesurons la photoluminescence sur une large gamme spectrale, jusqu'à sept fenêtres de notre caméra à balayage de fentes pour les boîtes les plus hautes. De plus, pour extraire les caractéristiques de la raie de photoluminescence (énergie, largeur à mi-hauteur et intensité) il faut intégrer le phénomène sur une fenêtre temporelle adaptée à la dynamique de luminescence à l'instant t. Il faut en effet pouvoir suivre la dynamique du phénomène sur des bases de temps allant de quelques dizaines de nanoseconde à quelques centaines de microsecondes. Pour cela, nous avons utilisé jusqu'à six fenêtres temporelles pour étudier les recombinaisons les plus lentes. Nous adaptons ensuite une fonction gaussienne à la raie de luminescence afin de déterminer les variations de l'intensité, de la largeur à mi-hauteur et de l'énergie en fonction du temps écoulé après l'impulsion laser.

Pour illustrer cette méthodologie, nous présentons les résultats des mesures effectuées sur l'échantillon N757. Sur la figure 2.5 sont reportés un spectre obtenu en excitation continue (figure 2.5-a) et des spectres intégrés à différents temps après l'impulsion (figure 2.5-b). La comparaison de ces spectres démontre que l'énergie de la transition mesurée sur des spectres en excitation continue avec une procédure *classique* est très différente de l'énergie de l'état fondamental mesurée à des temps longs après l'impulsion.

L'évolution de l'énergie (a), de la largeur à mi-hauteur (b) et de l'intensité (c) en

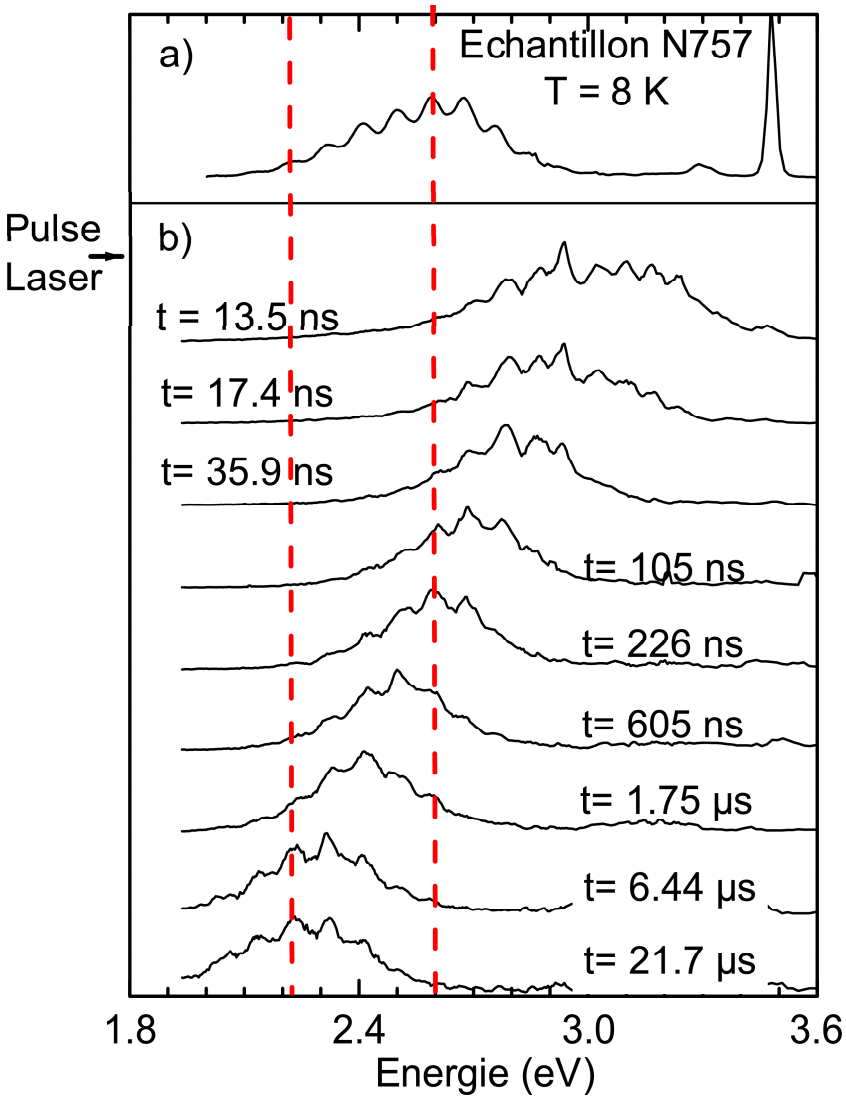

FIG. 2.5 – Spectres de photo-luminescence de l'échantillon N757 en excitation continue (a) et (b) impulsionnelle (TRPL).

fonction du temps écoulé après l'impulsion laser est reportée sur la figure 2.6. La représentation de ces données en échelle logarithmique de temps témoigne de la complexité et de la particularité de la dynamique de recombinaison des porteurs dans les boîtes GaN/AlN. L'énergie de la raie de PL évolue (figure 2.6.a) au cours des 100 μs de l'expérience sur environ 0,7 eV. Elle se stabilise à une valeur de 2.25 eV après une dizaine de microsecondes. Si la fenêtre temporelle que nous choisissons pour intégrer le signal de photoluminescence est bien adaptée à la dynamique de recombinaison des porteurs à chaque instant, la largeur de la raie témoigne essentiellement de la distribution inhomogène en tailles des boîtes. Elle reste quasi-constante (figure 2.6.b) durant cette expérience. L'intensité de luminescence (figure 2.6.c) diminue de sept ordres de grandeur.

Afin de mesurer la durée de vie des porteurs, nous avons reporté sur la figure 2.7

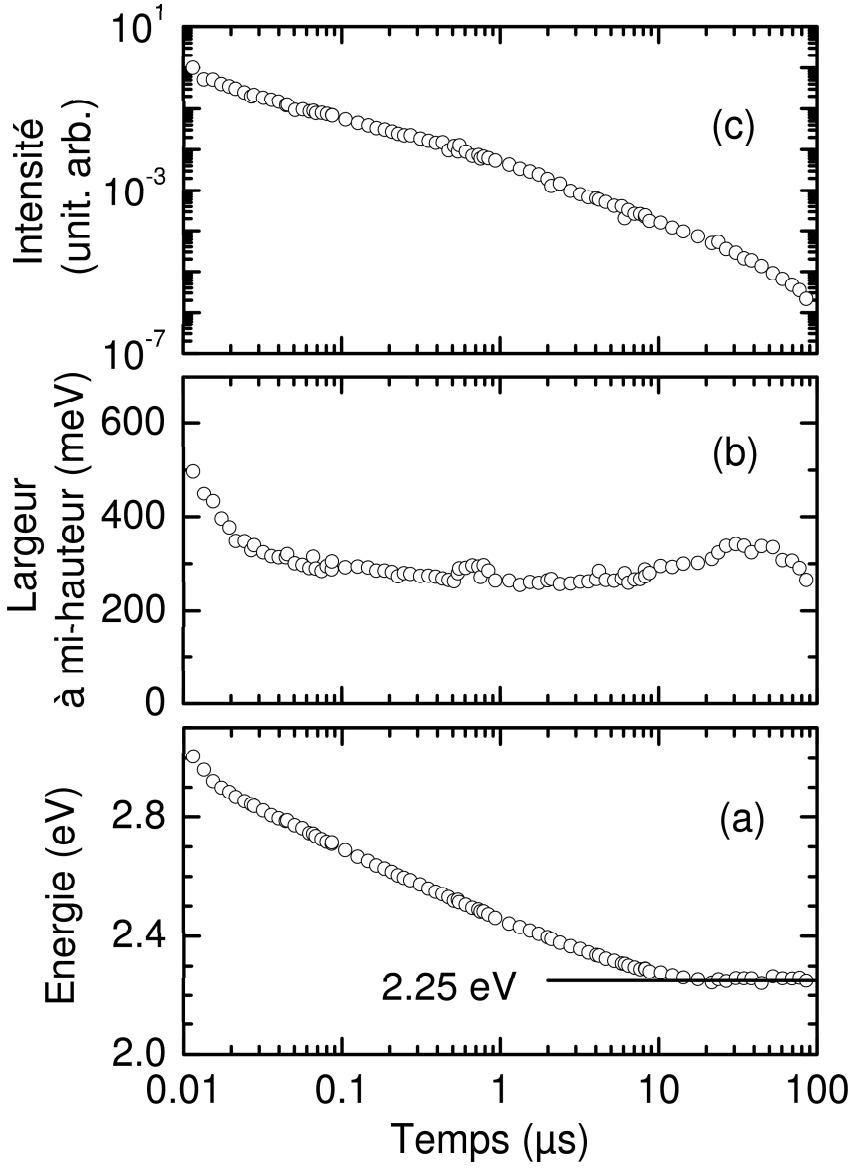

FIG. 2.6 – Evolution de l'énergie (a), de la largeur à mi-hauteur (b) et de l'intensité (c) de la raie de photoluminescence des boîtes quantiques de l'échantillon N757. On remarquera l'utilisation d'une échelle semi-logarithmique pour les figures a et b et d'une échelle log-log pour la figure c.

l'évolution de l'intensité et de l'énergie de la raie de luminescence en choisissant cette fois-ci une échelle temporelle linéaire. On constate que l'énergie de la raie d'émission des boîtes se stabilise à 2.25 eV (figure 2.7.b) à partir de t=20 μs et que simultanément la décroissance de l'intensité de la luminescence en fonction du temps devient mono-exponentielle (figure 2.7.a) avec une constante de temps τ_0=21 μs.

La stabilisation de l'énergie d'émission des boîtes prouve que l'effet Stark quantique confiné est totalement rétabli, et qu'il n'y a plus d'écrantage du champ électrique interne à l'échelle macroscopique par les porteurs. La décroissance exponentielle de l'intensité

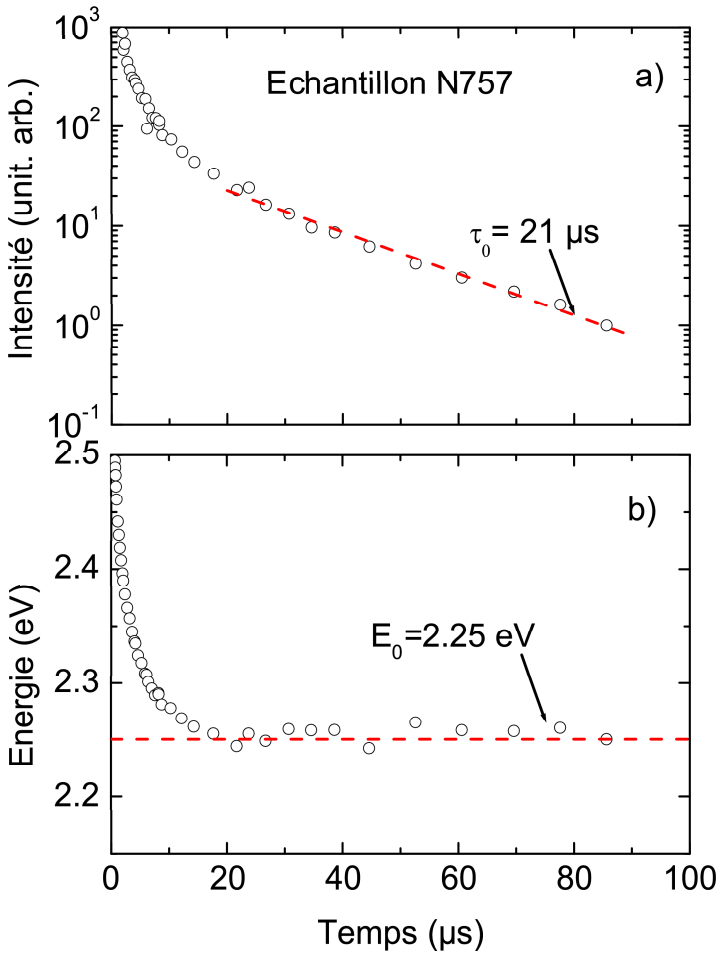

FIG. 2.7 – Evolution temporelle de l'énergie (a), et de l'intensité (b) de la raie de luminescence des boîtes de l'échantillon N757.

montre que nous avons atteint un régime où le taux de recouvrement des fonctions d'ondes ne varie plus. A partir de ce moment, il y a *au plus* une seule paire électron-trou dans chaque boîte. Ces deux effets simultanés (stabilité de l'énergie et déclin exponentiel) constituent un critère reproductible et fiable permettant de déterminer le régime pour lequel les boîtes quantiques ont atteint leur état fondamental.

Dans ce régime nous pouvons déterminer sans ambiguïté les propriétés optiques de l'état fondamental des boîtes, à savoir l'énergie de cet état E_0 (ici E_0=2.25 eV) et le "vrai" temps de vie τ_0 des porteurs (ici τ_0=21 μs).

Cas des échantillons sur surface vicinale

L'utilisation de surface vicinale est l'une des approches utilisées (voir chapitre suivant) afin de réduire la densité de boîtes dans les échantillons. Les étude en microscopie à force atomique (AFM) de boîtes quantiques élaborées sur des surfaces vicinales montrent que dans ce cas leurs tailles peut varier de façon importante sur un même échantillon. De

façon simple on peut dire que sur le bord des marches les boîtes sont "grosses", alors qu'au milieu des marches elles sont "petites" (voir figure 3.25). Notre procédure expérimentale nous a permis de mettre en évidence cette distribution de tailles dans ce type d'échantillon. Comme nous le voyons sur la figure 2.8, le spectre de photoluminescence de cet échantillon (A570) évolue au cours du temps et présente plusieurs raies dont les dynamiques sont très différentes.

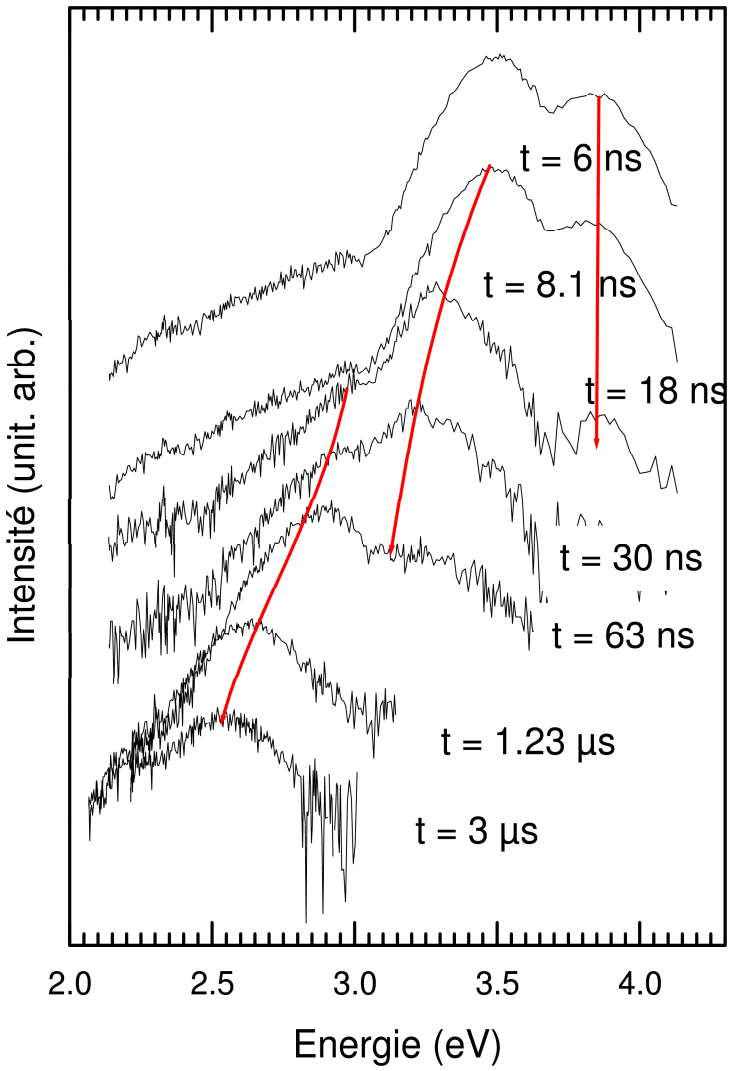

FIG. 2.8 – Evolution temporelle des spectres de l'échantillon A570 obtenus en TRPL.

Au premier instant le spectre est dominé par deux raies très intenses. La raie à plus haute énergie (3.8 eV) décline très rapidement sans présenter de décalage en énergie. Une seconde raie centrée à 3.5 eV se décale vers les basses énergie et présente une dynamique plus lente que la précédente. A partir de t=30 ns une troisième raie moins intense que les deux premières, est résolue spectralement vers $\simeq$3 eV. A partir de 60 ns elle domine le spectre. Nous attribuons ces trois raies à la luminescence provenant de trois types de populations de boîtes de hauteurs différentes.

∗ La raie à plus haute énergie correspond à la recombinaison de porteurs dans des boîtes de "petite taille" pour lesquelles les propriétées optiques sont dominées par le confinement quantique des porteurs. L'énergie de l'état fondamental de cette population de boîtes se situe au-dessus du gap du GaN contraint sur AlN. La dynamique de recombinaison est rapide et aucun décalage en énergie de la raie n'est observé.

∗ Les deux autres raies correspondent à la recombinaison de porteurs dans des "grosses boîtes" pour lesquelles les propriétés optiques sont dominées par l'effet Stark quantique confiné. Les énergies de leurs états fondamentaux se situent en-dessous du gap du GaN. Les dynamiques de recombinaison sont plus lentes et les raies de luminescence se décalent au cours du temps d'environ 0.2 eV et 0.5 eV pour respectivement la raie centrale et celle à basse énergie.

Cette expérience illustre parfaitement les effets du champ électrique interne sur les propriétés optiques des boîtes quantiques GaN/AlN. Lorsque l'énergie de l'état fondamental est au-dessus du gap de GaN, la dynamique est rapide sans effet d'écrantage. A l'inverse lorsque l'énergie de l'état fondamental est au-dessous du gap de GaN, on observe une dynamique de restauration de l'ESQC. Lorsque l'énergie de l'état fondamental diminue, l'amplitude du décalage de la raie de luminescence augmente et la vitesse de recombinaison des porteurs diminue considérablement. L'analyse de ces résultats nous fournit l'état fondamental des trois populations de boîtes quantiques de tailles différentes.

2.3 Détermination du champ électrique interne

Nous avons utilisé cette procédure expérimentale afin d'étudier l'ensemble des échantillons à notre disposition. Les résultats de cette étude sont reportés sur la figure 2.9. Nous avons sept résultats, qui correspondent chacun à l'état fondamental d'une population de boîtes de hauteur moyenne déterminée. L'énergie d'émission E_0 de l'état fondamental des boîtes GaN/AlN hexagonales étudiées varie sur 2 eV (entre 1.8 eV à 3.8 eV). La durée de vie τ_0 varie sur plus de quatre ordres de grandeur, de la nanoseconde à la centaine de microsecondes. Comme attendu, la durée de vie augmente exponentiellement lorsque l'énergie de la transition fondamentale diminue (lorsque la hauteur de la boîte augmente).

Ayant mesuré les propriétés optiques (E_0 et τ_0) sur une large gamme d'énergie et de temps, nous pouvons déterminer le champ électrique interne dans les boîtes quantiques GaN/AlN. Ne disposant pas de mesure directe de la hauteur des boîtes dans nos échantillons, nous allons comparer l'évolution de la durée de vie en fonction de l'énergie mesurée avec celle calculée dans le cadre d'un modèle de puits quantiques équivalents.

2.3.1 Modèle du puits équivalent

Nous avons montré précédemment (voir section 2.1.3) que le confinement latéral ne joue qu'un rôle correctif sur les propriétés optiques des boîtes quantiques GaN/AlN. Une

modélisation de type "puits équivalent" permet de rendre compte des résultats expérimentaux. Cette approximation est validée par le travail de Ranjan et al [52]. Ces auteurs ont calculé à l'aide d'un modèle microscopique sophistiqué la variation de l'énergie de la transition fondamentale en fonction de la hauteur des boîtes en prenant en compte la variation du champ électrique à l'intérieur des boîtes quantiques. Dans le même article ils montrent qu'un modèle de puits équivalent prenant en compte un champ électrique interne constant au sein de la boîte permet de reproduire leurs résultats.

Nous nous sommes donc inspirés du travail de modélisation réalisé dans notre équipe avant le début de ma thèse sur les puits quantiques (In,Ga)N/GaN [53] et GaN/(Al, Ga)N [7], en considérerant le potentiel de confinement d'une boîte quantique de hauteur h comme équivalent à celui d'un puits de largeur L=h avec un champ électrique interne "effectif" $\vec{E}_{Eff}$ constant dirigé selon l'axe de croissance.

Les fonctions d'ondes ainsi que les niveaux d'énergie calculés (pour l'électron et le trou) sont représentés dans les encarts de la figure 2.9. Ces schémas montrent que les fonctions d'ondes de l'électron et du trou sont séparées spatialement le long de l'axe de croissance des boîtes. Plus la boîte est grosse (schéma de gauche) plus le taux de recouvrement des fonctions d'ondes est faible. Inversement plus la boîte est petite (schéma de droite) plus le taux de recouvrement est grand. Nous calculons la durée de vie τ_0 de la paire e-h dans l'état fondamental sachant que celle-ci est inversement proportionnelle à la force d'oscillateur Γ_0 [54], s'exprimant comme suit :

$$\Gamma_0 = \frac{1}{\tau_0} = \frac{nE_0^3 d_{cv}^2 \mid I_{e-h} \mid^2}{3\pi\epsilon_0\hbar^4 c^3} \tag{2.3}$$

où n est l'indice de réfraction de la barrière, E est l'énergie de transition fondamentale, d_{cv} l'élément de matrice du dipôle optique inter-bande. I_{e-h} est proportionnel à $\int_{-\infty}^{+\infty}[|f_h(z)| \cdot |f_e(z)|]\,dz$ est le taux de recouvrement des fonctions d'ondes de l'électron et du trou calculées numériquement.

En pratique nous considérons l'expression suivante $\tau_0 = \frac{A}{E_0^3|I_{e-h}|^2}$ [55], où A est l'unique paramètre ajustable de notre modèle. Ce paramètre est ajusté de façon à ce que les durées de vie τ_0 calculées soient égales aux valeurs expérimentales.

2.3.2 Valeur du champ électrique interne

Comme nous le voyons sur la figure 2.9, la valeur de 9±0.5 MV/cm du champ électrique interne est celle avec laquelle nous reproduisons le mieux nos résultats expérimentaux. Cette valeur est cohérente avec la valeur du champ électrique interne de 9.2±1MV/cm mesurée par Adelmann et *al.* [56] dans les puits quantiques GaN/AlN, et concorde avec les prévisions théoriques de Bernardini [12].

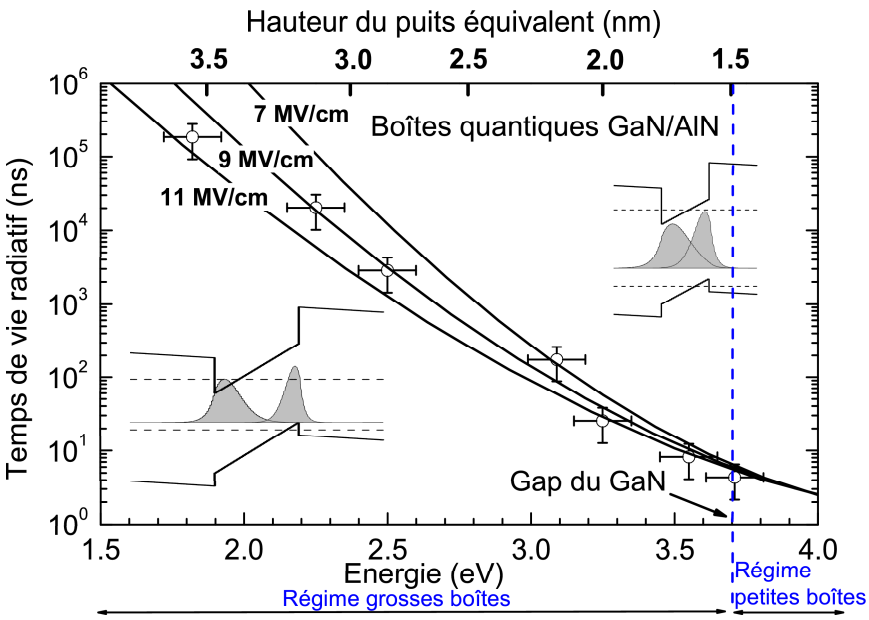

FIG. 2.9 – Durée de vie radiative en fonction de l'énergie de l'état fondamental. Les points représentent les résultats expérimentaux. Les lignes en trait continu représentent les résultats obtenus par des calculs basé sur le modèle du puits équivalent, pour trois valeurs du champ électrique. Les deux schémas en encart représentent les premiers états quantiques de l'électron et du trou ainsi que leurs fonctions d'ondes respectives, calculées pour des puits équivalents de largeurs différentes [55].

2.3.3 Hauteur des boîtes et compétition entre l'effet Stark quantique confiné et le confinement quantique des porteurs

Nous avons reporté sur l'axe supérieur de la figure 2.9 les largeurs des puits équivalents que nous utilisons dans nos calculs pour un champ électrique interne de 9 MV/cm. Nous remarquons que selon la hauteur h des boîtes deux régimes s'observent :

∗ Pour h≤1.5 nm, le confinement quantique des porteurs domine l'effet Stark quantique confiné, l'énergie E_0 est supérieure à l'énergie de gap du GaN et le temps vie τ_0 de l'état fondamental est de l'ordre de la nanoseconde.

∗ Pour h≥1.5 nm, le confinement quantique des porteurs est dominé par l'effet Stark quantique confiné, l'énergie E_0 est inférieure à l'énergie de gap du GaN et le temps de vie τ_0 de l'état fondamental varie de la dizaine de nanosecondes à la centaine de microsecondes en fonction de la hauteur h. Notons que, pour les temps les plus longs mesurés, la hauteur des boîtes n'excède pas 4 nm.

Pour les boîtes quantiques les plus hautes, la durée de vie des porteurs τ_{PL} est d'environ 200 μs. Elle est donnée par $\tau_{PL}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{N-rad}^{-1}$ ou τ_{rad} est la durée de vie radiative et τ_{N-rad} la durée de vie non radiative des porteurs. Cette équation permet de conclure

que la durée de vie non radiative des porteurs dans ces systèmes est supérieure ou ègale à la durée de vie mesurée pour les boîtes les plus hautes. Cette observation est confirmée par les résultats obtenus par S. Kalliakos et *al.* [57] sur des échantillons multi-couches de grosses boîtes quantiques à température ambiante. A cette température, l'effet d'écrantage du champ électrique continue à être observé sur plusieurs dizaines de microsecondes. Par la suite nous négligerons les recombinaisons non radiatives pour tous les résultats obtenus à basse température.

2.4 Modélisation de la dynamique de recombinaison des porteurs dans les boîtes quantiques

Encouragés par le succès de notre modèle de "puits équivalent" dans la détermination de la valeur du champ électrique interne dans les boîtes GaN/AlN, nous avons tenté de modéliser la dynamique de restauration de l'ESQC dans les boîtes GaN/AlN soumises à une forte densité d'excitation.

2.4.1 Recombinaison monomoléculaire

Il s'agit ici du modèle utilisé dans le cas des puits GaN/(Ga,Al)N (voir Chap. 1) pour rendre compte de la dynamique de restauration de l'ESQC. Comme nous l'avons montré précédemment ce modèle n'a, lorsque E_0 et τ_0 sont connus, qu'un seul paramètre d'entrée : la densité initiale de paires photo-crées. Les dynamiques de variation de l'énergie et de l'intensité sont commandées par la variation de la durée de vie avec la densité de paires. Dans cette approche l'évolution de la densité de paires confinées est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau(n)} \tag{2.4}$$

Sur figure 2.10, nous présentons les résultats de nos calculs pour des boîtes de hauteur moyenne h$\simeq$ 3.5 nm (échantillon N757), considérant un champ électrique interne effectif de 9 MV/cm. Le taux de recouvrement des fonctions d'ondes (figure 2.10.(a)(échelle logarithmique) croît exponentiellement avec la densité n de paires électron-trou. L'énergie d'émission des boîtes (figure 2.10.(b) croît linéairement avec n.

Ces données sont ensuite utilisées pour calculer l'évolution temporelle de l'énergie et de l'intensité. L'intensité de la luminescence est proportionelle à $\frac{dn}{dt}$ si l'on ne considère que des recombinaisons radiatives (voir section 2.3.3). Cependant, comme nous le voyons figure 2.11, notre modèle ne décrit pas correctement l'évolution temporelle de ces deux grandeurs. Même si l'écart en énergie entre le début et la fin de l'expérience est correctement rendu, le modèle échoue à rendre compte de la variation sur près de six ordres de grandeur de l'intensité. Ce qui veut dire qu'aux temps courts (<10 μs), lorsque la densité de paires e-h confinées est importante, la prise en compte de l'évolution du recouvrement

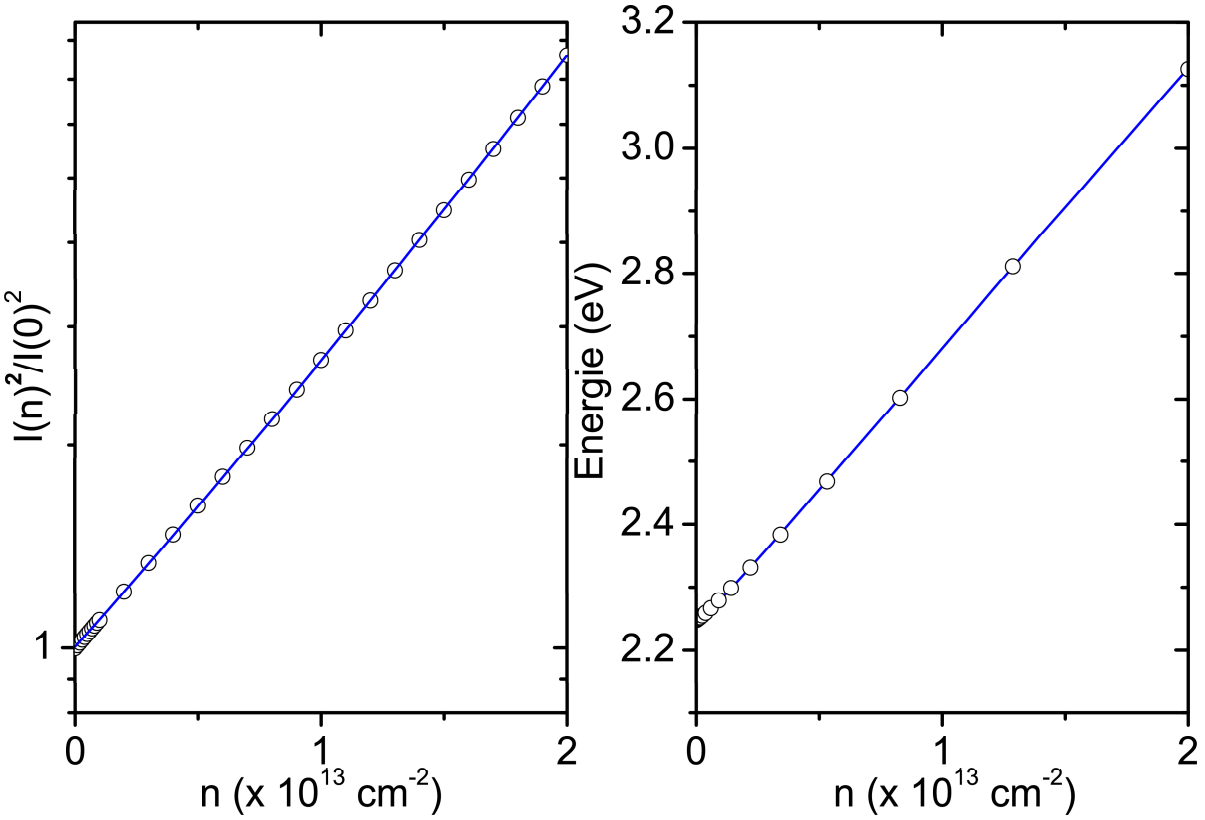

FIG. 2.10 – Variations (a) du rapport $(\frac{I(n)^2}{I(0)^2})$ de recouvrement des fonctions d'ondes et (b) de la position spectrale de la transition e_1-h_1 calculées pour les boîtes de l'échantillon N757, en fonction de la densité n de porteurs confinés dans le plan des boîtes.

des fonctions d'ondes dû à l'écrantage du champ par les photoporteurs ne permet pas de rendre compte des variations mesurées.

2.4.2 Recombinaison bi-moléculaire dans les puits quantiques

Transition de Mott. A partir d'une densité *critique* $n_{Mott} = \frac{1}{\pi a_{Bohr}^2}$ de porteurs injectés dans un puits quantique, la distance moyenne entre les excitons devient inférieure au rayon de Bohr excitonique. L'interaction coulombienne atténue le caractère excitonique des paires e-h (au sens d'états liés à deux particules). A ce stade il se produit ce qu'on appelle la transition de Mott : les électrons et les trous forment alors un plasma fermionique, dont la dynamique de recombinaison obéit à des lois différentes de celles d'un gaz d'excitons indépendants [58].

Recombinaison bi-moléculaire. Au-delà d'une certaine valeur n_{Mott}, l'énergie de liaison de l'exciton diminue avec la densité de paires e-h. Dans ce régime, un électron excité dans la bande de conduction a la possibilité de se recombiner avec plusieurs trous de la bande de valence. Ainsi le taux de recombinaison des électrons et des trous ne sera plus

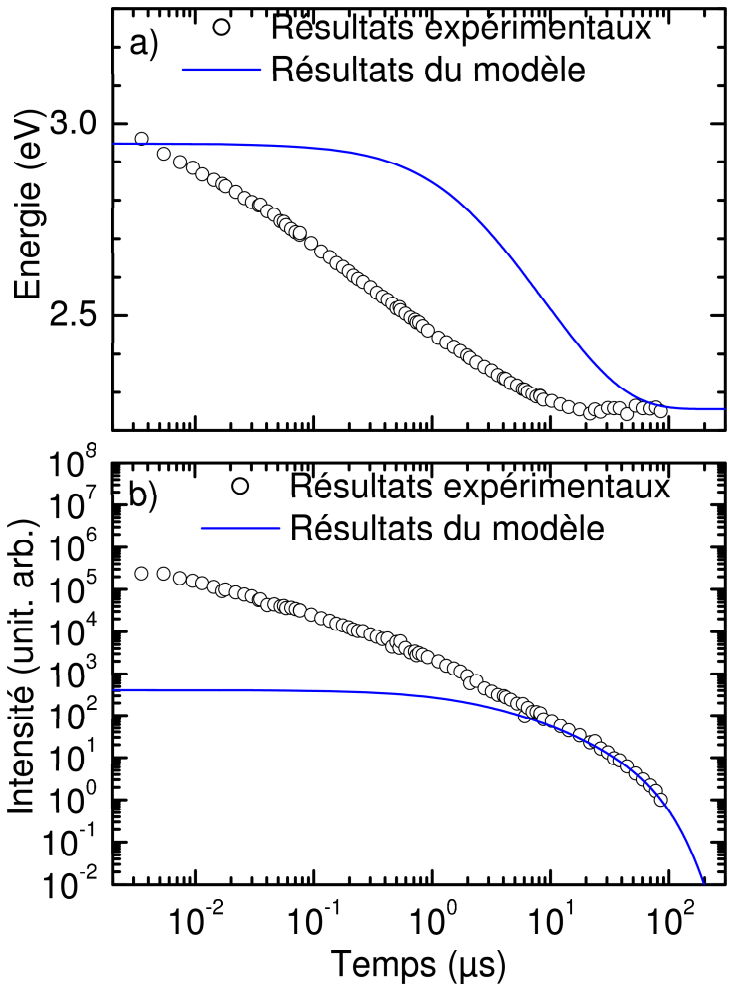

FIG. 2.11 – Comparaison du modèle basé sur la recombinaison monomoléculaire avec l'énergie (a) et l'intensité (b) de la raie de luminescence mesurés sur l'échantillon N757. Les points correspondent aux résultats expérimentaux. Les résultats des calculs sont tracés en traits continus bleus.

proportionnel à n mais à $n \times p$ (avec p densité de trous photocréés qui est égale à n). On parle alors d'un mécanisme de recombinaison radiative bi-moléculaire [58].

Ainsi au delà de la transition de Mott, l'intensité de la luminescence devient proportionelle à $\frac{dn}{dt}$ donné par la relation suivante [58] :

$$\frac{dn}{dt} = -\beta_0 n^2 \tag{2.5}$$

où β_0 est un terme dit de recombinaison bi-moléculaire.

Dans les puits GaN/(Al, Ga)N. Lors de la modélisation antérieure de la dynamique de restauration de l'ESQC il ne nous a pas été nécessaire d'avoir recours à ce type de mécanisme pour arriver à nos fins. En fait, la densité de Mott évolue au cours de l'expérience et va dépendre de la densité de porteurs confinés dans le puits. Dans le cas d'un

puits GaN/$Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ (étudié section 1.2.5) elle varie de 5.5 10^{11} cm^{-2}, dans le régime non écranté, à 2.4 10^{12} cm^{-2}, dans le régime "sans champ électrique" [7]. Les densités typiques de paires e-h injectées dans les puits au temps courts de ces expérience sont de l'ordre de 10^{12} cm^{-2}. Dans ces conditions expérimentales ($n \leq n_{Mott}$) la recombinaison bi-moléculaire n'est donc pas le processus de recombinaison radiative dominant.

Dans les puits GaN/AlN. La situation est tout à fait différente dans le cas des puits quantiques GaN/AlN, le champ électrique interne (9 $\pm$0.5 MV/cm) est plus important que dans un puits avec seulement 15 % d'aluminium ($\simeq$0.7 $MV.cm^{-1}$). Par conséquent, la densité de porteurs à injecter pour écranter le champ est plus importante, de l'ordre de 10^{13} cm^{-2}. Nous pouvons faire la même estimation de la variation de la densité de Mott que précédemment qui conduit, pour un puits de 12 monocouches d'épaisseur à 1.5 10^{12} cm^{-2}, dans le régime non écranté, à 4.5 10^{12} cm^{-2}, dans le régime "sans champ électrique". Ces nombres indiquent qu'il faudrait éventuellement tenir compte des processus de recombinaison bimoléculaire dans les expériences de dynamique de restauration de l'ESQC durant lesquelles le champ électrique est très fortement écranté par les photoporteurs.

Cas particulier des boîtes quantiques GaN/AlN. La relation 2.5 est intéressante car elle montre une dépendence en n^2 du taux de recombinaison radiative des paires e-h au-delà de la transition de Mott. Ceci exprime le fait que le mécanisme de recombinaison bi-moléculaire accélére la dynamique de recombinaison des paires e-h lorsque la densité de porteurs confinés est importante. Nous avons donc fait le parallèle avec les résultats expérimentaux sur les boîtes quantiques. En effet notre modèle jusqu'ici sous-estime la vitesse réelle de recombinaison des paires e-h dans les boîtes GaN/AlN dans les premiers instants de l'expérience.

En nous inspirant de la recombinaison bi-moléculaire, définie pour les sytèmes 2D, nous introduisons un paramètre N_{QD} que nous définissons comme la densité de boîtes d'une population de taille donnée et n la densité totale de paires e-h confinées dans ces boîtes. Nous considérons deux régimes de recombinaison en fonction de n :

* $n < N_{QD}$, dans ce cas il y a au plus en moyenne, une paire e-h par boîte. Le mécanisme de recombinaison n'est pas perturbé par l'interaction entre particules et la probabilité de recombinaison radiative est décrite par la relation 2.4. Ce régime est celui qui permet de mesurer les propriétés optiques de l'état fondamental des boîtes.

* $n \gg N_{QD}$. Dans ce régime limite, il y a plus d'une paire e-h par boîte. Si un électron confiné dans une boîte peut se recombiner potentiellement avec plus d'un trou nous arrivons donc à un régime équivalent à la transition de Mott exposée ci-dessus. Par analogie avec ce que nous avons vu dans les puits quantiques [58], nous nous attendons à ce que la probabilité de recombinaison radiative des paires e-h soit proportionnelle, dans ce cas, à n^2. Ainsi nous écrivons pour $n \gg N_{QD}$:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^2}{N_{QD}\tau(n)} \tag{2.6}$$

Dans le cadre de nos expériences, nous considérons que la probabilité de recombinaison radiative des paires e-h doit tenir compte des deux régimes précédents, correspondants aux deux cas limites présentés ci-dessus. Ainsi nous posons :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau(n)}(1 + \frac{n}{N_{QD}}) \tag{2.7}$$

Notons que cette équation est vraissemblablement pas valide pour $\frac{n}{N_{QD}} \sim 1.5$ car elle ne décrit pas la dynamique de recombinaison des bi-excitons, des trions... (non explorée par les théories actuelles). Cependant, elle est valide pour $\frac{n}{N_{QD}} \gg 1$ et $\ll 1$, et constitue le raccordement le plus simple des deux régimes précisés précédemment.

A partir de la mesure de E_0 et de τ_0, et des variations calculées de E et de τ en fonction de n, nous calculons la variation temporelle de l'énergie et de l'intensité de photoluminescence. Les paramètres ajustables sont n(t=0) et N_{QD}. Les résultats de nos calculs sont présentés sur la figure 2.12 (en rouge). Comme nous le voyons, ce modèle reproduit nos résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon N757 avec une très bonne précision.

De même, la figure 2.13 montre avec quelle précision notre modèle s'adapte aux résultats obtenus sur différentes populations de boîtes. Les valeurs des paramètres N_{QD} et n(t=0) que nous utilisons sont reportées dans le tableau 2.2. Nous remarquons que les valeurs de N_{QD} sont tout à fait réalistes comparativement aux densités de boîtes estimées dans nos échantillons. Nous pouvons aussi déduire de nos calculs, la densité initiale de paires e-h à l'instant t_0 de notre première acquisition juste après l'impulsion laser. Etant donné que le temps de vie d'une paire électron-trou augmente avec la taille de la boîte (voir figure 2.9), il est plus aisé d'accumuler un grand nombre de paires e-h dans les plus grosses boîtes. Cependant, il est difficile de rendre compte de cette évolution selon nos calculs (voir tableau 2.2) pour deux raisons : d'une part les études expérimentales que nous modélisons ont été réalisées avec des densités de puissance d'excitation laser différentes ; d' autre part, l'impulsion laser du Nd-YaG (quatrième harmonique) a un profil temporel qui s'apparente à une porte de 3 ns, au cours de laquelle la dynamique est difficile à analyser. Nous ne pouvons débuter l'interprétation des spectres acquis qu'à partir de l'extinction totale de l'impulsion, un certain nombre de paires e-h se sont donc déjà recombinées. Nous n'avons donc pas accès ici à la densité de paires e-h photo-crées par l'impulsion, mais à celle subsistant quelques ns plus tard.

Ces résultats suggèrent qu'il existe dans les boîtes quantiques GaN/AlN un mécanisme qui autorise un électron à choisir parmi plusieurs trous pour se recombiner. Ceci impose donc que certaines règles de sélection entre les états électron et trou ne sont pas respectées. Cependant des études théoriques plus fines doivent être réalisées afin de comprendre ce mécanisme.

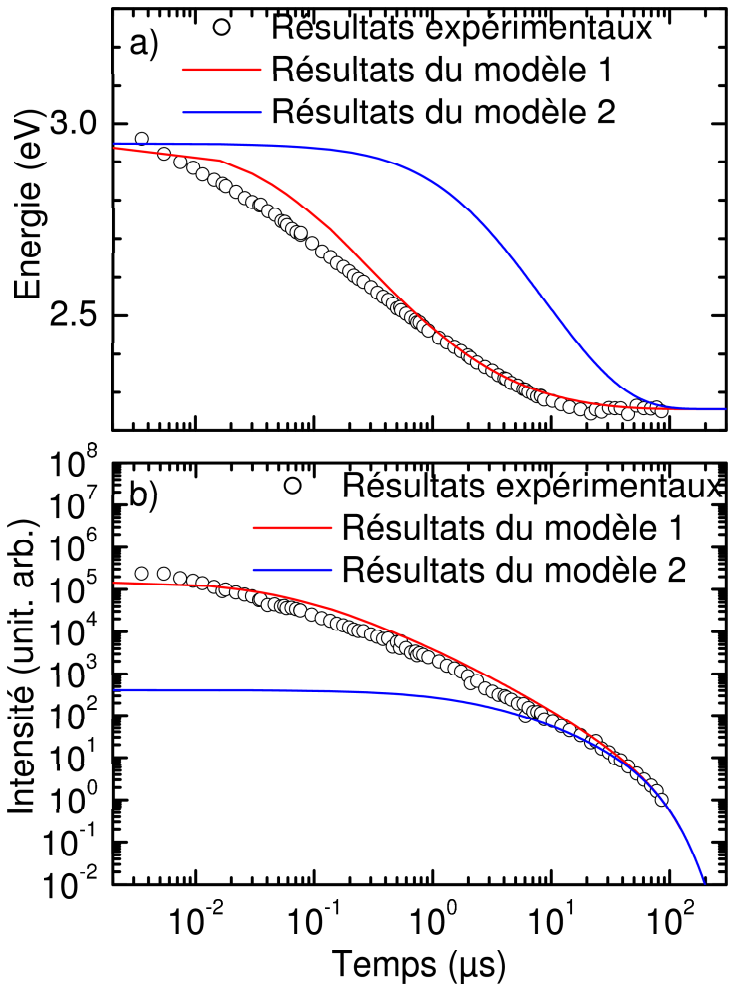

FIG. 2.12 – Variations de l'intensité et de l'énergie de la raie de luminescence des boîtes quantiques GaN/AlN de l'échantillon N757. Les points correspondent aux résultats expérimentaux. Modèle 1 (respectivement 2) avec (respectivement sans) canal de recombinaison bimoléculaire.

2.5 Quelles boîtes étudier en μPL ?

Du fait des techniques de croissance particulières mis en oeuvre pour élaborer des échantillons de faible densité de boîtes dédiés aux études de μPL, la distribution de tailles des boîtes dans ces échantillons est très inhomogène. Maintenant que nous avons établi la valeur du champ électrique et compris son effet sur l'état fondamental nous pouvons répondre à la question : quelles sont les boîtes qu'il sera aisé d'isoler et de caractériser par des expériences de micro-PL en excitation continue.

Nous avons montré, que pour ce type d'échantillon (voir figure 2.8), le spectre de photoluminescence est très sensible à la densité d'excitation. En effet, l'énergie de la raie de photoluminescence des boîtes les plus grosses se décale vers les hautes énergies rendant difficile la résolution des différentes contributions.

Une solution serait de travailler à très faible densité d'excitation pour prévenir tout

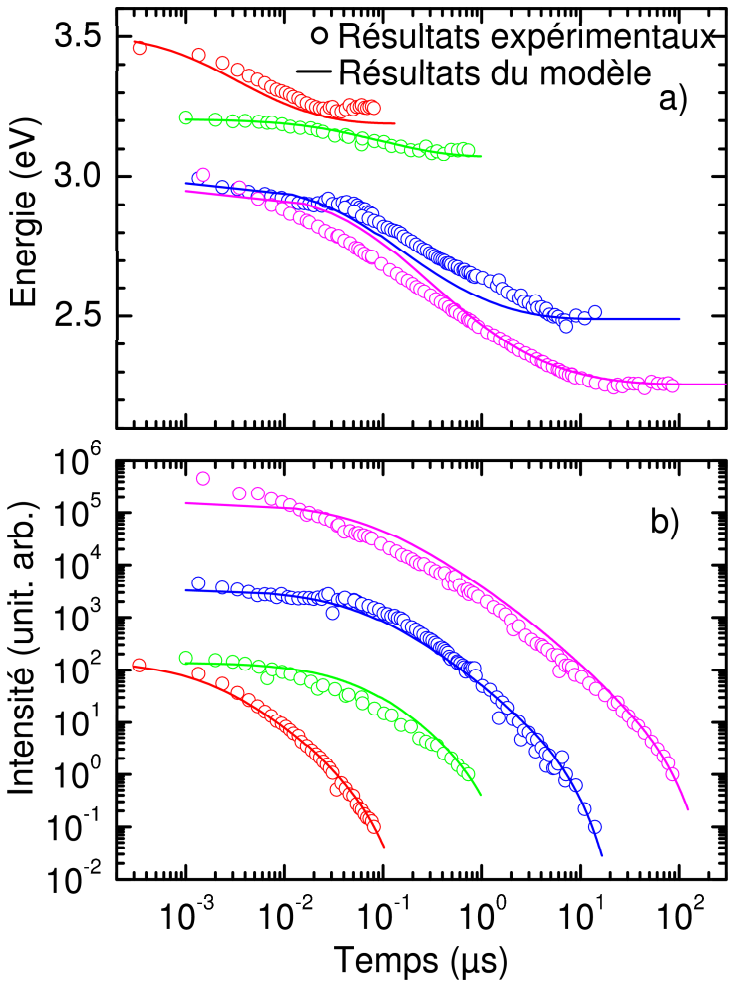

FIG. 2.13 – Evolution temporelle de l'énergie et de l'intensité de la raie de luminescence des boîtes quantiques GaN/AlN de différentes tailles. Les paramètres des calculs sont reportés dans le tableau 2.2.

effet d'écrantage du champ électrique interne. Durant une expérience en excitation continue, un régime de quasi-équilibre s'établit entre le nombre moyen de paires électron-trou photo-crées et le nombre moyen de paires se recombinant par unité de temps, nous avons donc :

$$\frac{dn}{dt} = g - \frac{n}{\tau_{PL}} = 0 \tag{2.8}$$

où g est le taux de génération et $\tau_{PL}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{N-rad}^{-1}$ le temps de vie des porteurs. τ_{rad} et τ_{N-rad} sont respectivement le temps de vie radiatif et non-radiatif des paires e-h, ce dernier peut être négligé à basse température.

Nous avons mesuré le temps de vie radiatif des porteurs sur l'état fondamental en fonction de la hauteur des boîtes. Une "petite boîte" émettant autour de 3.5 eV (voir figure 2.9) aura un temps de vie radiatif de l'ordre de la nanoseconde, alors qu'une "grosse boîte" émettant autour de 1.8 eV aura quant-à elle un temps de vie de l'ordre de la cen-

Energie de l'état fondamental de la population de boîtes (eV)	N_{QD} (cm^{-2})	Densité n initiale de paires e-h (cm^{-2})	Nombre de paires e-h/boîte
2.25±0.1	3.5×10^{11}	1.3×10^{13}	40
2.5±0.1	1.3×10^{12}	1×10^{13}	8
3.08 ±0.2	1.4×10^{12}	3.5×10^{12}	2.5
3.25 ±0.2	2×10^{12}	8.5×10^{12}	4.5

TAB. 2.2 – Valeurs des paramètres N_{QD} et n(t=0) utilisés dans le modèle bimoléculaire afin de reproduire nos résultats expérimentaux, pour différentes populations de boîtes.

taine de micro-secondes. Ceci implique que pour un temps d'acquisition donné pour une densité d'excitation faible, le nombre moyen de photons émis et collectés sur notre détecteur sera 10^5 plus important pour une petite boîte que pour une grosse boîte. Pour des temps d'acquisition raisonnables, il sera donc plus aisé de mesurer la photoluminescence émise par des petites boîtes que par des grosses.

