



HAL
open science

Etude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continue et résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde

Ouloum Aoudé

► **To cite this version:**

Ouloum Aoudé. Etude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continue et résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde. Physique Classique [physics.class-ph]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT : 2006CLF21641 . tel-00688782

HAL Id: tel-00688782

<https://theses.hal.science/tel-00688782>

Submitted on 18 Apr 2012

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.

Numéro d'ordre: D. U.1641

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°: 479

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

(Spécialité: Physique des Matériaux)

par

Ouloum AOUDÉ

**Étude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies
continue et résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde**

Soutenue publiquement le 10 février 2006 devant la commission d'examen:

Joël LEYMARIE

Directeur de thèse

Pierre DISSEIX

Directeur de thèse

Bernard GIL

Rapporteur

Mathieu LEROUX

Rapporteur

Mohamed ZOAETER

Président

**LABoratoire des Sciences et Matériaux pour l'Électronique, et d'Automatique
(LASMEA)**

A mes parents

A mes sœurs et frères

A Zeina et Ali

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Électronique, et d'Automatique (LASMEA), de l'Université Blaise-Pascal, dans l'équipe Opération Spectroscopie des Solides (OSS) dirigée par le Professeur Joël LEYMARIE.

Je tiens d'abord à remercier M. Joël LEYMARIE pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour sa pédagogie et pour les divers conseils qu'il m'a prodigués. Je remercie aussi M. Pierre DISSEIX, Maître de Conférences à l'Université Blaise Pascal, pour son encadrement et pour toute l'aide qu'il m'a apportée dans la genèse des expériences femtosecondes, merci beaucoup.

Je tiens à exprimer mes remerciements à M. Bernard GIL, Directeur de Recherches au CNRS au Groupe d'Étude des Semi-conducteurs et à M. Mathieu LEROUX, Chargé de Recherches au CNRS au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Épitaxie et ses Applications, pour avoir accepté de rapporter sur ce travail. Je voudrais également remercier M. Mohamed ZOAETER, Professeur à l'Université Libanaise et Doyen des Facultés de Génie au Liban pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Messieurs Bernard BEAUMONT et Eric AUJOL pour les échantillons de très bonne qualité qu'ils m'ont fournis. Mes remerciements vont aussi à l'équipe de croissance du LASMEA, Dominique CASTELLUCI, Agnès TRASSOUDAINÉ et Yamina ANDRÉ pour leur collaboration et pour les très bons échantillons qu'ils m'ont également fournis.

Que M. Aimé VASSON reçoive l'expression de mes remerciements et ma grande estime pour sa disponibilité, ses compétences, sa serviabilité,

ses qualités humaines et surtout pour son humour imperturbable. Si vous restiez au labo encore pendant dix ans, j'aurais un grand plaisir à faire au moins trois thèses à vos côtés.

Je voudrais remercier également Mme Martine MIHAILOVIC et M. Pierre BIGENWALD pour leur gentillesse et leur générosité et pour nos discussions variées autour du café et du thé. Je n'oublierai pas de remercier M. Ziad AJALTOUNI pour ses conseils au début de mon séjour en France. J'adresse également mes remerciements à Mme Annie GAVAIX, à M. Alberto PIMPINELLI, à M. Albert THOMASSON, à M. Alexey KAVOKIN et à M. Guillaume MALPUECH pour leur sympathie.

Je tiens à remercier aussi Marian ZAMFIRESCU ex-doctorant et Florin NITA ex-post doctorant pour leur serviabilité, leur sympathie et leur générosité. Merci aussi à Fabrice LAUSSY et Nadège ANTOINE-VINCENT ex-doctorants dans l'équipe pour les discussions diverses que nous avons eues. Bon courage aux doctorants: Ajmi BEN-HADJ HAMMOUDA, Reda RAMDANI, François REVERET, Julie TOURRET, Hicham HADJ-ABDELKADER, Sanaa BEN KHALIFA, Guillaume BLANC et Yannis ROUSSET.

Un grand merci à mes amis: Arnaud VIDECOQ et sa famille, Catherine, Jean-Pierre, Claire et Etienne, Delphine DELSAHUT et ses parents, Monique et Christian, Rémi COUDARCHER et ses parents, Annie et Michel, Nidal ALSIT, Tarik BOURAGBA, Fatou DIOUF, Lamia BEN JAIDA, Rita et Katy ZROUR, Khadija ASSELMAN et Christiane DAOUD, Maya HADEH et Elie LTEIF, Mme Nathalie MASCLE et M. Jacques FOURNET-FAYARD. Merci pour les bons moments que nous avons passés ensemble et surtout pour votre soutien lors des moments les plus durs, vous avez été pour moi mes parents, mes sœurs et mes frères en France.

Que vous receviez tous ici ma grande reconnaissance et mon amitié, bon courage à vous tous.

Je ne trouverai pas de mots pour exprimer mon amour et ma reconnaissance à ma grande famille. Merci à mes parents Souad et Kassem pour leur soutien permanent, leurs inquiétudes et leur tendresse énorme, à ma grand-mère Fatima et à mes sœurs et frères, Tahrir, Manal, Zeina, Tharwat, Mohamed, Azza, Ali et les deux petits bouts de chou Inaya et Amr, merci pour votre amour et pour l'ambiance chaleureuse que vous entretenez, je vous aime très fort.

Une très grande pensée à ma sœur Zeina qui nous a quittés prématurément, un mois avant ma soutenance. Vingt cinq printemps d'amour et de bonheur à tes côtés ont été très courts pour toi et pour nous. Avec ton humour, ton charisme, ton charme et ta sérénité, tu nous as appris comment donner à la vie sans attendre de retour. Chère sœur, même en étant loin, tu as été pour moi la source de la force et du courage qui ont donné ce travail concentré sur la dernière année de thèse, la période de ton combat pour la vie et le bonheur. Tu resteras dans le cœur de tous ceux qui t'ont connue. Je te rends ici un grand hommage ainsi qu'à ton fiancé Ali SEIF-EL-DINNE, merci Ali pour l'amour que tu as donné à Zeina.