Compte tenu de ce que nous venons d'exposer, nous concluons qu'il est plus judicieux d'étudier les propriétés optiques des boîtes de petites tailles en μPL. En effet elles sont moins sensibles au phénomène d'écrantage, leur luminescence est plus intense, et leur énergie d'émission est indépendante de la densité d'excitation.

2.6 Conclusion

Il existe dans les boîtes quantiques de nitrures d'éléments III en phase hexagonale un champ électrique interne intense (de quelques MV/cm) selon l'axe de croissance [0001] qui est à l'origine de l'effet Stark quantique confiné. La forte amplitude de ce champ rend délicate la mesure correcte de l'énergie de l'état fondamental E_0 et du temps de vie des porteurs τ_0 par des mesures *classiques*. En effet, lorsque l'on photo-injecte des paires électron-trou (e-h), les fonctions d'ondes de l'électron et du trou sont séparées spatialement par le champ. Cette séparation spatiale des porteurs se traduit par une accumulation de dipôles e-h. Cette accumulation de dipôles induit à son tour un nouveau champ électrique s'opposant au champ électrique interne pré-existant dans le matériau. On parle alors d'**effet d'écrantage** du champ électrique interne induit par l'accumulation de dipôles e-h.

Nous avons mis au point une procédure expérimentale originale de mesure de l'énergie de l'état fondamental et de la durée de vie des porteurs dans des boîtes GaN/AlN. Cette procédure nous a permis de mesurer ces deux grandeurs sur une large gamme d'énergie et de temps.

A partir d'un modèle de puits équivalent, justifié par le fait que le confinement latéral joue un rôle négligeable sur l'état fondamental des boîtes, nous déterminons une valeur du

champ électrique interne de 9± 0.5 MV/cm. Cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature.

Notre modélisation de la dynamique de restauration de l'ESQC montre que les processus de recombinaison radiatif des porteurs dans les boîtes quantiques sont perturbés par un mécanisme présentant des analogies avec le processus de recombinaison bi-moléculaire dans les puits quantiques.

Enfin, compte tenu de l'"écrantabilité" et du temps de recombinaison radiative des paires e-h très long dans les grosses boîtes, nous avons conclu que nos études en μPL visant à étudier les propriétés de boîte quantique unique doivent être menées sur les petites boîtes de nos échantillons.

Chapitre 3

Vers la boîte quantique unique

La spectroscopie optique est l'une des approches expérimentales les plus couramment utilisées afin d'accéder aux propriétés physiques des boîtes quantiques semiconductrices auto-organisées. Par des études de macro-photoluminescence, nous n'accédons qu'aux propriétés optiques moyennes d'ensembles des boîtes. Du fait de l'inhomogénéité de taille des boîtes dans les échantillons, un grand nombre d'informations sur les propriétés intimes des boîtes sont perdues dans l'élargissement dit inhomogène.

Cependant, les propriétés optiques d'une boîte individuelle font appel à des concepts physiques riches, desquels découle un large champ d'applications tels que les émetteurs à photons uniques [59], ou indiscernables [60]. Afin d'y accéder, il est nécessaire de mettre en place des outils expérimentaux spécifiques permettant d'analyser la luminescence de boîtes isolées.

Différentes techniques expérimentales sont utilisées, telles que la microscopie optique en champ proche (ou SNOM en anglais : Scanning Near-Field Optical Microscopy), la cathodoluminescence (CL), et la micro-photoluminescence (ou microscopie optique en champ lointain), afin d'accéder aux propriétés locales d'échantillons semiconducteurs.

Nous avons choisi d'étudier les boîtes polaires GaN/AlN individuelles à l'aide d'un dispositif de microscopie confocale. L'optimisation de ce dispositif expérimental nouveau dans notre laboratoire, ainsi que la mise en place de techniques expérimentales spécifiques, telle que la lithographie par nanosphère, ont constitué une partie importante de ce travail de thèse. Ce chapitre a donc pour but de mettre en valeur l'investissement expérimental qui a été nécessaire, préliminaire aux études physiques des boîtes quantiques polaires GaN/AlN individuelles.

Nous commencerons par un rappel sur les principes de base d'un dispositif de micro-photoluminescence (μPL). Nous mettrons l'accent sur les spécificités de notre dispositif conçu pour des études impliquant une large gamme de longueurs d'ondes. Nous présenterons les techniques de croissance et de masquage nécessaires afin d'invididualiser le signal des boîtes de nos échantillons. Enfin nous analyserons nos premiers résultats de μPL en les reliant à notre approche expérimentale et aux propriétés intrinsèques des échantillons.

3.1 Approches expérimentales

3.1.1 La micro-photoluminescence

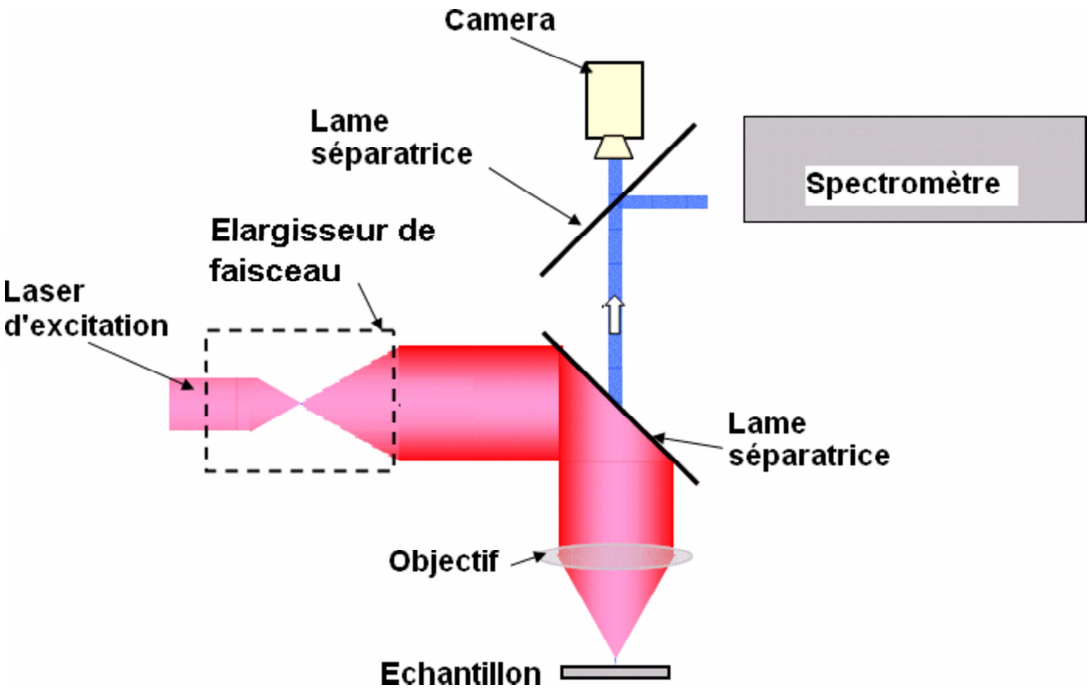

FIG. 3.1 – Schéma général d'un dispositif de microphotoluminescence.

La figure 3.1 illustre le principe de base d'un dispositif de μPL. L'échantillon est excité à l'aide d'un faisceau laser focalisé par un objectif à lentille ou Cassegrain. En général, on élargit le faisceau laser, de façon à utiliser toute l'ouverture numérique de l'objectif. La luminescence est collectée par le même objectif puis focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre couplé à une caméra CCD. Pour les études à basse température, l'échantillon est placé dans un cryostat adapté aux études de microscopie.

Résolution spatiale

Une des principales caractéristiques d'un dispositif de microscopie optique est sa résolution spatiale. Cette dernière est définie comme la distance minimale en-dessous de laquelle deux points du plan objet ne sont plus distinguables dans le plan image de l'objectif. Elle résulte de la compétition entre le phénomène de diffraction et les aberrations optiques du microscope. Lors de sa conception il convient donc de contrôler au mieux les aberrations pour s'approcher de la limite de diffraction.

Dans cette section nous nous intéressons uniquement à la limite de diffraction dans un cadre général. Les aberrations sont spécifiques à chaque microscope et seront traitées plus en détail dans la section 3.3.

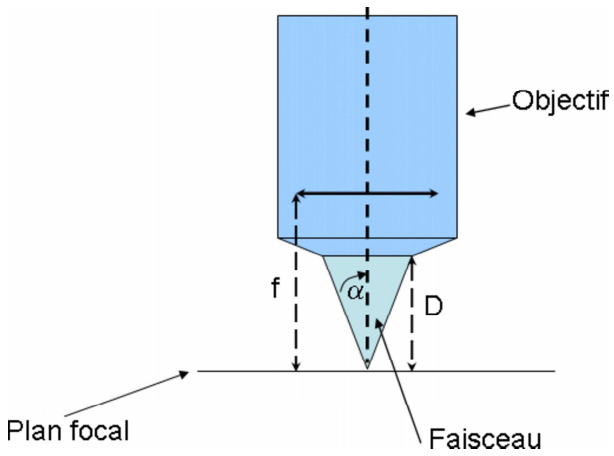

FIG. 3.2 – Caractéristiques géométriques d'un objectif de microscope de grandissement G : $\times \frac{180\ mm}{f}$. D est la distance de travail, α le demi-angle d'ouverture et la f distance focale de l'objectif.

La limite de diffraction dépend directement des caractéristiques géométriques de l'objectif et en particulier de son ouverture numérique (O.N). L'ouverture numérique définit le cône de lumière formé par les rayons focalisés ou collectés par l'objectif. Sa valeur est fonction de l'indice de réfraction (n) du milieu de propagation de la lumière et du demi-angle d'ouverture α de l'objectif (voir figure 3.2) :

$$O.N = n\sin(\alpha) \tag{3.1}$$

La distribution d'intensité de l'image d'une source ponctuelle idéale par un objectif est donnée par sa fonction psf (point-spread function) [61] représentée sur la figure 3.3. La figure de cette tache de diffraction est connue sous le nom de "cliché d'Airy".

Le critère le plus utilisé pour définir la limite de résolution spatiale d'un microscope est le **critère de Rayleigh** : afin de distinguer deux points dans le plan image, il faut qu'ils soient au moins séparés d'une distance Δr égale au rayon de la tâche d'Airy. Les fonctions analytiques qui permettent de reproduire la distribution en intensité du cliché d'Airy sont des fonctions de Bessel. D'après leur définition analytique [63] Δr s'exprime selon la relation suivante :

$$\Delta r = 0.61\frac{\lambda}{ON} \tag{3.2}$$

Comme l'illustre la figure 3.4, plus l'ouverture numérique de l'objectif est grande, plus la tâche d'Airy est étroite, et donc plus grande sera la résolution spatiale du dispositif.

Rôle de l'élargisseur de faisceau laser

Jusqu'à présent nous avons étudié l'image par le microscope d'un objet ponctuel placé dans son plan focal. Cependant dans une expérience de μPL il faut réaliser une

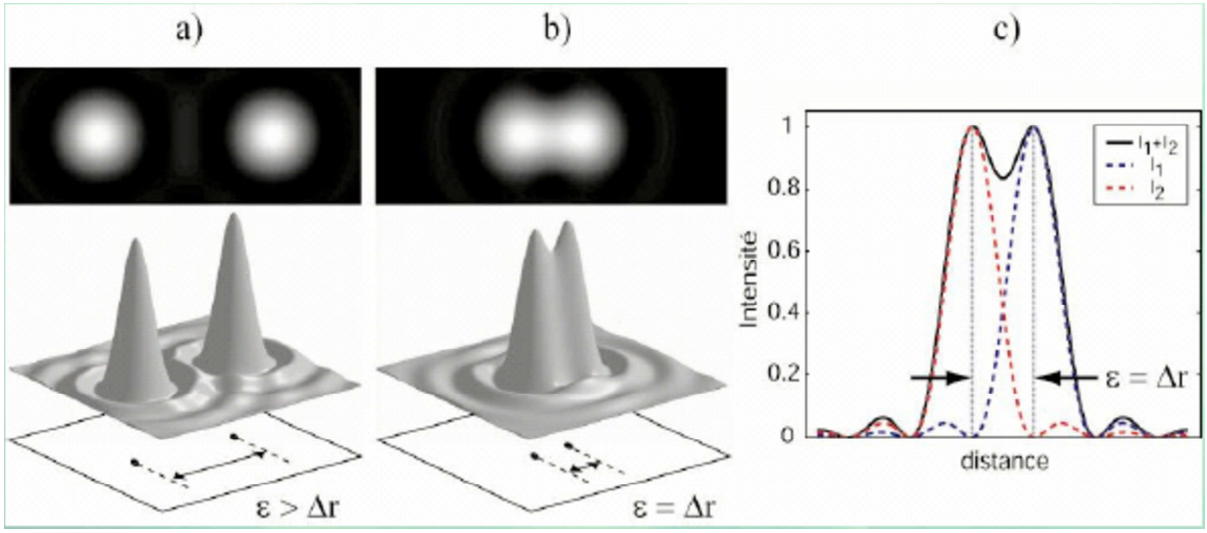

FIG. 3.3 – Cliché d'Airy et fonction psf de l'image de deux points séparés d'une distance ϵ, situés dans le plan focal d'un objectif de microscope de distance limite de résolution spatiale $\triangle$r : a) $\epsilon > \triangle$ r b) $\epsilon = \triangle r$. (c) Coupe verticale des fonctions psf des deux points pour $\epsilon = \Delta r$ [62].

tache d'excitation (spot laser) la plus petite possible. Le faisceau laser incident doit donc "couvrir" l'intégralité de la pupille d'entrée de l'objectif pour en exploiter toute l'ouverture numérique.

L'image par l'objectif d'une onde plane est décrite par les fonctions analytiques (psf) de même type que celles présentées précédemment [61]. Cependant, le faisceau laser a en réalité un profil d'intensité gaussien. Il n'éclaire donc pas de façon uniforme l'objectif. Des calculs théoriques prenant compte de ce profil gaussien des sources laser montrent que le cliché d'Airy est plus élargi que dans le cas d'une illumination homogène idéale [63]. Cette dégradation du cliché d'Airy devient critique pour un faisceau laser relativement étroit par rapport au diamètre d'ouverture de l'objectif.

Toutefois on peut s'approcher des conditions d'excitation homogène en élargissant le faisceau laser. On utilise pour cela un élargisseur de faisceau dont le principe est illustré sur la figure 3.5. Le trou (PH_1) dans lequel on focalise le faisceau permet de sélectionner le mode central du laser de manière à éviter les phénomènes d'interférences entre ses différents modes. Ce dispositif consiste à agrandir le faisceau laser initial afin d'aplanir son profil gaussien et donc d'avoir une intensité plus homogène dans le plan d'onde du laser.

3.1.2 Microscopie confocale : Filtrage par un trou de sélection

La microscopie confocale est à l'origine une technique d'imagerie introduite par Marvin Minsky en 1955 à l'université d'Harvard [65]. M.Minsky a eu l'idée de reconstituer

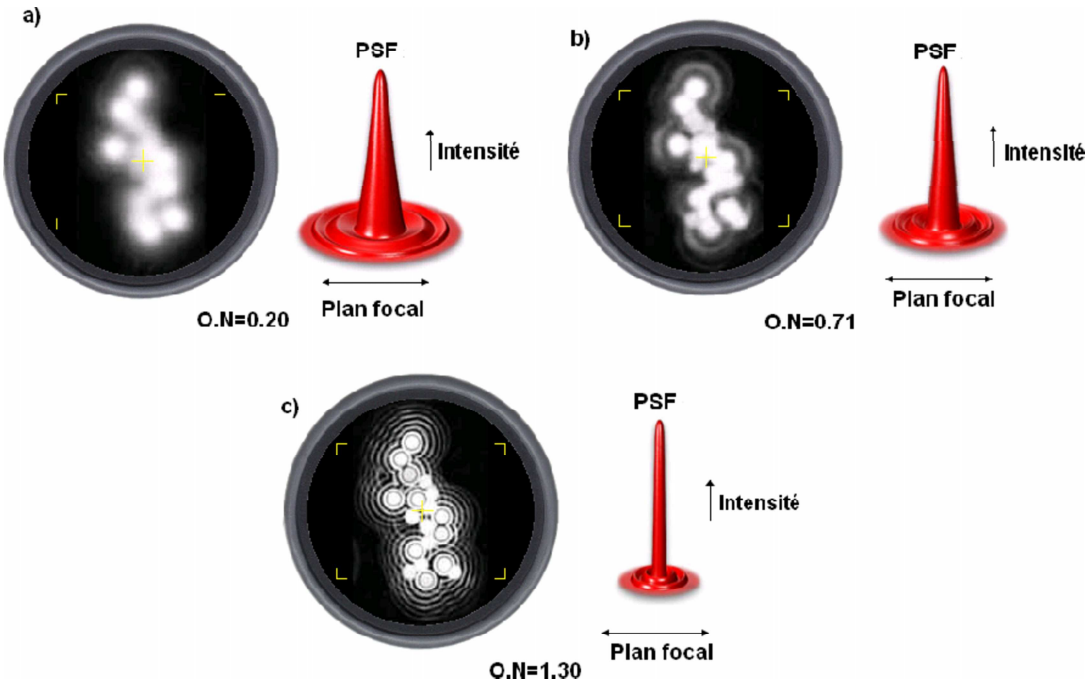

FIG. 3.4 – Image d'un ensemble d'objets ponctuels par un objectif d'ouverture numérique (O.N) (a) ON= 0.2, (b) ON= 0.71, (c) ON= 1.30 ; en rouge, fonction psf associée [64].

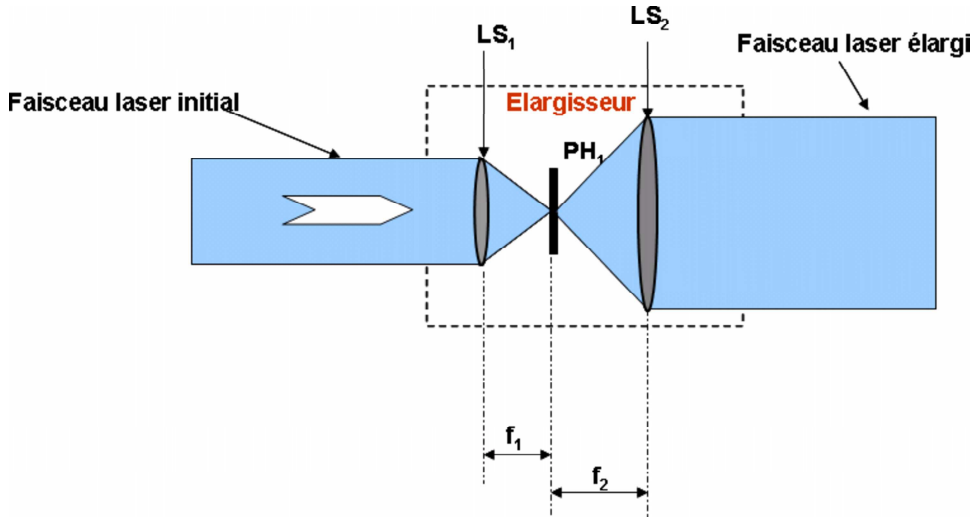

FIG. 3.5 – Elargisseur de faisceau. Les lentilles LS_1 et LS_2 ont pour longueurs focales respectives f_1 et f_2 telles que $f_1<f_2$. Le faisceau laser est élargi d'un facteur f_2/f_1.

point par point l'image d'un échantillon en l'éclairant à l'aide d'une source ponctuelle de lumière blanche (voir figure 3.6) et en plaçant un trou de sélection (pinhole) dans un plan image intermédiaire.

L'illumination ponctuelle est réalisée en focalisant le faisceau source par l'intermédiaire d'une lentille. Par ce type d'éclairage ponctuel, on collecte moins de lumière dif-

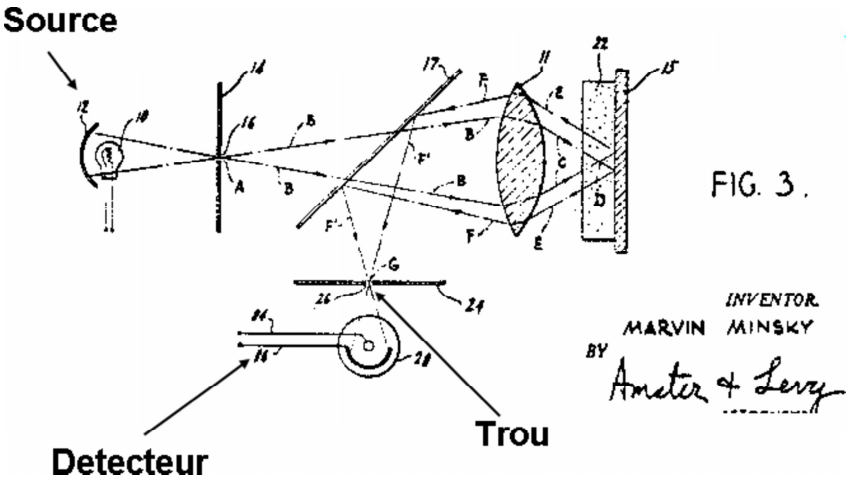

FIG. 3.6 – Dispositif de microscopie confocale de M.Minsky [65]. L'élément numéro 26 de la figure représente le trou de sélection.

fusée (parasite) que lorsque l'échantillon est éclairé entièrement. En plus de l'éclairage ponctuel, Minsky place dans le plan objet de la lentille qui collecte la lumière réfléchie par l'échantillon, un trou de très petite taille (de l'ordre de quelques dizaine de microns) qui a pour fonction de rejeter la majeure partie des rayons lumineux ne provenant pas directement du point illuminé. L'image ainsi obtenue (reconstituée point par point) est moins floue et a un meilleur contraste qu'avec un microscope optique conventionnel, même si la résolution est la même dans les deux cas.

Aujourd'hui la microscopie confocale dédiée à l'imagerie est essentiellement utilisée en biologie pour la reconstitution d'images tridimensionnelles de milieux turbides, de cellules ou de tissus.

Son principe peut aussi être utilisé en micro-photoluminescence, notamment dans l'étude d'objets nanoscopiques individuels tels que les fils quantiques, les boîtes quantiques, et les défauts locaux des échantillons. En effet, lorsqu'on excite un échantillon de boîtes quantiques auto-organisées, même si la taille du spot laser est de l'ordre du micron, la luminescence collectée provient en réalité d'une zone beaucoup plus large. Ceci est dû principalement au phénomène de diffusion des porteurs photo-créés dans les échantillons semiconducteurs [66].

La μPL en sélection confocale permet de collecter préférentiellement la luminescence émanant d'une très petite zone de l'échantillon excité. Cette sélection spatiale est réalisée par un trou de très petite taille placé dans le plan objet de l'objectif. Comme l'illustre la figure 3.7, ce trou laisse passer préférentiellement la luminescence provenant de la zone de l'échantillon à laquelle il est conjugué.

Dans la pratique la microscopie confocale fonctionne correctement à la limite de la diffraction, et réduit fortement l'efficacité de collection de la luminescence. En raison des aberrations optiques de notre microscope et de la faiblesse des signaux mesurés, nous

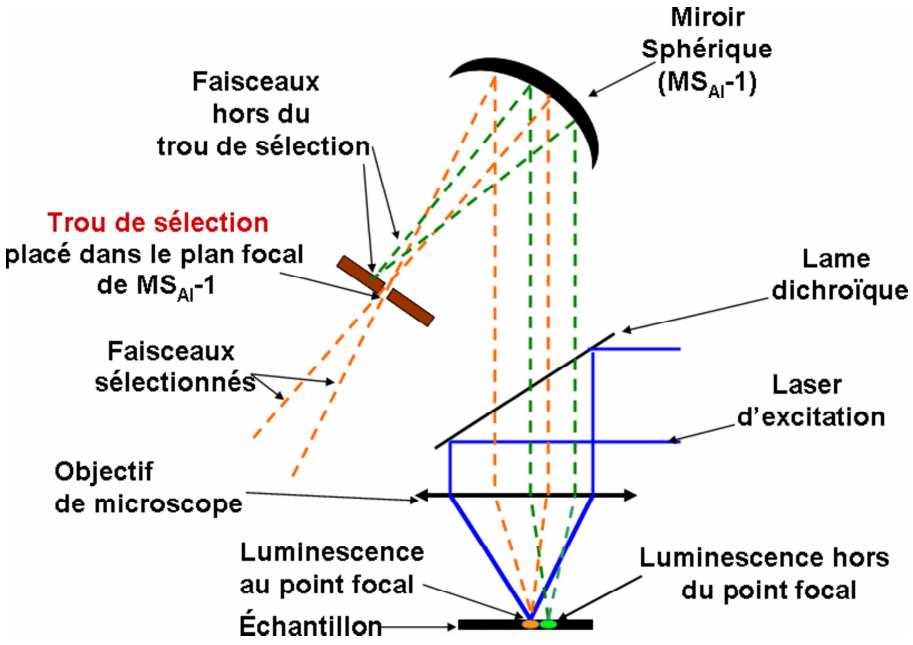

FIG. 3.7 – Rôle du trou de sélection dans un dispositif de μPL.

avons utilisé notre dispositif la plupart du temps en configuration conventionnelle (non confocale). Sauf mention contraire, les spectres de μPL présentés par la suite sont réalisés sans trou de sélection.

3.2 Autres dispositifs de spectroscopie de luminescence à sonde locale

D'autres dispositifs permettent de dépasser la limite de diffraction et de sonder un échantillon à une échelle plus petite que la longueur d'onde. Nous présentons ci-après deux dispositifs : d'une part la cathodoluminescence qui permet une excitation très locale par un faisceau d'électrons ; d'autre part la microscopie en champ proche qui permet une détection (et éventuellement une excitation) très locale des champs évanescent émis.

3.2.1 La microscopie optique en champ proche

La microscopie optique en champ proche (SNOM : Scanning Near-field Optical Microscope) permet de contourner la limite de résolution spatiale définie par le critère de Rayleigh, en utilisant non pas les ondes progressives de la luminescence d'un échantillon, mais les ondes évanescentes. L'amplitude des ondes évanescentes décroît exponentiellement avec la distance d'analyse et les informations qu'elles contiennent ne peuvent pas être détectées en champ lointain. La microscopie optique en champ proche permet de capter ces ondes en utilisant une sonde de taille nanométrique. La sonde la plus cou-

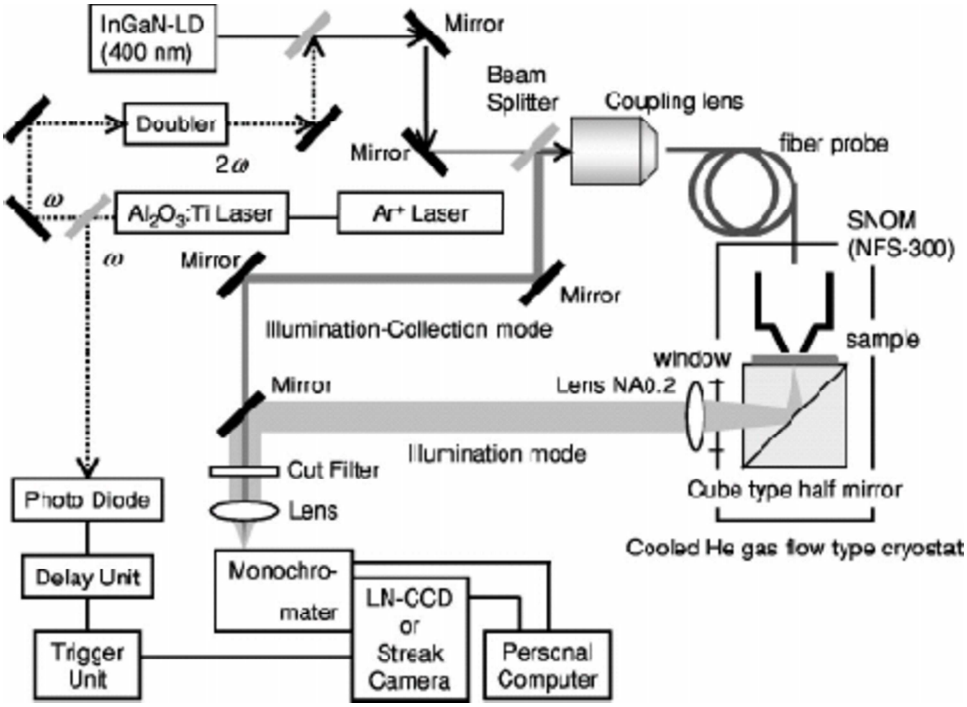

FIG. 3.8 – Schéma de principe d'un dispositif de SNOM capable d'opérer en différents modes : illumination ou illumination-collection par la fibre optique [66].

ramment utilisée est une fibre optique taillée en pointe fine. La résolution de ce type de microscope ne dépend alors que de la taille de l'ouverture de la pointe.

Le déplacement de la sonde au-dessus de l'objet est assuré à l'aide de translateurs piézo-électriques. Des surfaces de balayage allant de quelques nanomètres carrés à quelques centaines de microns carrés sont ainsi obtenues. Les vitesses de balayage peuvent être assez importantes : une image de 128 x 128 points correspondant à une surface de l'objet de quelques nanomètres est régulièrement effectuée en moins d'une minute.

Plusieurs configurations peuvent être utilisées : on peut exciter et collecter la luminescence d'un échantillon par la pointe, ou exciter en champ lointain et collecter en champ proche et vice-versa (voir figure 3.8) [66].

Cette technique est souvent utilsée pour la cartographie spectrale de zones d'échantillons [66]. Cependant elle n'est pas très bien adaptée dans le cas des boîtes uniques car le signal collecté est trop faible.

3.2.2 La cathodoluminescence

Le principe de la cathodoluminescence repose sur la création de paires électron-trou par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons (voir figure 3.9). La résolution spatiale est à priori égale à la taille du faisceau d'électrons (de l'ordre du nanomètre), mais elle est en réalité limitée par la diffusion des paires électron-trou et par la forme en poire du faisceau

pénétrant le matériau.

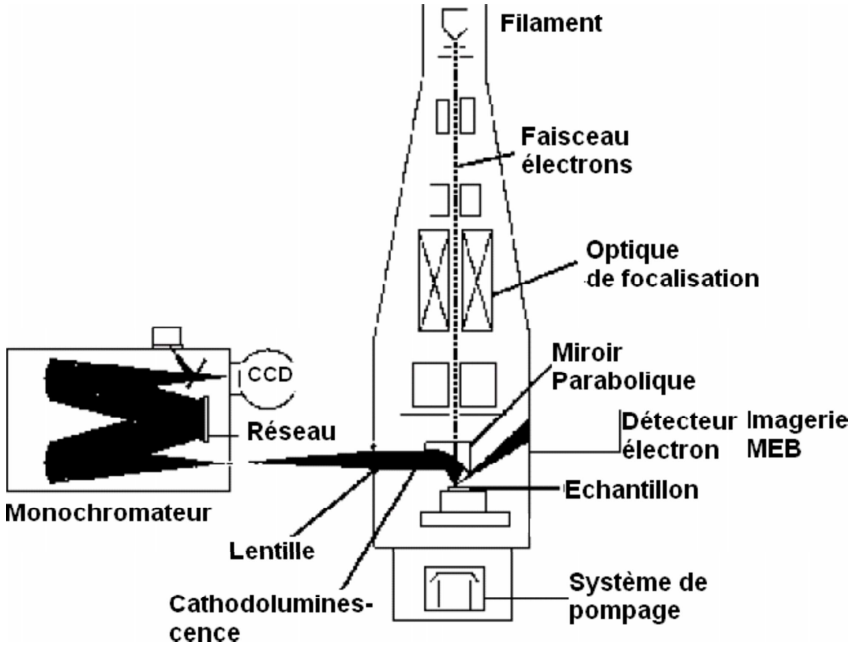

FIG. 3.9 – Schéma de principe d'un dispositif de cathodoluminescence.

L'un des inconvénients de cette technique est que le substrat des échantillons doit être conducteur sinon les électrons du faisceau incident traversant le matériau ne peuvent pas être évacués, ce qui induit une accumulation de charges. Cette accumulation crée un miroir électrostatique qui dévie le faisceau d'électrons et les empêche de pénétrer.

En ce qui concerne les études de boîtes quantiques à base de nitrures, cette technique a été utilisée avec succès dans l'étude de boîtes quantiques (In,Ga)N/GaN [67]. Des études de cathodoluminescence menées sur les boîtes quantiques GaN/AlN [68, 69] montrent que les faisceaux d'électrons dégradent de façon irréversible la luminescence des boîtes en moins d'une heure d'exposition. La diffusion des dislocations et des défauts ainsi qu'un dépôt de matière carbonée à la surface de l'échantillon sont soupçonnés comme mécanismes à l'origine de cette dégradation.

3.3 Notre dispositif expérimental

3.3.1 Le cahier des charges

La contrainte principale du cahier des charges de notre dispositif de microscopie confocale est sa large gamme spectrale, depuis 244 nm dans l'UV (longueur d'onde du laser d'excitation) jusqu'à 500-600 nm (émission des boîtes quantiques les plus grosses). Nous avons été confrontés principalement à deux difficultés : d'une part les aberrations chromatiques sont importantes dans l'UV ; d'autre part la limite de diffraction y est plus

difficile à atteindre [1].

De manière générale, les matériaux constitutifs des lentilles optiques ont des indices de réfraction qui dépendent de la longueur d'onde utilisée. Ceci implique que leur distance focale dépend de la longueur d'onde. Ce phénomène est appelé l'aberration chromatique (voir figure 3.10.(a). Il est accentué dans l'UV comme nous le voyons sur la figure 3.10.(b) : l'indice de réfraction (du quartz ici) varie beaucoup plus vite dans l'UV que dans le visible.

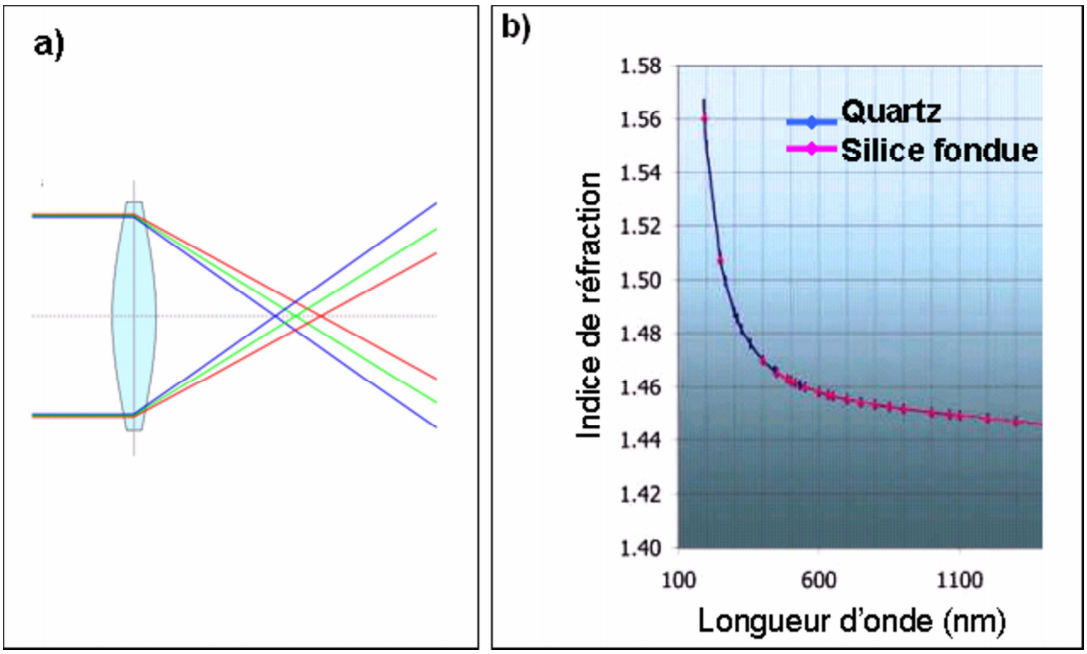

FIG. 3.10 – (a) Aberration chromatique d'un lentille mince. (b) Dépendance de l'indice de réfraction du quartz et de la silice fondue avec la longueur d'onde [70].

Afin d'avoir un dispositif de microscopie confocale achromatique dans la gamme de longueur d'onde qui nous intéresse, nous avons utilisé des optiques à base de miroir d'aluminium. En particulier nous avons substitué les lentilles optiques, couramment utilisé en μPL, par des miroirs sphériques ou paraboliques, et choisi un objectif de type Cassegrain constitué de deux miroirs sphériques en aluminium.

Ces miroirs présentent cependant des aberrations géométriques importantes. De plus nous verrons que la fenêtre du cryostat placée entre l'objectif et l'échantillon induit des aberrations chromatiques qui devront être compensées. Ces effets on été simulés et minimisés lors de la conception du microscope. Ils seront décrits dans les sections suivantes.

[1] Les contraintes sur les aberrations géométriques sont quatre fois plus drastiques à 250 nm qu'à 1000 nm, pour être dans des conditions de la limite de diffraction.

3.3.2 Le montage

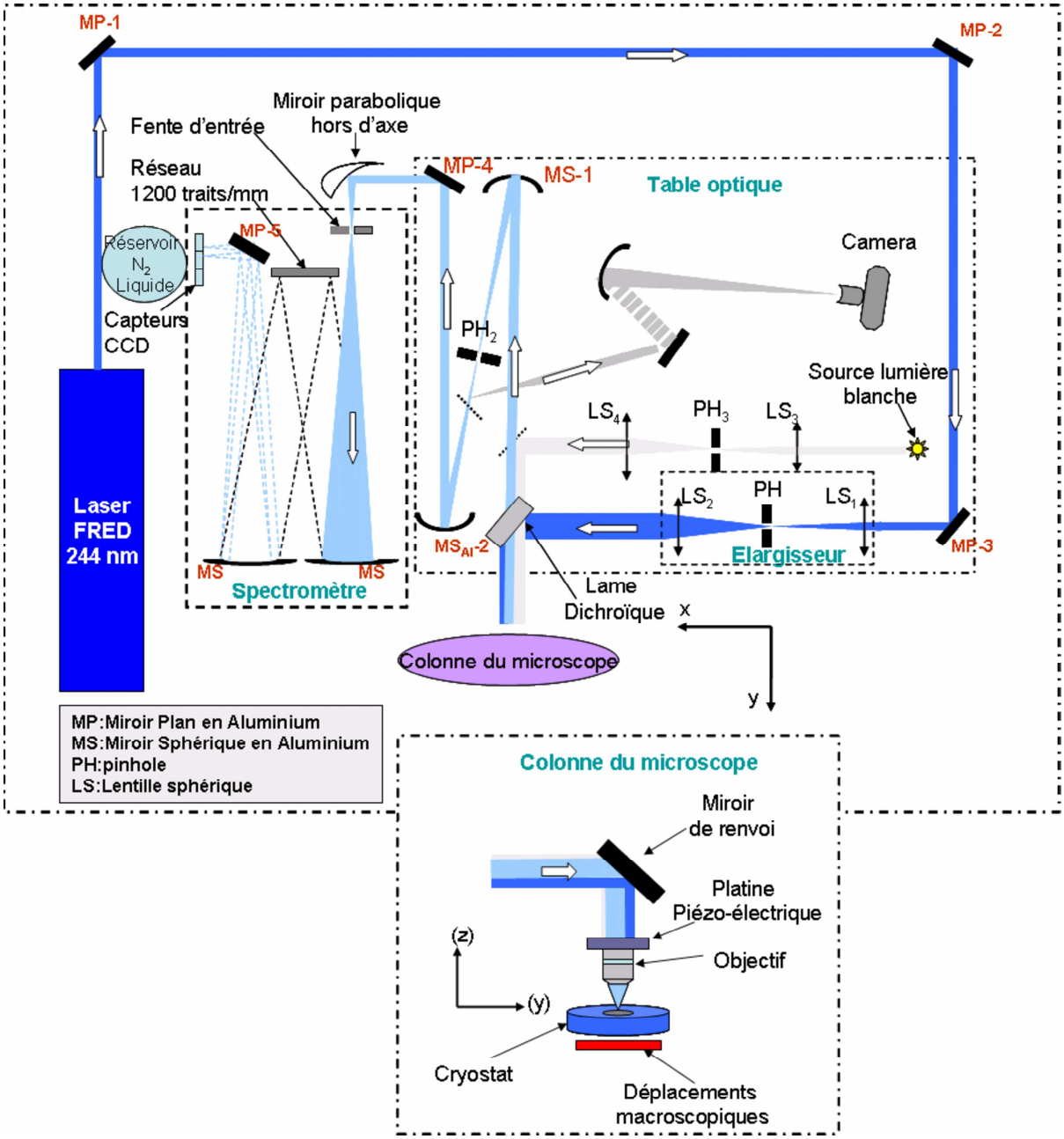

FIG. 3.11 – Schéma de notre dispositif de micro-photoluminescence.

Le schéma complet de notre dispositif expérimental de μPL est représenté sur la figure 3.11. Il peut être décomposé en quatre blocs principaux :

• La colonne du microscope :

Ayant une résolution spatiale de l'ordre du micron, il nous est nécessaire d'avoir une grande stabilité mécanique du dispositif entre l'objectif et l'échantillon. Nous devons donc avoir un couplage mécanique stable entre le support de l'objectif et le cryostat dans lequel l'échantillon est fixé. Afin d'atténuer les mouvements relatifs entre l'échantillon et l'objectif, nous avons élaboré une "plate-forme mécanique" (figure 3.12) qui joue à la fois le rôle de support pour l'objectif de microscope et de fixation pour le cryostat. La plateforme mécanique ainsi que tout le reste du dispositif schématisé sur la figure 3.11 sont déposés sur une table optique elle-même isolée des vibrations provenant du sol du site expérimental par l'intermédiaire d'amortisseurs hydrauliques.

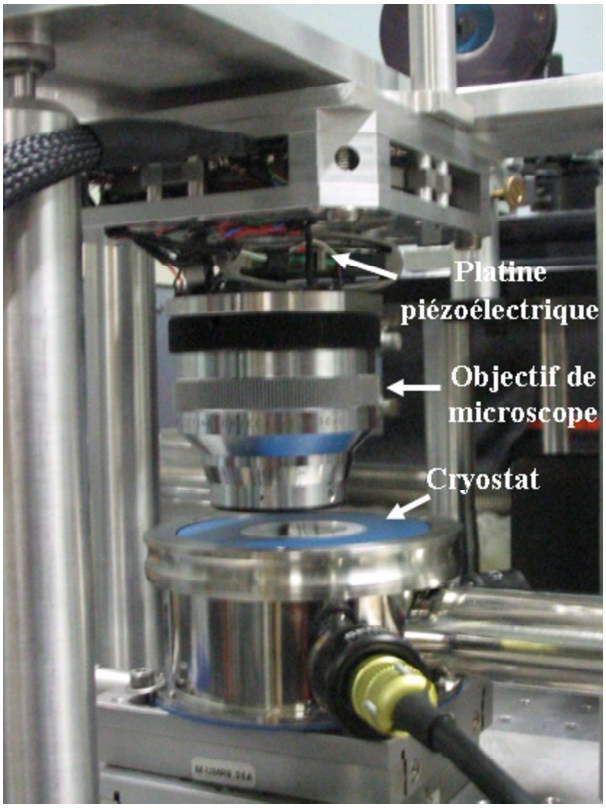

FIG. 3.12 – Plateforme mécanique solidarisant le cryostat et l'objectif de microscope.

– Le cryostat : Afin d'opérer à basse température, nous refroidissons l'échantillon par l'intermédiaire d'un cryostat Microstat Hires de la marque Oxford. L'échantillon est collé (graisse à vide Apiezon) sur un support métallique (voir figure 3.13) refroidi par un flux d'hélium liquide. La température de ce support est ajustée automatiquement par rétro-action par l'intermédiaire d'un contrôleur électronique qui régule le flux d'hélium liquide et la résistance chauffante.

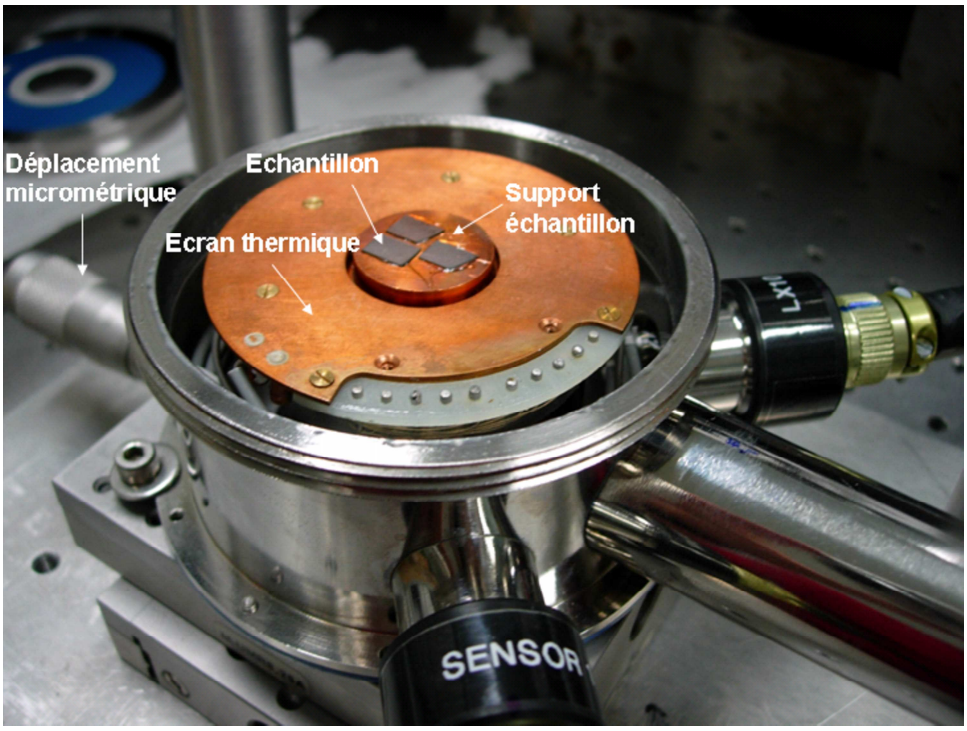

FIG. 3.13 – Photo du cryostat sans fenêtre.

La plus basse température accessible est 2.7 K . Le constructeur garantit des vibrations à 20 nm, une dérive mécanique latérale de 0.15 μm/heure à 4.2 K et de 13 μm en refroidissant de 300 K à 4.2 K. Nous n'avons pas pu effectuer de mesure fiable de la température de l'échantillon, mais nous l'évaluons à 10 K. La distance entre le support de l'échantillon et la fenêtre du cryostat est de l'ordre de 2.2 mm (distance compatible avec la distance de travail de notre objectif). Toutes ces caractéristiques ont bien entendu joué un rôle important dans notre choix du cryostat.

– Déplacements : La platine piézo-électrique permet de déplacer l'objectif dans les trois directions de l'espace avec une précision de l'ordre de 100 nm. Cette précision est déterminée par celle de la tension qui sert de consigne à l'alimentation électrique de la platine. A cause du poids de l'objectif du microscope nous avons préféré le fixer verticalement à la platine piézoélectrique comme nous pouvons le voir sur la figure 3.12. Ces déplacements permettent de se positionner finement sur un objet donné ou bien de cartographier automatiquement une zone de l'échantillon. Le champ maximal des déplacements est de 200 μm. Pour se déplacer de manière macroscopique sur les échantillons, nous utilisons des platines de déplacement manuelles placées sous le cryostat.

• La table optique :

Elle constitue un microscope "éclaté" et réalise les fonctions suivantes :

– Préparation du faisceau laser. L'élargisseur de faisceau couplé à un trou de sélection, permet d'adapter la taille du faisceau (voir figure 3.5) et éventuellement d'en sélectionner le mode principal du laser.

- Ligne de collection. Un miroir sphérique (MS_1) reforme l'image de l'échantillon dans un plan intermédiaire, dans lequel on peut placer le trou de sélection confocale (PH_2, voir figure 3.7). L'image de ce plan est ensuite reformée sur la fente d'entrée du spectromètre par un miroir sphérique (MS_2) et un miroir parabolique hors d'axe.
- Lumière blanche et camera. Deux miroirs amovibles permettent d'une part d'éclairer toute la surface de l'échantillon à l'aide d'une lampe à filament de tungstène et d'un condenseur ; d'autre part de former son image sur le capteur d'une webcam commerciale (Philips Toucam-pro).

• Le laser. Nous avons utilisé plusieurs sources laser présentées page 98, en particulier un laser HeCd continu (325 nm) et un laser Argon doublé continu (244 nm).

• Le spectromètre. Nous utilisons en détection un spectromètre HRS2 de distance focale de 60 cm avec un réseau de 300 ou de 1200 traits/mm couplé à un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide, de très faible bruit. Afin de travailler dans la limite de résolution spectrale nous prenons une fente d'entrée du spectromètre égale à la largeur d'un capteur de pixel de notre capteur (25 μm). Nous avons évalué la résolution spectrale à 2 pixels de CCD, soit à 1 meV avec le réseau 1200 traits utilisé autour de 3.5 eV.

Enfin, l'interfaçage de tous les instruments contrôlant le spectromètre, la platine piézoélectrique fixée à l'objectif, les acquisitions de la caméra CCD, est réalisé par le logiciel LabView [71], et permet de réaliser des séries automatiques d'expériences. En particulier la cartographie de photoluminscence par balayage des échantillons nous a fourni de nombreuses informations spatiales intéressantes.

3.3.3 Contrôle des aberrations du microscope

Dans cette partie nous allons présenter les principales causes d'aberration du microscope. Elles seront simulées par tracé de rayons dans la partie suivante afin de valider la conception du dispositif.

Aberration des miroirs sphériques

Les miroirs sphériques nous permettent d'éviter les problèmes d'aberration chromatique, cependant ils induisent d'autres types d'aberrations qu'il est important de considérer dans le dessin du microscope.

Aberration sur l'axe optique. Lorsqu'un faisceau parallèle éclaire un miroir sphérique, les rayons réfléchis au centre du miroir n'ont pas exactement le même point focal que les rayons se réfléchissant loin du centre [61] (voir figure 3.14.(b). Cette forme d'astigmatisme [72] est très marquée lorsque le faisceau incident recouvre toute la surface du miroir et est accentuée en fonction de l'inverse de la distance focale du miroir. Ce type d'aberration n'est pas très gênant en ce qui nous concerne, car la luminescence provenant

de l'objectif de notre microscope a un diamètre très inférieur au diamètre des miroirs, et la distance focale de nos miroirs sphériques est relativement longue (25 cm).

Les aberrations hors d'axe. Une des aberrations les plus gênantes dans notre dispositif provient du fait que les rayons réfléchis par les miroirs sphériques ne sont pas focalisés en un point bien défini (voir figure 3.14.(a)), mais au voisinage d'une courbe appelée "caustique" [61]. Ce type d'aberration est accentué lorsque l'angle d'incidence des faisceaux sur le miroir augmente. Comme le montre la figure 3.14.(a) ceci induit une déformation de l'image et donc du cliché d'Airy.

Ces deux derniers types d'aberrations sont accentués avec l'angle d'incidence du faisceau. Dans le dessin de notre microscope, nous avons fait en sorte d'avoir des angles d'incidence les plus faibles possibles pour les miroirs MS_1 et MS_2. Cependant en-dessous d'un certain angle d'incidence nous avons un problème d'encombrement causé par le trou de sélection, qui coupe la luminescence sortant de la colonne du microscope. Pour cette raison, nous avons choisi des miroirs sphériques de distance focale suffisamment longue de façon à avoir des angles d'incidence de 7° tout en évitant ce problème d'encombrement. Aussi pour des raisons de compacité de notre dispositif, nous nous sommes limités à des distances focales de 25 cm pour les miroirs MS_1 et MS_2.

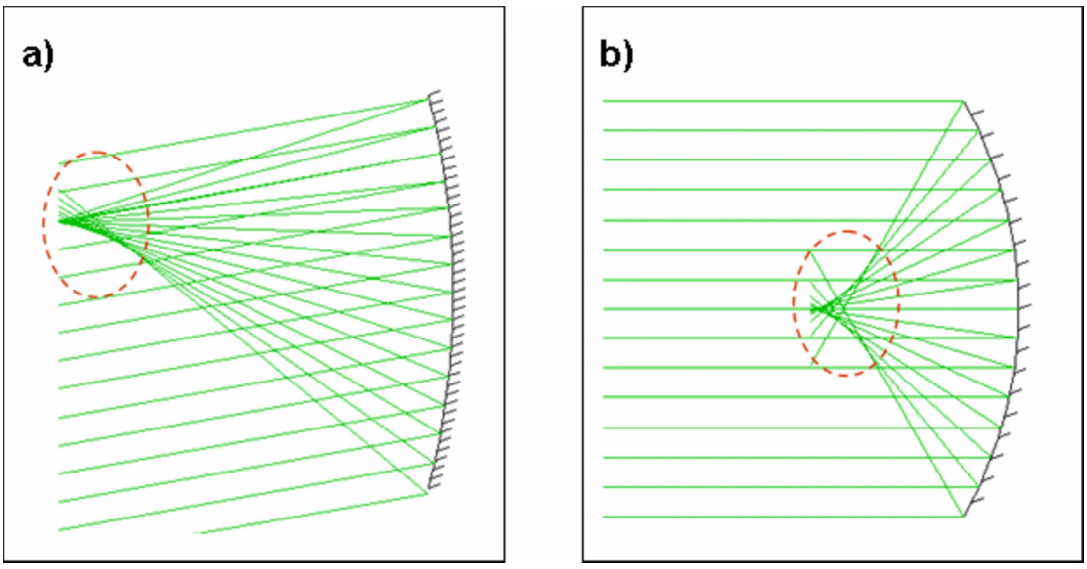

FIG. 3.14 – Aberrations de sphéricité (a) hors d'axe et (b) dans l'axe du miroir sphérique.

L'objectif de type Cassegrain

Ce type d'objectif est composé de deux miroirs sphériques de très courtes focales appelés primaire et secondaire (voir figure 3.15).

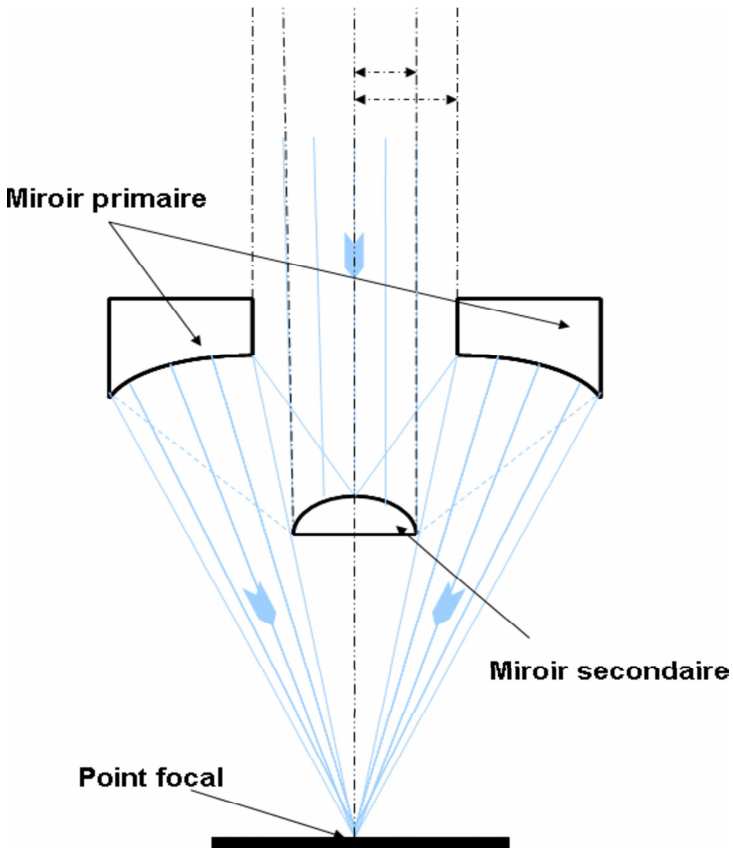

FIG. 3.15 – Objectif de type Cassegrain.

Taille du faisceau incident. Le diamètre du miroir secondaire de l'objectif Cassegrain est plus petit que l'ouverture du miroir primaire. Ainsi si le faisceau laser est trop large, les rayons situés au bord du faisceau traversent l'objectif sans rencontrer le miroir secondaire. Il s'ensuit qu'une partie du faisceau arrive directement sur l'échantillon sans être focalisé. On excite alors une zone de l'échantillon beaucoup plus large que celle que l'on souhaiterait exciter avec le spot laser. Pour éviter cet inconvénient, nous plaçons un diaphragme juste après l'élargisseur de façon à ajuster la taille du faisceau à celle du miroir secondaire.

Angle d'incidence. En raison de la courte focale du miroir secondaire, il est indispensable que le faisceau incident soit bien parallèle à l'axe optique de l'objectif. L'image du spot laser est rapidement dégradée avec l'angle d'incidence.

Miroir parabolique

A cause de la disposition géométrique de notre dispositif (voir figure 3.11), nous utilisons un miroir aluminium parabolique hors d'axe de 76 mm de focale afin de focaliser la luminescence sur la fente du spectromètre.

Un miroir parabolique hors d'axe est une portion d'un miroir parabolique de révolution. C'est une optique dite stigmatique, qui permet d'éviter les aberrations de sphéricité hors d'axe, lorsque l'angle d'incidence est grand (voir la figure 3.16).

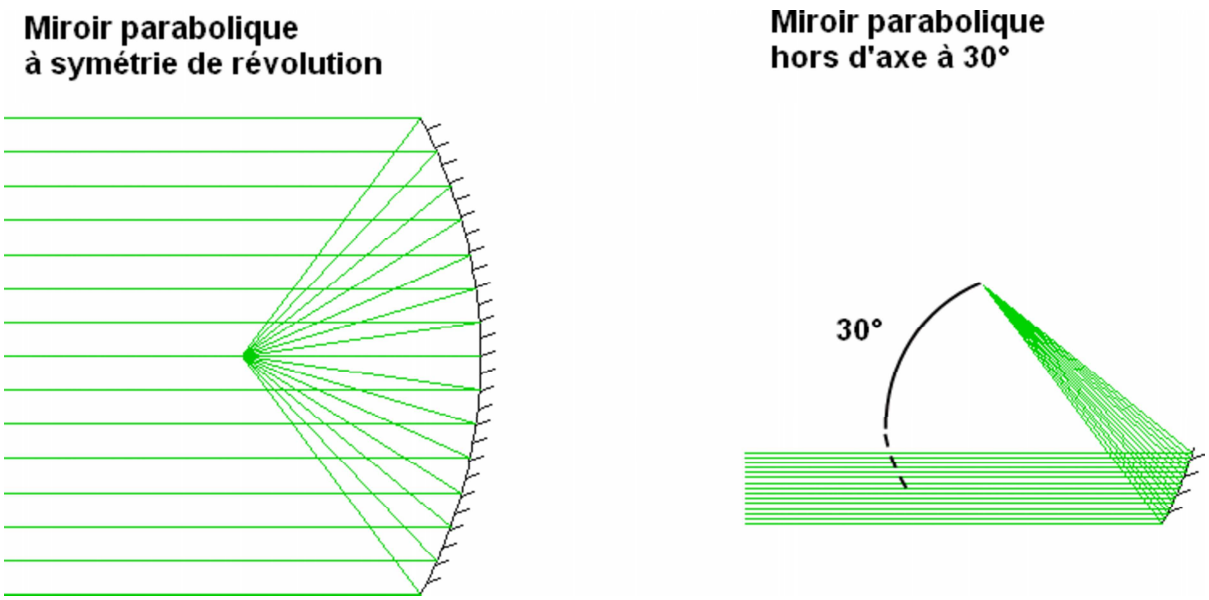

FIG. 3.16 – Astigmatisme des miroirs paraboliques.

3.4 Les performances du microscope : simulations et validation expérimentale

Afin d'optimiser et de valider la conception optique de notre dispositif, nous avons eu recours au logiciel d'optique "OSLO" [73] nous permettant, en outre, d'évaluer l'effet des aberrations introduites par chaque optique. En particulier ce logiciel nous permet de contrôler si nous sommes à la limite de diffraction dans le plan focal de l'objectif, mais aussi les plans-images intermédiaires du microscope. Nous étudions dans les sections suivantes. La collecte de la luminescence jusqu'au plan de filtrage confocal, puis jusqu'au spectromètre, et enfin le profil de la tache d'excitation laser dans le plan de l'échantillon.

N'ayant pas accès aux caractéristiques "constructeurs" de notre objectif[2] (distance entre les miroirs primaire et secondaire, etc..), nous réalisons nos simulations avec un objectif équivalent calculé par OSLO à partir de l'ouverture numérique (O.N=0.5) et de la distance focale (de 5.41 mm) réelles de notre objectif.

[2]Objectif de la marque Ealing : grossissement × 36 ; ON : 0.5 ; distance de travail : 8.6. Référence catalogue : 25-0522 [74].

3.4.1 Image d'un point de l'échantillon dans le plan de filtrage confocal

La figure 3.17 montre l'aspect de l'image de trois points (P1, P2, P3) de l'échantillon par l'objectif et le premier miroir sphérique MS_1. Le point P_1 est situé sur l'axe optique, c'est le point focal. Les deux autres points sont dans le champ de l'objectif à une distance de 35 et 50 μm du centre du champ.

Pour un décalage donné par rapport à la distance focale, la majeure partie de l'image est à l'intérieur de la tâche centrale du disque d'Airy pour les trois points considérés. Nous sommes a priori toujours proches de la limite de diffraction, dans une zone de 50×50 μm^2, c'est-à-dire que l'image d'un point est contenue dans le disque d'Airy. On remarque qu'une erreur de $\pm$ 1 μm sur la focalisation de l'objectif n'a pas d'effet drastique sur les trois images.

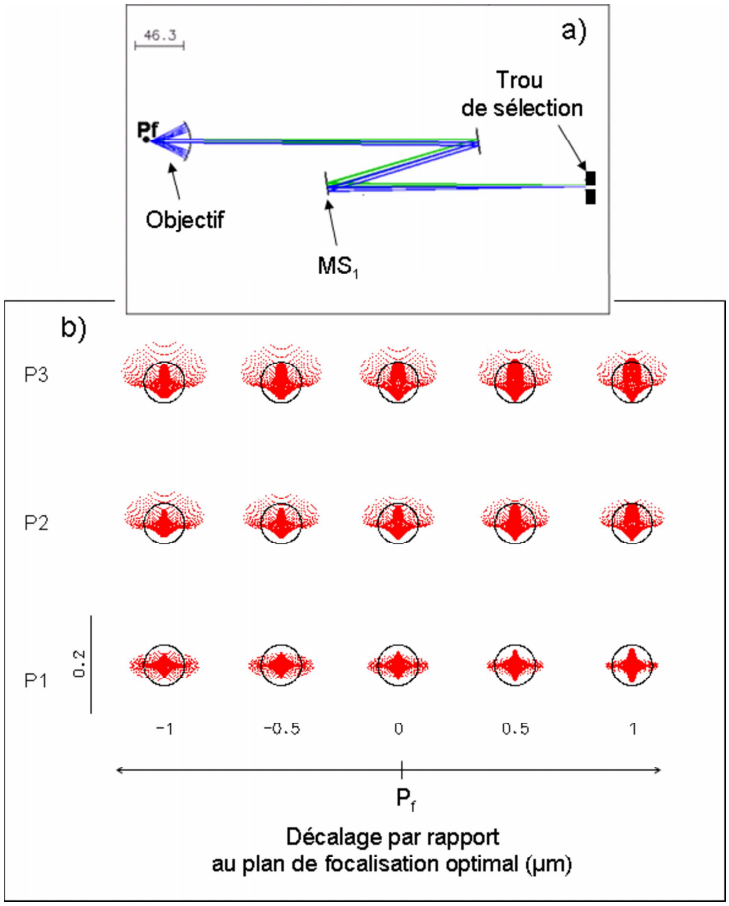

FIG. 3.17 – Simulation OSLO : (a) Schéma optique considéré, (b) Image, dans le plan de filtrage confocal, de trois points situés dans le champ de l'objectif, en fonction de la focalisation (axe horizontal) et de la distance du point par rapport au centre du champ (axe vertical). Les cercles noirs représentent le disque d'Airy.

D'après les calculs du logiciel OSLO, nous obtenons un grandissement × 54 dans le

plan du trou de sélection. Le diamètre de la tache centrale du cliché d'Airy est de 90 μm, ce qui correspond à environ 1.6 μm dans le plan de l'échantillon (compte tenu de notre grandissement effectif calculé). En considérant le rayon de la tache d'Airy, notre limite de résolution spatiale théorique est de l'ordre de 0.8 μm .

Pour le filtrage confocal, nous avons choisi un trou de sélection de 40 μm de diamètre. En fait il est inutile de prendre un trou de diamètre inférieur, car dans ce cas on sélectionne une zone de l'échantillon dont les détails ne sont pas discernables par notre dispositif. Nous atténuerions donc globalement la luminescence provenant de cette zone sans améliorer pour autant le contraste entre objets voisins.

3.4.2 Image à l'entrée du spectromètre

De façon à voir dans quelle mesure la fente d'entrée du spectromètre pourrait jouer le rôle du pinhole de sélection, nous avons cherché à évaluer l'aspect de l'image d'un point de l'échantillon au niveau de l'entrée du spectromètre. Compte tenu de la distance focale effective de l'objectif et de la distance focale de la parabole d'entrée juste avant la fente d'entrée du spectromètre, nous obtenons un grossissement $\times$ 14 dans le plan de la fente d'entrée du spectromètre.

La figure 3.18, montre l'image sur la fente d'entrée du spectromètre d'un point de l'échantillon. Le disque d'Airy à un diamètre de 26 μm dans le plan de la fente du spectromètre. Ainsi pour une fente d'entrée de largeur du même ordre de grandeur, on sélectionne préférentiellement une zone rectangulaire de l'échantillon de largeur 1.6 μm. En pratique la sélection spatiale de la fente d'entrée du spectromètre a été suffisante pour des échantillons de très faible densité de boîtes ou masqués (voir section 3.6).

Nous voyons par ailleurs que la qualité de l'image des points est plus sensible au déplacement vertical de l'objectif. Pour un écart de $\pm 0.5\mu$m par rapport à la focalisation optimale (point P_1), on voit que 30% de l'intensité totale de l'image se retrouve hors du "disque d'Airy". Les points P_2 et P_3 se situant hors de l'axe de l'objectif ont des images très étalées, plus larges que le disque d'Airy. Ceci nous montre que la distance entre l'échantillon et l'objectif ainsi que l'alignement doivent être réglés très soigneusement afin de collecter correctement la luminescence des boîtes à l'entrée du spectromètre.

3.4.3 Profil de la tache d'excitation laser sur l'échantillon

Désormais nous nous intéressons au problème inverse : l'image par l'objectif d'une source ponctuelle à l'infini ou d'un faisceau laser collimaté. L'image de la figure 3.19.(a) représente le spot laser, dans le plan focal de l'objectif. Etant donnée la très grande ouverture numérique de l'objectif, la tache d'Airy a un rayon de seulement 300 nm (voir équation 3.1) à la longueur d'onde du laser argon doublé en fréquence (244 nm). Nous voyons que les aberrations sphériques introduites par l'objectif étalent le spot laser sur un rayon de 720 nm : nous ne sommes pas à la limite de diffraction.

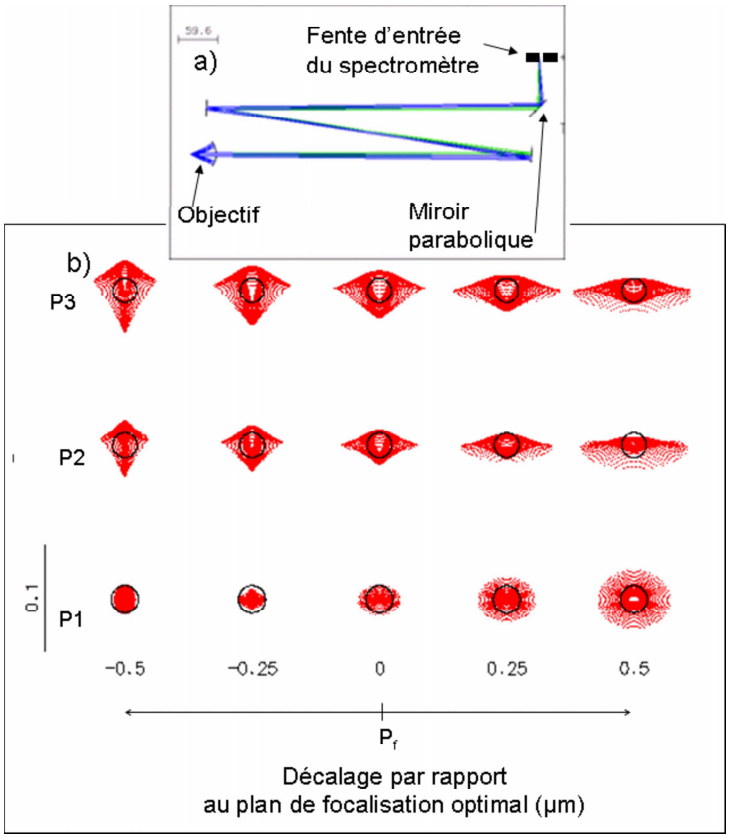

FIG. 3.18 – Simulation OSLO : (a) Schéma optique considéré, (b) Image, dans le plan de la fente d'entrée du spectromètre, de trois points situés dans le champ de l'objectif, en fonction de la focalisation (axe horizontal) et de la distance du point par rapport au centre du champ (axe vertical). Les cercles noirs représentent le disque d'Airy.

Sur la figure 3.19.b, nous représentons la fraction d'énergie calculée par OSLO sur un disque de rayon R. Nous voyons que plus de 80% de l'intensité est concentrée sur un disque de 1 μm de rayon.

3.4.4 Aberrations chromatiques et sphériques introduites par la fenêtre du cryostat

La fenêtre du cryostat est dans notre dispositif placée entre l'objectif et l'échantillon, où les faisceaux ont une grande ouverture angulaire. Elle induit des aberrations très importantes. Leur maîtrise a été un point crucial au cours de notre étude. Nous allons présenter l'aberration chromatique puis l'aberration sphérique, et les solutions apportées.

Aberration chromatique

Le saphir présente une forte dépendance spectrale d'indice de réfraction dans l'UV, similaire à celle du quartz présentée sur la figure 3.10.(b). Dans notre cas cela implique

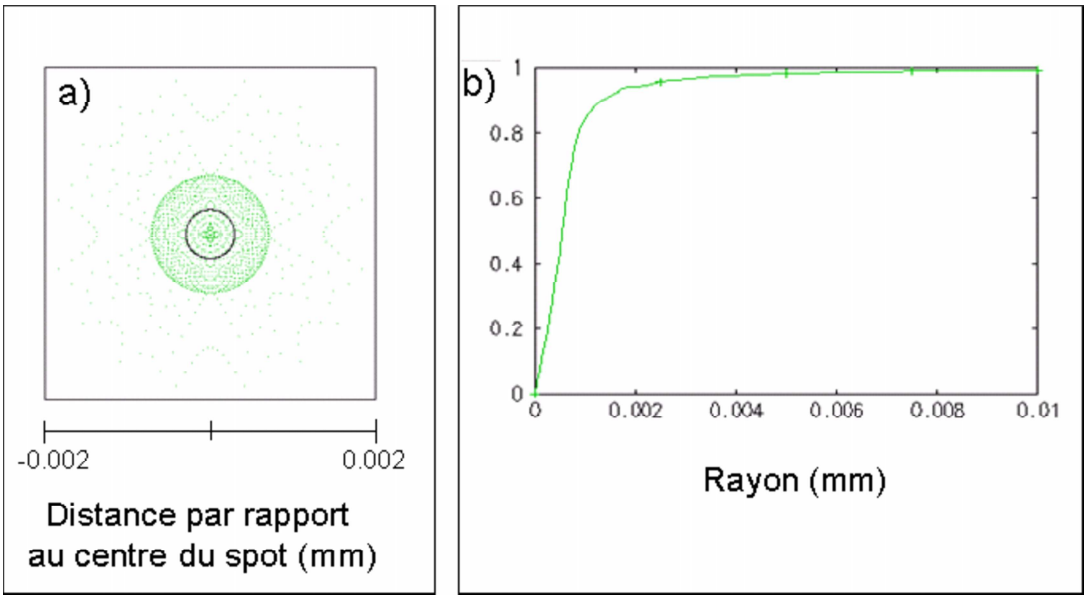

FIG. 3.19 – Simulation OSLO : (a) Aspect du spot laser dans le plan focal de l'objectif. La longueur d'onde considérée est 244 nm (b) Distribution de la fraction d'énergie (densité surfacique de rayons) dans le plan focal de l'objectif sur une surface circulaire de rayon variable ;

que le plan de focalisation optimale pour la luminescence provenant du plan des boîtes (λ = 350 nm), et celui du laser (λ=244, 266 ou 325 nm) ne sont pas confondus (voir figure 3.20).

Nous avons simulé cet effet sur OSLO. La figure 3.21 illustre le décalage de focalisation induit par la fenêtre du cryostat en fonction de la longueur d'onde considérée, pour les deux fenêtres à notre disposition, d'épaisseurs 0.5 et 1.5 mm. Nous remarquons qu'il y a une différence de l'ordre de la dizaine de microns entre les foyers pour 244 nm et 350 nm (zone spectrale des boîtes GaN/AlN).

Nous avons contourné ces problèmes d'aberrations chromatiques par l'intermédiaire de l'élargisseur de faisceau. L'exercice consiste à faire converger le faisceau laser en changeant la position de la seconde lentille (LS_1) de l'élargisseur (voir figure 3.22), après avoir optimisé la distance objectif-échantillon pour la collection optimale du signal des boîtes.

Aberrations sphériques

Nous considérons désormais uniquement un faisceau mono-chromatique à la longueur d'onde du laser. La présence de la fenêtre du cryostat modifie fortement la tache de focalisation dans le plan de l'échantillon. La distribution radiale d'énergie est beaucoup plus étalée comme le montre la figure 3.23. Le rayon du spot laser passe de 1 μm (voir figure 3.19) à 2 μm pour une fenêtre de 0.5 mm. Pour la fenêtre de 1.5 mm, l'effet est drastique : moins de 50% des rayons sont concentrés dans un disque de rayon 8 μm. Ceci

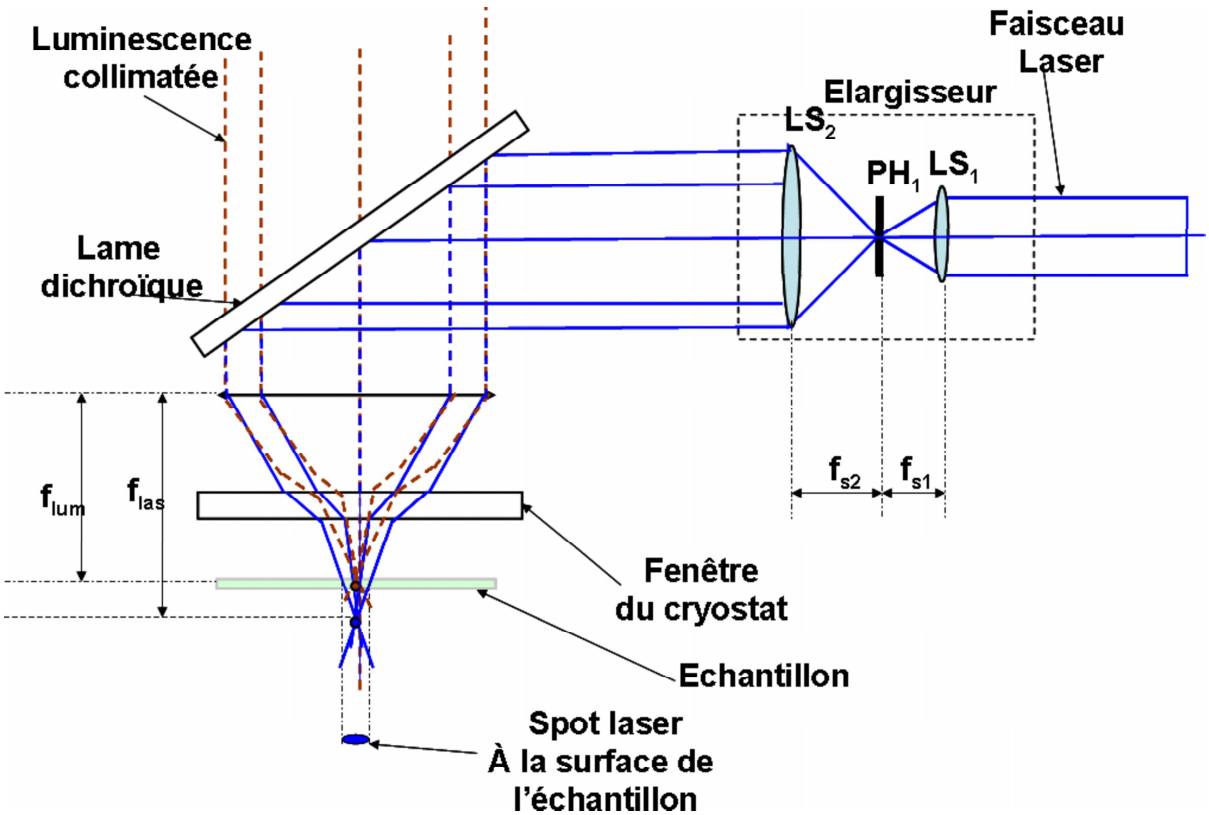

FIG. 3.20 – Aberration chromatique du systéme optique { Objectif + Fenêtre du cryostat } : f_{lum} représente la distance focale effective à la longueur d'onde typique de la luminescence des boîtes quantiques GaN/AlN (350 nm, rayons rouges en pointillé) ; f_{las} la distance focale effective à la longueur d'onde du laser (244 nm, rayons bleus en trait plein).

est essentiellement dû aux aberrations sphériques subies par les rayons les plus hors d'axe (voir figure 3.14.b)).

Cependant, nous avons résolu ce problème de deux manières : d'une part l'objectif possède un réglage de la distance entre les miroirs primaire et secondaire qui permet de compenser la présence d'une lame de verre d'épaisseur inférieur à 1 mm. Sans information sur ce réglage, nous n'avons pas pu le simuler sur OSLO. Les performances de l'objectif sont donc nécessairement meilleures que celles présentées sur la figure 3.23. D'autre part la réduction du diamètre du faisceau par un diaphragme permet d'éliminer les rayons hors d'axe et d'améliorer la résolution. Dans ce cas le gain de résolution en limitant les aberrations sphériques est plus important que l'élargissement de la tache de diffraction.

3.4.5 Mesure expérimentale de la résolution spatiale

Pour évaluer la résolution spatiale de notre dispositif, nous avons mesuré le profil d'intensité de luminescence en balayant à travers une source quasi ponctuelle : une couche mince de GaN recouverte d'un masque de chrome percé d'un trou de diamètre 0.5 μm. La

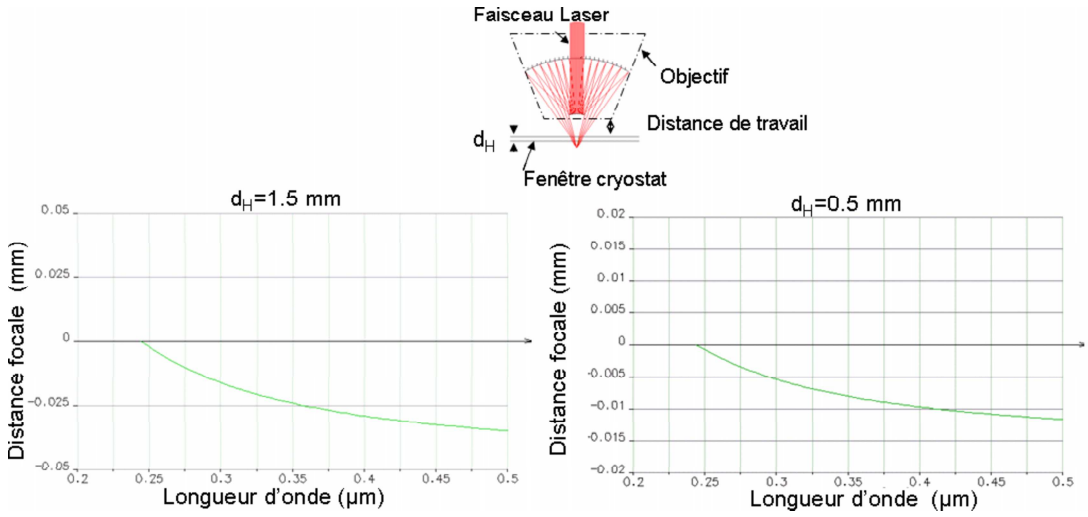

FIG. 3.21 – Simulation OSLO : Décalage de la distance focale du système optique Objectif + Fenêtre du cryostat en fonction de la longueur d'onde, pour des épaisseurs de fenêtre d_H de (a) 1.5 mm et (b) 0.5 mm.

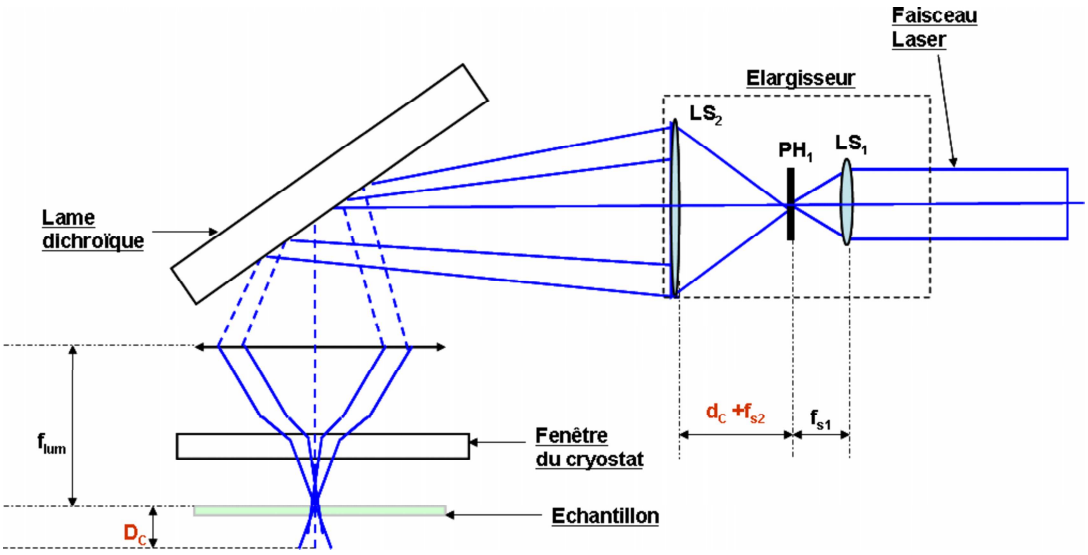

FIG. 3.22 – Correction des aberrations chromatiques dues à la fenêtre du cryostat par l'intermédiaire de l'élargisseur de faisceau. d_c est la distance entre le trou (PH) et la lentille LS_2 de l'élargisseur, nécessaire pour compenser le décalage du plan de focalisation entre les longueurs d'onde d'excitation et de luminescence.

figure 3.24 représente l'intensité intégrée des spectres acquis au cours de ce balayage en fonction de la position sur l'échantillon. La largeur à mi-hauteur de ce profil d'intensité est de 2 μm. Ainsi, deux trous du masque séparés spatialement de moins de 1 μm pourront être distingués par notre dispositif. Nous concluons que notre résolution spatiale est de l'ordre de 1 μm. Nous remarquerons que la résolution spatiale que nous mesurons

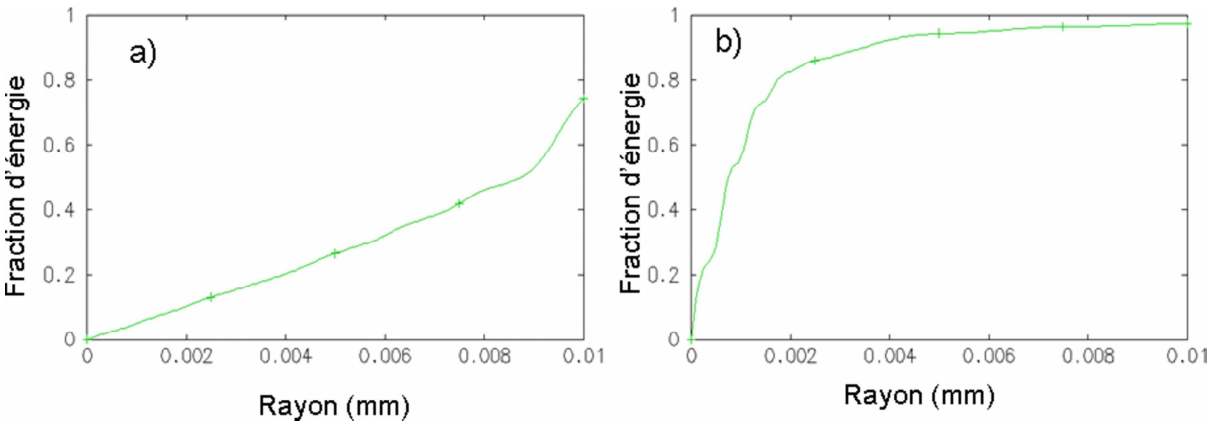

FIG. 3.23 – Simulation OSLO : Fraction d'énergie des faisceaux focalisés dans le plan focal du système optique { Objectif + Fenêtre du Cryostat } sur un disque de rayon variable. L'épaisseur de fenêtre d_H de la fenêtre est de (a) 1.5 mm et (b) 0.5 mm. La longueur d'onde des faisceau est 244 nm.

est assez proche de nos simulations avec OSLO. En particulier les ailes importantes de la distribution radiale d'énergie observée sur la figure 3.23.b), permettent d'expliquer qualitativement que nous mesurons un signal non nul jusqu'à 4 μm du centre du trou.

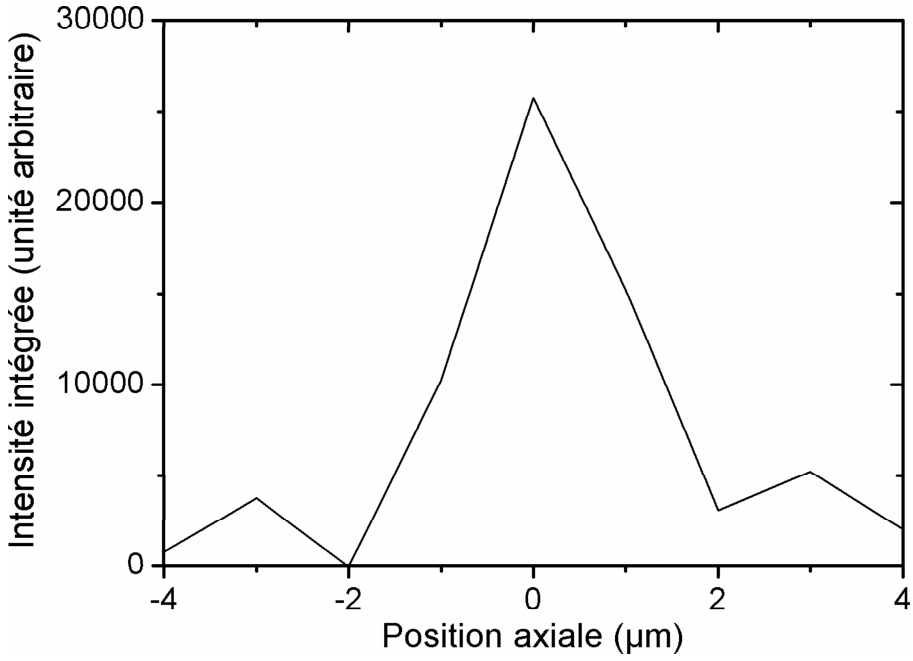

FIG. 3.24 – Intensité intégrée des spectres de μPL confocale, collectés en balayant suivant un axe donné une ouverture du masque de chrome déposé sur un échantillon (A563) de GaN massif.

3.5 Les échantillons

Avec une résolution de l'ordre du micron, la μPL n'est pas suffisante pour isoler spatialement une boîte quantique d'un échantillon typique, de densité de boîtes de l'ordre de 10^{11} à 10^{12}cm^{-2}. D'autres techniques doivent être couplées à ce dispositif afin de collecter le spectre d'émission d'objets uniques :

- La réduction de la densité de boîtes ;
- La réalisation de mésas, ou le masquage des échantillons.

Toutes les équipes travaillant sur la spectroscopie de boîte unique ont cherché à maîtriser la densité de boîtes quantiques, ce que nous présenterons dans la première section ci-après. Certaines ont choisi d'isoler les boîtes en utilisant des mésas de diamètre de l'ordre de 100 nm [75] : ceux-ci sont dessinés par lithographie électronique puis par gravure sèche (RIE : Reactive Ion Etching). N'ayant pas accès à ces techniques nous avons choisi le masquage métallique, plus simple à mettre en oeuvre et que nous présentons dans la seconde section. Notons enfin que de nombreuses équipes travaillent simultanément sur les deux techniques [67, 69] dont chacune présente ses avantages.

3.5.1 Contrôle de la densité de boîtes

Fabrice Semond (CRHEA, Valbonne) qui a élaboré nos échantillons de boîtes quantiques GaN/AlN, a utilisé deux modes de croissance afin de réduire la densité de boîtes.

Substrat Si(111) incliné. La première de ces techniques de croissance consiste à utiliser un substrat silicium dont le plan de croissance est légèrement incliné (typiquement 5°) par rapport au plan cristallographique (111). Cette inclinaison se traduit par l'apparition de marches de quelques couches atomiques. Ces marches présentes sur le substrat se reproduisent lors de la croissance de la couche tampon d'AlN. Les images AFM (figure 3.25) montrent que les boîtes quantiques croissent préférentiellement alignées au pied des marches.

Les boîtes les plus larges sont en plus petit nombre et croissent par paquet. Les petites boîtes, quant à elles, croissent préférentiellement au centre des marches et sont plus isolées. Avec cette technique, la densité moyenne de boîtes est réduite à 10^{10} cm^{-2}. En μPL, plusieurs centaines de boîtes seront donc excitées par le spot laser. Afin d'isoler la luminescence de quelques boîtes, un masquage est nécessaire.

Dépôt inhomogène de matière. Le flux d'atomes dans un bâti MBE n'étant pas isotrope, lors de la croissance, le substrat subit normalement une rotation permanente autour d'un axe parallèle aux flux d'atomes. Un arrêt de cette rotation pendant la croissance induit un gradient de matière déposée à la surface de l'échantillon.

En arrêtant la rotation du substrat pendant le dépôt de la couche GaN, on induit un gradient de densité de boîtes reflétant la quantité de matière déposée localement sur la

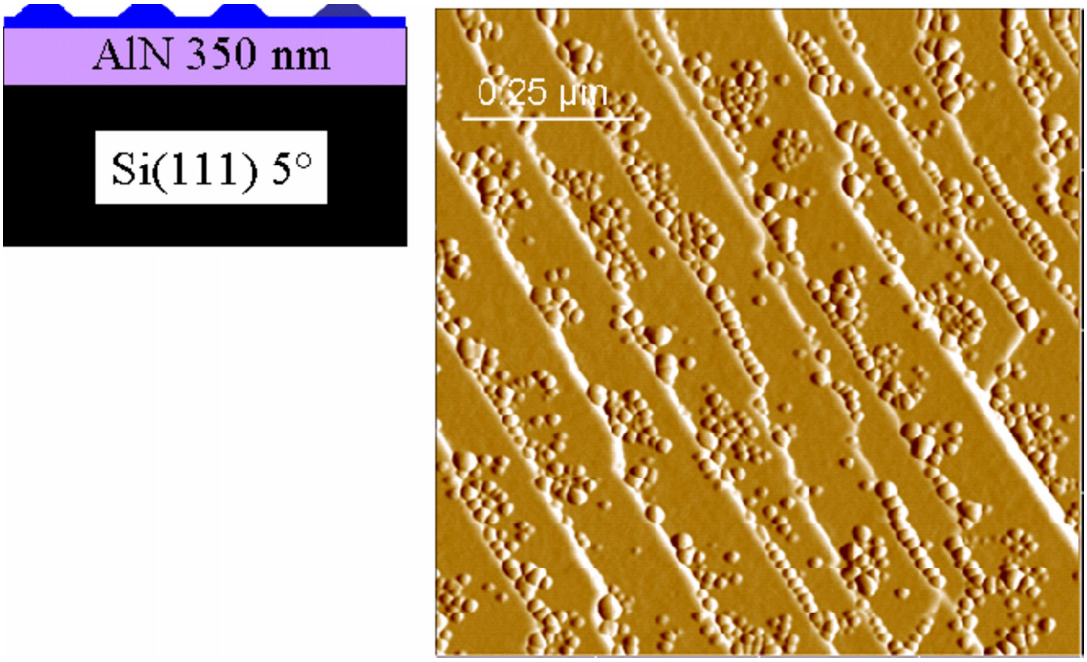

FIG. 3.25 – Image AFM d'un échantillon de boîtes GaN/AlN crû sur substrat Si incliné, non recouvertes d'AlN. Sa croissance est analogue à celle de l'échantillon A570 étudié par la suite, dont les boîtes sont recouvertes d'AlN.

couche d'AlN. Sur les parties les moins denses, on peut atteindre des densités de boîtes de l'ordre de 10^8 cm^{-2}.

La figure 3.26 montre les images AFM obtenues sur trois zones différentes d'un échantillon à gradient de boîtes GaN/AlN non recouvert d'AlN, crû sur substrat Si incliné. On voit sur les trois images les marches atomiques et des densités de boîtes différentes selon la zone de l'échantillon.

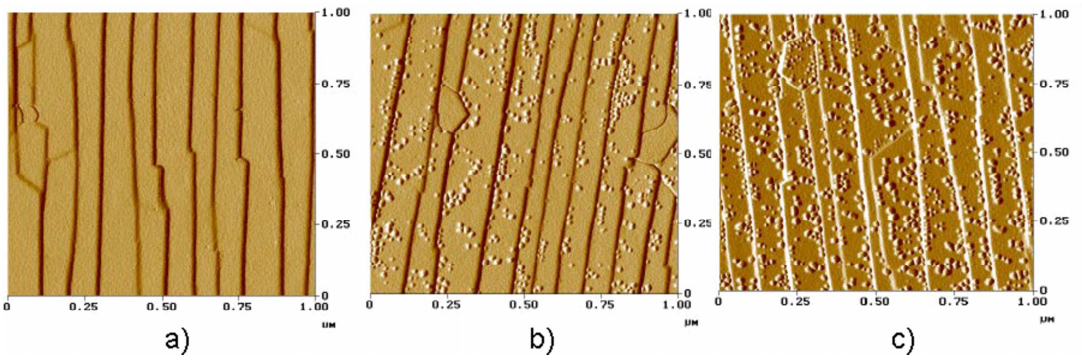

FIG. 3.26 – Images AFM de trois zone de l'échantillon de boîtes quantiques GaN/AlN similaire au A656, élaboré sur substrat Si(111) incliné et avec un gradient de densité de boîtes :(a) Zone faible densité (10^8 cm^{-2}<), (b) Zone de densité intermédiaire ($\simeq 10^9$ cm^{-2}), (c) Zone de forte densité de boîtes (>10^{10} cm^{-2}).

Distribution multi-modale des tailles de boîtes. Les échantillons crus avec les méthodes de croissance décrites ci-dessus ont une distribution multi-modale de tailles de boîtes. La figure 3.27 montre un spectre de macro-photoluminescence obtenu sur l'échantillon A830, élaboré avec une répartition inhomogène de matière. On voit quatre familles de boîtes dont les raies de luminescence sont situées respectivement à 2.6, 3.3, 3.7 et 4.25 eV, et correspondant à des hauteurs de boîtes de 2.7, 1.9, 1.5, 1.2 nm (d'après nos calculs voir figure 2.9).

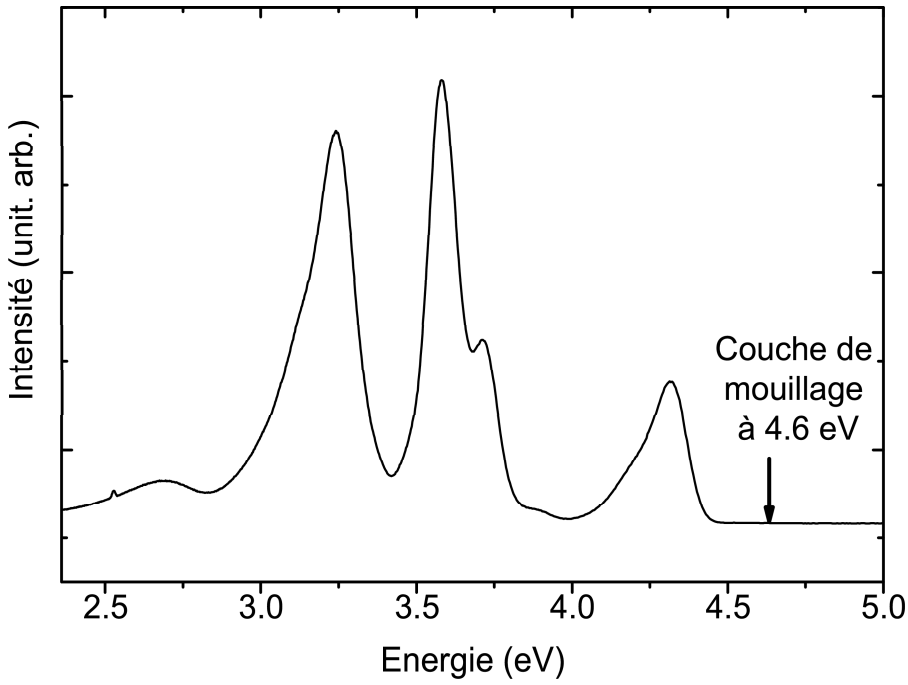

FIG. 3.27 – Spectre de macro-photoluminescence de l'échantillon A830 à gradient de densité de boîtes quantiques GaN/AlN. T=10 K. Spectre obtenu au CRHEA (Valbonne).

3.5.2 Masquage des échantillons

Pour nos premiers échantillons dont la densité de boîtes n'était pas suffisament faible, nous avons été obligés de les recouvrir d'un masque métallique, avec des ouvertures circulaires de diamètre sub-micronique. Ainsi le masque joue le rôle d'écran permettant de réduire la zone de l'échantillon excitée et de collecter préférentiellement la luminescence des boîtes excitées à travers ces trous. Pour un échantillon avec une densité moyenne de 10^{10}cm^{-2}, à travers des ouvertures de 0.5 μm de diamètre, nous n'excitons qu'une dizaine de boîtes.

Nous utilisons une technique de lithographie par nano-sphères de polystyrène [76] que nous réalisons en salle blanche au service commun ATEMI-Montpellier, en collaboration avec Frédéric Pichot. Elle comporte trois étapes (voir figure 3.28) :

– Dépôt de billes de polystyrène à la surface de l'échantillon ;

- Dépôt d'un masque métallique ;
- Enlèvement des billes par attaque chimique.

Cahier des charges du masque

Les critères de choix du masque réalisé ont été les suivants :

- L'épaisseur du masque doit être inférieure au quart de la taille des billes de polystyrène, de façon à ce qu'elles puissent se décoller aisément ;
- Le masque doit être suffisament absorbant aux longueurs d'ondes d'excitation et de luminescence ;
- L'adhérence du masque sur l'échantillon doit être suffisante pour résister à l'attaque chimique.

Nous avons retenu le chrome et l'aluminium pour leur forte absorption dans l'UV. Nous allons présenter ci-après le protocole expérimental dans le cas de l'aluminium, qui a donné les meilleurs résultats. Nous présenterons ensuite les raisons de la non compatibilité des masques de chrome.