Merci à la France, pays que j'ai toujours aimé, pour tout ce qu'elle m'a donné et merci au Liban, le petit bout du ciel que j'adore, tu m'as beaucoup manqué.

Ouloum

Le 10 février 2006

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	15
Chapitre I.....	19
Nitruure de Gallium: propriétés physiques et élaboration	19
1) Propriétés du nitruure de gallium:	19
1-1) Propriétés cristallographiques:	19
1-2) Propriétés thermodynamiques:	22
1-3) Propriétés élastiques:	23
1-3-1) Constantes d'élasticité et de rigidité:.....	23
1-3-2) Module de compression et compressibilité:.....	24
1-3-3) Propriétés vibratoires:.....	25
1-4) Propriétés thermiques:	26
1-4-1) Coefficient de dilatation thermique:	26
1-4-2) Chaleur spécifique:	28
1-4-3) Température de Debye:	28
1-4-4) Conductivité thermique:	29
1-5) Propriétés électroniques:	29
1-5-1) Structure de bandes électroniques et relations de dispersions au point Γ :	29
1-5-1-1) Energies des différentes bandes:.....	32
a) Bandes de valence:.....	32
b) Bande de conduction:	32
1-5-1-2) Energies des différentes bandes en présence d'une contrainte:.....	32
a) Bandes de valence:.....	32
b) Bande de conduction:	33
1-5-1-3) Energie de bande interdite en fonction de la température et de la pression:.....	35
1-5-2) Masse effective:.....	36
1-5-2-1) Concept:.....	36
1-5-2-2) Masses effectives en fonction de la contrainte:	39
1-6) Propriétés optiques:.....	39
1-6-1) Modèle hydrogénoïde de l'exciton:.....	40
1-6-2) Expression de la constante diélectrique au voisinage d'une résonance excitonique:	43
1-6-3) Indice de réfraction dans les matériaux:	44

2) Croissance cristalline:	46
2-1) Techniques de croissance:	47
2-1-1) Epitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (EPVH):	47
2-1-2) Epitaxie en phase vapeur par la méthode aux organométalliques (EPVOM):	48
2-2) Le substrat:	48
2-3) Réduction des défauts dans GaN épitaxié:	50
2-3-1) Couche tampon:	50
2-3-2) La surcroissance épitaxiale latérale (ELOG):	51
3) Conclusion:	52
Chapitre II	59
Spectroscopie optique: techniques expérimentales et simulations	59
1) La spectroscopie optique:	59
1-1) Principe:	59
2) Techniques principales et simulations:	61
2-1) Réflectivité continue:	61
2-1-1) Principe:.....	61
2-1-2) Dispositif expérimental:	62
2-2) Réflectivité résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde:	65
2-2-1) Le laser femtoseconde:	65
2-2-2) Dispositif expérimental:	67
2-3) Simulations:	70
2-3-1) Modélisation de la réflectivité:	71
2-3-1-1) Coefficients de réflexion en fonction de la constante diélectrique:	71
1) Cas d'une polarisation TM:	71
2) Cas d'une polarisation TE:	72
a) Echantillon à une couche:	73
b) Echantillon à plusieurs couches:.....	73
2-3-1-2) Constante diélectrique d'un semi-conducteur:	74
a) Modèle homogène:.....	74
b) Modèle inhomogène:	75
2-3-1-3) Couche morte:	76
2-3-2) Modélisation de la réflectivité résolue en temps:	76
2-3-2-1) Champ électrique d'excitation:	76
2-3-2-2) Intensité:	77

2-3-2-3) Relation temps-fréquence:	78
2-3-2-4) Calcul de $r(t)$, la réflectivité en fonction du temps:	78
2-3-2-5) Fonction d'autocorrélation:	79
3) Techniques complémentaires:	81
3-1) Photoluminescence:	81
3-1-1) Principe:.....	81
3-1-2) Dispositif expérimental:	82
3-1-3) Processus de recombinaison radiative:	83
3-1-3-1) Transition bande à bande d'un semi-conducteur à gap direct:	83
3-1-3-2) Recombinaison d'un exciton libre:	83
3-1-3-3) Transition impureté-bande:.....	85
a) Transition donneur neutre-bande de valence D^0h :	85
b) Transition bande de conduction-accepteur neutre eA^0 :	85
c) Transition donneur neutre-accepteur neutre D^0A^0 :	85
d) Recombinaison des excitons liés:	86
3-1-3-4) Répliques à deux électrons:	86
3-2) Ellipsométrie:	88
3-2-1) Principe:.....	88
3-2-2) Dispositif expérimental:	89
3-2-3) Principe de la mesure:.....	91
3-2-4) Signal détecté par l'ellipsomètre:	93
3-2-5) Exploitation des mesures ellipsométriques:.....	94
3-2-5-1) Echantillon massif:	94
3-2-5-2) Couche transparente:	94
3-2-5-3) Echantillon multicouche:.....	95
Annexe 1	97
La transformée de Fourier (TF):.....	97
1) La transformée de Fourier d'un signal analogique:	97
2) La transformée de Fourier numérique:	98
3) La transformée de Fourier discrète (TFD):.....	99
4) La transformée de Fourier rapide (FFT: Fast Fourier Transform):.....	100
Chapitre III.....	103
Spectroscopie optique de GaN massif	103
1) Présentation des échantillons:.....	104