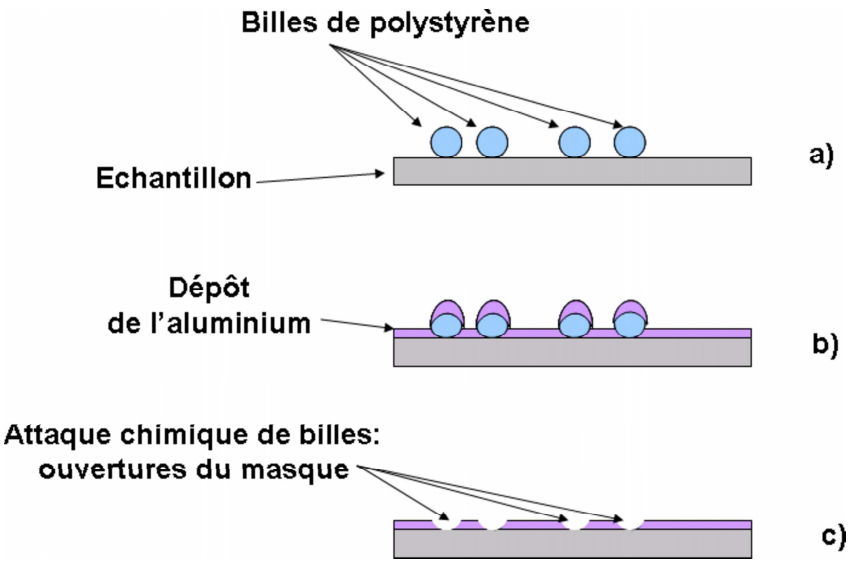

FIG. 3.28 – La lithographie par nano-sphère de polystyrène par étapes : a) dépôt des billes, b) dépôt du masque métallique, c) attaque chimique des billes.

Protocole expérimental

- Dépôt des billes. Nous étalons des billes de polystyrène [3], diluées 400 fois dans une solution d'isopropanol. Nous déposons cette solution à la surface de l'échantillon que l'on maintient en rotation permanente pendant 20 s, la vitesse de la tournette étant

[3] Billes de polystyrène Biovalley non fonctionnalisées de diamètre nominal de 460 nm, en solution dans l'eau.

de 4000 rpm (rotations par minute). La rotation de l'échantillon permet d'assurer une répartition homogène des billes à la surface de l'échantillon pendant l'évaporation de l'isopropanol. C'est la concentration des billes dans la solution et la vitesse de rotation de l'échantillon qui vont déterminer la densité surfacique de billes.

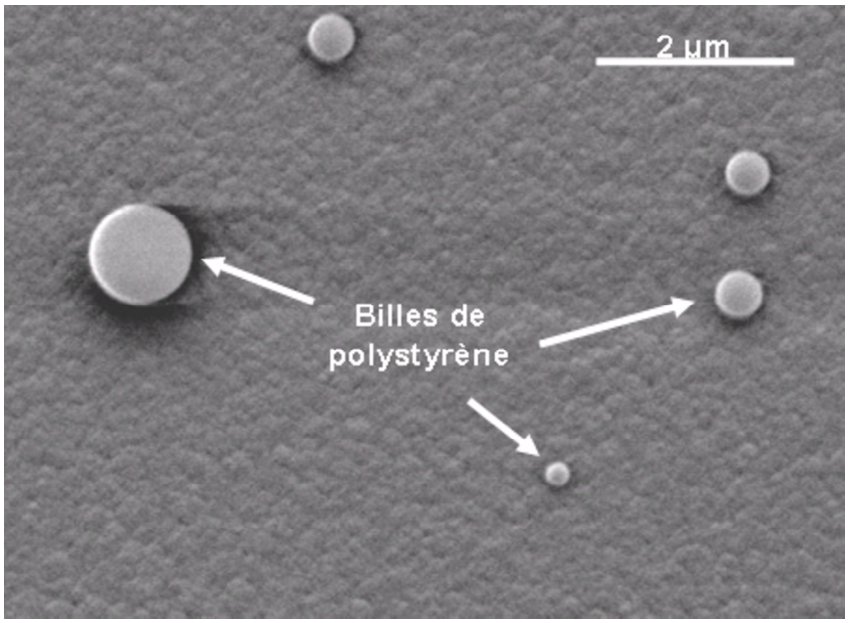

FIG. 3.29 – Image MEB des billes de polystyrène de trois tailles différentes (1, 0.5, 0.2 μm) étalées à la surface d'un échantillon.

Nous évaluons a posteriori cette densité surfacique de billes, en premier lieu, avec un microscope optique conventionnel, puis plus finement avec un MEB (Microscope Electronique à Balayage). La figure 3.29 montre une image obtenue par MEB de la surface d'un échantillon sur une zone de 8×8 μm^2 après le dépôt de billes de trois tailles différentes ;

– Dépôt du masque métallique. Nous avons fait nos premiers tests de masquage avec trois métaux : l'or, le chrome et l'aluminium. Pour des raisons que nous discuterons ci-dessous, l'aluminium est le métal qui nous a donné les masques de meilleure qualité.

  Pour fabriquer nos masques d'aluminium nous utilisons deux techniques de dépôt : l'évaporation par effet Joule et la pulvérisation cathodique. La technique d'**évaporation par effet Joule** consiste à faire fondre des fils d'aluminium dans une nacelle en tungstène, portée à haute température par effet Joule. Le métal s'évapore et vient ensuite se déposer sur notre échantillon par condensation. En **pulvérisation cathodique** on applique une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée. On crée ainsi un plasma d'ions et d'électrons. Sous l'effet du champ électrique les espèces positives vont entrer en collision avec la cible d'aluminium, qui sera alors pulvérisée sous forme de particules neutres qui se déposent sur l'échantillon.

En pulvérisation cathodique les atomes arrivent sur l'échantillon de façon unidirectionnelle et avec une énergie cinétique relativement faible. Les masques n'accrochent pas beaucoup à la surface de l'échantillon et se décollent facilement lors de l'attaque chimique des billes (voir ci-dessous). Au contraire par évaporation, la couche d'aluminium est bien ancrée sur l'échantillon. Le dépôt n'est pas directionnel : l'aluminium enrobe les billes et il est difficile de les enlever du masque. Nous avons donc choisi de réaliser notre masque d'aluminium en deux étapes : premièrement nous déposons une fine couche d'accroche par évaporation par effet Joule (d'épaisseur <50 nm). Puis nous terminons le dépôt par pulvérisation cathodique.

– Attaque chimique des billes (lift-off). Enfin nous enlevons les billes du masque métallique en les attaquant chimiquement avec une solution de trichloréthylène dans un bac à vibrations ultra-sonores typiquement pendant 20 minutes. Les ultrasons facilitent l'extraction des billes et permettent d'éviter des dépôts de résidus de polystyrène à la surface de l'échantillon.

La figure 3.30.(a) montre un trou de 0.5 μm de diamètre à travers un masque d'aluminium réalisé sur un échantillon.

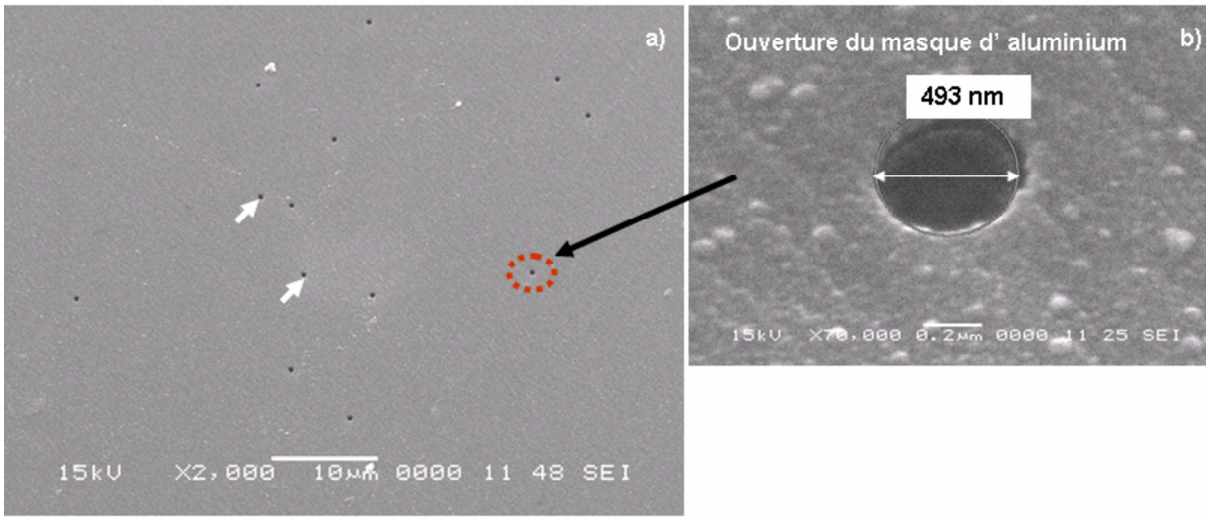

FIG. 3.30 – (a)Image MEB du masque d'aluminium après lift-off. (b) Agrandissement de l'image (a) autour d'une ouverture du masque.

Choix du métal approprié. Les masques métalliques à base de chrome n'ont pas donné de résultats satisfaisants en μPL : le contraste entre le signal provenant des trous et des zones masquées n'est pas suffisant. La figure 3.31 montre des cracks dans le masque métallique de chrome, qui reproduisent probablement les nombreux cracks présents à la surface des échantillons de boîtes GaN/AlN. Nous pensons que cela est dû au fait que le chrome est un matériau peu ductile. Il ne joue alors plus son rôle d'écran en μPL.

Dans le tableau 3.1, nous avons reporté les caractéristiques de quelques métaux dispo-

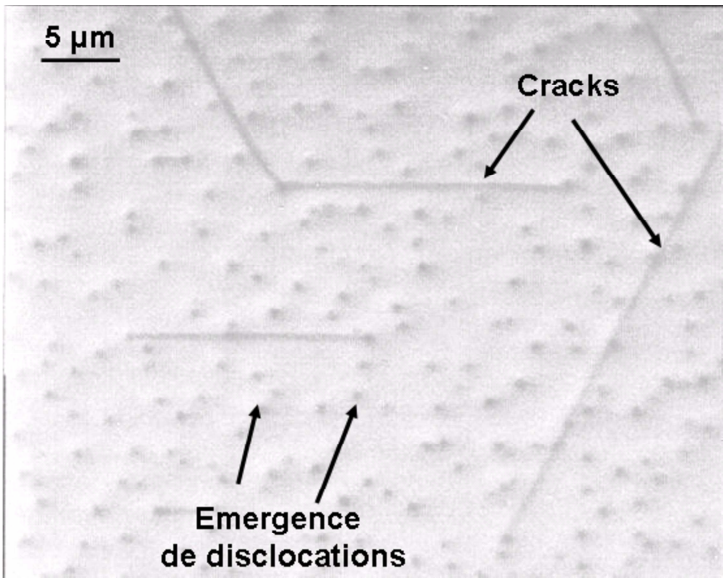

FIG. 3.31 – Image obtenue au microscope optique d'un masque métallique de chrome déposé sur l'échantillon de boîtes quantiques A489. Le grandissement est × 100.

nibles en salle blanche. En particulier, nous avons calculé l'atténuation des métaux (qui vaut : $e^{-2\pi\kappa\frac{e}{\lambda}}$, avec κ le coefficient d'absorption et λ la longueur d'onde) à la longueur d'onde du laser (244 nm) pour une couche d'épaisseur e=120 nm. Nous remarquons que l'aluminium à une très fort facteur d'atténutaion à 244 nm, et que parmi tous ces métaux il constitue le meilleur masque métallique pour nos études.

Matériau	η	κ	Référence	Atténuation à λ =244 nm $e^{-2\pi\kappa\frac{e}{\lambda}}$
Aluminium	0.19	2.842	[77]	0.00015
Chrome	0.85	2.01	[78]	0.0020
Or	1.2	1.49	[79]	0.0100
Argent	1.55	1.36	[80]	0.0145

TAB. 3.1 – Valeur des parties réelle et imaginaire de l'indice complexe n=$\eta + i\kappa$ de plusieurs métaux disponibles en salle blanche d'après la base de données SOPRA [81] ; Atténuation d'une couche de 120 nm de métal à la longueur d'onde (λ=244 nm) du laser.

Perspective : Lithographie à faisceau d'électrons

Nous avons par la suite essayé une technique, nouvelle dans notre laboratoire, d'élaboration du masque métallique basée sur la lithographique à faisceau d'électrons. Elle consiste dans un premier temps à insoler une couche de résine, déposée à la surface de l'échantillon, avec un faisceau d'électrons d'un MEB ; puis ensuite à développer la partie non insolée. La figure 3.32 montre l'image MEB d'un motif de plots de résine de 200 nm

de diamètre obtenu à partir de cette méthode. Il ne reste plus à ce niveau qu'à déposer le métal et procéder à la dissolution des plots.

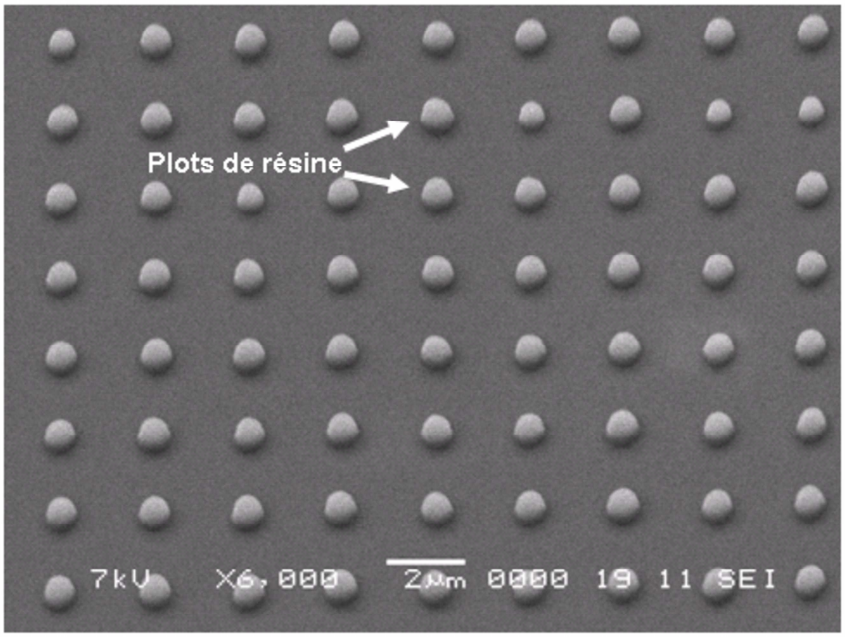

FIG. 3.32 – Motif régulier de plots de résine négative obtenue par insolation par faisceau d'électrons.

La résolution spatiale du MEB permet de créer des motifs très réguliers et de taille de la centaine de nanomètre. Avec cette méthode de lithographie, l'épaisseur du masque et le diamètre des trous sont décorrélés. En effet l'épaisseur du masque n'est pas limitée comme avec les billes de polystyrène, car on peut déposer des couches de résine très épaisses. Avec cette technique on peut dessiner des repères sur l'échantillon (motifs, lettres etc...), et les trous du masque sont régulièrement espacés : on peut les repérer aisément en imagerie. Cependant, ayant déjà obtenu des masques fonctionnels par lithographie par nano-sphère sur nos échantillons, nous n'avons pas poursuivi dans cette direction.

3.6 Nos premiers pas en micro-PL

Au début de ce travail de thèse, nous disposions d'échantillons de monoplans de boîtes GaN/AlN de forte densité. C'est avec ces échantillons que nous avons fait nos premiers pas pour isoler le spectre de boîtes uniques. Nous présentons dans cette partie les difficultés expérimentales et d'interprétation rencontrées. Ces considérations sont importantes pour mieux comprendre les résultats présentés dans les études physiques des chapitres IV et V. Nous nous intéresserons en particulier aux défauts profonds de l'AlN, au choix de la source laser permettant d'exciter efficacement les "bonnes" boîtes quantiques, enfin aux phénomènes de clignotement et de photo-noircissement qui ont fortement perturbé nos travaux.

Tous les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus à basse température (environ 10 K). Les expériences de μPL ont été menées sur plusieurs échantillons répertoriés dans le tableau 3.2 :

Echantillon	Substrat	Couche tampon	Dernière couche	Densité de boîtes
A489	Si(111) incliné 10°	AlN (?)	Boîtes non recouvertes	10^{11} cm^{-2}
A567	Si(111) incliné (?)	AlN 600 nm		Pas de boîtes
A656	Si(111) incliné à 10°	AlN (376 nm)	AlN (53 nm)	gradient de de densité : 10^{9} - 10^{11} cm^{-2}
A570	Si(111) incliné à 5°	AlN (408 nm)	AlN (51 nm)	10^{10} cm^{-2}
A830	Si(111) non incliné	AlN (600 nm)	AlN (175 nm)	gradient de densité 10^{8} - 10^{11} cm^{-2}

TAB. 3.2 – Description des échantillons étudiés dans cette section.

3.6.1 Défauts profonds de l'AlN

Le spectre en trait continu rouge de la figure 3.33 a été obtenu au cours de nos études préliminaires pendant la période d'optimisation de notre dispositif de μPL sur l'échantillon A489, de densité moyenne de boîtes GaN/AlN (10^{11} cm^{-2}). Le laser d'excitation est un laser HeCd d'énergie d'excitation de 3.81 eV.

La raie de luminescence des boîtes est centrée à 3 eV et s'étale sur plus de 400 meV. Nous observons sur la queue haute énergie des raies relativement fines de 10 meV de largeur, comparable à celle des raies d'émission de boîtes quantiques présentées par l'équipe du professeur Arakawa dans la référence [75]. Cependant, ces raies apparaissent dans les spectres réalisés dans de multiples endroits de l'échantillon, et toujours à la même énergie.

Nous en concluons donc qu'il ne s'agit pas de raies d'émission de boîtes uniques. Pour vérifier si ces pics ne proviennent d'une autre couche de l'échantillon et en particulier de l'AlN, nous avons mesuré le spectre de μPL obtenu sur l'échantillon témoin A567 constitué uniquement de la couche tampon AlN sur substrat Si, élaboré dans les mêmes conditions de croissance que l'échantillon A489 (En trait continu noir sur la figure 3.33). Nous remarquons une raie de luminescence large, structurée par des pics fins autour de 3.2 eV. Le signal de luminescence dans cette gamme d'énergie provient de la "bande bleue" de l'AlN [82]. Les pics fins sont identifiés comme étant les raies d'émission des défauts profonds de l'AlN (équivalent de la bande jaune du GaN massif).

Nous remarquons que les pics fins provenant des défauts profonds de l'AlN sont situés dans la même gamme d'énergie que les raies fines du spectre de l'échantillon A489.

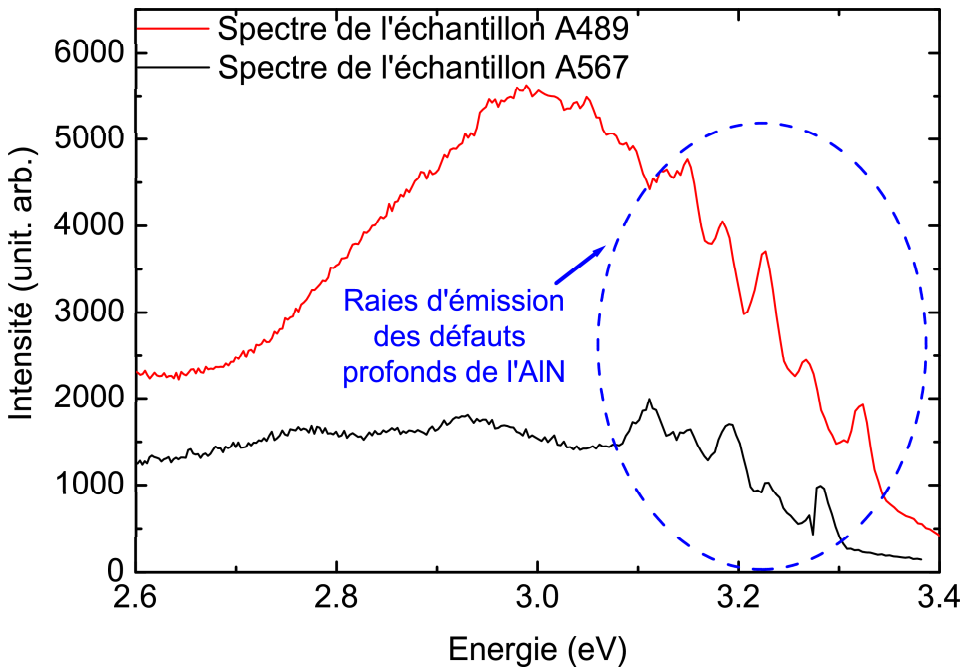

FIG. 3.33 – Spectres de μPL des échantillons A489 (avec boîtes quantiques, en rouge) dans une zone non masquée et A567 (sans boîtes quantiques, en noir). La puissance d'excitation est de l'ordre de 200 kW cm^{-2}.

Nous concluons donc que les pics apparaissant sur les spectres des échantillons de boîtes proviennent d'une catégorie de défauts profonds de l'AlN.

Toutefois, ces raies fines n'apparaissent qu'à certains endroits de l'échantillon correspondant à une surface de l'ordre du μm^2. Ces défauts sont donc localisés spatialement. Compte tenu de la résolution spatiale de notre dispositif (1 μm), nous noterons que la μPL semble nous permettre d'isoler un défaut unique.

Des méthodes de croissance assez sophistiquées permettent de réduire la densité de défauts des couches épaisses de GaN et d'AlN (un exemple est exposé dans la référence [82]). Afin de diminuer le taux de défauts dans la barrière AlN, une méthode simple est de faire croître des couches relativement épaisses. En effet plus la couche d'AlN sera épaisse et plus les défauts auront eu le temps de relaxer dans la matrice cristalline. L'AlN proche de la surface est ainsi de meilleure qualité.

3.6.2 Choix de la source laser

Nos études préliminaires de TRPL (voir chapitre 2.5) nous ont menés à la conclusion que les petites boîtes étaient les meilleurs candidates pour des études de μPL. Cependant nous n'avons pas trouvé directement la source laser adéquate pour exciter leur photoluminescence. Par ordre chronologique et de disponibilité dans le laboratoire, nous avons utilisé un laser HeCd, le Titane-Saphir triplé utilisé habituellement en TRPL, puis un

laser à Argon doublé en fréquence.

Laser HeCd

Le laser HeCd a une énergie d'excitation de 3.81 eV. Il nous a été utile afin de mettre en évidence la contribution des défauts profonds de l'AlN (voir figure 3.33). Cependant il ne nous permet pas d'exciter efficacement les petites boîtes de nos échantillons qui émettent au-dessus du gap du GaN ($\simeq$ 3.71 eV). En particulier nous n'observons pas sur la figure 3.33 de signal des boîtes au-delà de la bande bleue de l'AlN. Les boîtes quantiques émettant au-dessus de 3.4 eV ne sont pas excitées.

Laser Titane-Saphir triplé en fréquence

Nous avons par la suite utilisé le laser Titane-Saphir impulsionnel triplé en fréquence. L'énergie des photons émis par le laser TiSa est de 1.57 eV, soit 4.7 eV après doublage puis triplage de fréquence. Il nous permet de photo-créer les paires e-h directement dans la couche de mouillage des boîtes (transition estimée à 4.6 eV). Le doubleur de fréquence est intégré dans le sélecteur d'impulsions qui permet de réduire le taux de répétition des impulsions. Cependant, afin d'avoir une puissance moyenne d'excitation maximale, nous utilisons la cadence de répétition la plus élevée de 82 MHz. La densité d'excitation est de l'ordre de 70 W/cm^2 dans le plan focal de l'objectif.

La figure 3.34 montre un spectre de μPL réalisé à l'aide du Ti-Sa triplé sur l'échantillon A656. L'échantillon est élaboré sur substrat silicium incliné et présente un gradient de densité de boîtes (voir section 3.5.1). Selon des images AFM, la densité de boîtes dans certaines zones de cet échantillon est de l'ordre de 10^9cm^{-2}.

Sur ce spectre nous voyons les raies d'émission de deux populations de boîtes centrées respectivement à 3.3 eV (grosses boîtes) et 3.6 eV (petites boîtes). Nous utilisons ici un réseau dispersif de 300 traits de façon à avoir une gamme spectrale de 1.2 eV de largeur.

La figure en encart est un agrandissement de la raie à haute énergie de ce spectre. Nous remarquons qu'elle est très structurée. Nous résolvons des pics fins de 4 meV de largeur à mi-hauteur (limitée par la résolution spectrale de notre dispositif). Nous attribuons ces pics fins aux raies d'émission de boîtes quantiques individuelles.

Nous remarquons un signal de fond continu assez intense sous les pics fins. Ce signal de fond ne provient pas des défauts profond de l'AlN, car ils émettent à plus basse énergie, et n'est pas présent sur les spectres obtenus sur l'échantillon témoin A567. Nous pensons que ce fond continu est essentiellement dû aux boîtes présentes dans le champ de l'objectif hors de l'axe de celui-ci.

Toutefois, l'utilisation du laser Ti-Sa présente deux inconvénients :

- Aspect du spot. Le faisceau du Ti-Sa est légèrement divergent et après le passage dans le cristal tripleur de fréquence il est allongé et adopte une forme de batonnet. Ce profil du faisceau laser dégrade l'image du spot créé par l'objectif. Le spot laser

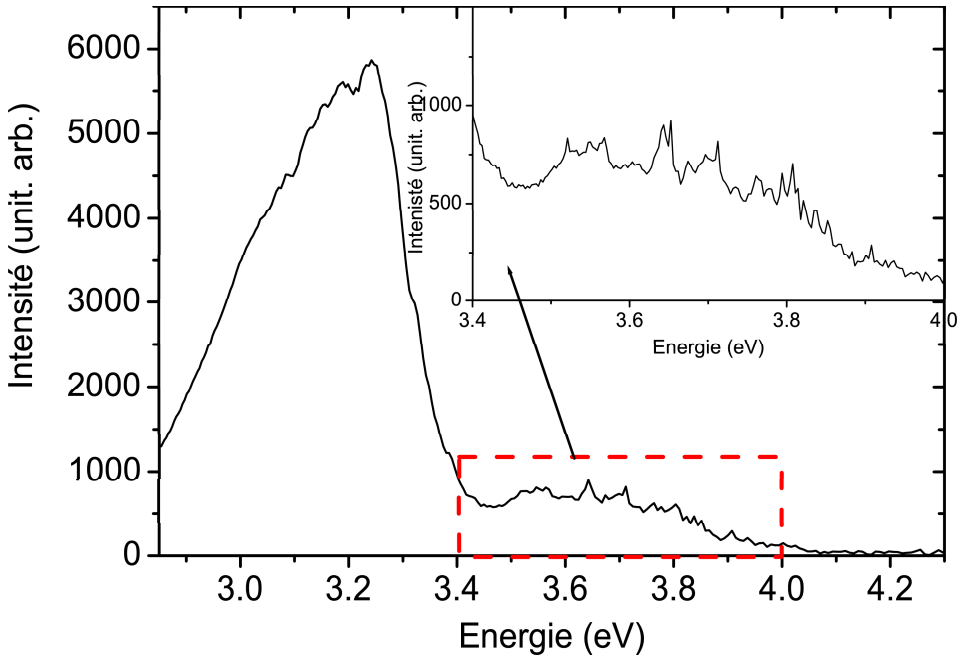

FIG. 3.34 – Spectre de μPL de l'échantillon A656 non masqué dans une zone faible densité (10^9cm^{-2}), excité par le TiSa triplé à 4.7 eV. Il résulte de la moyenne de 10 acquisitions de 1 seconde. En encart, agrandissement du spectre entre 3.5 et 4 eV

est large et a un diamètre supérieur à 5 μm. Ainsi dans ces conditions, même avec un échantillon de faible densité de boîtes, nous parvenons difficilement à isoler la luminescence d'une boîte individuelle car nous en excitons un trop grand nombre ; notament le fond continu en-dessous des pics fins est trop intense.

– Faible réserve de puissance. Notre laser Ti-Sa a une puissance de sortie effective de 10 mW après le tripleur de fréquence (équivalent à 70 W/cm^{-2} dans le plan focal de l'objectif). Cette puissance d'excitation est trop faible pour permettre un réglage aisé.

Laser argon doublé en fréquence

La figure 3.35 montre un spectre de μPL réalisé sur l'échantillon A570 à travers un trou du masque, excité par une source laser Argon doublé continu (Coherent FRED) émettant à 244 nm (5.07 eV), avec une puissance de sortie maximale de 150 mW. La densité de boîtes de cette échantillon est équivalente à celle de l'échantillon A656. La puissance d'excitation est de 2 kW.cm^{-2}.

Les raies fines de ce spectre à 3.5 eV sont la signature des raies d'émission de boîtes uniques de petite taille. Par rapport à nos résultats préliminaires de la figure 3.34, le nombre de pics fins est plus faible et le fond continu est moins intense. Le masque joue donc bien son rôle, il permet à la fois d'exciter un plus petit nombre de boîtes quantiques, mais aussi d'atténuer la luminescence des boîtes hors du centre du champ de l'objectif.

Tous les spectres que nous présenterons dans la suite de ce manuscrit sont obtenus à partir du laser argon doublé en fréquence [4].

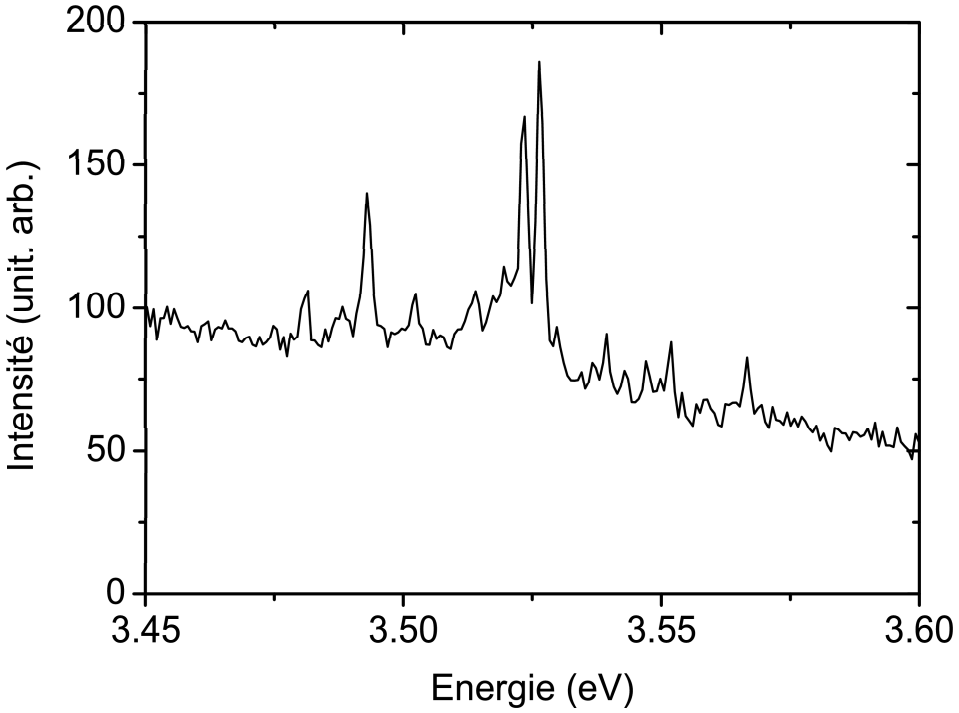

FIG. 3.35 – Spectre de μPL de l'échantillon A570 collecté à travers un trou du masque, excité par un laser Argon doublé. Il résulte de la moyenne de 10 acquisitions de 10 secondes. La densité d'excitation est de 2 kW cm^{-2}.

3.6.3 Clignotement et photo-noircissement de la luminescence des boîtes

Le clignotement et le photo-noircissement de la luminescence sont des problèmes bien connus dans les nano-cristaux [83]. Ces phénomènes s'y produisent lorsqu'un nanocristal est ionisé (par effet Auger) : alors que la plupart des électrons et des trous se recombinent par paire, l'un d'entre eux subsiste dans le nano-cristal qui devient chargé. Dans un nano-cristal ionisé les mécanismes de recombinaison non radiatifs des paires e-h photo-créées sont privilégiés. Lorsque la charge excédentaire est neutralisée par une autre charge, les recombinaisons e-h redeviennent radiatives. Ainsi l'émission des nano-cristaux est ponctuée par un effet de clignotement dont la fréquence moyenne dépend de celle de l'effet Auger. Le photo-noircissement quant-à lui intervient lorsque la charge excédentaire ne peut pas être neutralisée : le nano-cristal demeure "noir".

Ces phénomènes sont moins fréquemment observés dans les boîtes quantiques auto-organisées, car l'effet Auger y est moins efficace que dans les nano-cristaux. Selon la

[4]Merci à Sandrine Juillaguet de l'avoir mis à notre disposition.

référence [84] le mécanisme principal de ionisation des boîtes quantiques auto-organisées CdTe est l'échappement thermique d'une des charges d'un exciton confiné dans une boîte.

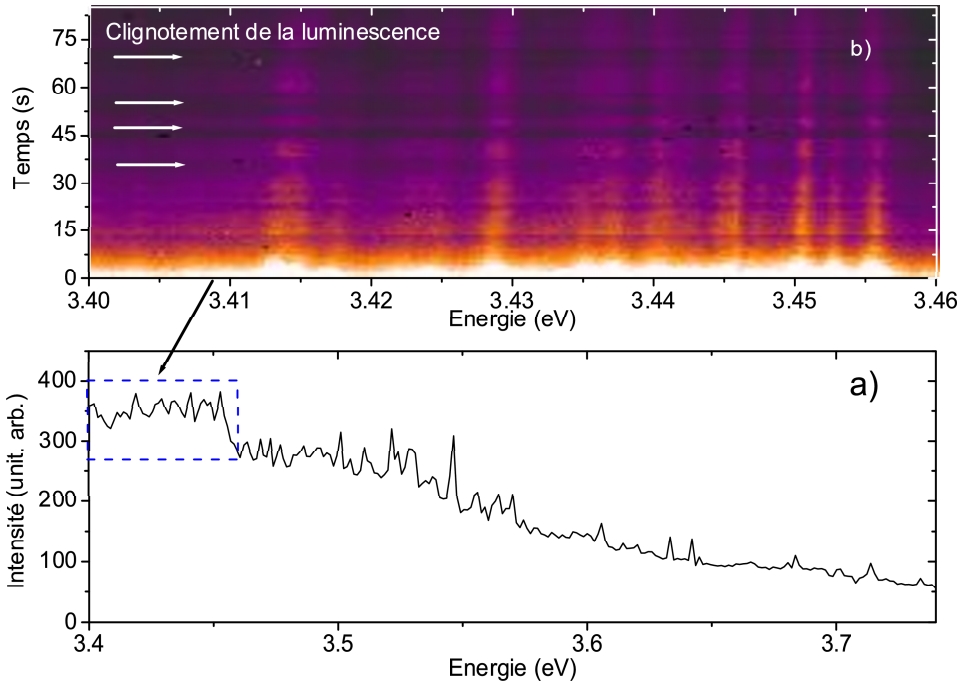

FIG. 3.36 – (a) Spectre de μPL de l'échantillon A656 résultant de la moyenne de 85 spectres de 10 secondes d'acquisition. (b) Evolution temporelle de ces spectres par pas de 10 s entre 3.4 et 3.46 eV. La densité d'excitation est de 1 kW cm^{-2}, T=10 K.

Le clignotement dans les boîtes GaN/AlN hexagonales

Nous avons fréquemment observé le phénomène de clignotement sur les raies d'émission des boîtes individuelles hexagonales GaN/AlN. Sur la figure 3.36, l'image en fausses couleurs représente l'évolution temporelle de la luminescence de boîtes GaN/AlN collectée à travers un trou du masque de l'échantillon A570. Les flèches horizontales montrent ces effets de clignotement. Notons que le signal ne s'annule pas, mais diminue de 20% pendant les phases "sombres". La particularité du clignotement dans nos échantillons est qu'il ne concerne pas seulement la raie d'émission d'une boîte. La figure 3.36.b montre que toutes les raies de la plage spectrale 3.40-3.46 eV clignotent, mais cela est vrai de l'intégralité des raies du spectre de la figure 3.36.a, dont l'évolution temporelle n'est pas présentée pour raison de clarté.

Le photo-noircissement

Sur la figure 3.37, nous avons tracé l'évolution de l'intensité intégrée des spectres de la figure 3.36 au cours du temps. On remarque que l'intensité globale de la luminescence de l'échantillon chute de 60% en 2 minutes puis diminue beaucoup plus lentement. Cette

série de spectres a été acquise en exposant à t=0 pour la première fois cette zone de l'échantillon au faisceau laser.

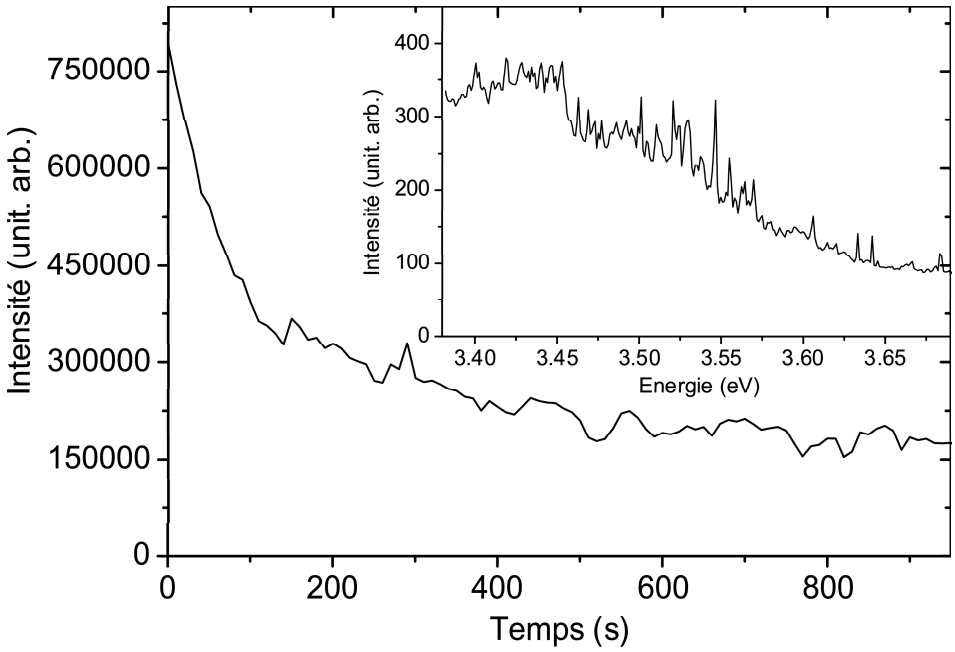

FIG. 3.37 – Evolution temporelle de l'intensité intégrée d'une série de spectres de μPL de l'échantillon A656 par pas de 10 s. En encart, moyenne de ces spectres sur 85 acquistions.

Ce phénomène caractérise le photo-noircissement de nos échantillons et est observé sur les échantillons masqués et non masqués. Il ne semble donc pas lié à la présence du masque métallique.

Sur les échantillons non masqués, le photonoircissement se produit quand nous utilisons une densité de puissance d'excitation supérieure à 80 W/cm^2. En-dessous de cette densité de puissance d'excitation, nous pouvons travailler sur la même zone de l'échantillon pendant une heure d'exposition. L'atténuation du signal est ressentie aussi bien sur les raies d'émission des boîtes que sur le fond sous-jacent. Cependant, ce phénomène n'est pas irréversible, car après avoir réchauffé puis refroidi le lendemain l'échantillon, nous retrouvons un signal normal, stable en intensité.

3.7 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que l'étude des propriétés optiques des boîtes quantiques individuelles de nitrures demande de nombreux développements expérimentaux. L'une des propriétés importantes de notre dispositif de μPL est l'achromatisme. Cette denière fonction est réalisée par l'utilisation quasi-exclusive de miroirs sphériques et parabolique jouant le rôle des lentilles optiques dans un dispositif de μPL classique. Cependant, beaucoup de précautions doivent être prises afin de réduire les aberrations de sphéricité

introduites par ces miroirs. Après optimistaion de notre dispositif, nous obtenons une résolution spatiale de 1.5 μm.

Le dispositif de μPL n'est pas suffisant pour isoler une boîte et doit être couplé à d'autres techniques. Le développement de nouvelles méthodes de croissance a notament permis de réduire la densité de boîtes de typiquement 10^{12} cm^{-2} dans GaN/AlN à 10^{8} – 10^{10} cm^{-2}. Dans certains cas, il nous a été nécessaire de masquer les échantillons par une technique de lithographie par nanosphères, afin d'exciter et de collecter la luminescence provenant d'un faible nombre de boîtes.

Nous avons enfin présenté les difficultés rencontrées avant de parvenir à mesurer un spectre "exploitable" de boîte unique. Le choix de la source laser s'est révélé crucial dans notre étude. Voulant étudier les plus petites boîtes, une source laser d'énergie d'excitation adaptée nous a été indispensable. Nous avons vu que l'argon doublé continu est la source idéale pour exciter ces petites boîtes. La qualité de mode de ce laser permet aussi d'avoir un spot homogène dans le plan de focalisation de l'objectif, et une densité de puissance d'excitation suffisante. Nous avons été confrontés aux phénomènes de clignotement et de photo-noircissement des spectres de boîtes uniques. Il nous a été impossible de nous en affranchir, mais nous avons tenté de les maîtriser au mieux en limitant l'exposition de l'échantillon au faisceau laser.

Nous avons présenté dans ce chapitre des résultats préliminaires aux études physiques : les spectres présentent des raies fines mais encore nombreuses. L'optimisation constante du dispositif de μPL, et surtout la faible densité de boîtes dans les derniers échantillons, nous a permis au cours des derniers mois, d'obtenir de "beaux" spectres d'une boîte quantique isolée (voir chapitre V).

Chapitre 4

Diffusion spectrale

De manière générale, dans les hétérostructures semiconductrices fabriquées par épitaxie, il subsiste toujours un certain nombre de défauts ou d'impuretés dans la matrice cristalline. Ces derniers constituent des pièges potentiels pour les porteurs de charge libres du matériau. Par exemple, le piégeage d'un porteur dans un défaut proche d'une boîte quantique va induire sur cette dernière une variation du champ électrostatique local, qui se traduit sur les propriétés optiques de la boîte par un effet Stark. Lorsqu'un grand nombre de pièges sont présents autour d'une boîte quantique et que les phénomènes de piégeage/dépiégeage sont fréquents, le champ électrostatique local fluctue de manière aléatoire. Cette influence de l'environnement sur les propriétés optiques des nano-objets porte le nom de diffusion spectrale.

La diffusion spectrale a été observée sur les raies d'émission d'un grand nombre d'objets nanoscopiques individuels tels que les ions de terre rare [85], les nanocristaux [83], et les boîtes quantiques auto-organisées [86]. Afin de simplifier notre discours, nous nous restreindrons dans ce chapitre aux études de diffusion spectrale menées sur les boîtes quantiques auto-organisées. Des travaux récents ont montré que la diffusion spectrale peut renseigner sur la nature des transitions excitoniques d'une boîte quantique donnée [86], et qu'elle permet de comprendre l'origine de l'élargissement des raies d'émission des boîtes quantiques dans des régimes où l'interaction avec le réseau cristallin ne pouvait l'expliquer [87].

Dans le domaine des boîtes quantiques à base de nitrures, le phénomène de diffusion spectrale a été mis en cause afin d'expliquer l'élargissement inhomogène des raies d'émission des tous premiers spectres sur boîtes quantiques GaN/AlN hexagonales, obtenus par Kako *et al.* [75]. Des résultats similaires à ceux que nous allons présenter ont été obtenus très récemment sur les boîtes GaN/AlN sur plan (a) [69].

Dans ce chapitre, nous commencerons par passer en revue les principaux résultats de diffusion spectrale obtenus sur boîtes uniques des semiconducteurs II-VI et III-V. Puis nous présenterons nos résultats expérimentaux et leur interprétation. Nous présenterons en particulier les échelles de temps et d'énergie mises en jeu. Enfin nous discuterons du rôle de la diffusion spectrale sur l'élargissement inhomogène des raies de boîtes uniques.

4.1 Résultats antérieurs sur les boîtes quantiques auto-organisées

4.1.1 Première mise en évidence expérimentale

Les travaux de Türck *et al.* [88] ont été parmi les premiers à avoir mis en évidence la diffusion spectrale des raies d'émission de boîtes quantiques auto-organisées : le spectre de la figure 4.1.(a) est obtenu à partir d'une expérience de cathodoluminescence réalisée sur un échantillon de boîtes quantiques CdSe/Zn(S,Se). Plusieurs raies d'émission de boîtes individuelles sont observées.

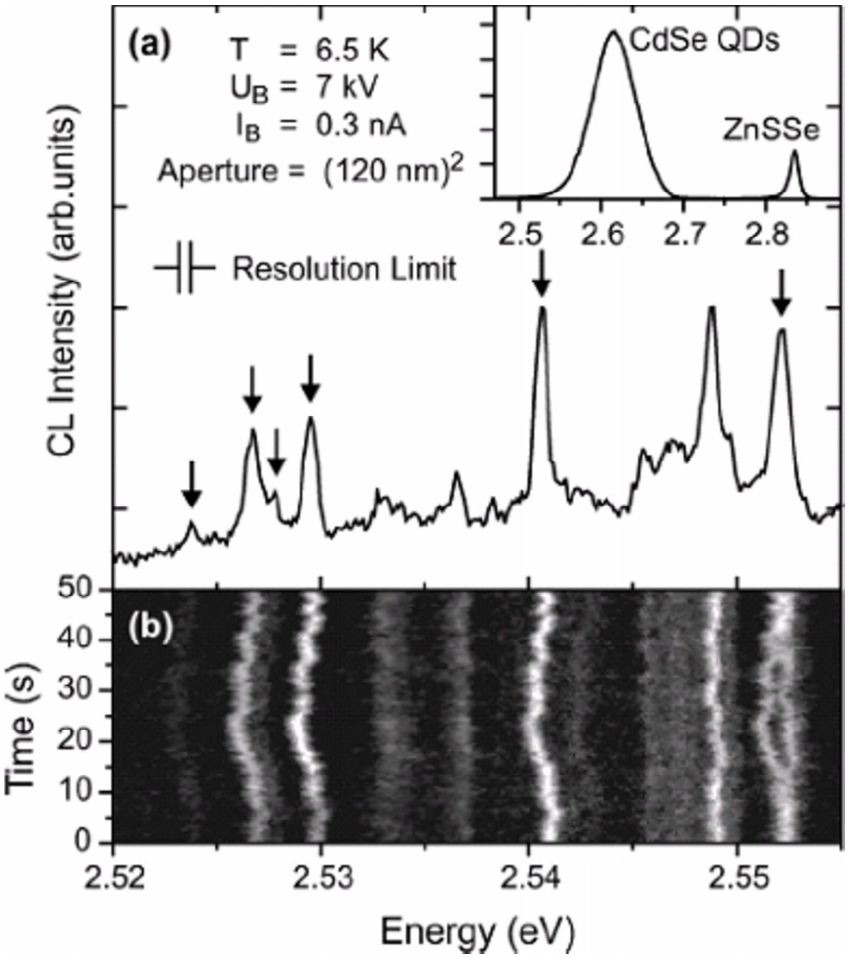

FIG. 4.1 – (a) Spectre de cathodoluminescence (CL) d'un échantillon de boîtes quantiques CdSe/Zn(S,Se). Le spectre en encart provient d'une surface large de 40×60 μm^2 de l'échantillon. (b) Evolution temporelle des raies du spectres (a) par pas de 0.5 s. L'intensité de la luminescence est représentée en niveaux de gris [88].

L'image de la figure 4.1(b) illustre l'évolution temporelle de ce spectre. Nous observons clairement le phénomène de diffusion spectrale sur toutes les raies d'émission des boîtes quantiques : leur position spectrale fluctue au cours du temps. Les six raies repérées par

des flèches verticales, figure 4.1(b), fluctuent spectralement de façon synchrone. Ce comportement des raies s'explique par le fait que les défauts et les impuretés sont localisés de façon aléatoire. En effet chaque boîte possède sont propre environnement de pièges. Elle subira donc au cours du temps une fluctuation singulière de son champ électrostatique local. Les raies d'émission de deux boîtes différentes auront ainsi des fluctuations spectrales non corrélées dans le temps. Inversement les raies d'émission dont les fluctuations spectrales sont corrélées dans le temps proviennent obligatoirement de la même boîte quantique : c'est le cas des raies repérées par des flèches sur la figure 4.1(b).

4.1.2 Amplitude des fluctuations spectrales

Moment permanent et polarisabilité de la paire e-h

De nombreuses études théoriques [89, 90] et expérimentales [91, 92] ont été réalisées sur l'effet Stark quantique confiné dans les boîtes des semiconducteurs II-VI et III-V. Expérimentalement, ces études sont réalisées en appliquant sur la boîte un champ électrique externe variable d'amplitude F.

Ces d'études permettent d'affiner la connaissance du profil du potentiel de confinement, des effets de localisation des porteurs dans les boîtes quantiques, et de déterminer la dépendence de l'amplitude des fluctuations spectrales d'une raie d'émission excitonique avec l'amplitude du champ électrique. Comme le montrent les résultats théoriques des références [91, 89] l'amplitude Σ de la variation d'énergie d'une raie excitonique provenant d'une boîte quantique unique soumise à un champ électrique externe $\vec{F}$ (perpendiculaire ou tangent au plan de croissance) s'écrit dans une approche perturbative au second ordre :

$$\Sigma = \mu F - \alpha F^2 \tag{4.1}$$

où μ est le moment dipolaire permanent et α la polarisabilité du dipôle electron-trou (e-h) confiné dans la boîte.

Effet électrostatique d'un porteur localisé près d'une boîte

Lors du piégeage d'un porteur (de charge q) sur un défaut situé à une distance d de la boîte quantique, le champ électrostatique au niveau de la boîte vaut : $F(d) = \frac{q}{4\pi\epsilon_{eff}d^2}$, avec ϵ_{eff} est la constante diélectrique du matériau. L'amplitude de la diffusion spectrale dépend donc intrinsèquement des propriétés diélectriques (ϵ_{eff}) et électroniques (α, μ) du matériau.

Comparaison entre matériaux

Cependant il n'est pas facile d'établir un lien direct entre la valeur de ces paramètres et l'amplitude de la diffusion spectrale des boîtes selon le matériau considéré. Dans les boîtes InAs/GaAs l'amplitude de la diffusion spectrale induite par les charges ponctuelles

piégées dans l'environnement des boîtes est de l'ordre de la centaine de μeV [93]. Dans les boîtes CdTe/ZnTe elle est de l'ordre du meV [86, 94]. Pour ces matériaux, le moment dipolaire permanent μ peut être considéré comme nul car les champs piézoélectrique et de polarisation spontanée y sont négligeables. L'amplitude Σ de la diffusion spectrale est donc du second ordre en F (voir équation 4.1). Dans les systèmes de type InGaN/GaN la diffusion spectrale des raies d'émission des boîtes quantiques est aussi de l'ordre du meV [67] malgré la présence d'un champ interne dépassant 1 MV/cm [36] qui induit un fort dipôle électron-trou.

Dans le cas des boîtes GaN/AlN, le champ électrostatique interne est de l'ordre de 9 MV/cm, induisant aussi un fort moment dipolaire permanent μ. On s'attend donc à avoir des amplitudes typiques de fluctuation spectrale d'un ordre de grandeur plus élevé que ceux que nous venons de citer pour les boîtes quantiques des semiconducteurs II-VI et III-V. Nous en discuterons lors de l'interprétation de nos résultats.