2) Spectroscopie des excitons libres et liés par photoluminescence en fonction de la température:	105
2-1) GaN massif autosupporté:	105
2-2) GaN massif épitaxié sur saphir:	110
2-3) Comportement de $D^0X_A^{n=1}$, $A^0X_A^{n=1}$, $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ en fonction de la température:	112
2-4) Conclusion:	117
3) Spectroscopie de réflectivité, étude des états intrinsèques:	117
3-1) Introduction:	117
3-2) Remarques préliminaires sur la réflectivité résolue en temps:	118
3-2-1) Principe et mise en œuvre de la réflectivité résolue en temps:	118
3-2-2) Linéarité de la réponse impulsionnelle:	121
3-2-3) Effet de la qualité des échantillons sur la réflectivité résolue en temps:.....	122
3-2-4) Combinaison de la réflectivité continue et de la réflectivité résolue en temps pour la détermination des paramètres excitoniques:	124
3-3) Résultats expérimentaux obtenus à basse température:	128
3-3-1) Spectres expérimentaux et ajustements:	128
3-3-2) Paramètres d'ajustement (modèle inhomogène):	131
3-3-3) Energies des transitions excitoniques, détermination de la contrainte résiduelle:	133
3-3-3-1) Energies de liaison:.....	133
3-3-3-2) Evolution de l'énergie des transitions excitoniques en fonction de l'énergie de $X_A^{n=1}$:	134
3-3-3-3) Evolution de l'énergie des transitions excitoniques en fonction de la contrainte:.....	135
3-3-4) Forces d'oscillateur en fonction de la contrainte:.....	138
3-3-4-1) Expression de la force d'oscillateur:	138
3-3-4-2) Comparaison théorie-expériences:.....	140
3-3-5) Les élargissements:.....	145
3-4) Conclusion:	147
4) Indice optique dans GaN (L155):	148
4-1) Structure de l'échantillon L155:	149
4-2) Simulation:	150
4-3) Conclusion:	153
5) Conclusion générale:	154

Chapitre IV	159
Interaction phonon-exciton dans GaN massif.....	159
1) <i>Généralités:</i>	<i>159</i>
1-1) Structure électronique:	160
1-2) Vibration du réseau:.....	160
1-3) Interaction électrons-phonons:.....	162
2) <i>Interaction électron-phonon, considérations théoriques:</i>	<i>163</i>
2-1) Interaction excitons-phonons acoustiques:	163
2-2) Interaction excitons-phonons optiques transverses (TO):	164
2-3) Interaction excitons-phonons optiques longitudinaux (LO):.....	165
3) <i>Effet des interactions excitons-phonons sur l'élargissement homogène:.....</i>	<i>165</i>
3-1) Contribution de l'interaction exciton-phonon acoustiques à l'élargissement, γ^{ac} :	166
3-2) Contribution de l'interaction exciton-phonon LO à l'élargissement, γ^{LO} :	167
4) <i>Réflectivité au voisinage des transitions excitoniques en fonction de la température:..</i>	<i>168</i>
4-1) Procédé expérimental:.....	168
4-2) Séparation des élargissements homogènes et inhomogènes à 5 K:	169
4-3) Résultats expérimentaux et ajustements:	171
4-3-1) Evolution des énergies des transitions excitoniques en fonction de la température:	177
4-3-2) Evolution de l'élargissement homogène en fonction de la température:	181
4-3-3) Confrontation aux résultats de la littérature:.....	187
4-3-4) Les forces d'oscillateur:	190
5) <i>Conclusion:</i>	<i>192</i>
Conclusion.....	197

Introduction

Après une rupture qui a duré une vingtaine d'années, l'étude du nitrure de gallium (GaN) occupe depuis 1993 une grande place dans le monde de la recherche sur les semi-conducteurs. Ce matériau qui a été abandonné en Europe et aux Etats-Unis en raison des difficultés de synthèse, a connu un regain d'intérêt suite à l'annonce de la fabrication de la première diode électroluminescente à base de ce matériau par la société japonaise Nichia.

GaN n'est pas un matériau récent, sa structure cristalline a été établie en 1937. Ce type de semi-conducteur est sollicité pour ses qualités diverses, les plus importantes étant une énergie de bande interdite importante (3400 meV) et une structure de bande directe qui permettent d'avoir une émission à des longueurs d'onde correspondant au bleu et à la limite de l'ultraviolet. D'autre part, le matériau GaN est connu pour sa grande dureté et son point de fusion très élevé faisant de lui un bon candidat pour les dispositifs électroniques opérant à haute température et aux hautes fréquences. Néanmoins, la qualité médiocre du composé GaN due à la non maîtrise de la croissance cristalline de ce matériau et aux problèmes de dopage de type p, avait bloqué la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans ce semi-conducteur et a retardé la réalisation de dispositifs électroniques. L'industrialisation des diodes électroluminescentes à base de GaN a en fait précédé la connaissance des propriétés physiques fondamentales de ce matériau et lui a redonné ainsi qu'à toute la famille des nitrures d'éléments III un intérêt dans le monde de la recherche.

Allié à d'autres semi-conducteurs nitrurés, le nitrure de gallium présente de nombreuses applications "grand public" prometteuses ou déjà commercialisées [1,2]. On peut citer les diodes électroluminescentes (DELs) bleues ou vertes pour l'affichage en couleur et la signalisation, les DELs ultraviolettes ou blanches pour l'éclairage domestique ainsi que les diodes lasers (DLs) bleues ou violettes pour l'impression et le stockage optique mais aussi les détecteurs ultraviolets pour la détection des incendies, l'identification ou le guidage des

missiles ou encore le dosage personnel des ultraviolets et enfin les transistors "haute fréquence-haute puissance" pour les communications ou les radars fonctionnant à haute température (applications spatiales) [3].

Une des évolutions futures dans le domaine des technologies de l'information et de la communication est le remplacement progressif des appareils électroniques par des appareils optiques, intrinsèquement beaucoup plus rapides. L'une des solutions les plus prometteuses dans ce contexte est la situation où les électrons et les photons sont simultanément cohérents dans un semi-conducteur. Une telle situation donne naissance à une nouvelle particule, moitié photon et moitié électron que l'on appelle l'exciton-polariton. L'un des objectifs majeurs de la physique des semi-conducteurs actuelle est de mettre en évidence un phénomène de condensation de Bose des polaritons. Ce phénomène de condensation pourrait permettre à terme de fabriquer un nouveau type de laser à seuil ultra bas: **le laser à polaritons**.

La réalisation d'un laser à polaritons nécessite la connaissance exacte des caractéristiques des excitons et de leur dynamique. Du fait de sa large bande interdite et des forces d'oscillateur très élevées par rapport aux semi-conducteurs classiques comme GaAs, le matériau GaN est un candidat très prometteur pour ce type d'application. Dans ce contexte, ce travail porte sur l'étude des propriétés excitoniques de GaN (GaN autosupporté ou épitaxié sur saphir) par spectroscopies continue et résolue en temps. La durée de vie cohérente des excitons dans GaN est réduite (~3 ps), une expérience d'autocorrélation interférentielle a donc été mise en œuvre au laboratoire afin de déterminer la réponse impulsionnelle des échantillons à l'échelle de la femtoseconde. La disponibilité de cette dernière technique en plus de la réflectivité classique nous a permis une détermination fiable des caractéristiques excitoniques du nitrure de gallium dont la littérature montre une grande diversité des valeurs. Ce travail est présenté dans ce manuscrit constitué de quatre chapitres.

Une étude bibliographique des propriétés physico-chimiques diverses de GaN massif ainsi qu'une présentation générale des méthodes de croissance de ce matériau font l'objet *du chapitre I*. Ce chapitre est conçu pour être accessible à des physiciens et peut paraître un peu général à des lecteurs plus spécialistes dans la physique des matériaux.

Le chapitre II est consacré à la description des différentes techniques spectroscopiques utilisées au cours de cette thèse ainsi que les différents modèles théoriques considérés afin

d'analyser les spectres expérimentaux et d'en déduire les caractéristiques des échantillons étudiés.

Le chapitre III est consacré à l'étude des propriétés extrinsèques et intrinsèques de GaN. La première partie porte sur l'étude des transitions intrinsèques et surtout extrinsèques dans GaN à partir des spectres de photoluminescence enregistrés à des températures différentes allant de 5 à 300 K. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés intrinsèques de GaN (énergies des excitons, leurs forces d'oscillateur et leurs élargissements) à basse température et à leur dépendance vis-à-vis de la contrainte résiduelle. Cette étude est effectuée en combinant deux techniques de réflectivité différentes, la réflectivité continue et la réflectivité résolue en temps, ce qui permet d'avoir plus de précision sur les résultats obtenus. La troisième partie traite de la surmodulation observée dans les spectres de réflectivité d'un échantillon de GaN épitaxié sur saphir.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'interaction exciton-phonon dans GaN. Après un rappel théorique des différents types d'interaction exciton-phonon, une présentation de la méthode utilisée afin de trouver la dépendance en température de l'interaction exciton-phonon représentée par le paramètre d'élargissement homogène, sera donnée. Ce chapitre est clôturé par l'étude de l'évolution de la force d'oscillateur des excitons en fonction de la température.

Liste de références

- [1] S. J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang, and K.P. Lee, *Mat. Sci. Eng. R* **30**, 55 (2000).
- [2] J. Y. Duboz, *GaN as seen by the industry*, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences - Série IV-Physics - Astrophysics* 1 (1), p 71, 2000.
- [3] A. Denis, *Elaboration, cristallogenèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN*, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, France, 2003.

Chapitre I

Nitride de Gallium: propriétés physiques et élaboration

Le nitride de gallium (GaN) est un semi-conducteur dont les propriétés physico-chimiques sont encore mal connues par rapport aux semi-conducteurs traditionnels. Son élaboration est toujours en cours d'optimisation et on peut espérer une amélioration des structures élaborées dans les années à venir. Dans ce chapitre introductif, nous rappelons en première partie certaines propriétés physico-chimiques connues du GaN massif. La deuxième partie est consacrée aux techniques de croissance utilisées pour son élaboration ainsi qu'aux méthodes d'amélioration de ces techniques.

1) Propriétés du nitride de gallium:

1-1) Propriétés cristallographiques:

Le nitride de gallium (GaN) cristallise sous deux formes différentes à la température ambiante: la structure hexagonale ou würtzite et la structure cubique ou blende de zinc (ZnS). A haute pression, il adopte une structure de type NaCl.

La structure de type würtzite ou hexagonale (h-GaN): c'est une structure thermodynamiquement très stable, constituée par deux sous-réseaux hexagonaux compacts, l'un contenant les atomes de gallium (Ga) et l'autre les atomes d'azote (N), interpénétrés et décalés suivant l'axe c de $5/8^{\text{ème}}$ de la maille élémentaire. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a et c mais aussi $u = l/c$, l étant la longueur de liaison Ga-N suivant c . Dans l'espace réciproque, sa première zone de Brillouin présente une section hexagonale.

La structure de type blende de zinc ou cubique (c-GaN): thermodynamiquement métastable, elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes de gallium et d'azote décalés d'un quart par rapport à la diagonale de la maille ; le réseau réciproque de cette structure est un octaèdre à faces tronquées.

La structure de type NaCl: c'est la variété haute pression de la structure würtzite, la transition entre les deux structures a lieu vers 50 GPa [1-3]. Elle est composée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées d'atomes de gallium et d'azote, décalés de $a/2$.

Sur la figure I-1, sont illustrées les différentes structures de GaN dans l'espace réel. Le tableau I-1 donne leurs groupes de symétrie ainsi que leurs paramètres de maille à $T = 300$ K.