Diffusion spectrale et complexes excitoniques

La figure 4.2.(a), provenant des études expérimentales de L. Besombes et al. [86], montre l'évolution temporelle des raies d'émission d'une boîte CdTe isolée en μPL. Les raies notées X, X^-, et X_2 sont respectivement celles des excitons neutre, chargé, et du biexciton, identifiées au préalable par des expérience de μPL sous champ magnétique. On remarque sur cette figure que les raies d'émission des complexes excitoniques X^-, X_2 et de l'exciton X fluctuent simultanément mais avec des amplitudes relatives différentes.

La figure 4.2(b) montre l'évolution de l'amplitude du décalage Stark de ces trois raies en fonction du temps. On remarque que le décalage Stark se produit dans le même sens pour les raies X et X_2 mais l'amplitude du décalage est deux fois moins grande pour cette dernière. La raie X^- quant à elle se décale de façon opposée à la raie excitonique, c'est-à-dire qu'un décalage vers les basses énergies de la raie X correspond à un décalage vers les hautes énergies de la raie X^-. Ces différences d'amplitude de diffusion spectrale s'expliquent par le caractère répulsif de l'interaction Coulombienne entre les porteurs de même charge des complexes excitoniques [86].

4.1.3 Diffusion spectrale et profil des raies d'émission de boîtes individuelles

A. Jankovic a développé pendant sa thèse [95] un modèle basé sur l'atome à deux niveaux afin de décrire l'influence électrostatique de tels pièges sur les propriétés optiques des boîtes. Les paramètres clefs apparaissant dans cette étude sont :

- le temps caractéristique τ_c de changement de configuration d'un ensemble de pièges influençant les raies d'émission du système à deux niveaux ;
- le temps de cohérence T_2 du système à deux niveaux, c'est-à-dire de l'exciton dans la boîte quantique, en l'absence de diffusion spectrale ;

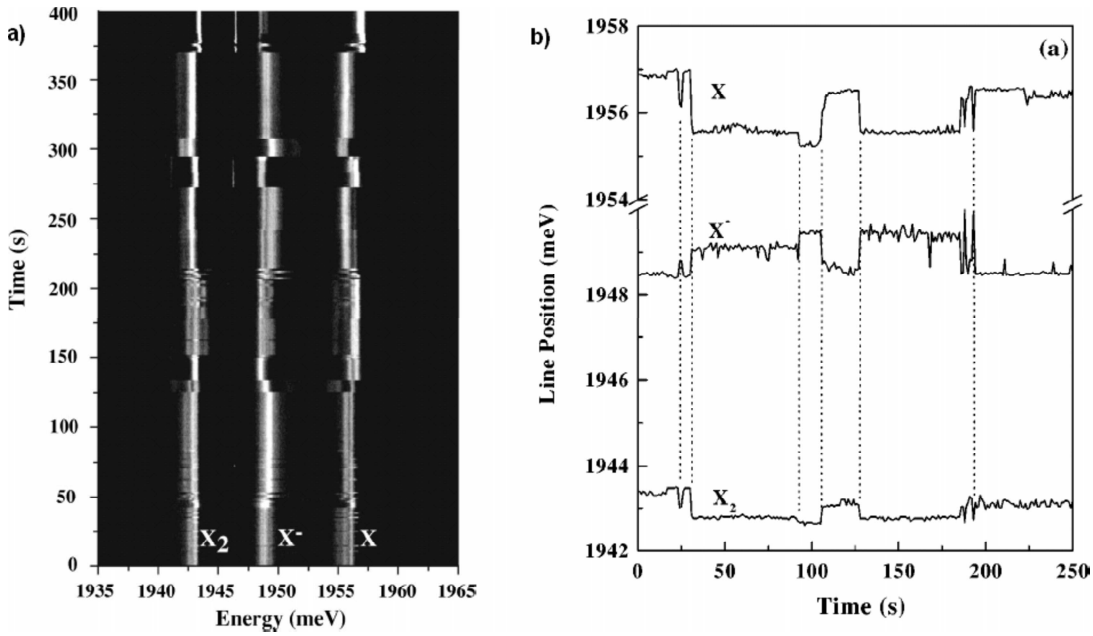

FIG. 4.2 – (a) Evolution temporelle des raies d'émission de complexes excitoniques d'une boîte quantique CdTe unique. (b) Amplitude du décalage en énergie des raies X, X^-, et X_2 en fonction du temps [86].

– le temps de réponse (ou temps d'acquisition) T_{det} du détecteur.

Trois régimes peuvent être identifiés :

1. $T_{det} \gg \tau_c \gg T_2$: Les fluctuations spectrales des raies sont trop rapides pour être résolues. On a un élargissement inhomogène des raies. Par exemple, pour une distribution gaussienne des décalages Stark, le profil de la raie sera gaussien.

2. $\tau_c \gg T_{det} \gg T_2$: La diffusion spectrale est résolue temporellement, on distingue alors les fluctuations spectrales des raies. Cela correspond au cas de la figure 4.1. S'il n'y a qu'un seul piège, on observe alternativement deux raies d'émission.

3. $\tau_c \ll T_2$: Le dipôle e-h n'a pas le temps de suivre l'effet de toutes les configurations électrostatiques imposées par l'ensemble des pièges. Il ne verra donc qu'une moyenne de toutes ces fluctuations. On obtient qu'une seule raie d'émission excitonique, élargie de manière homogène, dont la largeur est inférieure à l'amplitude moyenne Σ des décalages Stark. On est dans le régime dit de rétrécissement par le mouvement caractérisé par la relation $\Sigma\tau_c \ll \hbar$ [95]. Dit autrement, la raie d'émission est toujours élargie de manière homogène, mais la diffusion spectrale contribue à son élargissement.

Confrontation aux résultats expérimentaux sur les boîtes quantiques uniques InAs

Ce régime de rétrécissement par le mouvement a été observé par A. Berthelot et al. [87] sur la raie d'émission d'une boîte InAs/GaAs par une expérience de spectroscopie par transformée de Fourier. Cette technique de spectroscopie basée sur l'interférométrie permet de mesurer les profils de raie avec une résolution supérieure à celle d'un spectromètre à réseau. Son application aux boîtes quantiques uniques est décrite dans la référence [96].

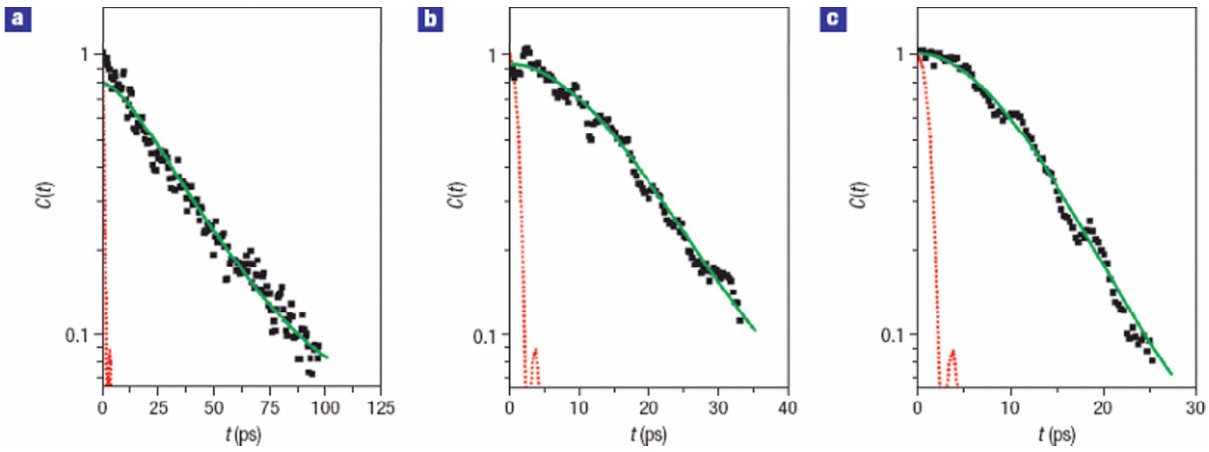

FIG. 4.3 – Contraste d'interférence du signal de photoluminescence d'une boîte quantique InAs/GaAs unique pour des densités d'excitation laser de (a) 0.18, (b) 0.72, et (c) 2.88 kW cm^{-2}. Sont représentés les résultats expérimentaux (points), la fonction réponse de l'appareil (courbe pointillée rouge), et la modélisation obtenue en convoluant la fonction réponse du système par le contraste d'interférence calculé (courbe verte) ; T=10 K [87].

La figure 4.3 montre l'évolution du contraste d'interférence de la raie excitonique de cette boîte en fonction de la densité de puissance d'excitation :

- A faible densité d'excitation (figure 4.3(a)) le contraste d'interférence varie exponentiellement, ce qui signifie que la raie a un profil lorentzien. On se situe donc dans un régime d'élargissement homogène de la raie d'émission de la boîte. La largeur à mi-hauteur de la raie est de 45 μeV, supérieure à la largeur intrinsèque de la raie à très faible excitation. Elle est due à la diffusion spectrale dans le régime du rétrécissement par le mouvement.
- A forte densité d'excitation (figure 4.3.(c)), le contraste d'interférence ne varie plus exponentiellement, le profil de raie se rapproche d'une gaussienne. On se trouve alors dans un régime d'élargissement inhomogène.
- Dans le régime intermédiaire (figure 4.3.(b)), les auteurs reproduisent leurs résultats expérimentaux par un modèle plus complet, dit stochastique.

4.2 Nos résultats sur boîtes uniques GaN/AlN hexagonales

4.2.1 Une diffusion spectrale aux multiples facettes

Après avoir présenté les échantillons, nous allons donner plusieurs exemples d'évolutions temporelles de spectre de boîtes uniques, typiques de ce que nous avons observé. Ils nous permettront d'établir les principales caractéristiques de la diffusion spectrale, dont l'analyse et l'interprétation feront l'objet de la section suivante.

Les échantillons

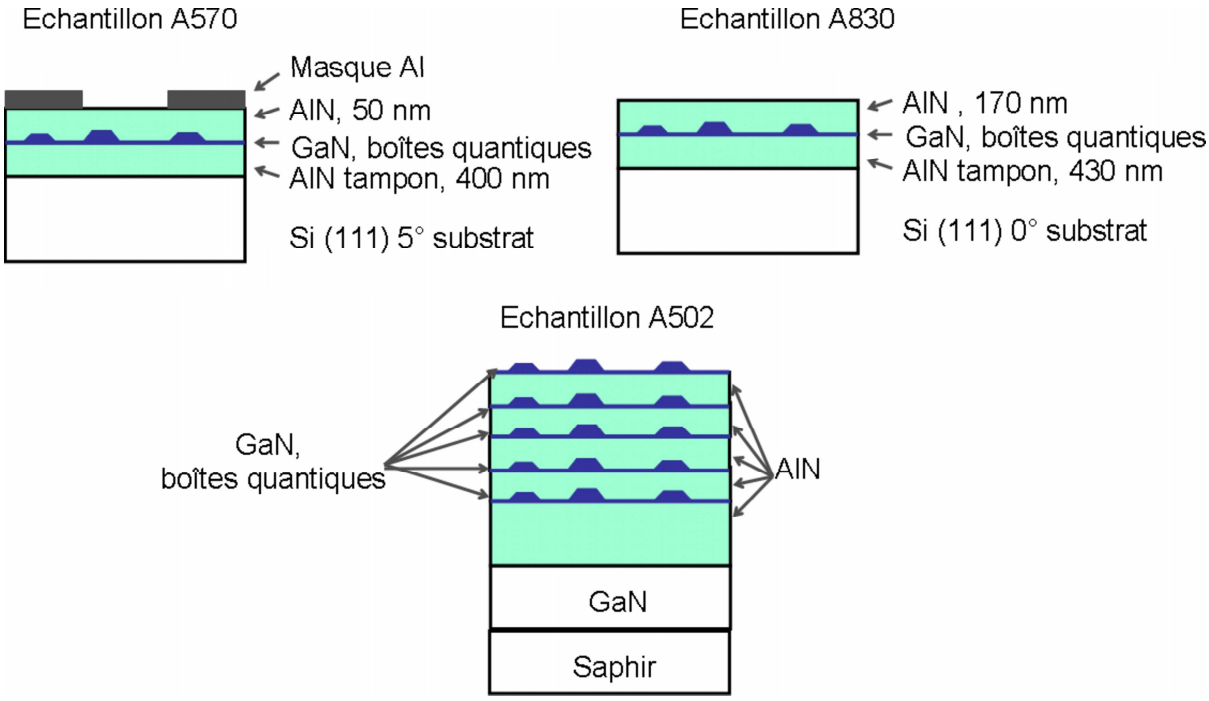

FIG. 4.4 – Echantillons de boîtes GaN/AlN hexagonales étudiés dans ce chapitre. Les échantillons A570 et A830 ont été élaborés par F. Semond (CRHEA, Valbonne). L'échantillon A502 a été réalisé par D. Simeonov dans l'équipe de N. Grandjean (EPFL, Lausanne).

Sur la figure 4.4, nous avons représenté la structure des échantillons de boîtes quantiques étudiés dans ce chapitre. L'échantillon A570 est crû sur substrat silicium incliné : sa face est désorientée de 5° par rapport au plan (111). Comme présenté dans la section 3.5.1, cette désorientation induit des marches à la surface du substrat et permet d'obtenir une plus faible densité de boîtes, de l'ordre est de l'ordre de 10^{10} cm^{-2}. Afin d'isoler les boîtes de cet échantillon, nous avons déposé un masque d'aluminium comportant des ouvertures de 0.5 μm de diamètre.

L'échantillon A830 possède un gradient de densité de boîtes. Dans certaines zones, la densité de boîte est de l'ordre de 10^8 cm^{-2}. La couche d'AlN qui recouvre les boîtes quantiques est plus épaisse que pour le A570. Il n'est pas nécessaire de le masquer.

L'échantillon A502 est un multi-plan de boîtes quantiques réalisé, à la différence des deux précédents, par MOCVD. Il contient en particulier un plan de boîtes non recouvertes. Ce dernier plan permet de mesurer par AFM la densité de boîtes, qui est plus faible que dans les échantillons MBE. Notons qu'il présente des cratères (V-pit) en surface.

Raies multiples

La figure 4.5 montre un spectre de μPL (en trait continu bleu) obtenu à travers une ouverture du masque métallique de l'échantillon A570. La densité d'excitation, dans le plan focal de l'objectif de μPL, est de 2 kW/cm^2. Ce spectre est caractérisé par des raies fines, signatures de la luminescence de boîtes individuelles. On remarque un fond continu qui s'atténue vers les hautes énergies. Ce fond continu est essentiellement dû aux autres boîtes se situant dans le champ de l'objectif dont la luminescence n'est pas totalement atténuée par le masque d'aluminium (voir chapitre III).

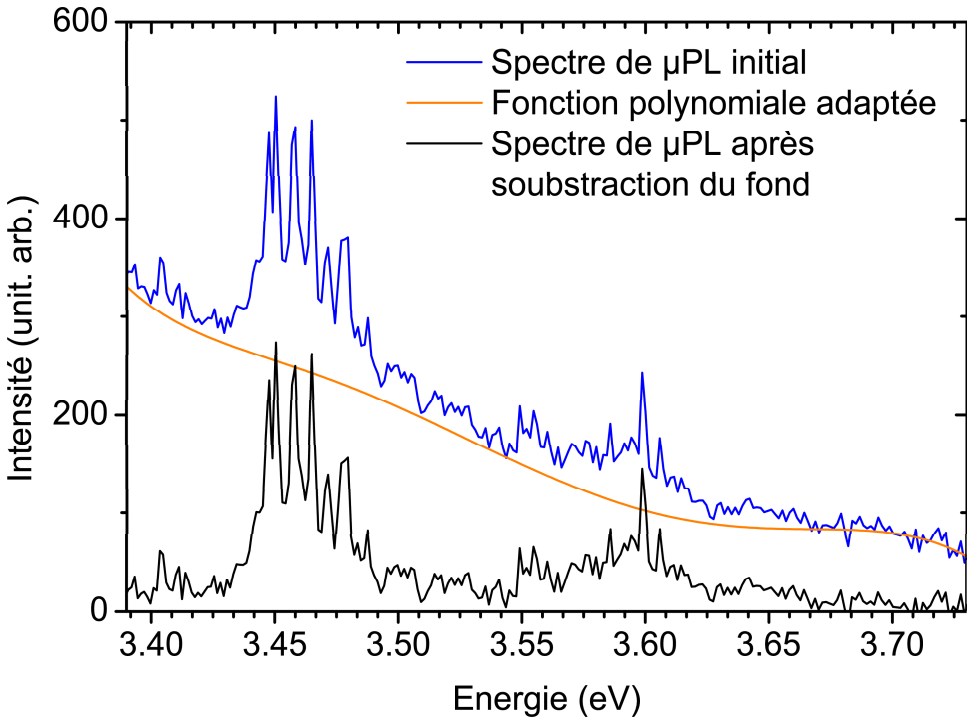

FIG. 4.5 – Spectre de μPL réalisé de l'échantillon A570 résultant de la moyenne de 300 acquisition de 10 secondes (spectre rouge). Le spectre noir résulte de la soustraction du fond continu par une fonction polynomiale adaptée.

Comme nous le voyons sur la figure 4.5, les raies d'émissons des boîtes sont assemblées en sous-groupes de 2 à 7 raies centrés respectivement à 3.40, 3.45 et 3.60 eV. La largeur à

mi-hauteur de la plupart de ces raies est limitée par la résolution spectrale (de l'ordre de 2 meV) de notre dispostif. Seules les raies B_6 et C_1 sont plus larges, respectivement de 4 et 3 meV. Ce résultat est encourageant, puisque les premiers spectres de boîtes uniques hexagonales publiés par Kako et *al.* [75] présentaient des raies d'émission élargies de l'ordre de 10 meV. Cependant à ce stade, nous ne sommes pas capable de déterminer le nombre de boîtes quantiques qui contribuent à ce spectre.

Gigue (jitter) et corrélations des raies d'émission

De façon à mettre en évidence l'effet de la diffusion spectrale, nous avons construit une image du même type que celle présentée dans la figure 4.1. Sur cette figure, chacun des 300 spectres représentés (1 par ligne horizontale de pixel) correspond à un temps d'acquisition de 10 s. Pour réaliser une telle image sur une gamme d'énergie de 250 meV, nous avons soustrait le fond continu de chacun des spectres par la même fonction polynômiale (courbe en trait continu rouge sur la figure 4.5. Le spectre en trait continu noir de la figure 4.5 résulte de cette soustraction. L'image en fausses couleurs de la figure 4.6(b) en montre l'évolution temporelle.

L'image bi-dimensionelle de la figure 4.6.(b) montre clairemement le phénomène de diffusion spectrale se manifestant sur les raies d'émission A_1, A_2, A_3, C_1 et C_2 : leur énergie fluctue au cours du temps. En comparant l'évolution temporelle des raies d'émissons A_1, A_2 et A_3 nous remarquons que ces trois raies ont une évolution temporelle synchronisée, c'est-à-dire que leurs fluctuations spectrales sont simultanées. Les mêmes remarques peuvent être faites entre les raies C_1 et C_2. Par analogie avec les travaux de Besombes et *al.* présentés plus haut, nous pouvons affirmer que ces deux sous-groupes de raies proviennent de deux boîtes quantiques distinctes que nous noterons respectivement A et C. En ce qui concerne le sous-groupe de raies B, nous ne sommes pas en mesure de résoudre dans cet intervalle de temps le phénomène de diffusion spectrale, et donc d'attribuer leur appartenance à une ou plusieurs boîtes de l'échantillon.

Sauts discrets de l'énergie d'émission

L'échantillon A830 présente des zones de très faible densité de boîtes ne nécessitant pas de masque d'aluminium pour les études en μPL. L'excitation laser et la luminescence des boîtes ne sont donc pas atténuées par la présence d'un masque comme pour l'échantillon A570. Dans ces conditions, nous pouvons utiliser de plus faibles densités d'excitation tout en ayant un bon rapport signal sur fond, avec des temps d'acquisition relativement courts (inférieur à 5 s) et avec une fente d'entrée du spectromètre fine.

Le spectre en noir sur la figure 4.7.(a) a été obtenu sur l'échantillon A830 en μPL. Il présente principalement deux pics fins (D_2 et E) sur un fond très structuré. Sur la figure 4.7.(b), nous avons été capables de résoudre temporellement et spectralement les sauts discrets de l'une de ces deux raies entre deux positions spectrales D_1 et D_2 occupées

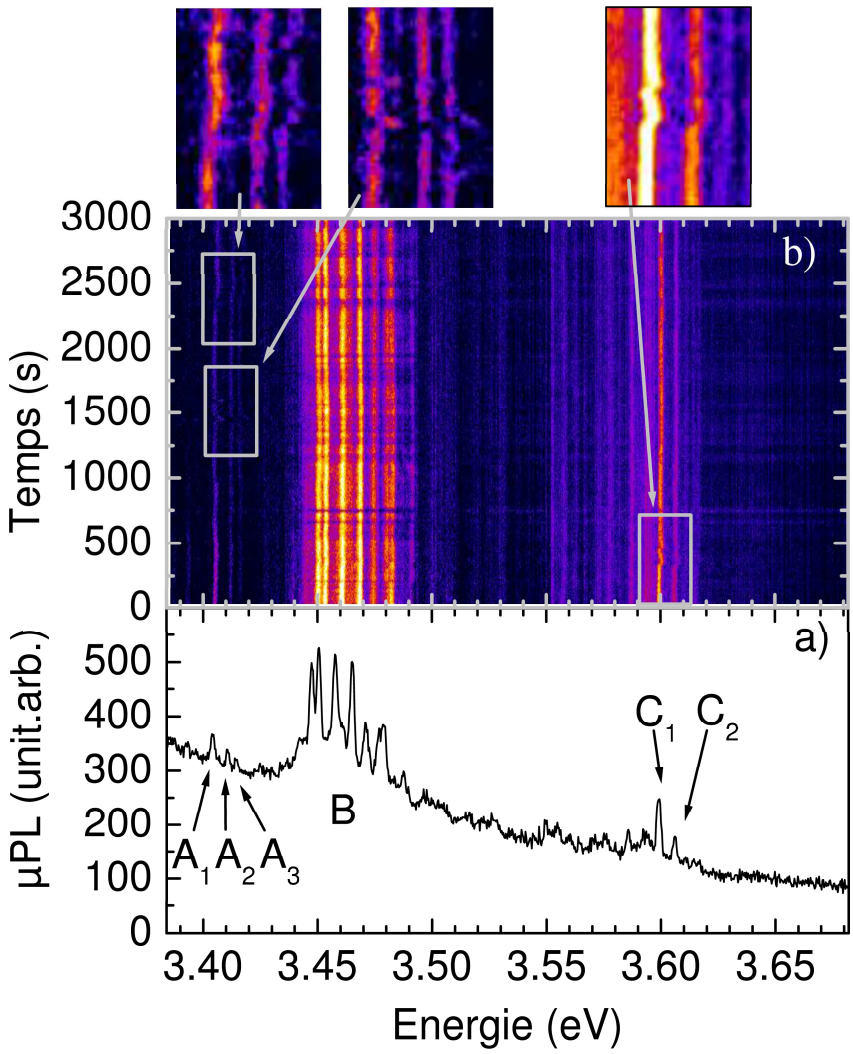

FIG. 4.6 – (a) Spectre de μPL de l'échantillon A570 résultant de la moyenne de 300 acquisition de 10 s. La densité de puissance d'excitation laser est de 2 kW cm^{-2}, T= 8 K. (b) Evolution temporelle de ces spectres par pas de 10 secondes. La résolution spectrale est ici de 2 meV [97].

chacune pendant plusieurs dizaines de secondes.

En identifiant les fenêtres temporelles pendant lesquelles la raie d'émission de cette boîte se trouve en D_1 ou en D_2 et en prenant la moyenne des spectres selon ces deux types de fenêtres temporelles, nous avons extrait de nos résultats les deux spectres (en trait continu rouge et noir) présentés sur la figure 4.7(a). L'écart entre ces deux raies est de 4 meV. Notons que la raie D_3 (voir figure 4.7(a)) apparaît simultanément dans le spectre avec la raie D_2. Nous discuterons de son interprétation dans la section suivante.

La fluctuation aléatoire de la position spectrale de la raie est caractéristique du phénomène de diffusion spectrale. Nous attribuons ces sauts discrets à l'effet électrostatique induit par le piégeage et le dépiégeage d'une seule charge dans un unique piège proche de cette boîte.

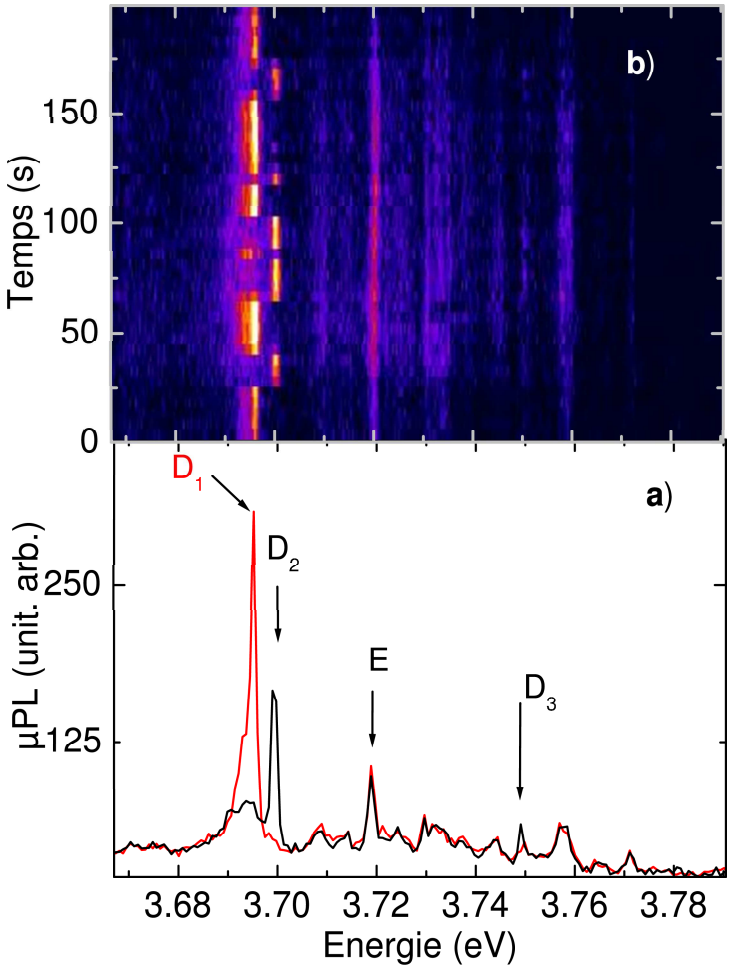

FIG. 4.7 – (a) Spectres de μPL de l'échantillon A830 résultant d'acquisitions de 5 secondes moyennées sur deux types de fenêtres temporelles différentes pour lesquelles la raie d'émission de la boîte D est respectivement en D_1 (spectre rouge) ou en D_2 (spectre noir). La densité de puissance d'excitation est de P_0=230 mW cm^{-2}. (b) Evolution temporelle de ces spectres par pas de 5 s. La résolution spectrale est ici de 1 meV.

Une ou deux raies ?

Un piège dans le voisinage d'une boîte n'est pas actif en permanence, comme le montre la figure 4.8(a), résultant de l'acquisition de 160 spectres d'une seconde obtenus par μPL sur l'échantillon A830. La diffusion spectrale de la raie d'émission de cette boîte est tout d'abord continue. Puis à partir de t=70 s, un piège situé dans le voisinage proche de la boîte devient actif pendant une dizaine de seconde (voir zone de l'image encadrée par un rectangle vert), et la raie de la boîte se dédouble. Les figures 4.8.(b) et (c) montrent chacune un spectre d'une seconde d'acquisition à l'intérieur de ces deux régimes de diffusion spectrale.

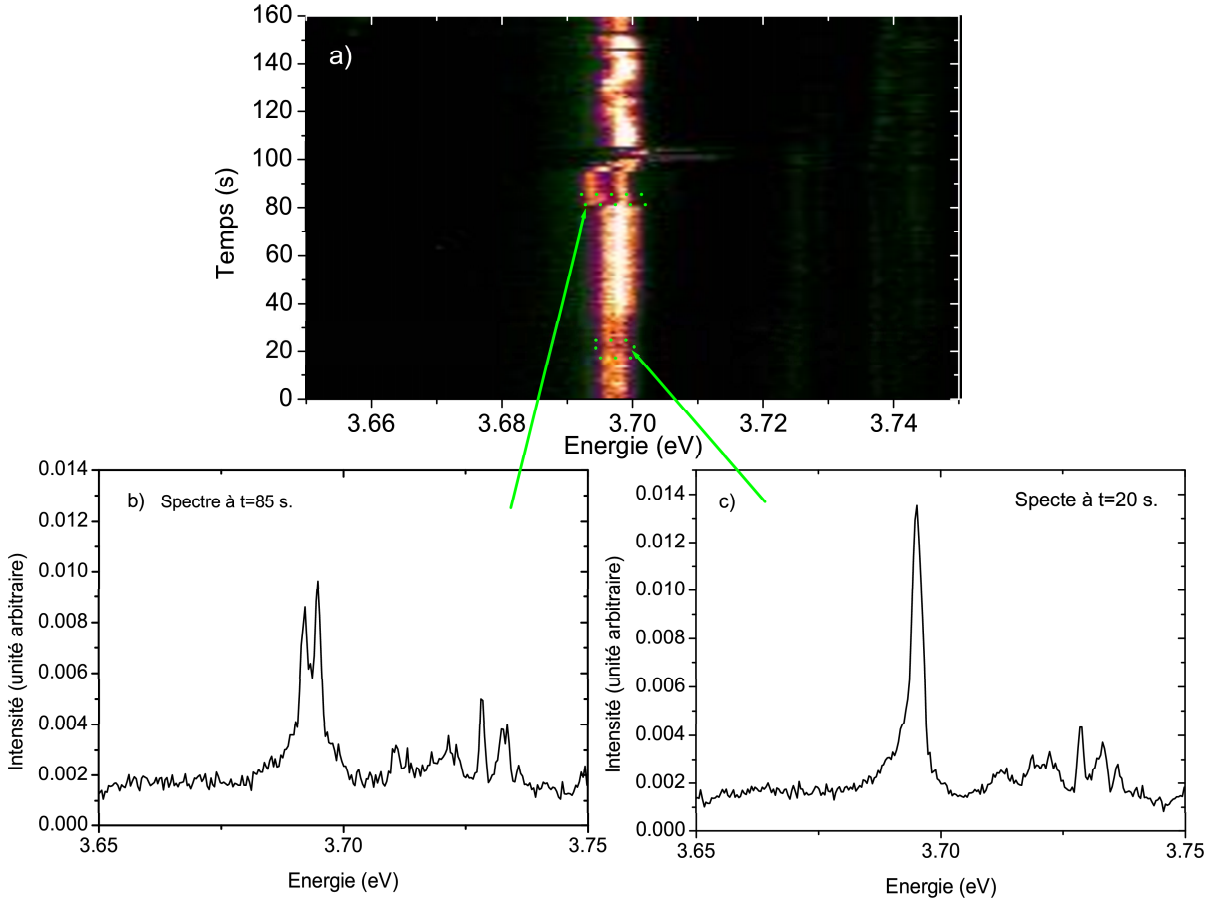

FIG. 4.8 – (a) Evolution temporelle des spectres de μPL de l'échantillon A830 par pas d'une seconde. Spectres d'une seconde d'acquisition (b) à t=20 s et (c) t=85 s. La densité d'excitation est de 230 W/cm^2, T=10 K.

Glissement continu d'une raie

Enfin nous cloturons cette section par des spectres de boîtes GaN/AlN hexagonales uniques obtenus sur l'échantillon A502 (en collaboration avec D. Simeonov). La figure 4.9.(a) montre une configuration de diffusion spectrale similaire à celles présentées précédemment : la raie à 3.616 eV fluctue de quelques meV. Cependant la figure 4.9.(b) présente une situation originale : l'une des raies se décale continûment et de façon monotone sur 200 meV. Cet effet sera discuté dans la dernière section du chapitre.

4.2.2 Nature des raies multiples d'une boîte quantique

Nous avons fréquemment observé des groupes de raies dont les diffusions spectrales sont corrélées temporellement et qui émanent donc de la même boîte quantique (figure 4.6). Plusieurs explications sont à envisager dans l'identification de ces raies dont trois sont intrinsèques à la boîte quantique et la dernière est extrinsèque, liée à l'environnement de la boîte :

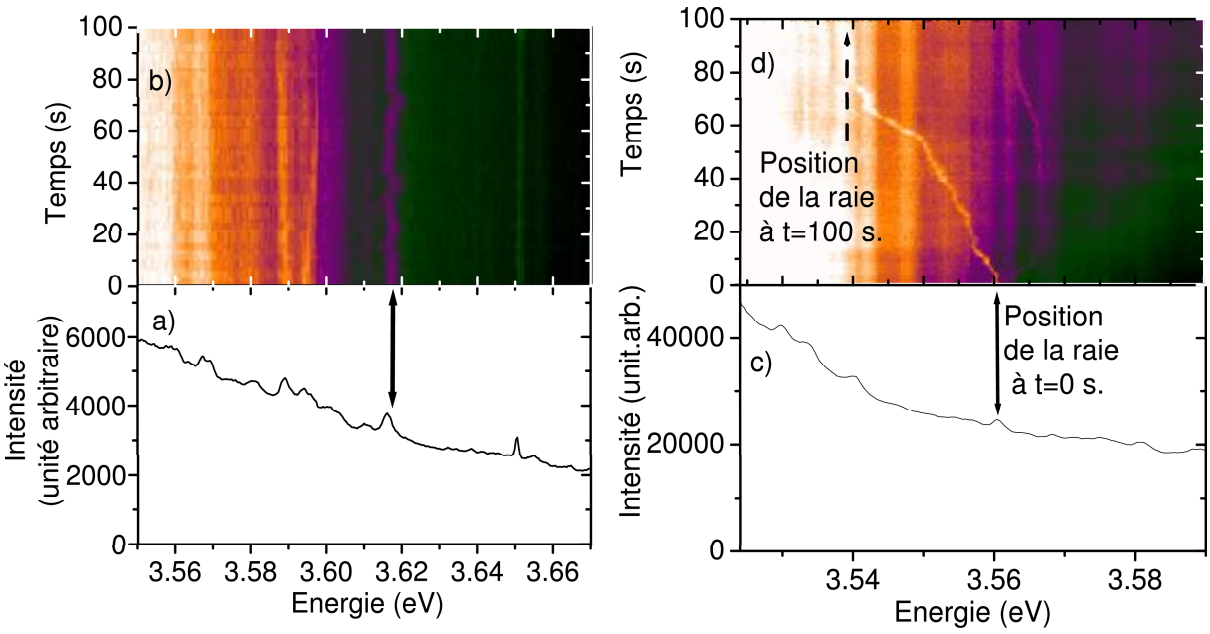

FIG. 4.9 – Spectres de μPL de l'échantillon A502 (a) résultant de la moyenne de 100 spectres d'une seconde d'acquisition et (c) à t=0 s. (b)-(d) Evolution temporelle de ces spectres par pas d'une seconde. La densité de puissance d'excitation est de 500 W/cm^2, T=10 K.

- Les complexes excitoniques : selon la densité d'excitation et l'état de charge de la boîte quantique, son spectre peut présenter, outre la raie d'exciton, des raies de complexes multi-excitoniques (en particulier le bi-exciton) ou d'exciton chargé (trion positif ou négatif). La figure 4.2 en donne un bon exemple dans les boîtes quantiques CdTe [86]. Dans le cas des boîtes GaN/AlN hexagonales, des études théoriques réalisés par D.P. Williams et *al.* [98] ainsi que V.Ranjan et *al.* [52] montrent que l'écart attendu entre les raies d'émission de l'exciton et du bi-exciton est de quelques dizaines de meV dans les boîtes émettant autour de 3.6 eV (boîtes de nos spectres). Kako et al. [75] ont mesuré expérimentalement une énergie de liaison du bi-exciton négative de -30 meV dans une boîte GaN/AlN hexagonale émettant à 3.21 eV [1] ;
- Les excitons A, B et C du GaN : Comme nous le verrons dans le chapitre V dédié à la structure fine des excitons, les excitons A et B sont séparés d'environ 12 meV, et l'exciton C se trouverait à plus de 200 meV dans une couche mince de GaN massif en compression sur AlN. Nous nous attendons à ce que le confinement tridimensionnel modifie peu l'écart entre excitons A et B, car leurs masses effectives suivant l'axe [0001] sont similaires (voir page 19). Cependant pour observer simultanément les excitons A et B d'une même boîte quantique à T=10 K, il faut supposer que les

[1] Dans les "grosses" boîtes, pour lesquelles l'effet Stark domine le confinement quantique, le champ électrique interne empêche les deux dipôles électron-trou d'un bi-exciton de se placer dans une configuration anti-parallèle. Le bi-exciton est donc anti-liant.

processus de relaxation entre les états A et B ne sont pas efficaces et que ces deux états ne sont pas à l'équilibre thermodynamique ;

- Les états excités du confinement latéral : En raison du faible rapport d'aspect des boîtes, ces états peuvent n'être séparés que de quelques meV (voir section 2.1.3). Cependant, il faudrait là encore que les excitons ne soient pas à l'équilibre thermodynamique avec le cristal pour observer des raies associées au confinement latéral d'amplitudes comparables ;
- Raies satellites induites par effet Stark : Nakaoka et *al.* [99] ont étudié expérimentalement l'effet Stark sur boîtes individuelles GaN/AlN hexagonales, en les soumettant à un champ électrique longitudinal [99] ou perpendiculaire au plan de croissance [100]. Ces études montrent qu'un champ électrique de quelques centaines de kV/cm est susceptible de décaler la raie d'émission d'une boîte quantique de plusieurs meV. Or une charge ponctuelle piégée dans un défaut est capable de produire une telle valeur de champ électrique au centre d'une boîte si elle est suffisament proche de celle-ci. Les raies multiples correspondraient alors aux différentes configurations de charge des pièges les plus proches de la boîte quantique.

La diffusion spectrale par sauts discrets observée sur la figure 4.7, est incompatible avec les hypothèses de raies multiples dues aux excitons A, B, C, au bi-exciton ou aux états de confinement latéral. Il est en effet impossible que la luminescence provienne alternativement de l'une ou l'autre de ces raies pendant une durée typique de 10 s. De plus l'écart énergétique de 4 meV entre les raies D_1 et D_2 est trop faible pour correspondre à l'énergie de liaison d'un trion. Nous privilégions donc la dernière hypothèse : des pièges très proches de la boîte induisent des raies multiples selon leur état de charge. Selon que le temps caractéristique τ_c des processus de piégeage et de dé-piégeage est plus grand ou plus petit que le temps d'acquisition T_{det}, nous observons successivement ou simultanément les raies multiples, ce qui correspond aux situations des figures 4.7 et 4.6 respectivement.

Afin d'évaluer la viabilité de notre raisonnement, nous avons calculé le champ électrique créé au centre d'une boîte par une charge ponctuelle située à une distance de 5 nm. Nous trouvons un champ de 60 kV/cm. En utilisant les travaux de Nakaoka et al. cités ci-dessus, nous trouvons qu'un tel champ est susceptible de décaler la raie d'émission excitonique de la boîte de 8 ou 3 meV, selon que la charge ponctuelle se situe respectivement au-dessus ou dans le plan de la boîte. Nous remarquons que ces ordres de grandeur sont tout a fait compatibles avec l'écart entre les raies multiples observées.

4.2.3 Effet de la densité d'excitation

La figure 4.10, montre, à la même échelle temporelle, l'évolution du spectre de la boîte D en fonction de la densité d'excitation. L'augmentation de la densité d'excitation n'engendre pas l'apparition de raies satellites supplémentaires. Ceci suggère que le nombre de pièges actifs dans le voisinage de la boîte est relativement faible. En comparant ces images, on remarque que les sauts discrets entre les positions D_1 et D_2 deviennent plus

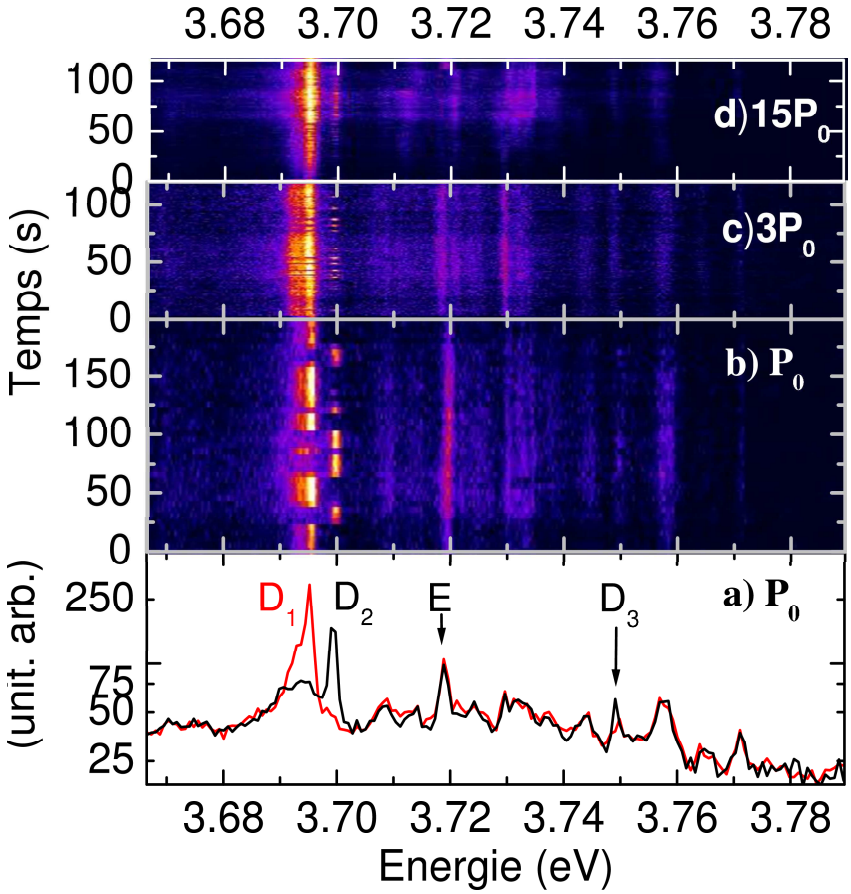

FIG. 4.10 – Spectres de μPL de l'échantillon A830 résultant d'acquisitions de 5 secondes moyennées sur deux types de fenêtres temporelles différentes pour lesquelles la raie d'émission de la boîte D est respectivement en D_1 (spectre rouge) ou en D_2 (spectre noir). La densité de puissance d'excitation est de P_0=230 mW cm^{-2}. Evolution temporelle des spectres pour une densité d'excitation (b) de P_0, (c) de $3P_0$ et (d) de $3P_0$ [97].

rapides lorsque l'on augmente la puissance du laser.

Nous avons mesuré la fréquence statistique moyenne de ces sauts, sur une fenêtre temporelle de 100 s pour quatre densités d'excitation différentes. Nos résultats sont reportés sur la figure 4.11. Celle-ci varie linéairement avec la densité d'excitation. Nous en concluons que les mécanismes de piégeage et de dépiégeage sont photo-induits.

L'augmentation de la fréquence de piégeage peut s'expliquer par le fait que, quand on augmente la densité de paires e-h photo-créées dans le matériau, on augmente la probabilité que le piège initialement vide soit peuplé. L'accélération du processus de dépiégeage est caractéristique de processus Auger [87]. Dans ce type de processus, le porteur est éjecté du piège par collision élastique avec un autre porteur libre.

Ce résultat obtenu sur l'échantillon A830 confirme que les raies A_1, A_2 et A_3, de l'échantillon A570 proviennent de l'influence électrostatique de pièges proches de la boîte. Il nous permet de comprendre pourquoi nous ne résolvons pas les sauts discrets entre ces raies : dans ce cas la densité de puissance d'excitation est 8 fois plus élevée (2 kW cm^{-2})

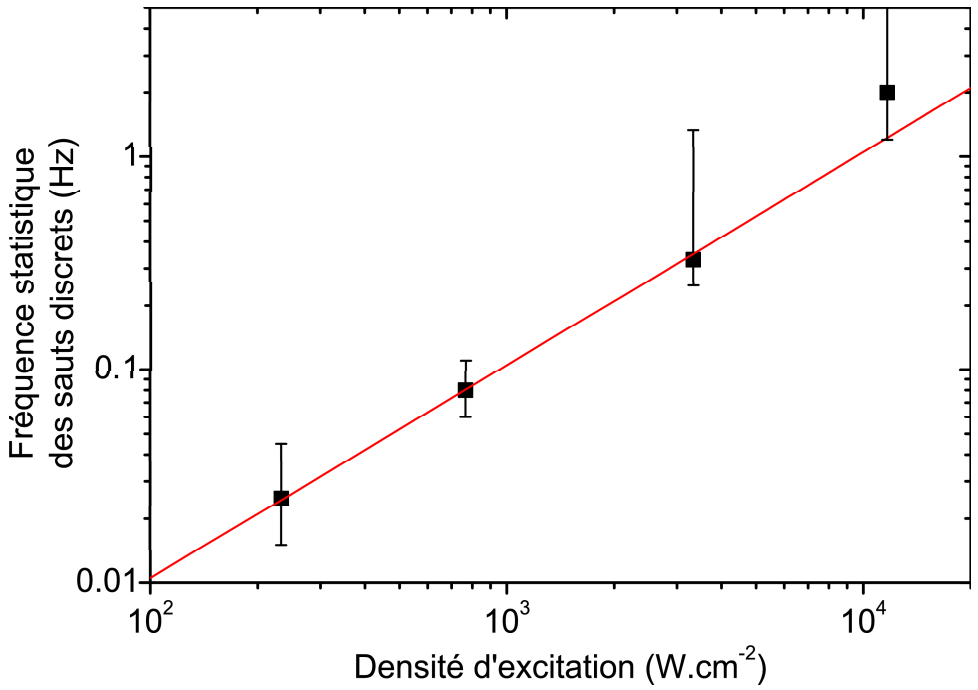

FIG. 4.11 – Variation de la fréquence statistique moyenne des sauts discrets de la raie d'émission de la boîte D en fonction de la densité d'excitation. Les axes sont en échelle logarithmique.

et le temps d'acquisition est deux fois plus long. Dans ces conditions les sauts discrets de la raie excitonique entre les trois positions spectrales sont trop rapides par rapport au temps d'acquisition pour être résolus.

Diffusion spectrale et intensité des pics d'émissions

Dans l'exemple de la figure 4.10, le rapport d'intensité entre les raies D_1 et D_2 dans les spectres intégrés temporellement n'est pas constant. Il dépend uniquement de la dynamique de piégeage et dé-piégeage du piège voisin. Cela illustre la difficulté à mesurer la dépendance en puissance de l'intensité relative de plusieurs raies voisines, qui peut être faussée par la diffusion spectrale.

Sur la figure 4.7(a), la raie D_3 apparaît simultanément dans le spectre avec la raie D_2. Ces deux raies sont séparées en énergie de 50 meV. Cette valeur est de l'ordre de grandeur attendu pour l'énergie de liaison du bi-exciton selon les études théoriques sur les boîtes hexagonales GaN/AlN des références [46, 52]. Cependant, nous n'avons jamais observé, pour cette raie ou dans d'autres échantillons, de dépendance quadratique en puissance d'excitation, caractéristique d'une raie de bi-exciton. A notre niveau d'investigation, nous ne pouvons déterminer la nature du pic D_3.

4.3 Conclusions

4.3.1 Une diffusion spectrale multi-échelles

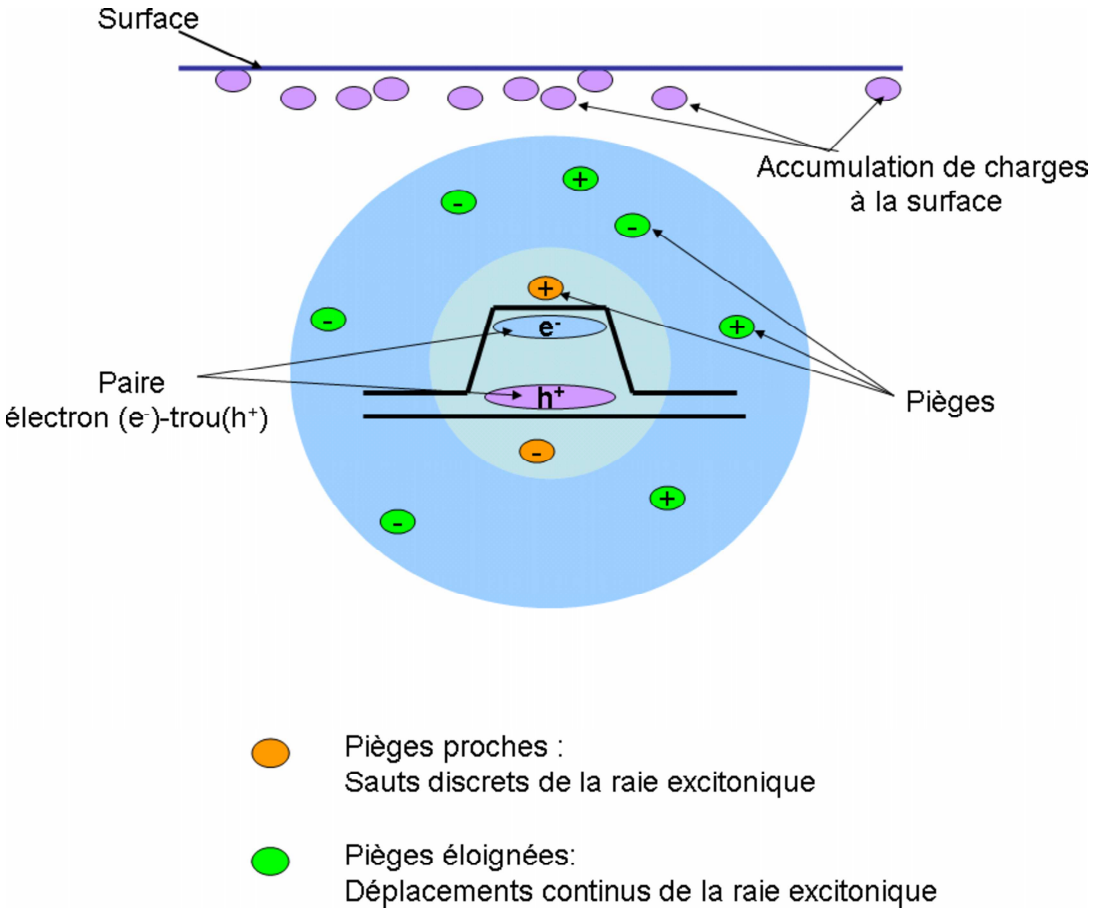

FIG. 4.12 – Modèle microscopique des mécanismes à l'origine de la diffusion spectrale.