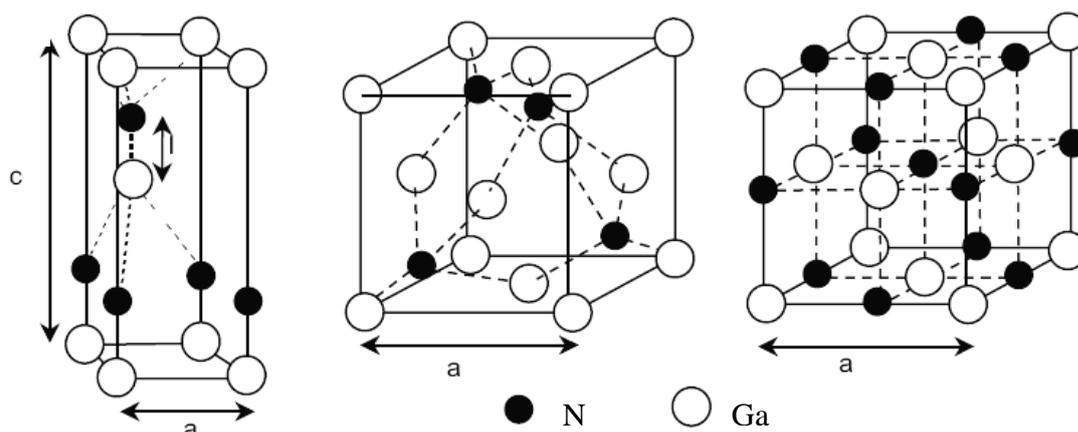


Figure I-1: Différentes structures de GaN: (a) Würtzite, (b) Blende de Zinc et (c) NaCl [4].

Sur la figure I-2, sont représentées les premières zones de Brillouin du GaN würtzite et blende de zinc ; les symboles A, H, S... donnent les directions de haute symétrie correspondant à ces structures.

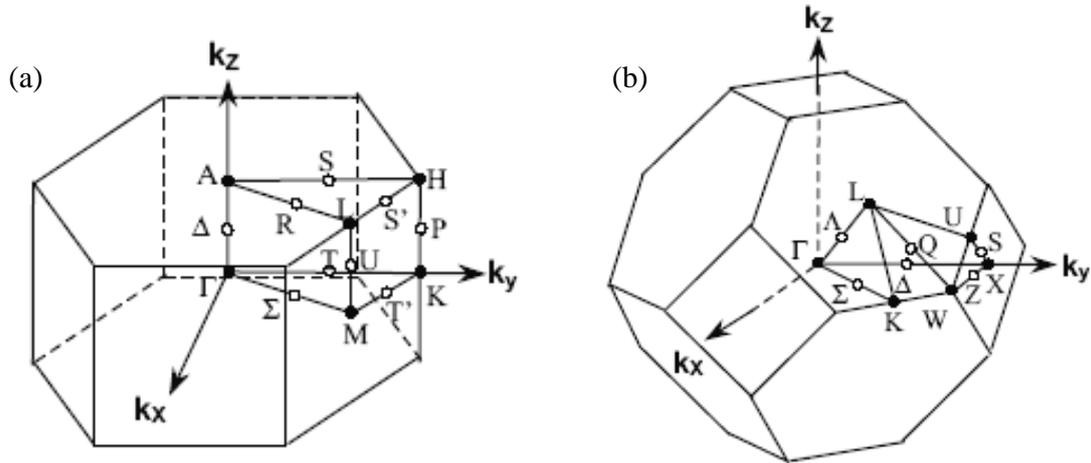


Figure I-2: Première zone de Brillouin de la structure wurtzite (a) et de la structure blende de zinc (b) [5].

Structure cristalline	Wurtzite		Blende de zinc	NaCl
Groupe de symétrie [6]	$P_63mc (C_{6v}^4)$		$F\bar{4}3m (T^2d)$	Fm3m
Paramètres de maille en Å à 300 K	a = 3,189 [7]	c = 5,185 [7]	a = 4,511 [8]	a = 3,895 [9]

Tableau I-1: Paramètres de maille à 300 K et groupes de symétrie des différentes structures de GaN.

Les nitrures cristallisant selon la structure cubique (ou blende de zinc) n'ont pas connu le même développement que la structure wurtzite. Ce retard est dû à la métastabilité de la phase cubique du GaN, rendant difficile l'obtention d'un matériau de bonne qualité sans inclusion d'une phase hexagonale. Notons aussi que la réalisation des diodes électroluminescentes, puis des diodes laser à base de GaN wurtzite, a plus attiré l'attention vers le type de structure hexagonale.

La structure cubique présente pourtant quelques avantages par rapport à la structure hexagonale. En fait, la propagation des dislocations, qui détériorent la qualité des dispositifs électroniques, est moins efficace dans les structures cubiques selon la direction (100) puisqu'elles peuvent interagir et s'annihiler à leur intersection. De plus, les masses effectives des porteurs de charge sont plus faibles dans la structure cubique, ce qui permet d'avoir des

mobilités supérieures à celles obtenues avec la structure hexagonale améliorant ainsi les propriétés de transport électronique dans les nitrures.

Tous les échantillons étudiés dans ce travail sont de type würtzite. Dans ce qui suit, seuls les paramètres correspondants à ce type de structure seront mentionnés. Sur *la figure I-3*, sont données les variations de a et c de la structure würtzite en fonction de la température [10].

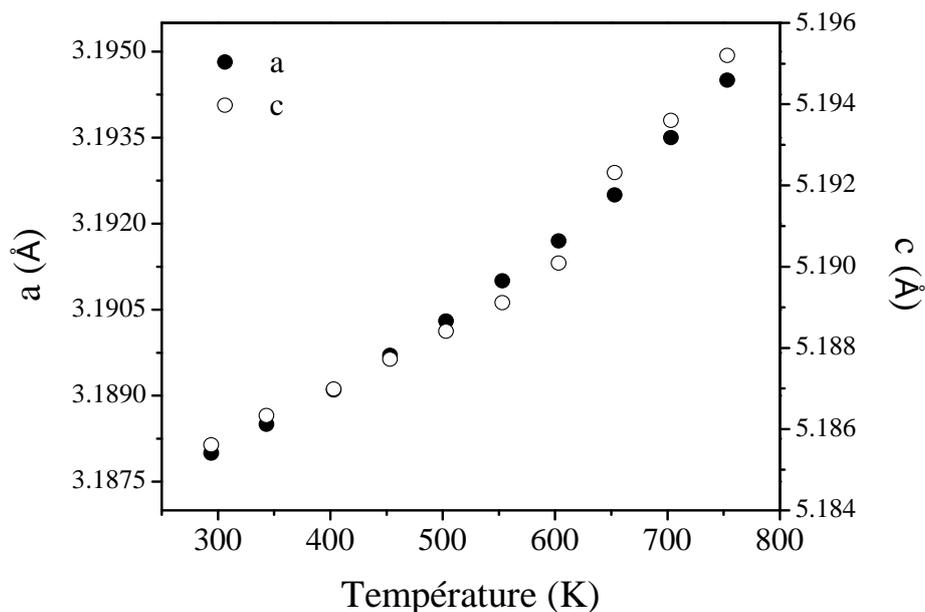


Figure I-3: Variation des paramètres de maille d'un monocristal de GaN würtzite en fonction de la température [10].