Nos observations expérimentales ont montré la grande variété des manifestations de la diffusion spectrale sur le spectre d'une boîte unique. Nous leur associons la même origine : des charges qui se piègent dans l'environnement de la boîte quantique. Le paramètre clef est la distance entre ces pièges et la boîte. Nous distinguons plusieurs régimes présentés schématiquement sur la figure 4.12 :

- Les pièges situés dans les premiers nanomètres autour de la boîte induisent des raies satellites ;
- Les pièges plus éloignés, et donc plus nombreux, induisent chacun un effet Stark beaucoup plus faible. La somme de leurs contributions fluctue de manière aléatoire, donnant lieu à la diffusion spectrale "continue" ;
- Des charges peuvent aussi s'accumuler à la surface au cours de l'expérience. Le champ électrostatique dans la boîte quantique varie alors de manière monotone (mais néanmoins aléatoire) au cours du temps.

Ces trois cas sont particulièrement bien illustrés par les figures 4.7, 4.6, 4.9 respectivement. L'effet de la surface n'a été observé que dans le cas de l'échantillon A502, pour lequel les boîtes quantiques ne sont pas recouvertes d'AlN.

4.3.2 Discussion sur les largeurs inhomogènes de raies

Les premiers spectres de μPL sur boîtes GaN/AlN hexagonales uniques publiés par Arakawa et *al.* en 2004 montrent un élargissement inhomogène des raies excitoniques conséquent (10 meV) [75]. A cet époque le fort moment dipôlaire μ de la paire e-h était mis en cause afin d'expliquer cet élargissement. Autrement dit, on pensait que le caractère polaire des boîtes hexagonales les rendaient plus sensibles à la fluctuation électrostatique de l'environnement.

Nous mesurons sur les raies d'émission de boîtes hexagonales des largeurs de l'ordre du meV (limitées par la résolution spectrale de notre dispositif), comparables à celles obtenues pendant le travail de thèse de Fabian Rol [68] sur boîtes non polaires (élaborées sur plan a [101]). Cependant, la diffusion spectrale se traduit dans certains cas par l'apparition de raies satellites sur une plage spectrale de l'ordre de 10 meV. Si les pièges étaient plus nombreux, la somme de leurs contributions ne serait pas résolue spectralement, et conduirait à un élargissement inhomogène comparable à celui des travaux d'Arakawa.

Nos résultats suggèrent donc que l'élargissement inhomogène des raies n'est pas lié au caractère polaire ou non polaire des boîtes mais à la densité de pièges dans leur voisinage et donc à la qualité cristaline de la barrière.

Les pièges plus éloignés quant-à eux induisent un déplacement continu des raies, et leur influence électrostatique a un effet sur la largeur de raie :

- Si le temps d'acquisition est long devant le temps caractéristique de déplacement des raies, la raie subira un élargissement inhomogène ;
- Si le temps d'acquisition est court devant le temps caractéristique de déplacement des raies, on résout le déplacement de la raie, cependant le spectre moyen sera lui aussi élargi ;
- Si le temps caractéristique de déplacement de la raie est plus faible que le temps de cohérence excitonique, nous observons un rétrécissement par le mouvement.

Ces trois situations correspondent aux régimes décrits dans la partie introductive du chapitre (voir section 4.1.3). Pour les raies ne présentant pas de diffusion spectrale, comme le montre la figure 4.13, des expérience de spectrométrie par transformée de Fourier [87] seront nécessaires pour accéder à la largeur de raie et au type d'élargissement de celle-ci.

Comment s'affranchir de la diffusion spectrale ?

Nous concluons de cette étude que la qualité de la barrière AlN au voisinage des boîtes est un point crucial pour la diffusion spectrale. Il est préférable de réaliser une couche tampon et un couche de recouvrement d'AlN assez épaisses : les défauts structuraux

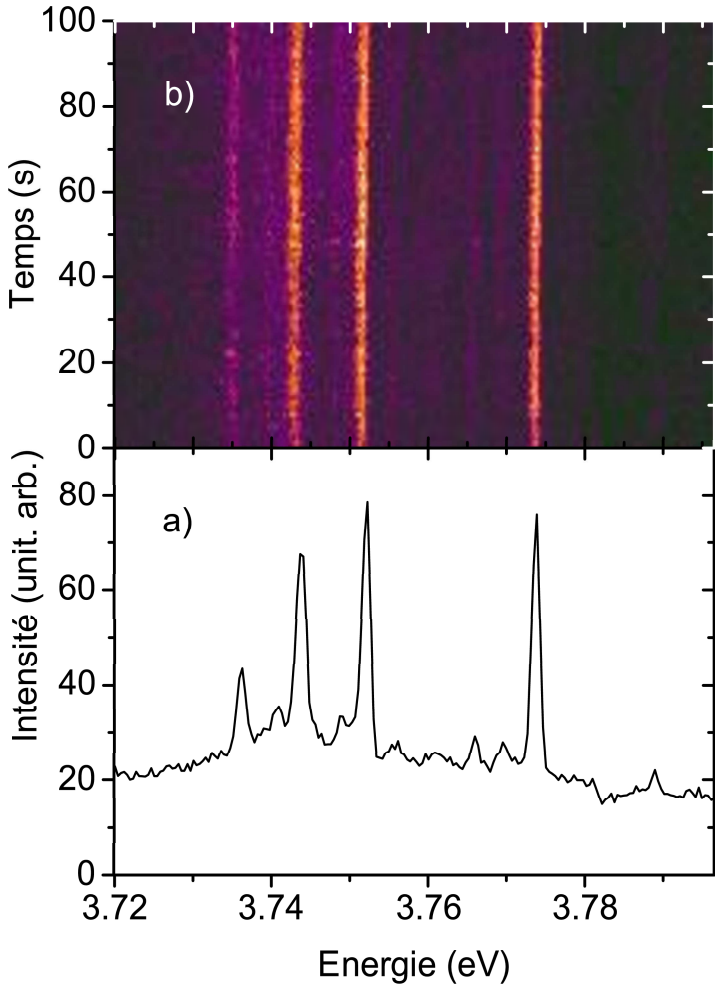

FIG. 4.13 – (a) Spectre de μPL obtenu de l'échantillon A830 résultant de la moyenne 100 acquisitions d'une seconde et (b) évolution temporelle de ces spectres par pas d'une seconde. La densité de puissance d'excitation est de 250 W cm^{-2}, T=10 K.

de la couche tampon peuvent ainsi relaxer ; les boîtes quantiques sont "hors d'atteinte" d'éventuels atomes de Si qui auraient pu diffuser depuis le substrat ; enfin, la surface de l'échantillon est trop loin des boîtes pour les influencer de manière électrostatique. Cette interprétation est d'ailleurs confirmée par le fait que c'est sur l'échantillon A830 que nous avons observé la diffusion spectrale la plus limitée : sa couche tampon est de 430 nm et les boîtes quantiques sont recouvertes de 170 nm d'AlN (voir tableau 3.2).

Chapitre 5

Structure fine de l'exciton

En première approximation, pour chacun des trois excitons construits à partir des bandes de valence A, B, C (dans GaN hexagonal) et de trous lourds (HH) et trous légers (LH) (structure blende de zinc) il existe quatre états différents correspondant à l'addition des moments orbitaux et de spin de l'électron et du trou. Parmi ces quatres états on compte : deux états optiquement actifs (dits "brillants") et deux états non-optiquement actifs (dits "sombres" ou "noirs"). Comme nous le verrons tout au long de ce chapitre, certains effets physiques (terme d'anisotropie, interaction d'échange...) sont susceptibles de lever la dégénérescence entre ces états et de modifier leur force d'oscillateur. Ces effets mesurables par des expériences d'optique, constituent ce que l'on nomme la structure fine de l'exciton.

La structure fine de l'exciton dans les boîtes quantiques uniques, a été mise en évidence pour la première fois par Gammon et *al.* [102] dans le système GaAs/AlAs. Comme l'ont montré diverses études [102, 103, 104], les boîtes quantiques à base de semiconducteurs II-VI et III-V cubiques sont souvent allongées selon l'axe cristallographique [110]. Cet allongement se produit lors de la croissance, du fait de la différence de vitesse de diffusion des atomes entre cet axe et l'axe perpendiculaire. Dans ces systèmes, c'est cette anisotropie de forme des boîtes qui induit, par l'intermédiaire de l'interaction d'échange électron-trou, la levée de dégénérescence des états excitoniques optiquement actifs. Celle-ci se traduit par un doublet radiatif composé de deux raies de polarisation linéaires perpendiculaires, selon les axes cristallographiques [110] et [110]. Ces deux raies sont couramment nommées X et Y.

Les valeurs du splitting d'échange mesurées dans les boîtes quantiques sont de l'ordre de 10 à 150 μeV dans InAs/GaAs [105, 106, 107], 60 à 590 μeV dans CdTe/ZnTe [108] et de 1 meV dans CdSe/ZnSe [109, 110].

Dans la majeure partie des approches théoriques, seule la bande de valence de type trous lourds est considérée, et par conséquent les forces d'oscillateur des états X et Y calculées sont strictement égales. Ces descriptions sont, sur ce point, en bon accord avec les observations expérimentales : les deux états de polarisations croisées (X-Y) ont des intensités similaires en photoluminescence. Nous en présentons un exemple sur la figure 5.1

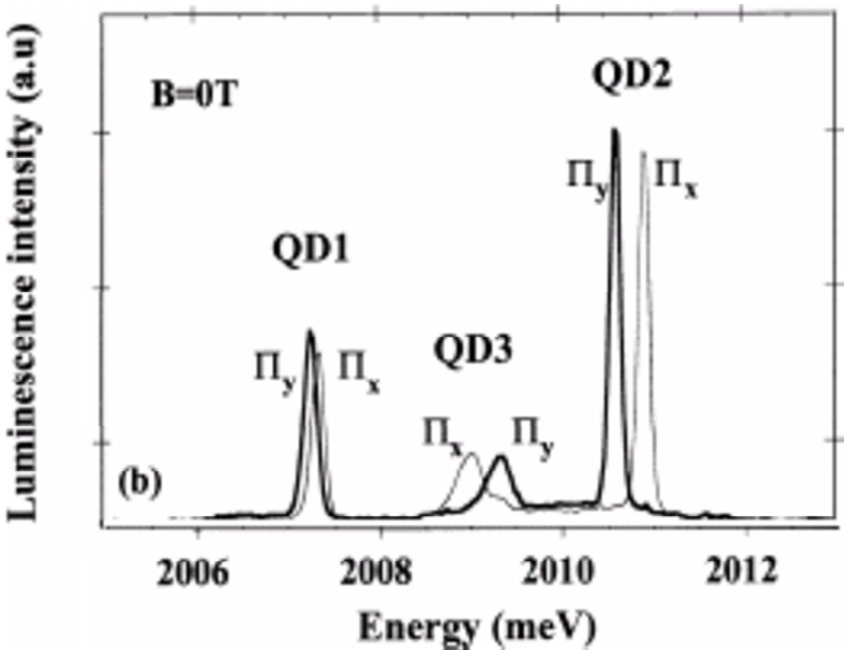

FIG. 5.1 – Spectres de μPL résolus en polarisation obtenus sur boîtes quantiques CdTe par L.Besombes pour deux axes de polarisation perpendiculaires [111].

Nous présenterons dans ce chapitre notre étude de μPL résolue en polarisation linéaire, réalisées sur boîtes quantiques GaN/AlN hexagonales uniques. Nous mettrons en évidence une forte polarisation linéaire des raies excitoniques de certaines boîtes. En particulier, nous nous attacherons à expliquer le taux de polarisation des raies et à rechercher l'éventuelle levée de dégénérescence du doublet radiatif. Nous verrons que l'interprétation de nos résultats ne peut se satisfaire d'une simple analogie avec les boîtes quantiques de semiconducteurs II-VI et III-V "plus classiques" de structure cristalline cubique.

Enfin, pour mieux cerner l'origine de la polarisation linéaire des raies de luminescence, nous évaluerons, à partir d'un modèle excitonique, l'effet des différents facteurs susceptibles de produire ces états excitoniques X et Y. Ce modèle nous permettra de conclure sur la particularité du sytème GaN/AlN.

5.1 Spectroscopie de boîte quantique unique résolue en polarisation

Dans cette section, après avoir présenté un exemple de mesure et d'exploitation d'une analyse en polarisation de spectres de μPL, nous nous intéresserons à des cas spécifiques illustrant les points cruciaux de notre étude : taux et axes de polarisation, existence d'un éclatement du doublet radiatif.

5.1.1 Protocole expérimental

Tous les résultats expérimentaux de ce chapitre sont obtenus à partir de l'échantillon A830 (voir page 111), à T=10 K. Nous utilisons le dispositif de μPL présenté page 75.

Nous étudions la polarisation de la luminescence des boîtes quantiques dans les directions parallèles au plan de croissance de l'échantillon (plan c). Nous analysons la polarisation avec un analyseur de Glan en calcite, transparent dans l'UV. Afin d'éviter la réponse préférentielle de la caméra CCD pour des ondes polarisées linéairement selon l'axe du réseau, nous plaçons une lame quart d'onde entre l'analyseur et la fente d'entrée du spectromètre. Ainsi la caméra CCD est toujours illuminée par une onde circulaire quel que soit l'angle de l'analyseur.

L'angle de référence θ=0° que nous considérons par la suite est celui pour lequel la direction de polarisation est parallèle à l'un des côtés répéré de l'échantillon.

Premiers exemples

La figure 5.2 montre la dépendance des spectres de μPL d'une zone de l'échantillon A830 en fonction de l'angle de l'analyseur. A ce stade nous voyons que l'intensité des raies excitoniques des boîtes A et B émettant respectivement à 3.603 et 3.610 eV présente une dépendance en fonction de l'angle de polarisation.

Afin de déterminer avec précison l'angle ainsi que le taux de polarisation des raies d'émission, nous avons mesuré leur intensité intégrée pour chaque angle θ. Nous reproduisons la variation d'intensité de ces raies à l'aide d'une fonction sinusoïdale. Les résultats sont présentés sur la figure 5.3.

La raie d'émission de la boîte A présente clairement une polarisation linéaire. La variation de son intensité s'adapte aisément à une fonction de type $a + b\,cos^2(\theta - \theta_0)$ (voir figure 5.3(a)). Nous voyons que cette raie est polarisée linéairement avec un maximum d'intensité pour $\theta_0 = 22° \pm 5°$. Nous définissons le taux de polarisation par : $T_P = \frac{I_{Max} - I_{Min}}{I_{Max} + I_{Min}} = \frac{a}{a+2b}$, où I_{max} et I_{min} sont respectivement l'intensité maximale et minimale de la raie excitonique en fonction de l'angle de l'analyseur. Pour la boîte A, $T_P = 60\%$.

Cependant il est plus difficile de statuer sur la dépendance en polarisation de l'intensité de la raie d'émission de la boîte B (voir figure 5.3(b)). La fluctuation d'intensité induite par les effets de charges (diffusion spectrale, photonoircissement, et clignotement, voir sections 3.6.3 et 4.2.3) semble se superposer à l'analyse en polarisation. De manière générale, ces effets perturbent grandement l'exploitation des résultats. Nous avons donc dû établir une procédure d'analyse particulière afin de distinguer aisément les variations d'intensité dues aux effets de polarisation de celles dues aux effets parasites.

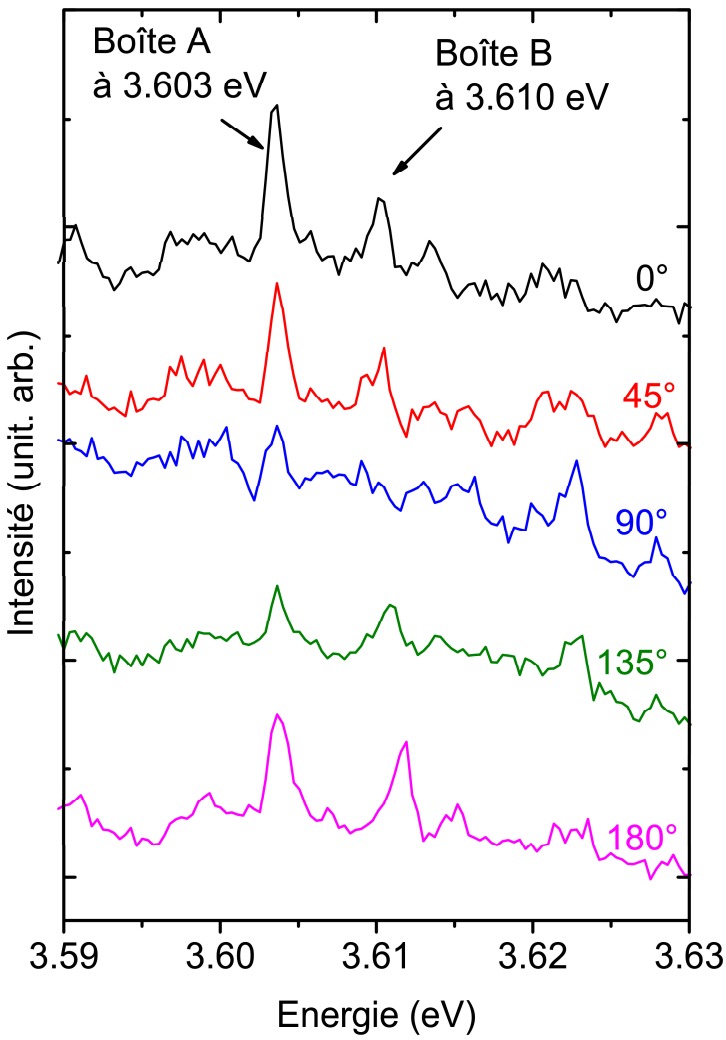

FIG. 5.2 – Dépendance du spectre de μPL d'une zone de l'échantillon A830, en fonction de l'angle de polarisation θ, par pas de 45°.

Discrimination des effets parasites

Afin de limiter les effets de fluctuations de l'environnement électrostatique des boîtes, nous opérons à densité de puissance d'excitation relativement basse $\simeq$230 W/cm^2 et nous effectuons des acquisitions relativement courtes (typiquement 10 acquisitions d'une seconde chacune). Pour limiter le **photo-noircissement** de la luminescence, nous ne travaillons pas plus de 30 minutes sur la même boîte. Aussi nous normalisons les spectres par leur intensité totale, afin d'atténuer la contribution du photo-noircissement sur l'intensité globale du spectre. La **diffusion spectrale**, quand elle a lieu, répartit, dans certains cas, l'intensité de la raie excitonique d'une boîte sur plusieurs raies satellites (voir chapitre 4). Dans ces cas, nous ne considérons dans nos analyses que la raie la plus intense.

Enfin, d'une série de 10 acquisitions à l'autre, nous faisons varier l'angle de l'analyseur selon la série suivante : 0° - 90° - 180° - 22° - 112° - 45° - 135° - 67° - 157°. Ce protocole de

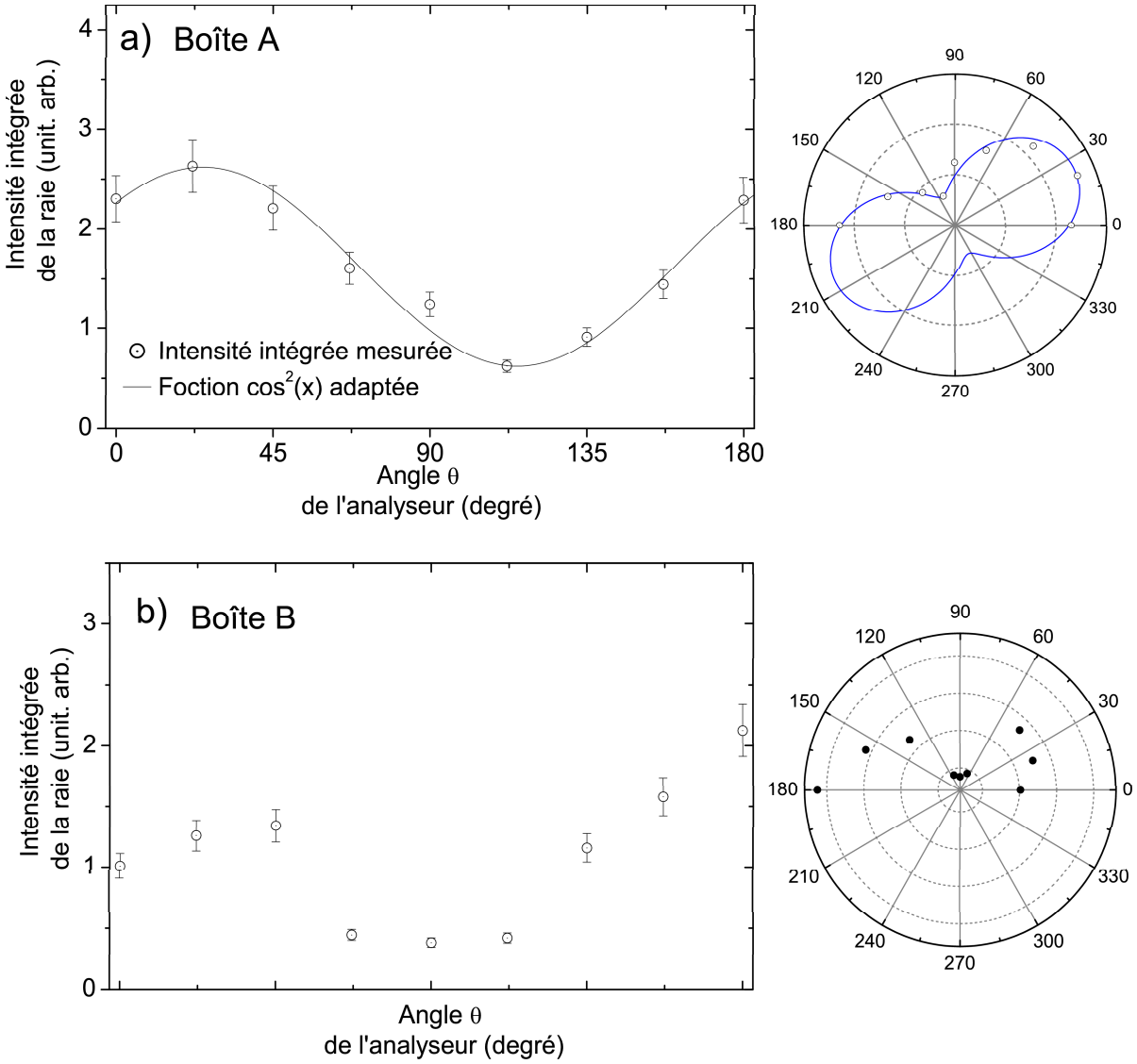

FIG. 5.3 – A gauche, variation de l'intensité intégrée des raies d'émission des boîtes (a) "A" et (b) "B" du spectre de la figure 5.2 en fonction de l'angle θ de l'analyseur. Les figures à droite représentent ces mêmes études de variation d'intensité en fonction de θ pour les deux boîtes A et B, représentées cette fois-ci en coordonnées polaires. De manière générale, dans cette figure : les points représentent les résultats expérimentaux ; les traits continus représentent le tracé de la fonction sinusoïdale qui s'adapte le mieux aux résultats.

mesure nous permet de reconstituer la dépendance en polarisation de la raie excitonique des boîtes de 0° à 180° par pas de 22°, de façon non chronologique. Nous pouvons ainsi discriminer plus facilement les effets de polarisation de ceux qui résultent des fluctuations aléatoires de la charge environnante.

5.1.2 Effet de la polarisation linéaire du faisceau laser

Le faisceau du laser argon doublé en fréquence que nous utilisons est polarisé linéairement. Il est donc judicieux de vérifier si la polarisation du laser influence ou non le peuplement de certains états.

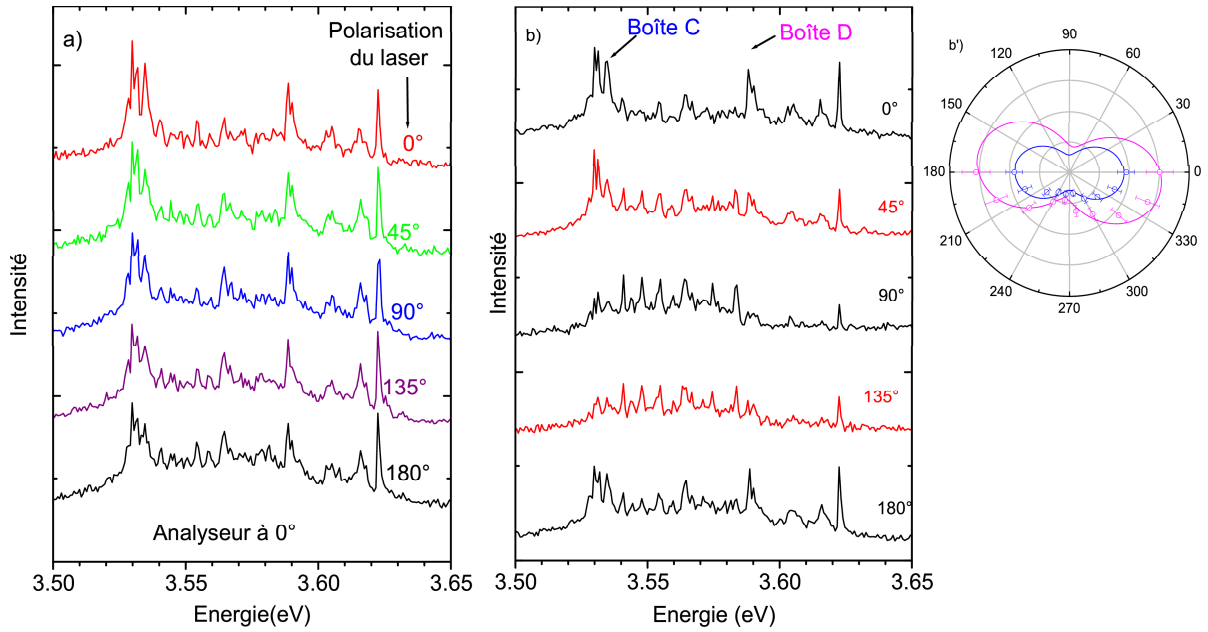

FIG. 5.4 – Dépendance des spectres de μPL d'une zone de l'échantillon A830 (a) en fonction de l'angle de polarisation (linéaire) du faisceau laser (l'angle de l'axe de l'analyseur est fixé à 0°) et (b) en fonction de l'angle de l'analyseur. A droite, variation de l'intensité intégrée de la raie d'émission des boîtes C (en bleu) et D (en rose) en fonction de l'angle de l'analyseur.

N'excitant pas les boîtes quantiques en résonance avec les états étudiés, nous ne privilégions aucun état quantique des boîtes par l'intermédiaire de la polarisation du laser. Pour le vérifier, nous avons étudié la dépendance de la luminescence d'une zone de l'échantillon en fonction de l'angle de polarisation linéaire du laser uniquement (voir figure 5.4.(a)) d'une part et de l'angle de l'analyseur uniquement (voir figure 5.4.(b)) d'autre part. Nous faisons varier l'angle de polarisation du laser en plaçant sur le faisceau successivement une lame quart d'onde, qui transforme la polarisation linéaire initiale du laser en polarisation circulaire, puis un polariseur linéaire qui nous permet de sélectionner la polarisation linéaire souhaitée.

Comme nous le voyons sur les figures 5.4, (a) l'intensité de la raie d'émission des boîtes C et D n'est pas influencée par la polarisation du laser pourtant, (b) cette émission est polarisée avec des maxima d'intensité à 0° et -10°±5° pour les boîtes C et D respectivement.

5.1.3 Existence d'une levée de dégénérescence du doublet radiatif

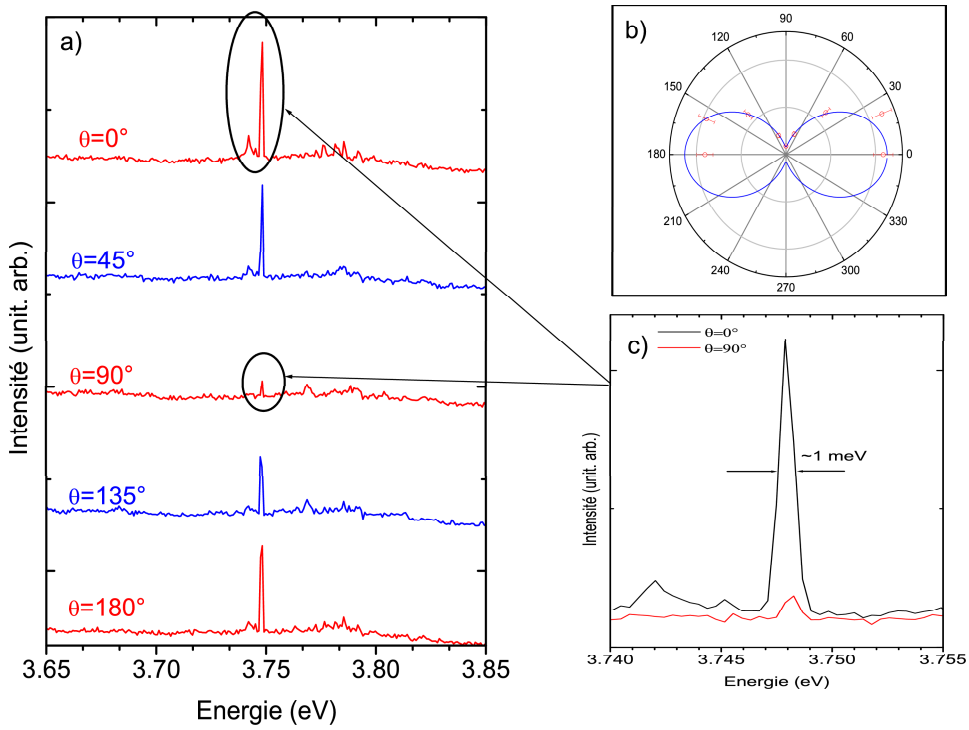

FIG. 5.5 – (a) Dépendance de l'intensité intégrée du spectre de μPL d'une zone de l'échantillon A830, en fonction de l'angle (θ) de l'analyseur, par pas de 45°. (b) Variation de l'intensité de la raie de la boîte H en fonction de l'angle de l'analyseur (présentée en coordonnées polaires). (c) Agrandissements de la raie d'émission de la boîte H des spectres de la figure (a) : en noir θ=0° ; en rouge θ=90°.

A l'image des résutats de la figure 5.5.(a), nous n'avons jamais pu mettre en évidence un éventuel éclatement du doublet radiatif (X-Y) au cours de notre étude en polarisation. La raie principale située à 3.747 eV (raie d'émission de la boîte E) de cette figure est l'exemple le plus flagrant de polarisation linéaire que nous ayons obtenu. La largeur à mi-hauteur de cette raie (voir figure 5.5) est égale à la limite de notre résolution spectrale (1 meV).

Cette raie est polarisée à 0°±5° avec un taux de polarisation de 90%. Les autres raies du spectres, sont d'intensité beaucoup plus faible, et sont elles aussi polarisées. Elles proviennent soit d'autres boîtes quantiques, soit de la boîte E soumise à différentes configurations électrostatiques de son environnement (voir chapitre 4).

Notamment aucune raie de ce spectre, sur une gamme spectrale de 200 meV, n'apparaît comme étant polarisée perpendiculairement et d'intensité comparable à la raie E. Nous avons fait le même constat pour toutes les boîtes quantiques étudiées : aucune ne présente de doublet radiatif qui serait constitué de deux raies polarisées perpendiculairement.

5.1.4 Taux de polarisation typique des raies d'émission

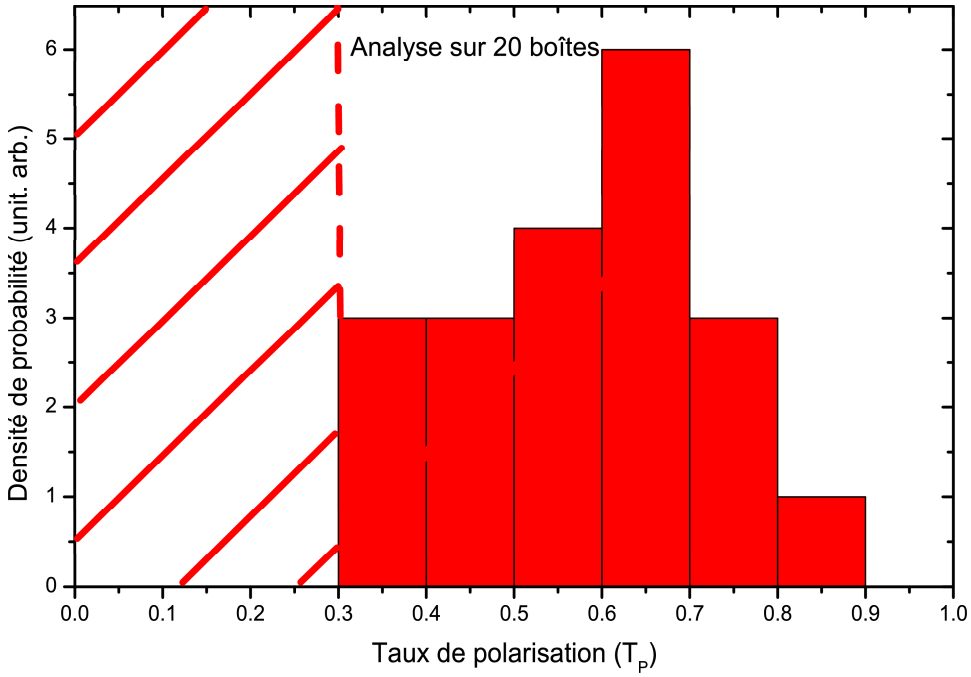

FIG. 5.6 – Statistique sur 20 boîtes quantiques, du taux de polarisation linéaire de l'émission des boîtes quantiques GaN/AlN hexagonales de l'échantillon A830. La zone hachurée correspond aux raies dont le taux de polarisation est difficile à mesurer principalement à cause des effets parasites.

Nous présentons, figure 5.6, la dispersion du taux de polarisation mesuré sur une vingtaine de boîtes. Le taux de polarisation typique des raies d'émission des boîtes est de l'ordre de 60%. De manière générale, sur les 50 boîtes que nous avons étudiées, nous pouvons affirmer sans ambiguïté que 40% d'entre elles ont des émissions polarisées linéairement. Le plus fort taux de polarisation que nous ayons mesuré est de 90% (voir figures 5.5).

Parmi les 60% de boîtes quantiques restantes (zone hachurée sur la figure) nous ne sommes pas en mesure de statuer sur la dépendance en polarisation de la raie excitonique, ceci dû notamment aux effets parasites qui induisent des fluctuations d'intensité similaires voire supérieures à celles qui résulteraient de la polarisation linéaire.

Axes de polarisation

De manière générale, aucune direction préférentielle n'apparaît pour les axes de polarisation que nous mesurons, contrairement au cas des boîtes quantiques semiconductrices II-VI ou III-V (voir introduction du chapitre). Les directions de polarisation sont en effet très dispersées, et ce même pour des boîtes d'un même spectre, situées dans une zone de l'échantillon de l'ordre du μm^2, comme en témoigne la figure 5.7.(a).

Ces résultats montrent que les raies d'émissions des boîtes E, F, G, situées à l'intérieur de notre spot laser, sont polarisées selon trois directions de polarisation différentes égales respectivement à 0°, 45 et 118°±5°. L'écart en angle entre ces trois directions de polarisation ne coïncide pas avec celui des axes cristallographiques du GaN (séparés de 60°).

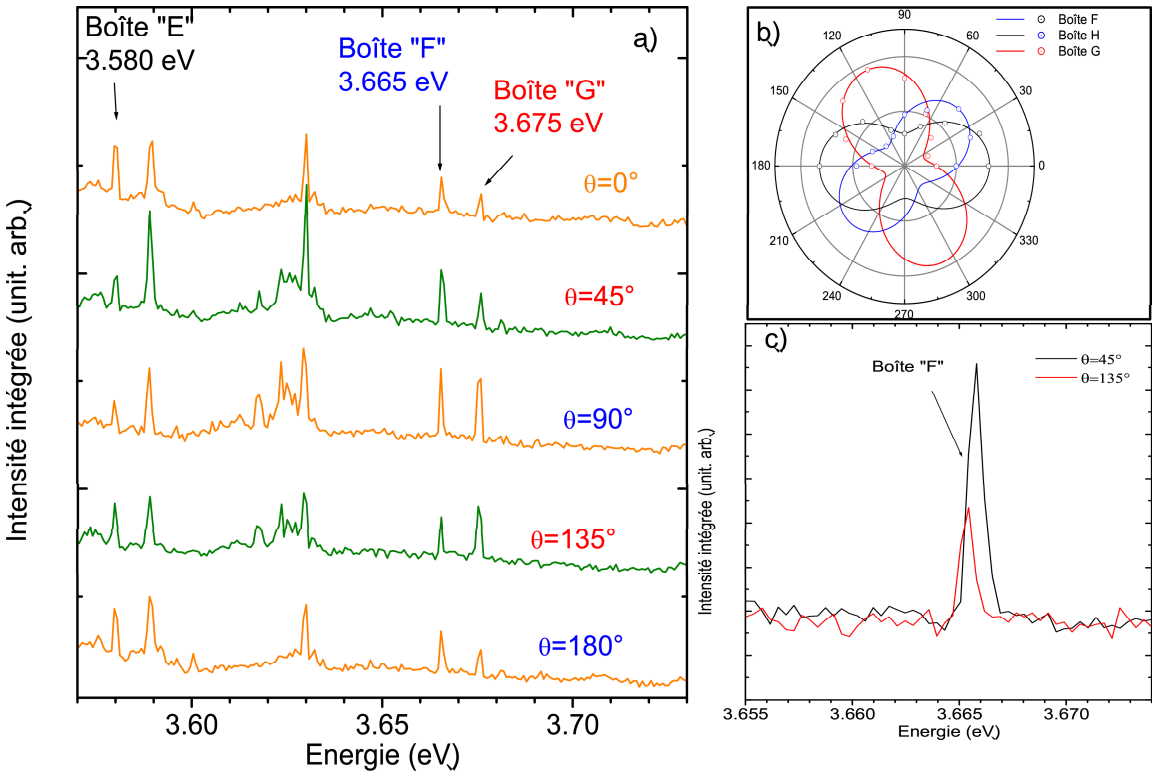

FIG. 5.7 – (a) Variation des spectres de μPL collectés sur une zone de l'échantillon A830. (b) Dépendance de l'intensité intégrée de la raie d'émission des boîtes E, F, G. (c) Agrandissements de la raie d'émission de la boîte F des spectres de la figure (a) : en noir θ=45° ; en rouge θ=135°.

5.2 Analyse et comparaison aux études antérieures

Dans cette section, nous interprétons plus en détail les résultats de la section précédente. Nous envisagerons différentes hypothèses pour les expliquer, et nous identifierons les "ingrédients" indispensables au modèle, qui fera l'objet de la section 5.3.

5.2.1 Eclatement du doublet radiatif

Comme nous l'avons vu précédemment nos résultats montrent qu'il n'y a pas d'éclatement (d'amplitude $\triangle$) entre les raies (X-Y) de nos boîtes. Deux situations peuvent être envisagées :

1. $\Delta \gg$ 1 meV (notre résolution spectrale). Le rapport d'intensité des deux raies de photoluminescence X et Y est donné par : $R = e^{-\frac{\Delta}{kT}} \frac{I_X}{I_Y}$. Dans ce cas la raie à plus haute énergie est généralement peu intense par rapport à la raie fondamentale à cause du terme d'atténuation de Boltzmann : $e^{-\frac{\Delta}{kT}}$. Par conséquent la raie fondamentale devrait être parfaitement polarisée (T_P=100%). En ce qui concerne l'observabilité de la composante à haute énergie, polarisée perpendiculairement à la raie fondamentale, elle ne dépend que du rapport signal sur bruit.

   A priori cette hypothèse pourrait expliquer le cas de la boîte H, figure 5.5. Le taux de polarisation T_P = 90% dans ce cas, au lieu des 100% attendus, pourrait résulter d'une erreur de positionnement de l'axe de l'analyseur, contrôlé à ± 5%. La raie haute énergie ne serait pas observable dans ce cas à cause du terme de population de Boltzmann.

   Cependant, l'étude de la boîte F figure 5.7 permet d'écarter cette dernière hypothèse et de favoriser l'explication suivante :

2. $\Delta <$ 1 meV (notre résolution spectrale).

   En effet pour cette raie T_P=60% ce qui en aucun cas ne peut s'expliquer par une erreur éventuelle du positionnement de l'analyseur. Nous ne pouvons alors que conclure, que pour la boîte F, le terme de Boltzmann est proche de 1 et donc que le rapport d'intensité observé est proche du rapport $\frac{I_X}{I_Y}$ des forces d'oscillateur.

   Nous pensons donc que, même pour la boîte H, le taux de polarisation observé correspond à deux états très proches en énergie, mais différant très fortement par leurs forces d'oscillateur.

5.2.2 Les taux de polarisation

Nos résultats montrent qu'il existe une très forte anisotropie optique [1] (T_P= 60%). Ceci constitue un résultat original comparativement aux résultats dans les boîtes des semiconducteurs II-VI et III-V, pour lesquelles, comme nous le voyons sur la figure 5.8, dans la majeure partie des résultats expérimentaux, le taux de polarisation n'excède que rarement les 30%.

Cependant, comme l'ont montré I.Favero et *al.* [112, 113] sur boîtes uniques très allongées et Bockelmann et *al.* [114] dans les fils quantiques, de très fortes anisotropies optiques peuvent exister dans les semiconducteurs II-VI et III-V [114]. Dans ces cas particuliers, ces auteurs suggèrent qu'afin de modéliser la structure fine de l'exciton, il est nécessaire de tenir compte du mélange des bandes de valence LH et HH induit par l'anisotropie. Un tel mélange de bande est facilité dans GaN car les bandes A et B sont séparées de seulement 12 meV, et leur séparation n'est pas amplifiée par le confinement vertical (même masse effective suivant z).

[1] Nous parlons d'anisotropie optique lorsque nous avons un rapport d'intensité des raies X et Y est différent de 1.

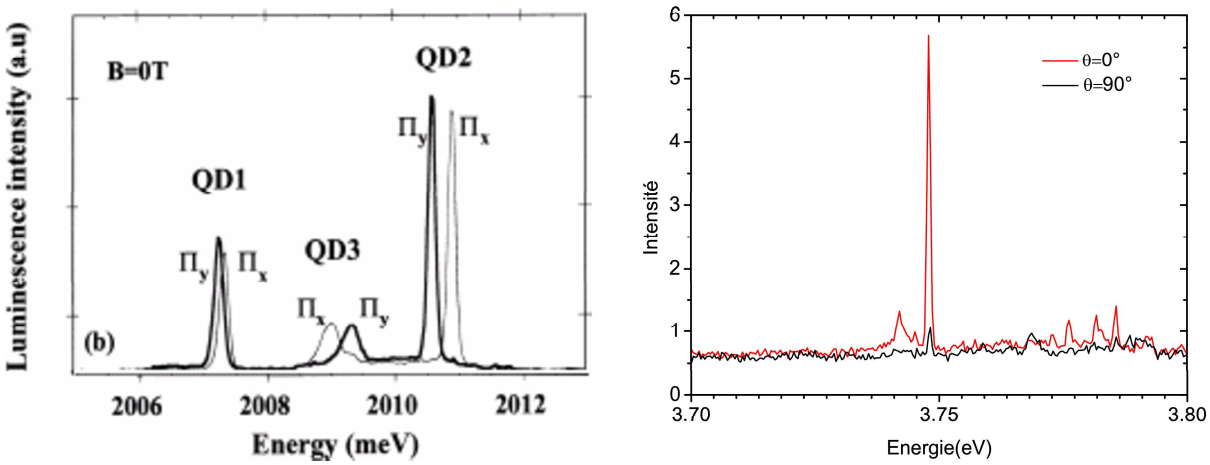

FIG. 5.8 – Etudes de la polarisation linéaire de l'émission de boîtes quantiques (a) CdTe [111] et (b) de la boîte H. T=10 K.

5.2.3 Axes de polarisation

Dans la structure blende de zinc, de symétrie cubique, les axes cristallographiques X=[110] et Y=[110] jouent un rôle essentiel dans la structure fine excitonique dans les boîtes quantiques (voir introduction).

La structure hexagonale étant de symétrie d'ordre 6, elle n'autorise pas de couple d'axes perpendiculaires entre eux comme dans le cas de CdTe par exemple. Dans le cas des boîtes GaN/AlN, comme nous l'avons montré à travers nos études (section 1.1.4), les axes de polarisation des raies excitoniques ne semblent pas corrélés aux axes cristallographiques de la structure wurtzite. Cependant la même constatation a été faite en ce qui concerne les boîtes quantiques uniques GaN/AlN non polaire (élaborées sur plan a) étudiées en μPL résolue en polarisation par F. Rol (Grenoble - I) [69].

En revanche Winkelnkemper et *al.* [115] ont observé, dans les boîtes quantiques InGaN/GaN hexagonales, des directions de polarisation préférentielles suivant les axes cristallographiques [1120] et [1100] (une telle polarisation n'est pas autorisée par la symétrie du cristal dans le cas du matériau massif). Dans cette étude, l'anisotropie de forme des boîtes est le facteur principal invoqué pour expliquer les polarisations observées. D'après les auteurs l'allongement des boîtes serait induit par les propriétés de la décomposition spinodale qui est à l'origine de l'apparition des boîtes quantiques d'InGaN, dans ce cas particulier.

Mise à part l'allongement de la forme de la boîte, dans le plan de croissance, une brisure de symétrie équivalente peut aussi bien être induite par une contrainte uniaxiale ou un effet piézoélectrique. Nous tenons à indiquer ici que la symétrie du tenseur des contraintes ($\sigma_{xx,yy,zz}$) et la symétrie du tenseur de déformations ($\epsilon_{xx,yy,zz}$) sont identiques. Par contrainte uni-axiale nous entendons $\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy}$ ce qui conduit à $\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy}$. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine d'une **contrainte uniaxiale** dans les boîtes quantiques :

– *Gradient de la contrainte biaxiale à l'échelle micrométrique.* C. Pinquier [116] durant sa thèse, a réalisé des études de spectroscopie Raman sur des échantillons de boîtes quantiques GaN/AlN élaborés par EPVOM sur substrat saphir (élaboré par D. Simeonov à l'EPFL). La barrière en AlN est déposée sur couche tampon GaN complètement relaxée.
Dans son étude, C. Pinquier a effectué des cartographies de spectres Raman à proximité des cracks (voir figure 5.9.(a)), présents à la surface de l'échantillon, de façon à suivre point par point l'évolution des contraintes dans la couche d'AlN sous-jacente. La figure 5.9.(b) montre l'une de ces cartographies. Nous remarquons que les déformations ϵ_{xx} et ϵ_{zz} (respectivement selon et perpendiculairement à l'axe [0001]) présentent un gradient entre le centre et l'extérieur des zones délimitées par les cracks. Ces gradients n'étant pas isotropes ils sont susceptibles d'engendrer une composante uniaxiale locale de la contrainte subie par la couche de GaN qui est constituée par la couche de mouillage et les boîtes quantiques.

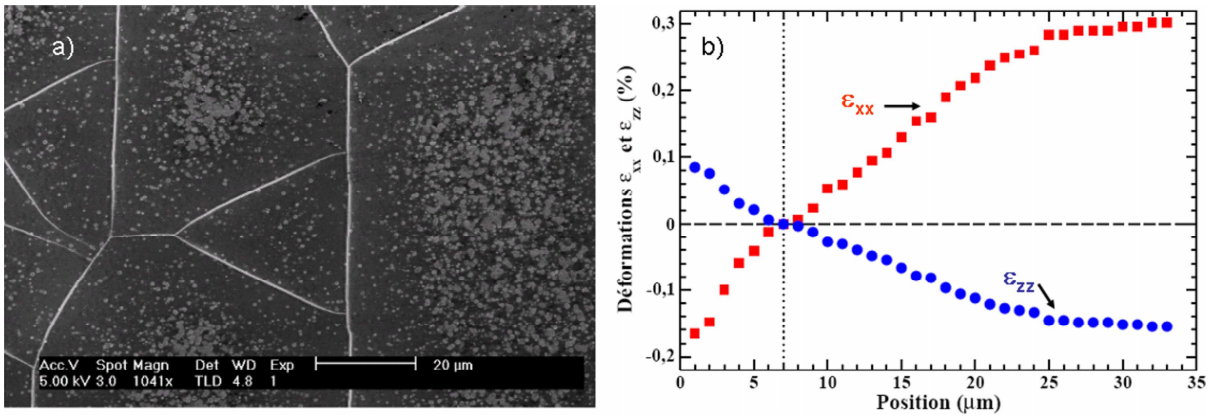

FIG. 5.9 – (a) Image MEB de la surface d'un échantillon de boîtes quantiques GaN/AlN. (b) Variation des déformations ϵ_{xx} et ϵ_{zz} dans une zone délimitée par des cracks. L'origine des abscisses est prise au niveau d'un crack. La ligne tiretée horizontale correspond à une déformation nulle de l'AlN.

Nous avons nous aussi effectué des mesures micro-Raman du même type sur l'échantillon A830, pour tenter de mettre en évidence le même type de gradient de déformations dans le plan de boîtes, entre les cracks. Elles montrent qu'il n'y a pas de tel gradient dans notre échantillon.

– *Gradient de déformation à l'échelle nanométrique.* N. Garro et *al.* [117], ont mesuré les déviations du spectre Raman induites par la contrainte dans les boîtes quantiques GaN/AlN d'un échantillon composé de 50 plans de boîtes déposés sur tampon d'AlN et substrat saphir par épitaxie par jets moléculaires. En utilisant un modèle théorique basé sur la méthode d'inclusion [46], ces auteurs calculent la distribution de déformations dans un système de boîtes de structure équivalente à celle de leur échantillon. En particulier, ils considèrent des boîtes quantiques en forme de cône tronqué, avec un gradient "intra-boîte" des déformations entre la base et le sommet

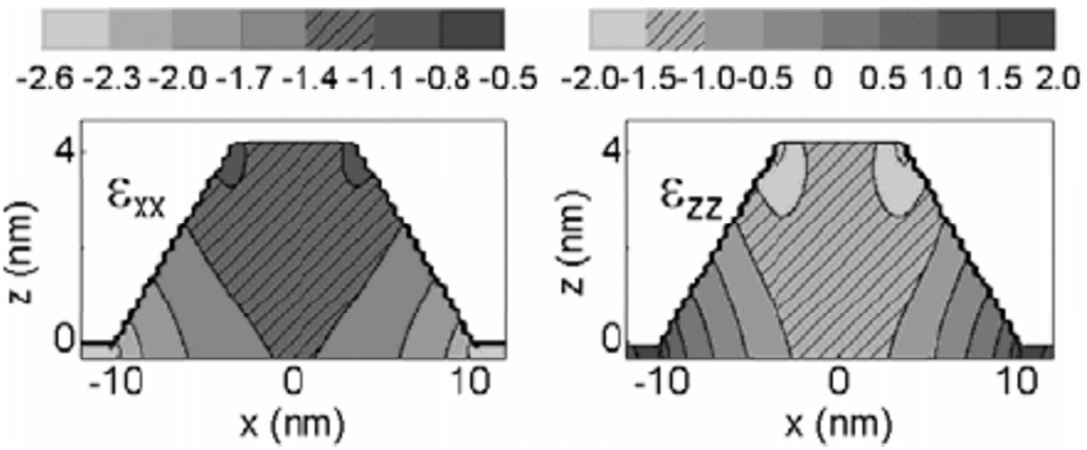

FIG. 5.10 – Tracé du profil des déformations ϵ_{xx} et ϵ_{zz} dans les boîtes quantique GaN/AlN et leur couche de mouillage [117]. L'échelle au dessus de la figure est graduée en pourcent.

de la boîte (voir figure 5.10). L'accord obtenu entre leur modèle et leurs mesures leur suggèrent que la déformation dans les boîtes n'est pas totalement biaxiale isotrope mais comporte une composante uniaxiale additionnelle.

– *Gradient de potentiel d'origine piézoélectrique.* Les hétérostructures GaN/AlN sont le siège de forts champs piézo-électriques internes. La complexité du champ de déformation (voir paragraphes précédents) crée nécessairement des gradients du potentiel piézoélectrique. Toute anisotropie éventuelle de la déformation engendre donc une anisotropie dans le plan des effets piézoélectriques. Ceci se répercute sur les énergies propres et les fonctions d'onde des porteurs confinés dans les boîtes. En particulier, les effets de polarisation dans le plan devraient être sensiblement influencés par ces gradients. Pour illustration, nous présentons le calcul du potentiel piézoélectrique dans des boîtes cubiques InAs/GaAs sur la figure 5.11 [118]. Ce potentiel ne possède pas la symétrie d'ordre 4 dictée par la forme de la boîte, mais une symétrie d'ordre 2 qui se traduit dans l'hamiltonien par un terme d'anisotropie Ξ.

5.3 Modélisation de la structure fine

Nous avons vu que la structure des bandes de valence, la contrainte, le terme d'anisotropie, et l'interaction d'échange, ont des ordres de grandeur très similaires et doivent être traités sur un pied d'égalité et non de manière perturbative. Ces termes seront introduits dans un hamiltonien de type exciton massif en $\vec{k} = \vec{0}$. Leurs amplitudes seront modifiées afin de tenir compte du confinement dans le puits quantique équivalent à la boîte quantique, dans le cadre du formalisme développé dans le chapitre 2. Nous ne tiendrons donc pas compte de la dépendance en $\vec{k}$ de cet hamiltonien, qui imposerait de traiter le confinement dans la boîte par une théorie $\vec{k}.\vec{p}$ plus sophistiquée.

Nous écrivons l'hamiltonien excitonique $\mathcal{H}_X$ résultant du couplage d'un électron de

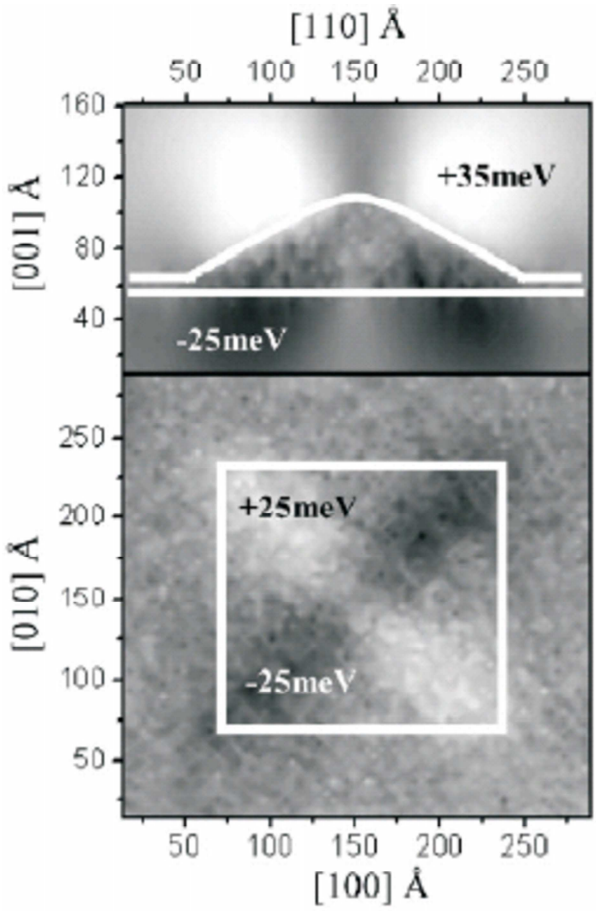

FIG. 5.11 – Potentiel piézo-électrique calculé pour une boîte InAs/GaAs à base carrée de composition non-uniforme [118]. Les zones claires (sombres) indiquent les valeurs positives (négatives) du potentiel.

la bande de conduction avec un trou de la bande de valence comme suit :

$$\mathcal{H}_X = E_c - R^* - \mathcal{H}_V + \mathcal{H}_{Cont} + \mathcal{H}_{Ech} \tag{5.1}$$

où E_c est l'énergie de la bande de conduction en $\vec{k} = \vec{0}$ mesurée par rapport au sommet de la bande de valence ; R^* est le terme direct de l'interaction coulombienne ; $\mathcal{H}_V$ est le hamiltonien de la bande de valence ; $\mathcal{H}_{Cont}$ est l'effet induit par les contraintes ; $\mathcal{H}_{Ech}$ est le terme d'échange de l'interaction coulombienne.

Nous détaillons dans cette section les différents termes de l'hamiltonien excitonique et en particulier les deux derniers car ils comportent les origines physiques de la structure fine excitonique de notre système.

5.3.1 Hamiltonien de la bande de valence

En première approximation, d'après le modèle de Kane [119], au centre de la zone de Brillouin l'hamiltonien $\mathcal{H}_V$ décrivant la bande de valence du système peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H}_V = \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{m_0}\vec{k}.\vec{p} + H_{SO}, \text{ avec } H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2}(\vec{\nabla} \times \vec{p}).\vec{\sigma} \tag{5.2}$$

où $\vec{p}$ est le vecteur impulsion, $\vec{r}$ le vecteur position, V($\vec{r}$) l'énergie potentielle au point $\vec{r}$ et H_{SO} est le terme spin-orbite.

Dans les matériaux semiconducteurs de structure hexagonale, cet hamiltonien peut s'écrire, en $\vec{k}$=0 sous la forme [120] :

$$\mathcal{H}_V = \Delta_1^0(L_z^2 - 1) + \Delta_2^0(L_z\sigma_z - 1) + \Delta_3^0(L_x\sigma_x + L_y\sigma_y) \tag{5.3}$$

où Δ_1^0 est le champ cristallin, Δ_2^0 et Δ_3^0 sont les paramètres de couplage spin-orbite dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c respectivement (voir table 5.1) ; $\vec{L}$ (L_x, L_y,L_z) représente le moment cinétique orbital (avec L_z=0 ou ± 1) et $\vec{\sigma}_h = (\alpha, \beta)$ est le spin du trou.

Nous rappelons (voir chapitre 1) sur la figure 5.12 l'effet du champ cristallin, et du couplage spin-orbite sur les états des bandes de valence, nommées A, B et C.

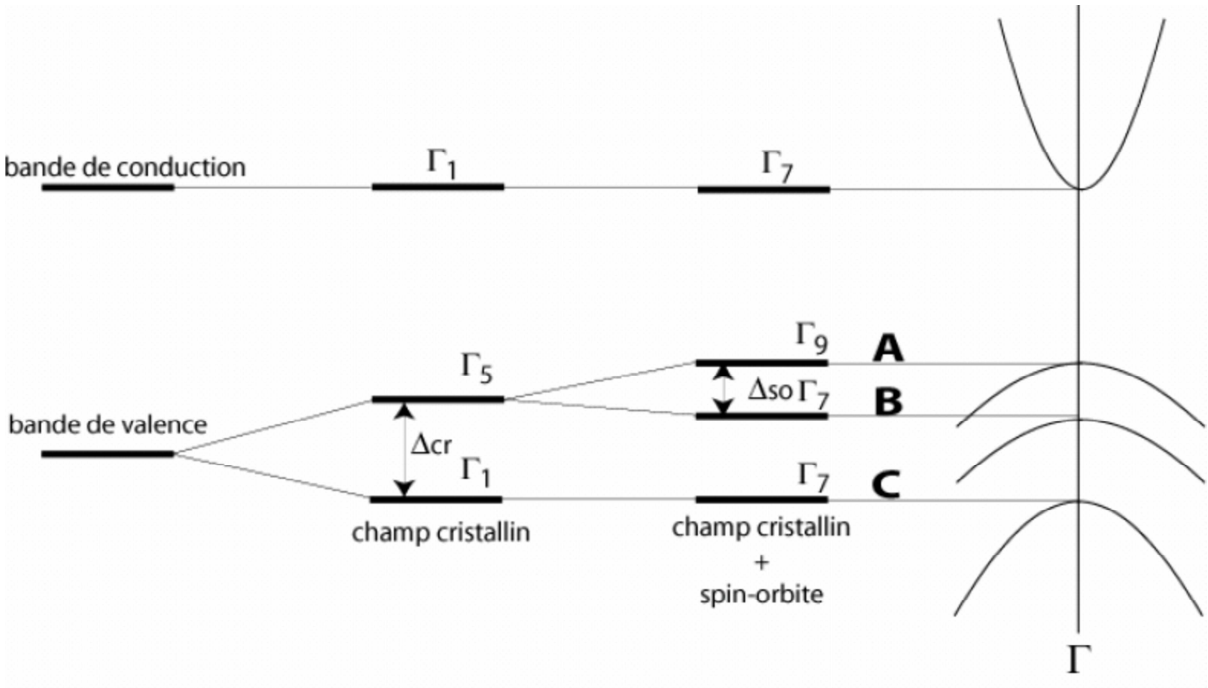

FIG. 5.12 – Struture de bande du GaN massif.

Dans la base |L, L_z, σ_z⟩, l'hamiltonien $\mathcal{H}_V$ s'écrit [2] :

$$\mathcal{H}_V = \begin{pmatrix} H_{3V} & 0 \\ 0 & H_{3V} \end{pmatrix}, \text{ avec } H_{3V} = \begin{pmatrix} \Delta_1^0 + \Delta_2^0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_1^0 - \Delta_2^0 & \sqrt{2}\Delta_3^0 \\ 0 & \sqrt{2}\Delta_3^0 & 0 \end{pmatrix}$$

[2]Nous prenons ici comme base de départ la base $\mathcal{B}_1$ définie comme suit : $\mathcal{B}_1 = \{| Y_1^1\alpha \uparrow\rangle, | Y_1^1\beta \downarrow\rangle, | Y_1^0\alpha \uparrow\rangle, | Y_1^{-1}\beta \downarrow\rangle, | Y_1^-1\alpha \uparrow\rangle, | Y_1^0\beta \downarrow\rangle\}$

C_{13}	C_{33}	$C_1 + D_1$	$C_2 + D_2$	$C_3 = -2C_4$	C_5
114 GPa	38 GPa	-5.32 eV	-10.23 eV	-4.91 meV	-3.6 eV
[120]		[121]			[122]
Δ_1^0	Δ_2^0	δ_2	Δ_3^0	E_G	ΔE_{LT}
30.46 mev	5.71 meV	=21.78 meV	5.88 meV	3.7 eV	0.64 meV
[123, 124]					[125]

TAB. 5.1 – Valeurs de constantes utilisées dans notre modèle.

5.3.2 Effet des contraintes

B. Gil et *al.* [29] ont montré que les énergies des excitons A, B et C dans des films minces de GaN étaient très sensibles à l'effet des contraintes induites par la différence de maille entre le GaN et le substrat ou la couche tampon (voir section 1.1.3).

Contrainte biaxiale. La déformation biaxiale biaxiale isotrope dans le plan (0001) se définit par les relations suivantes [120, 126] : $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a-a_0}{a_0}$ et $\epsilon_{zz} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\epsilon_\perp$ où $\epsilon_{xx(yy,zz)}$ sont les composantes diagonales du tenseur de déformation du système, $\epsilon_\perp = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$; C_{13}, C_{33} sont les constantes de rigidité de la bande de valence. a_0 est le paramètre de maille du cristal relaxé et a celui de la couche considérée. Les valeurs de ces différentes constantes que nous utilisons par la suite sont celles de la référence [127] et sont répertoriées dans la table 5.1.

Ce type de déformation ne modifie pas la symétrie de la structure cristalline [123]. Son hamiltonien est diagonal dans la base $| Y_l^m, \sigma_h\rangle$ utilisée précedemment, et s'écrit :

$$H_{3ContBiaxiale} = \begin{pmatrix} \delta_1 + \delta_2 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_1 + \delta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_1 \end{pmatrix}$$

Sachant que ϵ_{zz} est proportionnelle à ϵ_{xx} les quantités δ_1 et δ_2 sont proportionnelles à la déformation biaxiale ϵ_{xx} :

$$\begin{aligned} \delta_1 &= (C_1 + D_1)\epsilon_{zz} + (C_2 + D_2)\epsilon_\perp \\ &= [-(C_1 + D_1)\frac{C_{13}}{C_{33}} + (C_2 + D_2)]2\epsilon_{xx} \\ \delta_2 &= C_3\epsilon_{zz} + C_4\epsilon_\perp \\ &= [-C_3\frac{C_{13}}{C_{33}} + C_4]2\epsilon_{xx} \end{aligned} \tag{5.4}$$

avec $C_{1,2,3,4}$ et $D_{1,2}$ les potentiels de déformation pour la bande de valence.

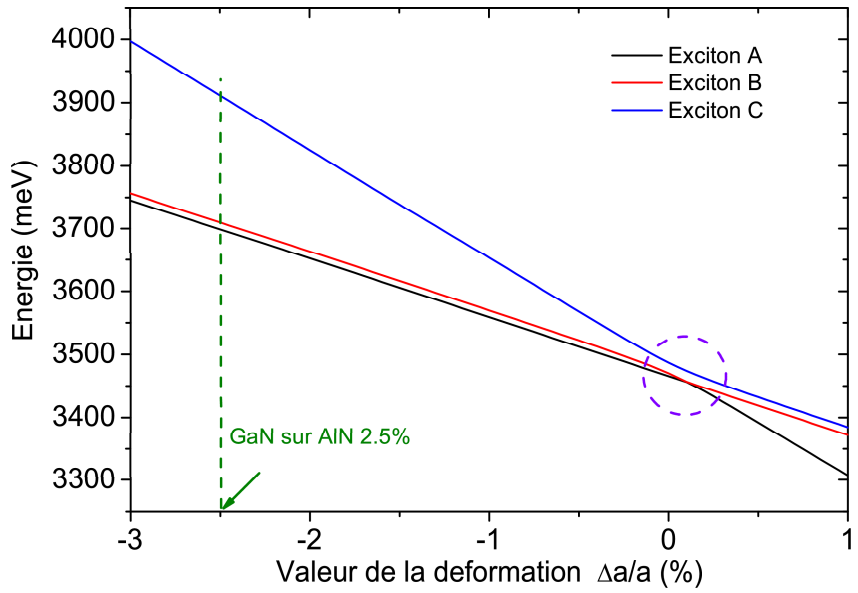

FIG. 5.13 – Evolution de l'énergie calculée, dans notre modèle, des excitons A, B et C dans une couche mince de GaN en fonction de la contrainte biaxiale appliquée à cette couche. En encart, nous avons tracé ces résultats autour d'une valeur de contrainte de -2.5 % correspondant au cas GaN/AlN.

Nous avons tracé sur la figure 5.13 l'énergie des excitons A, B et C en fonction de la déformation biaxiale de la couche de GaN. En particulier nous remarquons dans la zone repérée par un cercle violet, d'une part que les excitons B et C anticroisent en raison du couplage spin-orbite Δ_3^0 ; d'autre part que les excitons A et B se croisent pour une tension de 0.3% car ils ne sont pas couplées.

Pour une compression de 2.5 % correspondant au cas de GaN sur AlN, nous remarquons que l'énergie des excitons A et B est de l'ordre de 3.7 eV ; l'exciton C est repoussé à beaucoup plus haute énergie (3.9 eV). De ce fait, les états de plus basse énergie A et B observés en photoluminescence ne seront pas mélangés avec la bande C.

Contrainte non isotrope. Tout écart à la "biaxialité" ($\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy}$) de la déformation dans le matériau sera susceptible de briser la symétrie de cet hamiltonien. Il se traduit par un élément de matrice proportionnel à l'anisotropie de la deformation dans le plan $\Xi = C_5(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$, dont la contribution à l'hamiltonien $\mathcal{H}_\mathcal{X}$ s'écrit :

$$\Xi(\mid X\rangle\langle X \mid - \mid Y\rangle\langle Y \mid)$$

où $\mid X\rangle(resp \mid Y\rangle) = (\mid Y_1^1\rangle \pm \mid Y_1^{-1}\rangle)/\sqrt{2}$. La contrainte biaxiale correspond au cas $\Xi = 0$. Pour une valeur de $\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} = 0.1$ % on a $\Xi = 3\ meV$.

La figure 5.14 illustre clairement le couplage induit par le terme d'anisotropie entre les bandes A et B. Comme nous le voyons, il y a un anticroisement entre les excitons A et B qui n'existait pas sans le terme d'anisotropie (voir figure 5.13). Ainsi l'écart en énergie

entre les excitons A et B est augmenté, même loin de l'anticroisement, et la composition de ces états est fortement mélangée.

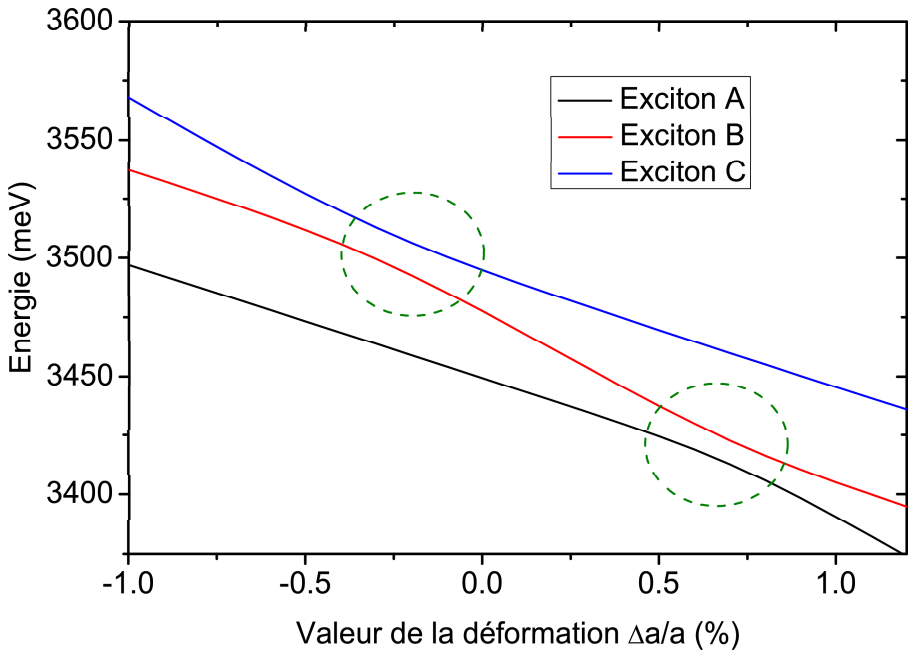

FIG. 5.14 – Evolution de l'énergie calculée, dans notre modèle, des excitons A, B et C dans une couche mince de GaN en fonction de la déformation biaxiale. Nous considérons ici un terme d'anisotropie $\Xi = 20\ meV$, soit une composante uniaxiale de la contrainte $\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} = 1\%$.

L'anisotropie dans notre modèle. Le terme d'anisotropie Ξ peut être dû à la contrainte non isotrope. Il nous permet aussi de représenter l'effet de toute brisure de symétrie analogue sur la structure fine des excitons, en particulier les anisotropies de forme de boîte et de potentiel piézoélectrique présentées au paragraphe 5.1.4.

5.3.3 L'interaction d'échange

Origine de l'interaction d'échange

L'interaction d'échange est un terme indirect d'interaction coulombienne qui concerne toute paire de particules identiques. Dans les semiconducteurs, c'est une conséquence directe de l'indiscernabilité des électrons, ou plus formellement du postulat d'antisymétrisation des fonctions d'onde pour les fermions [128].

Considérons deux particules identiques, de spin 1/2 (des fermions) occupant deux états de fonctions d'onde respectives $\varphi_1(\vec{r_1})$ et $\varphi_2(\vec{r_2})$. La fonction d'onde totale $\Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2)$ du système à deux particules s'écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2) = \psi(r_1, r_2) S(\sigma_1, \sigma_2) \tag{5.5}$$

où S est la fonction d'onde de spin, $\sigma_{1,2}$ les spins des particules ; $\psi(r_1, r_2)$ est la fonction d'onde spatiale. $S(\sigma_1, \sigma_2)$ s'écrit comme suit :

• Pour l'état singulet (spins antiparallèles) de spin total nul :

$S(\sigma_1, \sigma_2) = [(\uparrow, \downarrow) - (\downarrow, \uparrow)]$

• Pour un état triplet de spin égal à 1 :

$S(\sigma_1, \sigma_2) = (\uparrow, \uparrow)$ *ou* $[(\uparrow, \downarrow) + (\downarrow, \uparrow)]/\sqrt{2}$ *ou* $(\downarrow, \downarrow)$

De façon à respecter l'anti-symétrisation de la fonction d'onde totale $\Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2)$ imposée par le principe de Pauli pour les fermions, la fonctions d'onde spatiale ψ s'écrit[3] :

• Pour l'état singulet :

$\psi_+ = \varphi_1(\vec{r_1})\varphi_2(\vec{r_2}) + \varphi_2(\vec{r_1})\varphi_1(\vec{r_2})$

• Pour un état triplet :

$\psi_- = \varphi_1(\vec{r_1})\varphi_2(\vec{r_2}) - \varphi_2(\vec{r_1})\varphi_1(\vec{r_2})$

Dans l'état triplet, nous remarquons que ψ_- s'annule lorsque $\vec{r_1} = \vec{r_2}$: ainsi deux électrons de même spin ne peuvent pas être au même point de l'espace ; le principe de Pauli est donc bien vérifié. La différence de fonction d'onde entre les états triplets et singulet modifie l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons sous-jacents.

Hamiltonien d'échange

Dans le cas d'une paire électron-trou dans un matériau semiconducteur, nous devons considérer N électrons indiscernables dont l'un est dans la bande de conduction et N-1 sont dans la bande de valence. L'interaction d'échange peut être traduite par un hamiltonien faisant intervenir le spin de l'électron $\vec{\sigma}_e$ et le moment total du trou $\vec{J}_h = \vec{L}_h + \vec{\sigma}_h$. Celui-ci a été établi par Pikus et Bir [129]. Il provient de la théorie des invariants, développée dans le cas des résonances Cyclotron [130] ou de l'effet Zeeman [131]. Cet hamiltonien est la somme de deux termes H_{SR} et H_{LR} [109, 107] :

Le terme d'échange courte portée H_{SR}. L'hamiltonien d'échange courte portée peut s'écrire sous la forme [132, 133] :

$$\mathcal{H}_{SR} = -\gamma \vec{\sigma}_e . \vec{\sigma}_h \tag{5.6}$$

où le terme $\gamma = \Omega J_0 \mid \varphi_{1s}^{3D}(0) \mid^2$ est une énergie, avec Ω le volume de la cellule unité, J_0 est l'intégrale d'échange, φ_{1s} est la fonction hydrogénoïde de l'état fondamental 1s de l'exciton massif [132]. Ce terme est dit de courte portée car il dépend essentiellement de la partie périodique de la fonction de Bloch de l'électron et du trou, à l'intérieur de chaque maille.

Le terme γ a été mesuré dans une couche fine de GaN sur substrat saphir en face a, par M. Julier et *al.* par des mesures en réflectivité. Nous prendrons la valeur $\gamma = 0.6 \pm 0.05$ meV [134], qui a été obtenue au cours de cette étude. Cette valeur est par ailleurs en

[3] Ici nous considérons des fonctions d'onde non normalisées.

bon accord avec des mesures plus récentes obtenues par P.P. Paskov en photoluminescence résolue en polarisation [135].

Le terme d'échange longue portée H_{LR} . Ce terme s'écrit sous la forme [136] :

$$H_{LR} = \xi_x J^3_{x,h}\sigma^e_x + \xi_y J^3_{y,h}\sigma^e_y + \xi_z J^3_{z,h}\sigma^e_z \tag{5.7}$$

Ce terme dépend de $\vec{k}$ dans le matériau massif, et est nul en $\vec{k} = \vec{0}$. Il est proportionnel à la force d'oscillateur de l'exciton par l'intermédiaire du splitting longitudinal transverse ΔE_{LT}. Ce dernier vaut environ 1 meV dans GaN (0.64 meV d'après [125]), à comparer à 60 μeV dans GaAs.

Effet du confinement

Depuis l'exciton libre du matériau massif vers les excitons confinés spatiallement, l'interaction d'échange est amplifiée si la liaison excitonique de la paire e-h est renforcée [133, 137]. Le terme courte portée peut être plus important que dans le matériau massif, et le terme longue portée devient non nul pour les excitons confinés.

Dans les puits quantiques, cette amplification a été démontrée [138, 139, 140] et est évaluée à partir de la fonction d'onde de l'exciton dans un formalisme très abstrait et difficile à rapprocher des équations 5.6 et 5.7. Le terme courte portée de l'interaction d'échange est amplifié d'un facteur G qui est proportionnel à l'intégrale de recouvrement des carrés des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Le terme longue portée reste nul en $\vec{k} = \vec{0}$.

Nous savons que dans les fils quantiques, l'anisotropie dans le plan des fonctions d'onde excitoniques, rend non nul le terme longue portée, même en $\vec{k} = \vec{0}$ [141].

Dans le cas de nos boîtes, nous avons calculé le facteur d'amplification G de l'échange courte portée en ne tenant compte que du confinement vertical, et en supposant (comme nous le suggèrent nos résultats de la section 2.1.3) être dans les conditions de confinement du centre de masse dans le plan de croissance des boîtes. Nous nous sommes inspirés de résultats obtenus par B. Gil et *al.* concernant l'amplification de l'interaction d'échange électron-trou dans des puits quantiques ZnO [142]. Les résultats de nos calculs sont présentés sur la figure 5.15. Cependant le confinement des porteurs induit implicitement une dépendance en $\vec{k}$, que nous ne prenons pas en compte dans notre modèle de puits équivalent. Toutefois, ces valeurs nous apportent des informations qualitatives importantes pour nos interprétations.

Le terme longue portée de l'interaction d'échange dépend fortement de détails tels la forme de la boîte et la fonction d'onde des électrons et des trous dans le plan. Notre connaissance de la morphologie des boîtes n'est pas assez complète et notre modèle pas assez sophistiqué pour nous permettre de calculer précisément les trois termes ξ_x, ξ_y, ξ_z.

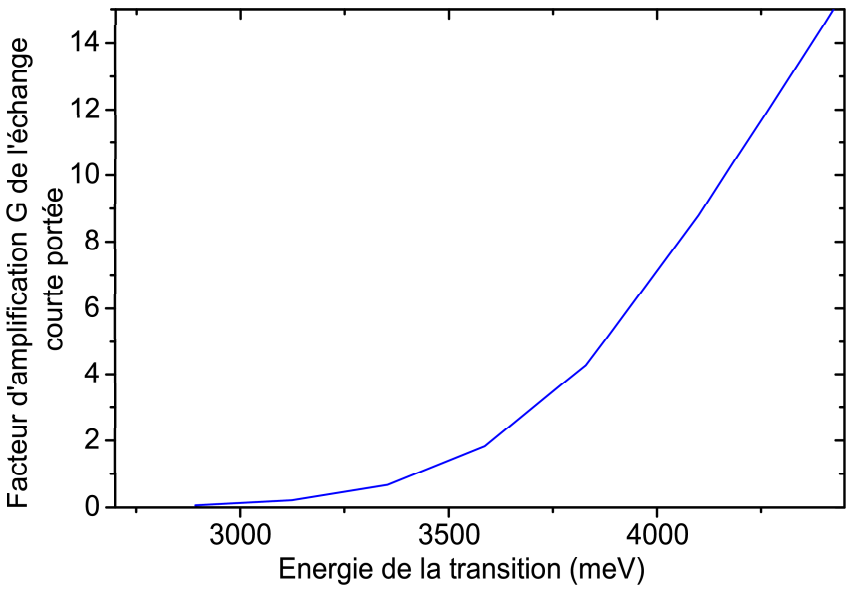

FIG. 5.15 – Facteur d'amplification G de l'échange courte portée, calculé pour les boîtes quantiques de GaN/AlN, en considérant un modèle de "puits équivalent".

Hamiltoniens d'échange

L'hamiltonien d'échange courte portée s'écrit dans la base des spins des trous (α, β) et des électrons ($\uparrow$, $\downarrow$) sous la forme :

$$\begin{cases} (\alpha,\uparrow) \\ (\beta,\downarrow) \\ (\alpha,\downarrow) \\ (\beta,\uparrow) \end{cases} \begin{pmatrix} 1/2 & & & \\ & 1/2 & & \\ & & -1/2 & 1 \\ & & 1 & -1/2 \end{pmatrix}$$

L'hamiltonien de l'échange longue portée s'écrit lui naturellement dans la base du moment total $\mid J_h, m_h\rangle$ des trous et du spin ($\uparrow$, $\downarrow$) des électrons, en notant $D = \xi_x - \xi_y$ et $E = \xi_x + \xi_y$:

$$
\begin{pmatrix}
|\frac{3}{2},\frac{3}{2},\uparrow\rangle & \frac{3}{2},\frac{3}{2},\downarrow\rangle & \frac{3}{2},\frac{1}{2},\uparrow\rangle & \frac{1}{2},\frac{1}{2},\uparrow\rangle & |\frac{3}{2},\frac{1}{2},\downarrow\rangle & \frac{1}{2},\frac{1}{2},\downarrow\rangle & \frac{3}{2},\frac{3}{2},\downarrow\rangle & |\frac{3}{2},\frac{1}{2},\uparrow\rangle & \frac{1}{2},\frac{1}{2},\uparrow\rangle & \frac{3}{2},\frac{3}{2},\uparrow\rangle & \frac{3}{2},\frac{1}{2},\downarrow\rangle & \frac{1}{2},\frac{1}{2},\downarrow\rangle \\
\frac{27}{16}\xi_z & \frac{3}{8}E & & & \frac{7\sqrt{3}}{16}D & & & & & & & \\
\frac{3}{8}E & \frac{27}{16}\xi_z & & & & & & & & & & \\
 & & \frac{1}{16}\xi_z & & \frac{5}{4}E & & \frac{7\sqrt{3}}{16}D & & & & & \\
 & & & \frac{1}{16}\xi_z & & \frac{1}{6}E & & & & & & \\
\frac{7\sqrt{3}}{16}D & & \frac{5}{4}E & & \frac{1}{16}\xi_z & & & & & & & \\
 & & & \frac{1}{6}E & & \frac{1}{16}\xi_z & & & & & & \\
 & & \frac{7\sqrt{3}}{16}D & & & & \frac{-27}{16}\xi_z & \frac{7\sqrt{3}}{16}E & & \frac{3}{8}D & & \\
 & & & & & & \frac{7\sqrt{3}}{16}E & \frac{1}{16}\xi_z & & & \frac{5}{4}D & \\
 & & & & & & & & \frac{1}{16}\xi_z & & & \frac{1}{16}D \\
 & & & & & & \frac{3}{8}D & & & \frac{-27}{16}\xi_z & \frac{7\sqrt{3}}{16}E & \\
 & & & & & & & \frac{5}{4}D & & \frac{7\sqrt{3}}{16}E & \frac{1}{16}\xi_z & \\
 & & & & & & & & \frac{1}{16}D & & & \frac{1}{16}\xi_z
\end{pmatrix}
$$

5.3.4 L'hamiltonien total

En l'absence d'échange longue portée

La matrice ci-dessous représente l'hamiltonien total sans échange longue portée, à une constante $E_c - R^* + \delta_1$ additive près (qui s'ajoute à tous les termes diagonaux). Elle s'écrit dans la base $| Y_l^m \sigma_z^h \sigma_z^e \rangle$, avec $\sigma_z^{h(e)}$ les états de spins du trou (α ,β) (de l'électron ($\uparrow$,$\downarrow$)). Nous indiquons dans la table 5.2, les états interagissant avec la lumière polarisée en X, Y, Z et les états noirs ($\oslash$). Nous indiquons aussi la composition de ces états, de manière qualitative, en excitons A, B et C.

$\mid Y_1^1 \alpha \uparrow\rangle$ A	$\mid Y_1^{-1} \beta \downarrow\rangle$ A	$\mid Y_1^{-1} \alpha \uparrow\rangle$ B, C	$\mid Y_1^0 \beta \uparrow\rangle$ B, C	$\mid Y_1^1 \beta \downarrow\rangle$ B, C	$\mid Y_1^0 \alpha \downarrow\rangle$ B, C
$\oslash$	$\oslash$	$\oslash$	Z	$\oslash$	Z
Γ_6		Γ_1, Γ_2			
////////////

$$
\begin{pmatrix}
\Delta_1^0+\Delta_2^0 & & & \Xi & & & & & & & & \\
+\delta_2+\gamma/2 & & & & & & & & & & & \\
 & \Delta_1^0+\Delta_2^0+\delta_2 & & & \Xi & & & & & & & \\
 & +\gamma/2 & & & & & & & & & & \\
\Xi & & \Delta_1^0-\Delta_2^0 & \sqrt{2}\Delta_3^0 & & & & & & & & \\
 & & +\gamma+\delta_2/2 & & & & & & & & & \\
 & & \sqrt{2}\Delta_3^0 & -\gamma/2 & & \gamma & & & & & & \\
 & \Xi & & & \Delta_1^0-\Delta_2^0 & \sqrt{2}\Delta_3^0 & & & & & & \\
 & & & & +\gamma/2+\delta_2 & & & & & & & \\
 & & & \gamma & \sqrt{2}\Delta_3^0 & /2 & & & & & & \\
 & & & & -\gamma & & & & & & & \\
 & & & & & & \Delta_1^0+\Delta_2^0 & \gamma & & & \Xi & \\
 & & & & & & -\gamma/2+\delta_2 & & & & & \\
 & & & & & & \gamma & \Delta_1^0-\Delta_2^0 & \sqrt{2}\Delta_3^0 & \Xi & & \\
 & & & & & & & -\gamma/2+\delta_2 & & & & \\
 & & & & & & & \sqrt{2}\Delta_3^0 & \gamma/2 & & & \\
 & & & & & & & \Xi & & \Delta_1^0+\Delta_2^0 & \gamma & \\
 & & & & & & & & & -\gamma/2+\delta_2 & & \\
 & & & & & & \Xi & & & \gamma & \Delta_1^0-\Delta_2^0 & \sqrt{2}\Delta_3^0 \\
 & & & & & & & & & & -\gamma/2+\delta_2 & \\
 & & & & & & & & & & \sqrt{2}\Delta_3^0 & \gamma/2
\end{pmatrix}
$$

Nous remarquons que l'interaction d'échange couple les états possédant la même fonction d'onde spatiale Y_l^m et dont les états de spin sont opposé : $\alpha\downarrow$ et $\beta\uparrow$. Par ailleurs, elle sépare les états "noirs"($\oslash$) des états actifs d'une énergie γ.

Le terme d'anisotropie quant à lui couple les états de fonction d'onde spatiale Y_1^{-1} et Y_1^1 de même état de spin et intervient dans la matrice hors de la diagonale. C'est ce terme qui est donc responsable du mélange de bande et du rapport de force d'oscillateur entre les trois polarisations. Les effets de chacun de ces termes sont représentés sur la figure 5.16.

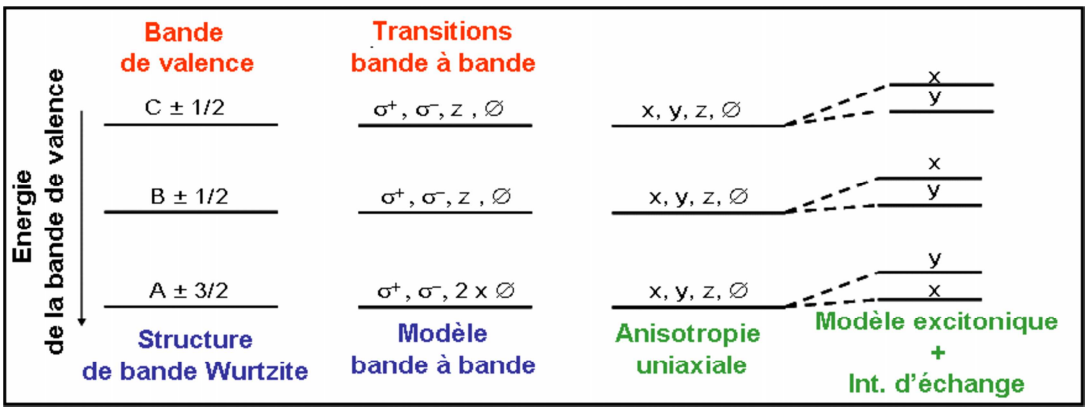

FIG. 5.16 – Description des différents facteurs de notre modèle et de leurs effets.

$\mid 1\rangle$	$-$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1\alpha\downarrow+Y_1^{-1}\beta\uparrow)$	$-$	$X\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\downarrow+\beta\uparrow)+iY\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\downarrow-\beta\uparrow)$
$\mid 2\rangle$	$-$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1\beta\uparrow+Y_1^{-1}\alpha\downarrow)$	$-$	$X\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\uparrow+\alpha\downarrow)+iY\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\uparrow-\alpha\downarrow)$
$\mid 3\rangle$	$-$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^0\alpha\uparrow+Y_1^0\beta\downarrow)$	$-$	$Z\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\uparrow+\beta\downarrow)$
$\mid 4\rangle$	$-$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1\alpha\downarrow-Y_1^{-1}\beta\uparrow)$	$-$	$iY\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\downarrow+\beta\uparrow)+X\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\downarrow-\beta\uparrow)$
$\mid 5\rangle$	$-$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1\beta\uparrow-Y_1^{-1}\alpha\downarrow)$	$-$	$iY\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\uparrow+\alpha\downarrow)+X\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\uparrow+\alpha\downarrow)$
$\mid 6\rangle$		$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^0\alpha\uparrow-Y_1^0\beta\downarrow)$		$Z\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\uparrow-\beta\downarrow)$

TAB. 5.3 – Expression de la base $\mathcal{B}_2$ en fonction de la base $Y_l^m \equiv \{Y_1^1 =\mid X\rangle + i\mid Y\rangle,\ Y_1^0 =\mid Z\rangle,\ Y_1^{-1} =\mid X\rangle - i\mid Y\rangle\}$.

Notons que l'hamiltonien restreint aux six états de symétrie Γ_5, qui émettent en polarisation X et Y, est diagonalisable par blocs 3x3 dans la base $\mathcal{B}_2$, présentée dans la table 5.3.

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H''_{3+} & 0 \\ 0 & H''_{3-} \end{pmatrix}, \text{ avec } H''_{3+} = \begin{pmatrix} \Delta_1^0+\Delta_2^0+\delta_2-\frac{\gamma}{2} & \gamma\pm\Xi & 0 \\ \gamma\pm\Xi & \Delta_1^0-\Delta_2^0+\delta_2-\frac{\gamma}{2} & \sqrt{2}\Delta_3^0 \\ 0 & \sqrt{2}\Delta_3^0 & \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix}$$

En présence de l'échange longue portée

La matrice de l'hamiltonien total en tenant compte de l'échange longue portée est beaucoup plus complexe. Pour les états Γ_5, elle peut s'écrire par blocs 3x3 dans la base $\mathcal{B}_2$ 5.3 si nous nous restreignons aux seuls termes ξ_z et $(\xi_x+\xi_y)$. Le terme $(\xi_x-\xi_y)$ mélange quant à lui des états de symétries différentes. Il ne peut être écrit que dans la matrice 12x12.

Forces d'oscillateur et taux de polarisation

La diagonalisation de l'hamiltonien total nous fournit les 12 états propres du système et leurs énergies. Ceci nous permet de comparer le modèle à nos résultats en calculant les forces d'oscillateur de chaque état ψ dans les polarisations X, Y et Z, qui s'écrivent conformément à la table 5.2 sous la forme :

$$\begin{aligned} f_{Osc}^X &= \mid \frac{1}{2}(\langle Y_1^1\alpha\downarrow\mid\psi\rangle+\langle Y_1^{-1}\alpha\downarrow\mid\psi\rangle+\langle Y_1^1\beta\uparrow\mid\psi\rangle+\langle Y_1^{-1}\beta\uparrow\mid\psi\rangle)\mid^2 \qquad (5.8)\\ f_{Osc}^Y &= \mid \frac{1}{2}(\langle Y_1^1\alpha\downarrow\mid\psi\rangle-\langle Y_1^{-1}\alpha\downarrow\mid\psi\rangle+\langle Y_1^1\beta\uparrow\mid\psi\rangle-\langle Y_1^{-1}\beta\uparrow\mid\psi\rangle)\mid^2 \\ f_{Osc}^Z &= \mid \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle Y_1^0\alpha\downarrow\mid\psi\rangle-\langle Y_1^0\beta\uparrow\mid\psi\rangle)\mid^2 \end{aligned}$$

Nous pouvons aussi calculer les taux de polaristaion de chaque état ou de chaque bande.

5.3.5 Spectres théoriques d'absorption.

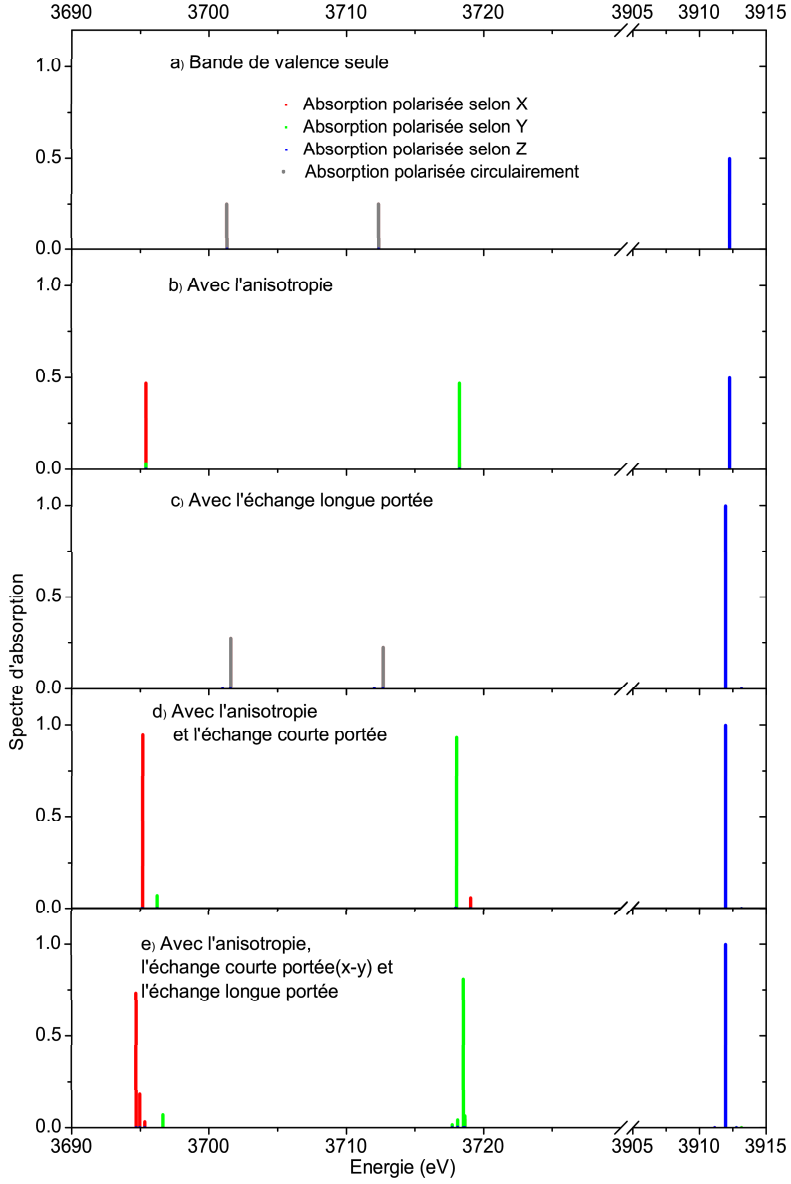

FIG. 5.17 – Force d'oscillateur des états excitoniques polarisés X, Y et Z en considérant : (a) la bande valence uniquement ; (b) la bande de valence et le terme terme d'anisotropie ; (c) la bande de valence et de l'échange courte portée ; (d) la bande de valence le terme d'anisotropie et l'échange courte portée ; (e) la bande de valence, le terme d'anisotropie l'échange courte et longue portée. Nous prenons comme paramètres un terme d'anisotropie $\Xi = 10\,meV$, un terme d'échange courte portée $\gamma = 0.6\,meV$ et un terme d'échange longue portée $\xi_x - \xi_y = 1\,meV$.

Nous présentons sur la figure 5.17, les spectres d'absorption théoriques pour divers scénarii, c'est-à-dire les forces d'oscillateur en fonction des énergies des états.

Effet de l'anisotropie seule. En ne considérant que le terme d'anisotropie, nous voyons, figure 5.17.(b) que les états brillants de polarisation X et Y sont dégénérés. Cependant pour un terme d'anisotropie $\Xi = 10\,meV$, il apparaît un fort taux de polarisation de chaque état, de l'ordre de 80% pour les deux états de plus basse énergie.

Effet de l'interaction d'échange courte portée seule. En ne considérant que l'interaction d'échange courte portée (figure 5.17.(c)), on trouve que les états propres du système sont dégénérés et les forces d'oscillateurs sont identiques entre les états X et Y.

Effet de l'interaction d'échange courte portée et de l'anisotropie. En considérant les deux termes réunis (figure 5.17.(d)), le doublet radiatif est éclaté d'une grandeur proche de 2γ, et les deux états sont totalement polarisés en X et Y. L'état X possède une force d'oscillateur environ 15 fois plus forte que l'état Y dans la bande d'exciton A, la situation étant inversée dans la bande B.

Effet de l'interaction d'échange longue portée. La situation la plus complexe est obtenue lorsque l'on considère en plus le terme $(\xi_x - \xi_y)$ de l'interaction d'échange longue portée (figure 5.17.(e)). Les quatre états de chaque bande deviennent alors radiatifs.

5.3.6 Identification des paramètres clefs

Echange courte portée et anisotropie

Les termes d'échange courte portée et d'anisotropie agissent de manières très différentes, le premier sur l'éclatement entre les états X et Y du doublet radiatif, et le second sur le rapport de force d'oscillateur entre ces états. Le terme d'échange longue portée, difficile à évaluer théoriquement, complique encore l'interprétation des résultats. En faisant varier les différents paramètres, nous avons remarqué que le paramètre important de notre modèlé est le terme $\frac{\Xi}{\Delta_2}$, comme le montre la figure 5.18. En effet, en ne tenant compte que de l'échange courte portée et de l'anisotropie, nous remarquons que l'éclatement d'échange Δ_{XY}, et le taux de polarisation Γ_P, calculés pour plusieurs valeurs de Ξ et Δ_2 ne dépendent que du rapport $\frac{\Xi}{\Delta_2}$.

L'éclatement (ΔE_{X-Y}) est proportionnel au terme d'échange γ et au facteur d'amplification G calculé pour le puits quantique équivalent. Il est aussi proportionnel au terme d'anisotropie Ξ pour de petite anisotropie (<5 meV) puis sature à $2G\gamma$ pour de grandes anisotropies ($\Xi > 3\Delta_2$). Le rapport de force d'oscillateur dépend lui uniquement du terme d'anisotropie Ξ et atteint 90 % pour $\Xi > 3\Delta_2$.

Echange longue portée

Le terme $(\xi_x - \xi_y)$ de l'interaction d'échange longue portée peut à lui seul induire un éclatement du doublet radiatif, comme l'ont montré les théories développées pour les

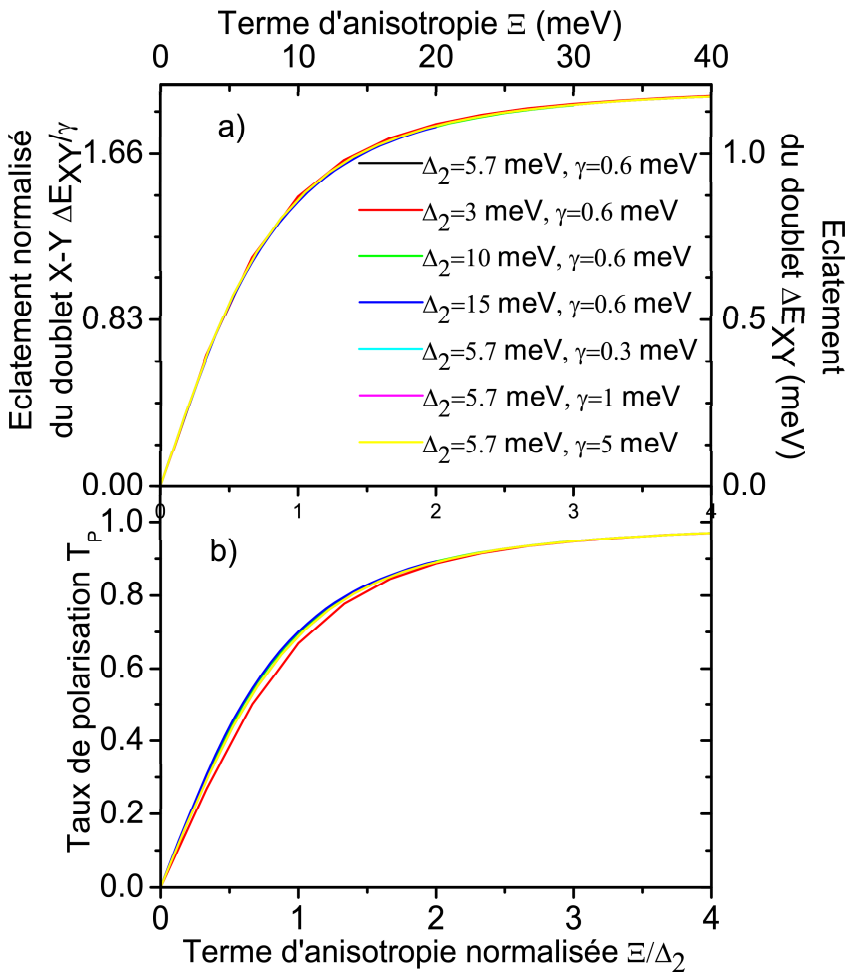

FIG. 5.18 – Evolutions du taux de polarisation (normalisé par γ sur l'axe vertical de gauche) et de l'éclatement (ΔE_{XY}) du doublet X-Y du terme d'anisotropie (normalisé par Δ_2 sur l'axe horizontal du bas).

boîtes CdSe et InAs [109, 107]. Les forces d'oscillateur des deux états X, Y sont alors égales. Cela est illustré dans la figure 5.19. Par ailleurs les termes ξ_z et $(\xi_x + \xi_y)$ pris individuellement modifient peu le spectre d'absorption obtenu avec la bande de valence uniquement, présenté figure 5.17.