1-2) Propriétés thermodynamiques:

Ayant une énergie de liaison très importante (9,12 eV/atome), le nitrure de gallium est un semi-conducteur très robuste et chimiquement très stable. Cette propriété se manifeste par des valeurs très élevées de température et de pression de fusion ($T_f = 2800$ K et $P_f = 4,5$ GPa) ainsi qu'une énergie libre de Gibbs très basse [11] (-210 Kcal/mole). A pression ambiante, GaN est stable jusqu'à 1200 K, température de sa décomposition.

1-3) Propriétés élastiques:

Lors de la croissance d'une couche de GaN sur un substrat de nature différente (en termes de paramètre de maille et de dilatation thermique), il y a apparition d'une contrainte. Elle est due aux différences entre les caractéristiques cristallographiques des deux matériaux en contact.

1-3-1) Constantes d'élasticité et de rigidité:

Pour des déformations suffisamment petites, la loi de Hooke établit que la contrainte est proportionnelle à la déformation. Par conséquent, les composantes de la contrainte sont des fonctions linéaires des composantes de la déformation. Puisque le GaN a une structure de type würtzite ayant un groupe de symétrie C_{6v} , l'ensemble des valeurs des modules d'élasticité se réduit à une matrice (6×6) et le nombre des constantes d'élasticité se réduit à six [12]. Ci-dessous sont données les relations entre la déformation et la contrainte:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (\text{I-1})$$

Généralement, dans le cas d'une couche de paramètres de maille a_c et c_c épitaxiée sur un substrat de paramètres de maille a_s et c_s , le substrat de plus forte épaisseur impose sa maille à la couche épitaxiée dans le plan de croissance car les épaisseurs sont dans des rapports supérieurs à 100. Si $a_c > a_s$, on observe une compression biaxiale au niveau de la couche épitaxiée. Dans le cas contraire, on observe une tension biaxiale.

Le tenseur des déformations ε est diagonal et ses termes non nuls sont:

- dans le plan de croissance:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\square} = \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad (\text{I-2})$$

- dans la direction perpendiculaire au plan de croissance:

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} = \frac{c_{\perp} - c_c}{c_c} \quad (\text{I-3})$$

c_{\perp} étant le paramètre de maille de la couche déformée dans la direction perpendiculaire au plan de croissance.

Dans l'hypothèse où la surface de la couche est libre de toute contrainte et épitaxiée dans la direction parallèle à z (0001), on en déduit que $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$. Pour des raisons de symétrie, on posera $\sigma_{xy} = 0$. En particulier $\sigma_{zz} = 0$ permet d'écrire:

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{xx} \quad (\text{I-4})$$

Les grandeurs σ_{xx} et σ_{yy} caractérisant la contrainte biaxiale s'écrivent sous la forme suivante:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \varepsilon_{xx} \quad (\text{I-5})$$

1-3-2) Module de compression et compressibilité:

La compressibilité et le module de compression sont déduits des constantes d'élasticité. Ce dernier s'écrit, pour un GaN de type würtzite, sous la forme suivante [13]:

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{I-6})$$

La compressibilité est définie par la quantité $1/B$. Expérimentalement, les valeurs des constantes d'élasticité C_{ij} de GaN, ainsi que son module de compressibilité volumique B , peuvent être obtenus par diffusion Brillouin ou par mesure de la vitesse du son. L'utilisation de cette dernière technique est très répandue [12] à cause de son adaptabilité à un large domaine de conditions expérimentales. *Le tableau I-2* regroupe quelques valeurs publiées dans la littérature. Les valeurs élevées de ces constantes élastiques montrent la dureté du GaN.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	Réf.
396	144	100	392	91	126	207	[13]
390	145	106	398	105	123	210	[14]
296	130	158	267	24	88	190	[15]

Tableau I-2: Valeurs des constantes d'élasticité et de compressibilité (en GPa) du matériau GaN würtzite.

1-3-3) Propriétés vibratoires:

Par analogie au photon, quantum d'énergie électromagnétique, le phonon est le quantum d'énergie d'une onde élastique, c'est-à-dire d'une vibration de réseau.

Dans un GaN ayant une structure hexagonale, il y a deux atomes de gallium et deux atomes d'azote par maille élémentaire, ce qui donne lieu à trois branches acoustiques et neuf branches optiques [12]. Les fréquences restent dégénérées si le cristal est isotrope et covalent. Les vibrations peuvent en effet induire un déplacement relatif de charges, équivalent à des dipôles oscillants qui se couplent aux ondes électromagnétiques de même fréquence. C'est ainsi qu'un rayonnement infra-rouge incident sur le cristal est absorbé, son énergie servant à créer des vibrations du réseau. Ceci est particulièrement important pour le mode optique au centre de la zone de Brillouin, puisque les atomes de la maille vibrent en opposition de phase. Pour les vibrations transversales, le champ électrique induit par les vibrations est faible ; il est beaucoup plus grand pour les vibrations longitudinales, et il en résulte une polarisation macroscopique qui conduit à une levée de dégénérescence entre les fréquences transversale et longitudinale, et à des interactions de type coulombien avec les électrons libres du cristal. Les énergies des phonons optiques au centre de la zone de Brillouin ont des répercussions importantes sur les propriétés de transport électronique. Leurs fréquences élevées dans GaN sont aussi des indicateurs de la dureté du matériau. Expérimentalement, la détermination des fréquences des phonons se fait par spectroscopie infra-rouge ou Raman au centre de la zone de Brillouin.