Lorsque nous traitons simultanément l'anisotropie et les échanges courte et longue portées, nous constatons que l'échange longue portée modifie peu le taux de polarisation, mais il influe fortement sur la valeur de l'éclatement du doublet radiatif, comme le montre la figure 5.20. Nous constatons en particulier que les termes en ξ_x et ξ_y peuvent fortement augmenter cet éclatement ou l'annuler.

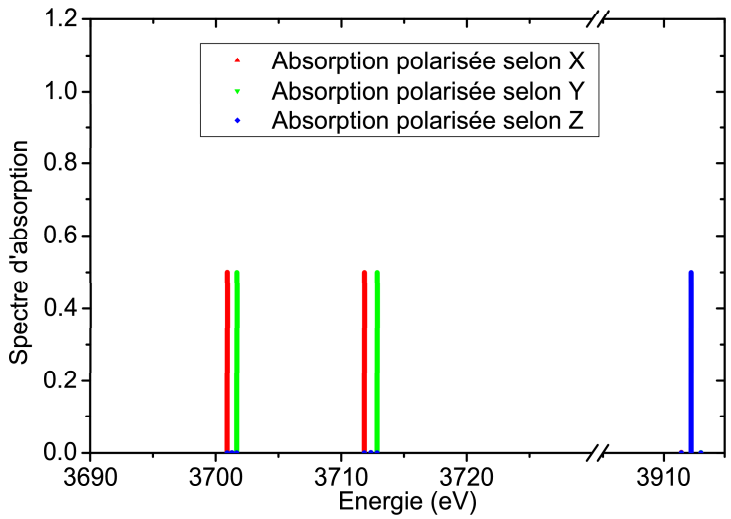

FIG. 5.19 – Force d'oscillateur des états excitoniques polarisés X, Y et Z en considérant un terme d'échange longue portée $\xi_x - \xi_y = 1$ meV en l'absence de l'échange courte portée et de l'anisotropie.

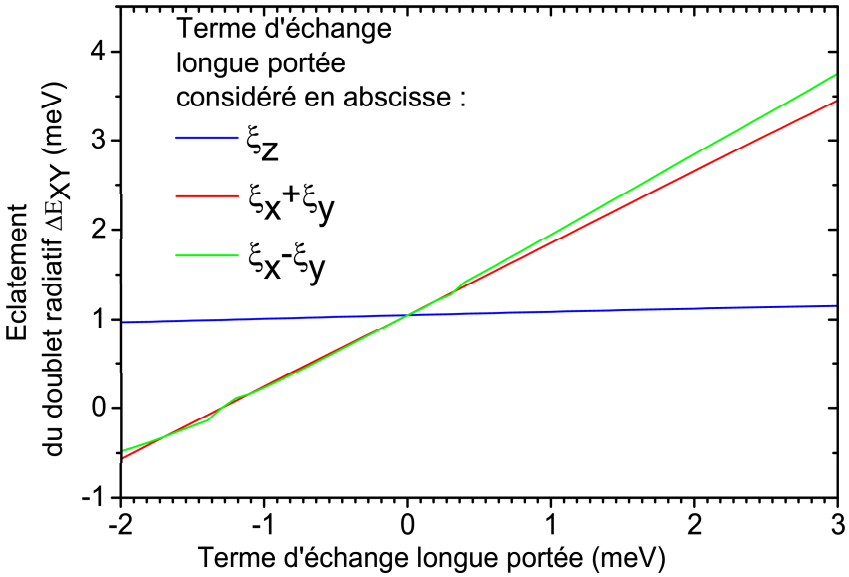

FIG. 5.20 – Evolution de l'éclatement du doublet radiatif ΔE_{X-Y}, en fonction de la valeur des termes d'échanges longue portée $\xi_x + \xi_y$ (en bleu), $\xi_x - \xi_y$ (en rouge) et ξ_z(en vert). Les paramètres utilisés sont : un terme d'anisotropie $\Xi = 10$ meV, un terme d'échange courte portée $\gamma = 0.6$ meV.

5.3.7 Comparaison Modélisation-Résultats Expérimentaux

Taux de polarisation et anisotropie optique, de déformation, de contrainte.

En reprenant les résultats de la figure 5.18, nous avons calculé le taux de polarisation des états excitoniques de la bande A pour une valeur du terme d'anisotropie $\Delta_2 =$

5.8 meV [123]. Les résultats sont présentés sur la figure 5.21.

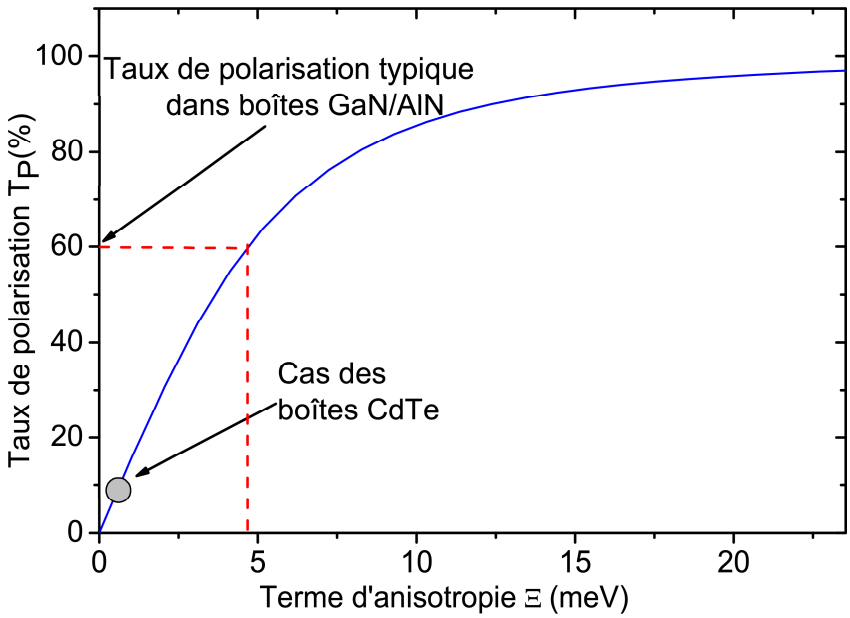

FIG. 5.21 – Evolution de l'éclatement du doublet X-Y et du taux de polarisation des raies en fonction du terme d'anisotropie Ξ.

Nous trouvons qu'il faut un terme d'anisotropie de 5 meV pour retrouver le taux de polarisation typique de 60 % que nous mesurons sur les raies d'émission de nos boîtes. Comme nous l'avons discuté page 135, plusieurs effets peuvent induire une telle anisotropie :

• Une déformation locale possédant une composante uniaxiale de 0.3% dans le plan est suffisante pour générer ce terme, sachant que la déformation totale de GaN sur AlN est de 2.5 %. Même si nous n'avons pas observé de gradient de déformation à l'échelle du μm qui serait une signature d'une telle composante uniaxiale, nous pouvons envisager que celle-ci existe à l'échelle nanométrique comme le suggèrent les travaux de N. Garro et *al.* [101].

• Nous pouvons citer les résultats récents de Winkelnkemper et *al.* sur boîtes uniques InGaN/GaN en ce qui concerne la structure fine de l'exciton. Selon leur modèle basé sur la méthode $\vec{k}.\vec{p}$, ils montrent qu'un élongation de 10% de la boîte dans le plan peut entrainer un terme d'anisotropie du même ordre de grandeur que celui que nous calculons dans nos boîtes.

Ainsi la valeur d'anisotropie que nous déduisons de notre modèle est faible. Etant donné que nous supposons avoir un confinement latéral faible, nous pensons que l'élongation des boîtes ne peut être à l'origine de ce terme d'anisotropie. Nous privilégions ainsi l'hypothèse d'une contrainte non isotrope.

Eclatement du doublet

Les résultats expérimentaux analysés dans la section 5.2.1 montrent que l'éventuel éclatement du doublet radiatif est inférieur à notre résolution spectrale de 1 meV. Par ailleurs d'après notre modèle, cet éclatement dépend des termes courte et longue portées de l'interaction d'échange. Etant donné le terme d'anisotropie déterminé précédemment et le facteur d'amplification de l'échange, de l'ordre de 3 pour les petites boîtes étudiées en μPL (voir figure 5.15), la contribution de l'échange courte portée à l'éclatement devrait être de l'ordre de 1 à 2 meV, comme le montre la figure 5.22. Il est beaucoup plus hasardeux d'évaluer la contribution de l'échange longue portée, qui pourrait valoir de -2 à +2 meV (voir figure 5.20).

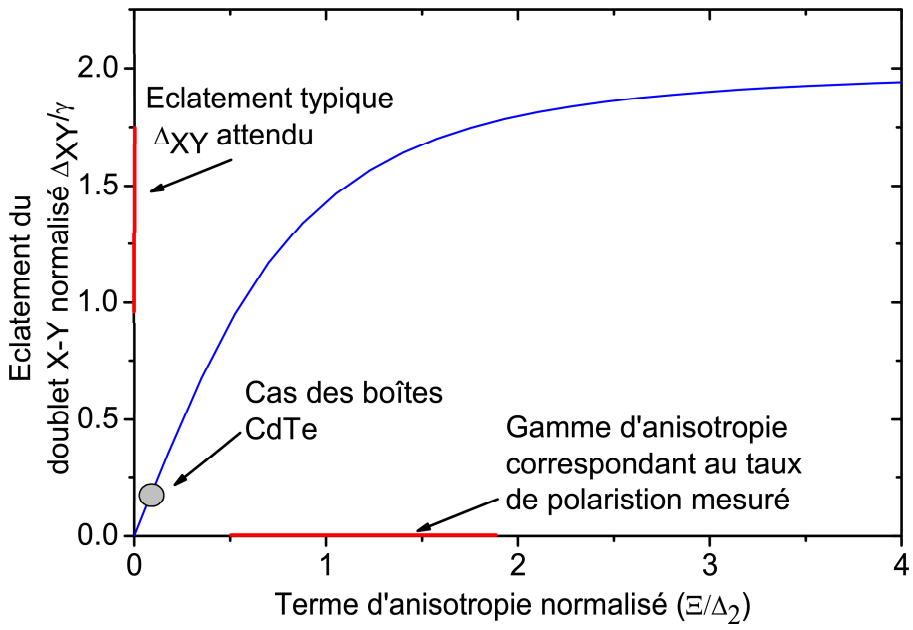

FIG. 5.22 – Variation de l'éclatement du doublet radiatif en fonction du terme d'anisotropie. Les paramètres utilisés sont $\gamma = 0.6\ meV$ et un facteur d'amplification de l'échange courte portée G=3.

Nous n'avons jamais pu mettre en évidence ce type d'éclatement sur les raies d'émission des 50 boîtes que nous avons étudiées. Nous pouvons formuler plusieurs hypothèses pour expliquer ceci :

• Il est envisageable que pour une géométrie particulière des boîtes, les différents termes d'échange se compensent. Cependant, ceci ne pourrait être une propriété rencontrée systématiquement dans 50 boîtes différentes.

• Notre modèle ne tient pas compte de la dépendance en $\vec{k}$ des termes de l'hamiltonien, et traite le confinement dans la boîte quantique de manière très grossière. Un modèle plus sophistiqué pourrait être nécessaire pour traiter rigoureusement le problème. Cependant tous les ingrédients d'un tel modèle sont qualitativement présents dans notre travail.

• Le processus d'échange est bloqué pour les excitons chargés. Dans l'hypothèse où nos boîtes seraient naturellement chargées, nous observerions la luminescence de trions. Les termes d'échange seraient alors nuls et le terme d'anisotropie permettrait d'expliquer les taux de polarisation des transitions observées en μPL.

Il nous est difficile de trancher entre les deux dernières hypothèses, même si nous privilégions l'observation de trions en luminescence. Ceci est corroboré avec le fait que nous n'avons jamais observé de bi-exciton au cours de nos études.

5.4 Conclusion

Nous avons mis en évidence, par des études de micro-photoluminescence, la polarisation linéaire des raies d'émission des boîtes quantiques GaN/AlN hexagonales. Nous avons vu que cette propriété optique, qui s'apparente à la "structure fine excitonique" largement étudiée dans les boîtes quantiques semiconductrices II-VI et III-V, revêt un caractère original :

• Les raies excitoniques des boîtes GaN/AlN présentent un fort taux de polarisation linéaire (typiquement 60%) qui n'est observé que très rarement dans les boîtes quantiques "classiques" CdTe ou InAs. En cela les boîtes GaN se rapprochent plus des fils quantiques et des boîtes quantiques sur substrat vicinal, qui présentent de fortes anisotropies dans le plan.

• Nous n'avons, au cours de nos études, jamais pu mettre en évidence d'éclatement du doublet radiatif des états X-Y, dans la limite de notre résolution spectrale de 1 meV.

• Les directions de polarisation ne sont pas préférentiellement orientées suivant les axes cristallographiques du matériau. L'élongation des boîtes selon ces axes ne peut donc être l'unique facteur induisant par l'intermédiaire de l'interaction d'échange longue portée la polarisation linéaire des raies d'émission des boîtes, comme c'est le cas dans les boîtes CdTe et InAs.

D'autres effets induisant une brisure de symétrie à l'échelle de la boîte peuvent être mis en cause tels que les déformations non isotropes dans le plan, et éventuellement l'anisotropie du potentiel piézoélectrique qui en découle.

Notre modèle montre que le paramètre important est le rapport Ξ/Δ_2 où Ξ est le terme d'anisotropie qui caractérise l'effet de l'anisotropie dans le plan de la forme de la boîte ou de la déformation du cristal, et Δ_2 est l'écart en énergie entre les bandes de valence. Ce rapport caractérise la différence essentielle entre les boîtes CdTe et InAs, et les boîtes GaN (voir figures 5.22 et 5.21). Alors que le terme d'anisotropie est négligeable devant l'écart entre les états confinés de trous lourds et de trous légers dans les boîtes quantiques CdTe et InAs, il est dans les boîtes quantiques GaN/AlN, même pour de faibles anisotropies, du même ordre de grandeur que l'écart en énergie entre les excitons confinés A et B. Le fort taux de polarisation observé est donc induit par le mélange de bandes entre les excitons A et B.

Cependant notre modèle suggère que l'on doit s'attendre à des éclatements du doublet radiatif de l'ordre de 1 à 2 meV. En effet, l'interaction d'échange est déjà forte dans le matériau massif (γ et ΔE_{LT} de l'ordre de 0.6 meV) et est amplifiée par le confinement de l'exciton. Ceci nous conduit à penser que les raies d'émission de nos boîtes proviennent d'excitons chargés (trions) ; en effet dans ce cas, l'interaction d'échange est bloquée. Il se peut aussi que notre modèle ne prenne pas en compte la dépendance en $\vec{k}$ et le confinement dans la boîte de manière satisfaisante. Notons qu'il prédit des différences importantes avec le modèle à une seule bande de trous lourds, développé pour les boîtes CdTe et InAs : dans celles-ci c'est l'anisotropie dans le plan $(\xi_x - \xi_y)$ de l'interaction d'échange à longue portée qui conduit à l'éclatement du doublet radiatif (l'interaction d'échange à courte portée n'y contribue pas) ; en raison du faible écart entre les bandes A et B, dans les boîtes GaN, l'interaction d'échange courte portée γ en présence du terme d'anisotropie Ξ suffit à lever la dégénérescence du doublet radiatif de l'exciton neutre.

Nous pouvons noter que, si ce sont bien les déformations non isotropes qui sont à l'origine du terme d'anisotropie, alors les boîtes quantiques nous apportent des informations sur les déformations à l'échelle nanométrique, et pourraient donc constituer des sondes locales pour connaître la déformation du cristal.

Enfin, du point de vue des applications, les boîtes GaN/AlN ont connu un regain d'attention car elles apparaissent comme de bonnes candidates pour les émetteurs de photons uniques. Des protocoles plus sophistiqués ont aussi été proposés pour la réalisation de sources de paires de photons intriqués en polarisation [143, 144]. Pour cela la boîte quantique doit posséder deux états radiatifs dégénérés et de même force d'oscillateur pour garantir l'indiscernabilité des deux photons émis. Néanmoins, d'après nos études en polarisation, les boîtes étudiées ne semblent pas adaptées pour la réalisation de telles sources, car nous observons un taux de polarisation très important des raies d'émission. L'obtention de taux de polarisation proche de zéro nécessiterait le contrôle de l'anisotropie de forme et de déformation de la boîte dès la croissance, ou bien la modification du terme d'anisotropie par un champ externe comme démontré dans la référence [144]. Cela ne remet pas en cause l'utilisation de ces boîtes pour l'émission "simple" de photons uniques, basée sur la discrimination des raies d'exciton et de bi-exciton.

Conclusion

Le but de ce travail de thèse était de mieux compendre les propriétés optiques de boîtes quantiques GaN/AlN isolées en vue d'applications futures en ce qui concerne la cryptographie et le calcul quantique. Les résultats présentés dans ce manuscrit émanent d'un effort technologique et expérimental, réalisé au sein de l'équipe de spectroscopistes du GES, en étroite collaboration avec le CRHEA de Valbonne. Ces investissements ont été récompensés par l'obtention puis par l'étude détaillée de la photoluminescence de boîtes quantiques GaN/AlN isolées. Notre contribution au niveau de la compréhension physique de ces objets repose sur les points suivants :

Nos études sur la dynamique de la photoluminescence de populations de boîtes quantiques nous ont permis de préciser la notion d'"état fondamental des boîtes", et de mesurer sans ambiguïté le champ électrique interne de 9 MV/cm selon l'axe de croissance [0001]. Ces études nous ont aussi éclairés sur les choix des nano-objets à étudier a priori par micro-photoluminescence, à savoir les boîtes quantiques de petite taille, dont l'énergie d'émission est supérieure au gap du GaN.

Les premiers résultats de micro-PL nous ont fourni des raies de luminescence liées aux boîtes individuelles, avec des largeurs de raies extrêmement petites, limitées seulement par les performances de notre dispositif expérimental. L'analyse détaillée du phénomène de diffusion spectrale nous a permis d'associer des raies multiples à une même boîte quantique et de démontrer que cette diffusion spectrale est un mécanisme photo-induit. Ce mécanisme met en jeu des défauts chargés, vraisemblablement localisés dans la barrière d'AlN, dont la qualité se trouve, de fait, être un paramètre crucial pour l'observation de raie étroites dans ces boîtes quantiques « polaires ». Nous démontrons par là que le caractère polaire des boîtes GaN/AlN hexagonales ne constitue pas l'explication des grandes largeurs de raies obtenues par d'autres équipes. La densité et donc la proximité des défauts chargés semblent plutôt devoir être mises en cause. Nous pensons qu'une façon de se dispenser de la diffusion spectrale est d'augmenter les épaisseurs du tampon et de la barrière AlN afin de diminuer la densité de défauts à proximité des boîtes.

Enfin, nous avons observé pour la première fois une forte anisotropie de polarisation linéaire dans les spectres de luminescence de boîtes GaN/AlN "polaires". Le degré d'anisotropie est variable et elle ne semble pas présenter d'axe préférentiel, lorsque l'on analyse statistiquement de nombreuses boîtes isolées en micro-PL. Nous n'observons pas d'éclatement du doublet radiatif, contrairement à ce qui a été montré dans le cas de boîtes

quantiques à base de CdTe ou d'InAs. En fait, nos résultats se rapprochent plutôt de ce qui est connu dans des systèmes très anisotropes le long du plan de croissance, comme les fils quantiques. Nous avons compris, à travers notre modélisation, qu'une telle anisotropie devait se jauger par comparaison de ses effets avec la levée de dégénérescence entre les excitons A et B induite par le confinement. Dans nos boîtes quantiques, une très légère anisotropie de forme ou de contrainte peut engendrer des effets très importants, conduisant à de très forts taux de polarisation et ne levant pas la dégénérescence du doublet radiatif.
L'explication détaillée fait encore défaut. S'agit-il d'une faiblesse inattendue du terme d'interaction d'échange électron-trou ? Ou avons-nous affaire, dans nos échantillons, à des complexes excitoniques chargés (trions) ? Le fait que nous n'ayons jamais observé de raie liée au biexciton pourrait corroborer cette dernière hypothèse.

De nombreuses questions demeurent, par conséquent, ouvertes. Pour y répondre, un certain nombre d'expériences pourraient apporter des informations cruciales : la micro-PL résolue en temps d'une boîte isolée, par exemple, permettrait d'analyser finement les mécanismes de transfert et recombinaisons et pourra mieux expliquer l'observation de certains multiplets ; l'accès, par mesures interférométriques, à la vraie largeur homogène des raies d'émission apporterait des prévisions sur la durée de vie radiative, ainsi que sur le couplage aux phonons acoustiques, effet d'environnement crucial pour les éventuelles applications ; la réponse à la question des complexes excitoniques chargés pourrait être apportée par des mesures de micro-PL sous champ magnétique.

Du point de vue des applications, si les boîtes GaN/AlN semblent être de bonne candidates en ce qui concerne la réalisation d'émetteurs à photon unique, dans l'état actuel ces boîtes ne laissent pas envisager la réalisation d'émetteurs de photons intriqués en polarisation. En effet ces derniers nécessitent une anisotropie de polarisation négligeable, et des états excitoniques croisés X-Y dont l'écart en énergie est inférieur à la largeur d'émission radiative. En d'autres termes, pour ce type particulier d'applications un meilleur contrôle de l'anisotropie de forme et/ou de contrainte est indispensable. De plus, la stabilité en température de l'émission depuis l'état fondamental de boîtes isolées, que nous n'avons pas abordée dans cette étude, doit encore être démontrée.

Bibliographie

[1] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. *Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes.* Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).

[2] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. *Enhanced Spontaneous Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity.* Phys. Rev. Lett. **81**, 1110 (1998).

[3] E. Moreau, I. Robert, J. M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg. *Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities.* Appl. Phys. Lett. **79**, 2865 (2001).

[4] V. Zwiller, H. Blom, P. Jonsson, N. Panev, S. Jeppesen, T. Tsegaye, E. Goobar, M. Pistol, L. Samuelson, and G. Björk. *Single quantum dots emit single photons at a time : Antibunching experiments.* Appl. Phys. Lett. **78**, 2476 (2001).

[5] V. Zwiller, T. Aichele, W. Seifert, J. Persson, and O. Benson. *Generating visible single photons on demand with single InP quantum dots.* Appl. Phys. Lett. **82**, 1509 (2003).

[6] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, and A. Forchel. *Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K.* Appl. Phys. Lett. **81**, 2920 (2002).

[7] S. Kalliakos. *Effets de fortes photo-excitations sur les puits et boîtes quantiques à base de nitrures d'éléments III (En phase wurtzite).* Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2003.

[8] C.Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. *Zinc-blende and wurtzite polytypism in semiconductors.* Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).

[9] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman, and J.-E. Sundgren. *Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction.* Appl. Phys. Lett. **60**, 2491 (1992).

[10] S. Brand S.K. Pugh, D.J. Dugdale and R.A. Abram. *Electronic structure calculations on nitride semiconductors.* Semicond. Sci. Technol. **14**, 23–31 (1999).

[11] S.Strite and H.Morcok. *GaN, AlN, and InN : A review.* J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237 (1992).

[12] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides.* Phys. Rev. B **56**, 10024 (1997).

[13] B. Monemar. *Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra.* Phys. Rev. B **10**, 676 (1974).

[14] B. Skromme. Mater. Sci. Eng. B **50**, 177 (1998).

[15] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog. *Identification of optical transitions in cubic and hexagonal GaN by spatially resolved cathodoluminescence.* Phys. Rev. B **53**, 1881 (1996).

[16] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert. *Epitaxially grown AlN and its optical band gap.* J. Appl. Phys. **44**, 292 (1973).

[17] Margarita P. Thompson, Gregory W. Auner, Tsvetanka S. Zheleva, Kenneth A. Jones, Steven J. Simko, and James N. Hilfiker. *Deposition factors and band gap of zinc-blende AlN.* J. Appl. Phys. **89**, 3331 (2001).

[18] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys.* J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).

[19] R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stokowski, and M. Ilegems. *Absorption, Reflectance, and Luminescence of GaN Epitaxial Layers.* Phys. Rev. B **4**, 1211 (1971).

[20] S.C. Jain, Willander, M. Narayan, and V. J. Overstraeten. *III-nitrides : Growth, charactérization and properties.* J. Appl. Phys **50**, 965 (2000).

[21] A. S. Barker and M. Ilegems. *Infrared Lattice Vibrations and Free-Electron Dispersion in GaN.* Phys. Rev. B **7**, 743 (1973).

[22] P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, P. Bogusławski, J. Bernholc, J. C. Chervin, A. Polian, and T. D. Moustakas. *Towards the Identification of the Dominant Donor in GaN.* Phys. Rev. Lett. **75**, 296 (1995).

[23] K. Kim, W. Lambrecht, B. Segall, and M. Van Schilfgaarde. *Effective masses and valence-band splittings in GaN and AlN.* Phys. Rev. B **56**, 7363 (1997).

[24] A. Saxler, G. Liu, W. Kim, O. Aktas, A. Botchakarev, and H. Morkov. *Properties of a Si dopped GaN/AlGaN single quantum well.* Appl. Phys. Lett. **67**, 3322 (1995).

[25] J.S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Haerle, F. Scholtz, and A. Hangleiter. *Radiative carrier lifetime, momentum matrix element, and hole effective mass in GaN.* Appl. Phys. Lett. **70**, 631 (1997).

[26] I. Grzegory, Lucznic-B. Bockowski, M., M. Wroblewski, S. Krukowski, J. Weyher, G. Nowak, T. Suski, M. Lesczynski, E. Litwinstaszewska, and S. Porowski. Mater. Res. Soc. Symp. Proc **482**, (1998).

[27] B. Gil, F. Hamdani, and H. Morkoç. *Oscillator strengths for optical band-to-band processes in GaN epilayers.* Phys. Rev. B **54**, 7678 (1996).

[28] B. Gil and M. Leroux. *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors.* Electronique Materials Information Service, London, 1999.

[29] A. Alemu, B. Gil, M. Julier, and S. Nakamura. *Optical properties of wurtzite GaN epilayers grown on A-plane sapphire.* Phys. Rev. B **57**, 3761 (1998).

[30] F.Widmann. *Epitaxie par jets moléculaires de GaN, AlN, InN et leur alliages : physique de la croissance et réalisation de nanostructures.* Thèse de doctorat, Université Joseph Fourrier-Grenoble I, 1998.

[31] S. de Gironcoli, S. Baroni, and R. Resta. *Piezoelectric properties of III-V semiconductors from first-principles linear-response theory.* Phys. Rev. Lett. **62**, 2853 (1989).

[32] A. Dal Corso, R. Resta, and S. Baroni. *Nonlinear piezoelectricity in CdTe.* Phys. Rev. B **47**, 16252 (1993).

[33] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, J. Massies, B. Gil, and P. Bigenwald. *Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells.* Phys. Rev. B **58**, 13371 (1998).

[34] N. Grandjean, J. Massies, and M. Leroux. *Self-limitation of AlGaN/GaN quantum well energy by built-in polarization field.* Appl. Phys. Lett. **74**, 2361 (1999).

[35] L. C. Andreani, F. Tassone, and F. Bassani. *Radiative lifetime of free excitons in quantum wells.* Solid. State. Commun. **77**, 641 (1991).

[36] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allegre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies. *High internal electric field in a graded-width InGaN/GaN quantum well : Accurate determination by time-resolved photoluminescence spectroscopy.* Appl. Phys. Lett. **78**, 1252 (2001).

[37] M. Gallart. *Dynamique de recombinaison excitonique dans les puits GaN/AlGaN.* Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2001.

[38] T. Taliercio, P. Lefebvre, M. Gallart, and A. Morel. *Optical properties of group-III nitride quantum wells and quantum box.* J.Phys. **13**, 7027 (2001).

[39] P. Lefebvre, S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Valvin, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, and J. Massies. *Observation and modeling of the time-dependent descreening of internal electric field in a wurtzite $GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ quantum well after high photoexcitation.* Phys. Rev. B **69**, 035307 (2004).

[40] S. Kalliakos, P. Lefebvre, and T. Taliercio. *Nonlinear behavior of photoabsorption in hexagonal nitride quantum wells due to free carrier screening of the internal fields.* Phys. Rev. B **67**, 205307 (2003).

[41] Peter Y.Yu and Manuel Cardona. *Fundamental of Semiconductor Physics and Materials Properties.* Springer, 1996.

[42] M.Sargent W.W.Chow, S.Koch. *Semiconductor-Laser Physics.* Springer-Verlag, 1994.

[43] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase. *First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN.* Phys. Rev. B **52**, 8132 (1995).

[44] G. Bester and A. Zunger. *Cylindrically shaped zinc-blende semiconductor quantum dots do not have cylindrical symmetry : Atomistic symmetry, atomic relaxation, and piezoelectric effects.* Phys. Rev. B **71**, 045318 (2005).

[45] M. Arlery, J. L. Rouvière, F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, and H. Mariette. *Quantitative characterization of GaN quantum-dot structures in AlN by high-resolution transmission electron microscopy.* Appl. Phys. Lett. **74**, 3287 (1999).

[46] A. D. Andreev and E. P. O'Reilly. *Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots.* Phys. Rev. B **62**, 15851 ((2000)).

[47] J. Gleize, F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, M. Kuball, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies. *Direct signature of strained GaN quantum dots by Raman scattering.* Appl. Phys. Lett. **79**, 686 (2001).

[48] A. Krost, A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, T. Hempel, S. Petzold, J. Christen, and R. Clos. *Evolution of stress in GaN heteroepitaxy on AlN/Si(111) : From hydrostatic compressive to biaxial tensile.* Appl. Phys. Lett. **85**, 3441 (2004).

[49] M. Abramowitz and I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables.* Dover, New York, 1964.

[50] F. Della Sala, A. Di Carlo, P. Lugli, F. Bernardini, V. Fiorentini, R. Scholz, and J-M. Jancu. *Free-carrier screening of polarization fields in wurtzite GaN/InGaN laser structures.* Appl. Phys. Lett. **74**, 2002 (1999).

[51] E. Kuokstis, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, R. Gaska, and M. S. Shur. *Two mechanisms of blueshift of edge emission in InGaN-based epilayers and multiple quantum wells.* Appl. Phys. Lett. **80**, 977 (2002).

[52] V. Ranjan, G. Allan, C. Priester, and C. Delerue. *Self-consistent calculations of the optical properties of GaN quantum dots.* Phys. Rev. B **68**, 115305 (2003).

[53] A.Morel. *Dynamique de recombinaison electron-trou dans les puits et les boîtes quantiques (InGa)N/(AlGa)N.* Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2002.

[54] A. Thränhardt, C. Ell, G. Khitrova, and H. M. Gibbs. *Relation between dipole moment and radiative lifetime in interface fluctuation quantum dots.* Phys. Rev. B **65**, 035327 (2002).

[55] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies. *Radiative lifetime of a single electron-hole pair in GaN/AlN quantum dots.* Phys. Rev. B **73**, 113304 (2006).

[56] C. Adelmann, E. Sarigiannidou, D. Jalabert, Y. Hori, J.-L. Rouviere, B. Daudin, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, T. Shibata, and M. Tanaka. *Growth and optical properties of GaN/AlN quantum wells.* Appl. Phys. Lett. **82**, 4154 (2003).

[57] S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Lefebvre, S. Juillaguet, T. Taliercio, P. valvin, B. Gil, A. Dussaigne, B. Damilano, and J. Massies. *Optical properties of GaN/AlN quantum boxes under hight photo-excitation.* Phys. Stat. Sol. C **7**, 2666 (2003).

[58] Vinter B. Rosencher E. *Optoélectronique.* Masson, 1998.

[59] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu. *A quantum dot single-photon turnstile device.* Science **290**, 2282 (2000).

[60] C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. Solomon, and Y. Yamamoto. *Indistinguishable photons from a single-photon device.* Nature **419**, 594 (2002).

[61] M.Born and E.Wolf. *Principles of Optics.* Cambridge, 1933.

[62] Claude Boccara. Imagerie et spectroscopie terahertz : Microscopie de champ proche, 2005. URL : http ://gdr-ondes.lss.supelec.fr/reunionsple/GDROndes-Nov05-GT5-Gresillon.

[63] R.H. Webb. *Confocal Optical Microscopy.* Reg. Prog. Phys. **59**, 427 (1996).

[64] Optical Microscopy. Molecular Expression, 1995. URL : http ://micro.magnet.fsu.edu.

[65] M.Minsky. *Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscope.* Scanning, 1998.

[66] A. Kaneta, T. Mutoh, Y. Kawakami, S. Fujita, G. Marutsuki, Y. Narukawa, and T. Mukai. *Discrimination of local radiative and nonradiative recombination processes in an InGaN/GaN single-quantum-well structure by a time-resolved multimode scanning near-field optical microscopy.* Appl. Phys. Lett. **83**, 3462 (2003).

[67] R. Seguin, S. Rodt, A. Strittmatter, L. Reissmann, T. Bartel, A. Hoffmann, D. Bimberg, E. Hahn, and D. Gerthsen. *Multi-excitonic complexes in single InGaN quantum dots.* Appl. Phys. Lett. **84**, 4023 (2004).

[68] F. Rol, B. Gayral, S. Founta, B. Daudin, J. Eymery, H.Mariette, Le Si Dang, and D. Peyrade. *Optical properties of single non-polar GaN quantum dots.* Phys. Stat. Sol. b **243**, 1652 (2006).

[69] F. Rol. *Etude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN.* Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2006.

[70] Don Groom, 2007. URL : http ://snap.lbl.gov/ccdweb/ccd-data.html.

[71] National Instrument. Ni - labview. URL : http ://www.ni.com/labview/.

[72] J.P. Perez. *Optique.* Masson, 1994.

[73] Lambda Research. Oslo Overview, 2007. URL : http ://www.lambdares.com/products/oslo/.

[74] Ealing Microscope Components. URL : http ://64.143.63.33/pdf/Microscope Components.pdf.

[75] S. Kako, K. Hoshino, S. Iwamoto, S. Ishida, and Y. Arakawa. *Exciton and biexciton luminescence from single hexagonal GaN/AlN self-assembled quantum dots.* Appl. Phys. Lett. **85**, 64–66 (2004).

[76] Christy L. Haynes and Richard P. Van Duyne. *Nanosphere Lithography : A versatile Nanofabrication Tool for studies of size-dependent nanoparticles optics.* J. Phys. Chem. B **419**, 594 (2001).

[77] E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, and D. Y. Smith. *Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data : Applications to aluminum.* Phys. Rev. B **22**, 1612 (1980).

[78] L. W. Bos and D. W. Lynch. *Optical Properties of Antiferromagnetic Chromium and Dilute Cr-Mn and Cr-Re Alloys.* Phys. Rev. B **2**, 4567– (1970).

[79] Lynch D. W. Olson, C. G. and J. H. Weaver.

[80] C. Chang, E. Anderson, P. Naulleau, E. Gullikson, K. Goldberg, and D. Attwood. *Direct measurement of index of refraction in the extreme-ultraviolet wavelength region with a novel interferometer.* Opt. Lett. **27**, 1028 (2002).

[81] Base de données SOPRA. URL : sopra-sa.com.

[82] B. Poti, M.A. Tagliente, and A. Passaseo. *High quality MOCVD InGaNGaN film grown on sapphire substrates using HT-AlN buffer layer.* J. of Non-Cryst. Solids **352**, 2332 (2006).

[83] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. *Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots.* Phys. Rev. Lett. **77**, 3873 (1996).

[84] B. P. Zhang, Y. Q. Li, T. Yasuda, W. X. Wang, Y. Segawa, K. Edamatsu, and T. Itoh. *Intermittent photoluminescence and thermal ionization of ZnCdSe/ZnSe quantum dots grown by molecular beam epitaxy.* Appl. Phys. Lett. **73**, 1266 (1998).

[85] R. Flach, D. S. Hamilton, P. M. Selzer, and W. M. Yen. *Time-Resolved Fluorescence Line-Narrowing Studies in $LaF_3 : Pr^{3+}$.* Phys. Rev. Lett. **35**, 1034 (1975).

[86] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. *Few-particle effects in single CdTe quantum dots.* Phys. Rev. B **65**, 121314 (2002).

[87] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira, and J. M. Gérard. *Unconventional motional narrowing in the optical spectrum of a semiconductor quantum dot.* Nature Physics **2**, 759 (2006).

[88] V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg, and R. Steingrüber. *Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots.* Phys. Rev. B **61**, 9944 (2000).

[89] M. Sabathil, S. Hackenbuchner, S. Birner, J.A. Majewski, P. Vogl, and J.J. Finley. *Theory of vertical and lateral Stark shifts of excitons.* Phys. Stat. Sol. (c) **4**, 1181 (2002).

[90] K. H. Lee, J. Ho Na J. W. Robinson, J. H. Rice, and R. A. Taylor. *Simulation of the quantum-confined stark effect in a single InGaN quantum dot.* Proceedings of the 5th International Conference NUSOD **19**, 5 (2005).

[91] J. W. Robinson, J. H. Rice, K. H. Lee, J. H. Na, R. A. Taylor, D. G. Hasko, Rachel A. Oliver, Menno J. Kappers, Colin J. Humphreys, and G. Andrew D. Briggs. *Quantum-confined Stark effect in a single InGaN quantum dot under a lateral electric field.* Appl. Phys. Lett. **86**, 213103 (2005).

[92] M. Pacheco and Z. Barticevic. *Optical response of a quantum dot superlattice under electric and magnetic fields.* Phys. Rev. B **64**, 033406 (2001).

[93] H. D. Robinson and B. B. Goldberg. *Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots.* Phys. Rev. B **61**, 5086 (2000).

[94] J. H. Rice, J. W. Robinson, A. Jarjour, Robert A. Taylor, Rachel A. Oliver, G. Andrew D. Briggs, Menno J. Kappers, and Colin J. Humphreys. *Temporal variation in photoluminescence from single InGaN quantum dots.* Appl. Phys. Lett. **84**, 4110 (2004).

[95] A. Jankovic. *Etats électroniques des boîtes quantiques de semiconducteur : rôle de l'environnement et couplage dépendant du spin.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2004.

[96] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, M. Perrin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard. *Interferometric correlation spectroscopy in single quantum dots.* Appl. Phys. Lett. **81**, 2737 (2002).

[97] R. Bardoux, T. Guillet, P. Lefebvre, T. Taliercio, T. Bretagnon, S. Rousset, B. Gil, and F. Semond. *Photoluminescence of single GaN/AlN hexagonal quantum dots on Si(111) : Spectral diffusion effects.* Phys. Rev. B **74**, 195319 (2006).

[98] D. P. Williams, A. D. Andreev, D. A. Faux, and E. P. O'Reilly. Physica E **21**, 358 (2004).

[99] T. Nakaoka, S. Kako, and Y. Arakawa. *Quantum confined Stark effect in single self-assembled GaN/AlN quantum dots.* PhysicaE **32**, 148 (2006).

[100] T. Nakaoka, S. Kako, and Y. Arakawa. *Unconventional quantum-confined Stark effect in a single GaN quantum dot.* Phys. Rev. B **73**, 121305 (2006).

[101] N. Garro, A. Cros, J. A. Budagosky, A. Cantarero, A. Vinattieri, M. Gurioli, S. Founta, H. Mariette, and B. Daudin. *Reduction of the internal electric field in*

wurtzite a-plane GaN self-assembled quantum dots. Appl. Phys. Lett. **87**, 011101 (2005).

[102] D. Gammon, E.S. Snow, B.V. Shanabrook, D.S. Katzer, and D. Park. *Fine Structure Splitting in the Optical Spectra of Single GaAs Quantum Dots.* Phys. Rev. Lett. **76**, 3005 (1996).

[103] M. Fricke, A. Lorke, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff. *Shell structure and electron-electron interaction in self-assembled InAs quantum dots.* Europhys. Lett. **36**, 197 (1996).

[104] Y. Hasegawa, H. Kiyama, Q.K. Xue, and T. Sakurai. *Atomic structure of facted planes of three-dimensional InAs islands on GaAs(001) studied by scanning tunneling microscope.* Appl. Phys. Lett. **72**, 2265 (1998).

[105] B.D. Gerardot and P.M. Petroff. *Voltage-Controlled Optics of a Quantum Dot.* Phys. Rev. Lett. **93**, 217401 (2004).

[106] Y. Nabetani, T. Ishiakawa, S. Noda, and A. Sasaki. *Raman coherence beats from entangled polarization Eingenstates in InAs quantum dots.* Phys. Rev. Lett. **88**, 223601 (2002).

[107] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, F. Klopf, and F. Schäfer. *Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots.* Phys. Rev. B **65**, 195315 (2002).

[108] L. Besombes. *Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI.* Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2001.

[109] V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kümmell, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonardi, and D. Hommel. *Fine Structure of Biexciton Emission in Symmetric and Asymmetric CdSe/ZnSe Single Quantum Dots.* Phys. Rev. Lett. **82**, 1780–1783 (1999).

[110] W. Langbein, B. Patton, and U. Woggon. *Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self assembled quantum dots.* Phys. Rev. B **68**, 125316 (2003).

[111] L. Besombes, L. Marsal, K. Kheng, T. Charvolin, Le Si Dang, A. Wasiela, and H. Mariette. *Fine structure of the exciton in a single asymmetric CdTe quantum dot.* J. Crys. Growt. **214**, 742 (200).

[112] I. Favero, G. Cassabois, A. Jankovic, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, A. Badolato, P. M. Petroff, and J. M. Gérard. *Giant optical anisotropy in a single InAs quantum dot in a very dilute quantum-dot ensemble.* Appl. Phys. Lett. **86**, 041904 (2005).

[113] I.Favero. *Décohérence, symétries et relaxation de spin dans les boîtes quantiques de semiconducteurs.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2005.

[114] U. Bockelmann and G. Bastard. *Interband absorption in quantum wires. I. Zero-magnetic-field case.* Phys. Rev. B **45**, 1688–1699 (1992).

[115] S. Rodt A. Schliwa L. Reiβmann A. Strittmatter A. Hoffmann M. Winkelnkemper, R. Seguin and D. Bimberg. *Polarized emission lines from single InGaN/GaN quantum dots : Role of the valence-band structure of wurtzite group-III-nitrides.* Phys. ETo be published.

[116] C. Pinquier. *Etude raman de semi-conducteurs nitrures, couches minces et nanostrutures.* Thèse de doctorat, Université Toulouse III, 2006.

[117] N. Garro, A. Cros, J. M. Llorens, A. García-Cristóbal, A. Cantarero, N. Gogneau, E. Monroy, and B. Daudin. *Raman Study of Strain Relaxation in GaN/AlN Quantum Dots.* Physics of Semiconductors : 27th International Conference on the Physics of Semiconductors - ICPS-27 **772**, 617 (2005).

[118] B. Gil and A. Alemu. *Anisotropy of the electron energy levels in (In, Ga)As/GaAs quantum dots with non uniform composition.* Physica E **26**, 436 (2005).

[119] E.O Kane. J. Phys. Chem. Solidis **1**, 249 (1957).

[120] S. L. Chuang and C. S. Chang. *$\vec{k}.\vec{p}$ method for strained wurtzite semiconductors.* Phys. Rev. B **54**, 2491 (1996).

[121] Sandip Ghosh, P. Waltereit, O. Brandt, H. T. Grahn, and K. H. Ploog. *Electronic band structure of wurtzite GaN under biaxial strain in the M plane investigated with photoreflectance spectroscopy.* Phys. Rev. B **65**, 075202 (2002).

[122] H. T. Grahn. *Optical polarization anisotropies in GaN films for different nonpolar orientations.* Phys. Stat. Sol. (b) **244**, 1839 (2007).

[123] M. Tchounkeu, O. Briot, B. Gil, J. P. Alexis, and R.L. Aulombard. *Optical properties of GaN epilayers on sapphire.* J. Appl. Phys. **80**, 5352 (1996).

[124] J. Campo, M. Julier, D. Coquillat, J. P. Lascaray, D. Scalbert, and O. Briot. *Zeeman splittings of excitonic transitions at the Γ point in wurtzite GaN : A magnetoreflectance investigation.* Phys. Rev. B **56**, 7108 (1997).

[125] A. Hoffmann. *Dynamics of excited states in GaN.* Mater. Sci. Eng. B **43**, 185 (1997).

[126] H. Morkoç. *Nitride semiconductors and devices.* Springer p.53, 1999.

[127] B. Gil and A. Alemu. *Optical anisotropy of excitons in strained GaN epilayers grown along the [1010] direction.* Phys. Rev. B **56**, 12446 (1997).

[128] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F.Laloë. *Mécanique Quantique.* Hermann, 1973.

[129] G.E. Pikus and E. L. Ivchenko. *Superlattices and other Heterostructures.* Springer-Verlag, Berlin, 1997.

[130] J. M. Luttinger. *Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors : General Theory.* Phys. Rev. **102**, 1030 (1956).

[131] K.B. Anadi and S. Rodriguez. *Group-Theoretical Study of the Zeeman Effect of Acceptors in Silicon and Germanium.* Phys. Rev. B **6**, 3836 (1972).

[132] N. T. Thang and G. Fishman. *Exchange energy and oscillator strengths of excitons in cadmium sulfide.* Phys. Rev. B **31**, 2404 (1985).

[133] R. J. Elliot. *Polarons and Excitons.* Olivier and Boyd, Edinburgh, edited by C. G. Kuper and G.D Whitefield edition, 1961.

[134] M. Julier, J. Campo, B. Gil, J. P. Lascaray, and S. Nakamura. *Determination of the spin-exchange interaction constant in wurtzite GaN.* Phys. Rev. B **57**, 6791 (1998).

[135] P. P. Paskov, T. Paskova, P. O. Holtz, and B. Monemar. *Spin-exchange splitting of excitons in GaN.* Phys. Rev. B **64**, 115201 (2001).

[136] H. W. Van Kesteren, E. C. Cosman, W. A. J. A. van der Poel, and C. T. Foxon. *Fine structure of excitons in type-II GaAs/AlAs quantum wells.* Phys. Rev. B **41**, 5283 (1990).

[137] S. Knox. *Solid State Physics.* Academic, New York, 1963.

[138] Y. Chen, B. Gil, P. Lefebvre, and H. Mathieu. *Exchange effects on excitons in quantum wells.* Phys. Rev. B **37**, 6429 (1988).

[139] Andreani.L.C. Solid. State. Commun. **77**, 641 (1991).

[140] M. Z. Maialle, E. A. de Andrada e Silva, and L. J. Sham. *Exciton spin dynamics in quantum wells.* Phys. Rev. B **47**, 15776–15788 (1993).

[141] T. Guillet, V. Voliotis, R. Grousson, R. Ferreira, X.L. Wang, and M. Ogura. *Optical imaging spectroscopy of V-groove quantum wires : from localized to delocalized excitons.* Physica E **9**, 686 (2006).

[142] B. Gil, P. Lefebvre, T. Bretagnon, T. Guillet, J. A. Sans, T. Taliercio, and C. Morhain. *Spin-exchange interaction in ZnO-based quantum wells.* Phys. Rev. B **74**, 153302 (2006).

[143] O. Benson, C. Santori, M.Pelton, and Y. Yamamoto. *Regulated and Entangled Photons from a Single Quantum Dot.* Phys. Rev. Lett. **84**, 2513 (2000).

[144] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, and A. J. Shields. *A semiconductor source of triggered entangled photon pairs.* Nature **439**, 179 (2006).

Résumé

Spectroscopie de boîtes quantiques individuelles GaN/AlN en phase hexagonale

Nous étudions les propriétés optiques de boîtes quantiques GaN/AlN élaborées par épitaxie par jets moléculaires sur substrats Si(111). La spectroscopie résolue en temps de l'émission collective de plans de boîtes quantiques nous conduit à une détermination appropriée de l'état fondamental des boîtes quantiques et du champ électrique interne le long de l'axe de croissance. Nous observons et modélisons une dynamique de recombinaison non conventionnelle des porteurs. Ces résultats préliminaires nous permettent de sélectionner les boîtes quantiques idéales pour l'étude individuelle en micro-photoluminescence. Nos mesures sur boîte unique révèlent des effets de diffusion spectrale que nous étudions en détails. En analysant la polarisation linéaire des raies d'émission de boîtes individuelles, nous observons des propriétés liées à la structure fine excitonique, très différentes de celles de boîtes quantiques étudiées auparavant, ce que nous expliquons à l'aide d'un modèle tenant compte des effets d'échange et d'anisotropie.

Mots clefs : boîtes quantiques uniques, semiconducteur nitrure, champ électrique interne, GaN, AlN, effet Stark confiné quantique, micro-photoluminescence, microscopie confocale, diffusion spectrale, structure fine de l'exciton.

Abstract

Spectroscopy studies of individual GaN/AlN hexagonal quantum dots

We study the optical properties of GaN/AlN quantum dots (QDs) grown by molecular beam epitaxy on Si(111) substrates. Time-resolved spectroscopy of the collective emission from QD planes leads us to an appropriate determination of the QD ground state and of the on-axis internal electric field. We observe and model a nonconventional carrier recombination process. These preliminary results allow us to select the QDs that are ideal for individual studies by micro-photoluminescence. Our measurements on single QDs reveal spectral diffusion effects that we study in detail. By analyzing linear polarization of the emission lines of individual quantum dots, we observe properties related to the excitonic fine structure, very different from those of previously studied QDs, which we explain via a modeling accounting for exchange and anisotropy effects.

Keywords : quantum dots, nitride semiconductor, internal electric field, GaN, AlN, quantum confined Stark effect, micro-photoluminescence, confocal microscopy, spectral diffusion, excitonic fine structure.