Les valeurs des fréquences des phonons optiquement actifs reportées dans la littérature sont données dans *le tableau I-3*.

A ₁ (LO)	A ₁ (TO)	E ₁ (LO)	E ₁ (TO)	E ₂ (Low)	E ₂ (High)	Référence
710 - 735	533 - 534	741 - 742	556 - 559	143 - 146	560 - 579	[14]
739 ± 4	536 ± 4	744 ± 4	560 ± 4	144 ± 4	569 ± 4	[17]

Tableau I-3: Fréquences des phonons au centre de la zone de Brillouin pour GaN würtzite exprimées en cm^{-1} ($1 cm^{-1} = 0,124 meV$).

Les courbes de dispersion données par Leszczynski et al. [17] sont représentées dans la figure I-4:

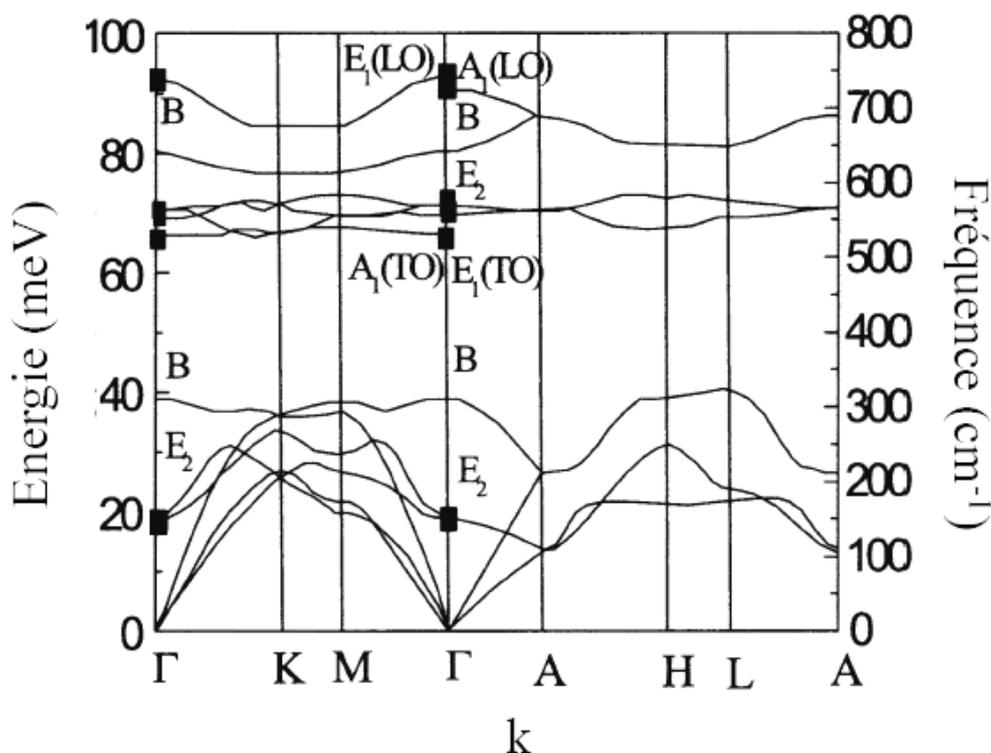


Figure I-4: Courbes de dispersion des phonons acoustiques et optiques dans GaN würtzite [17].

1-4) Propriétés thermiques:

Les propriétés thermiques d'un semi-conducteur sont principalement déterminées par les caractéristiques suivantes:

1-4-1) Coefficient de dilatation thermique:

Lorsque la température d'un solide augmente, les distances interatomiques, et par suite la densité du solide, se modifient sous l'effet des vibrations. La dilatation thermique est principalement fonction de l'anharmonicité du potentiel lié à la distance moyenne entre les atomes à une température T [12].

Le coefficient de dilatation thermique est important à connaître pour l'élaboration de couches hétéroépitaxiées mais également pour l'étude des propriétés des semi-conducteurs à des températures différentes. Même si à la température de croissance, une couche

hétéroépitaxiée est complètement relaxée, elle peut être contrainte à la température ambiante du fait que la dilatation thermique du substrat est différente de celle de la couche.

D'après Maruska et al. [18], les valeurs des coefficients de dilatation α_c et α_a d'une couche de GaN würtzite épitaxié sur saphir sont les suivantes: $\alpha_a = 5,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour une température comprise dans l'intervalle [300 - 900 K] et $\alpha_c = 3,17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [300 - 700 K] et $\alpha_c = 7,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [700 - 900 K]. Cependant, afin d'obtenir des résultats cohérents, les mesures doivent être réalisées sur des monocristaux [19]. Dans ce but, Leszczynski et al. [10] ont effectué la mesure de ces coefficients pour du GaN massif. L'expression du coefficient d'expansion thermique α_a entre deux températures T_1 et T_2 suivant la direction perpendiculaire à l'axe z de la structure würtzite, est donnée ci-dessous ; l'expression de α_c suivant l'axe c (parallèle à l'axe z) lui est similaire [10]:

$$\alpha_a = \frac{2[a(T_1) - a(T_2)]}{(T_2 - T_1)[a(T_1) + a(T_2)]} \quad (\text{I-7})$$

a est le paramètre de maille dans le plan perpendiculaire à l'axe z. L'évolution de ces coefficients en fonction de la température est représentée dans la figure I-5.

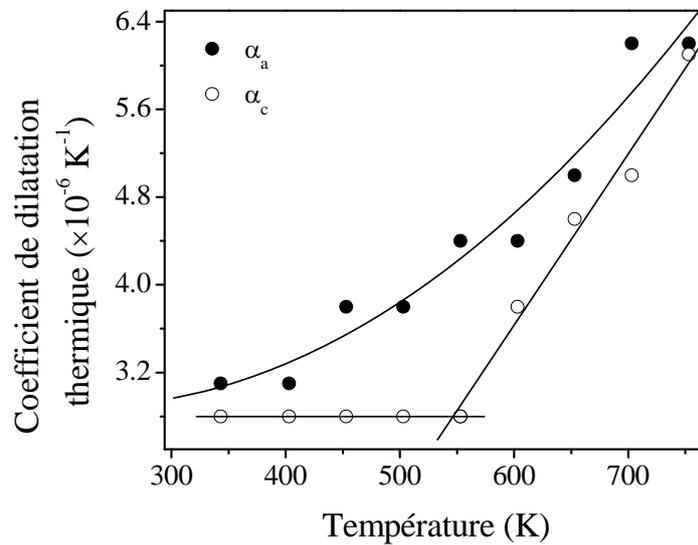


Figure I-5: Coefficients de dilatation thermique en fonction de la température [10]. Les courbes pleines sont des guides pour l'œil.

D'après cette étude, le coefficient de dilatation α_c du GaN massif est constant en fonction de la température jusqu'à environ 550 K puis il augmente linéairement alors que α_a varie en fonction de la température entre 300 et 700 K.

1-4-2) Chaleur spécifique:

La chaleur apportée à un semi-conducteur a pour effet de mettre en vibration les atomes du réseau et d'augmenter le nombre de phonons. La chaleur spécifique est définie comme une valeur qui lie la variation de température d'un matériau avec la chaleur qui lui est apportée $C_p = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p$. Notons que cette grandeur peut être affectée par la concentration en porteurs libres et la présence de défauts ponctuels. La chaleur spécifique pour GaN a été calculée à pression constante en fonction de la température [20], soit:

$$C_p = 38,1 + 8,96 \times 10^{-3} T \quad \text{en J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{I-8})$$

Selon la théorie de Debye, l'expression de la chaleur spécifique est donnée par:

$$C_p = \left(\frac{12\pi^4 R}{5} \right) \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (\text{I-9})$$

avec $R = 8,3144 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et θ_D étant la température de Debye.

Il y a une forte déviation par rapport à la courbe prévue par la théorie de Debye. La différence observée doit être due à la forte concentration en électrons libres des échantillons étudiés ($5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) qui contribuent de façon notable à l'augmentation de C_p [19].

1-4-3) Température de Debye:

La température de Debye θ_D caractérise la valeur maximale des énergies des vibrations acoustiques dans un réseau. Elle a été calculée à partir de la chaleur spécifique [14] et à partir des propriétés élastiques [21]. Pour GaN, les valeurs obtenues sont respectivement de 700 K et de 650 K ; elles sont cohérentes avec les valeurs théoriques publiées dans la littérature qui varient entre 620 et 690 K [13,22,23].

1-4-4) Conductivité thermique:

La conductivité thermique d'un matériau est la propriété cinétique déterminée par les contributions des degrés de liberté électronique, rotationnel et vibrationnel des molécules. Dans les semi-conducteurs, à cause des faibles densités d'électrons de conduction et de trous, la contribution principale au transport de chaleur est dominée par les phonons. De toutes les propriétés thermiques, la conductivité est la plus affectée par les défauts de structure. Les valeurs de conductivité thermique mentionnées dans la littérature s'étalent de 1,3 à 1,7 W/mK [24-26].

1-5) Propriétés électroniques:

La connaissance de la structure de bandes électroniques autour du centre de la zone de Brillouin s'avère nécessaire pour comprendre les propriétés optiques et les propriétés de transport des semi-conducteurs.

1-5-1) Structure de bandes électroniques et relations de dispersions au point Γ :

Dans un atome, les états d'énergie sont discrets et à chacun de ces états, on associe une orbitale ou une fonction d'onde électronique représentant la probabilité de présence de l'électron autour du noyau atomique. Les électrons de l'atome se distribuent sur les différents niveaux permis tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Dans un solide cristallin, les atomes sont répartis de façon périodique sur un réseau. Lorsque la distance entre deux atomes diminue, l'interaction électrostatique modifie sensiblement la forme des orbitales. Ce sont essentiellement les électrons de couches périphériques qui assurent la liaison chimique des solides. Pour de petites distances interatomiques, les orbitales ainsi formées commencent à interagir aboutissant de nouveau à la formation des orbitales liantes ou antiliantes respectivement selon le rapprochement ou l'éloignement du nuage électronique. Les niveaux d'énergie associés à ces orbitales forment deux séries de niveaux très rapprochés que l'on représente par des bandes d'énergie. Le nombre d'états dans ces bandes dépend du nombre d'atomes du cristal tandis que le remplissage de ces états est fonction de l'occupation initiale des orbitales atomiques. Les bandes totalement occupées à $T = 0$ K sont les bandes de valence, celles partiellement remplies ou complètement vides sont appelées les bandes de conduction. Un semi-conducteur a une bande de conduction vide à $T = 0$ K et partiellement

remplie à $T > 0$. Entre les deux bandes, se trouve une bande toujours vide appelée "bande interdite" ou "gap". Dans le cas des nitrures et de leurs alliages, les bandes interdites sont directes ; en d'autres termes, les extrema de bandes de conduction et de valence sont situés au centre Γ ($k = 0$) de la zone de Brillouin.

Dans le GaN würtzite, le couplage spin-orbite des états de type p divise le haut de la bande de valence (au point Γ) en deux sous niveaux, l'un correspond aux bandes des trous lourds (HH: heavy hole) et des trous légers (LH: light hole) dégénérées et l'autre correspond à la bande de trous split-off. Finalement, le champ cristallin dû à la non cubicité de la maille induit une levée de dégénérescence des trous lourds et des trous légers. On note que la dépendance en k de l'énergie de ces bandes est forte et particulière à chacune. Les influences conjointes du couplage spin-orbite et du champ cristallin sont schématisées ci-dessous dans la figure I-6, Δ_{so} et Δ_{cr} étant les paramètres de dédoublement dus respectivement à l'interaction spin-orbite et au champ cristallin:

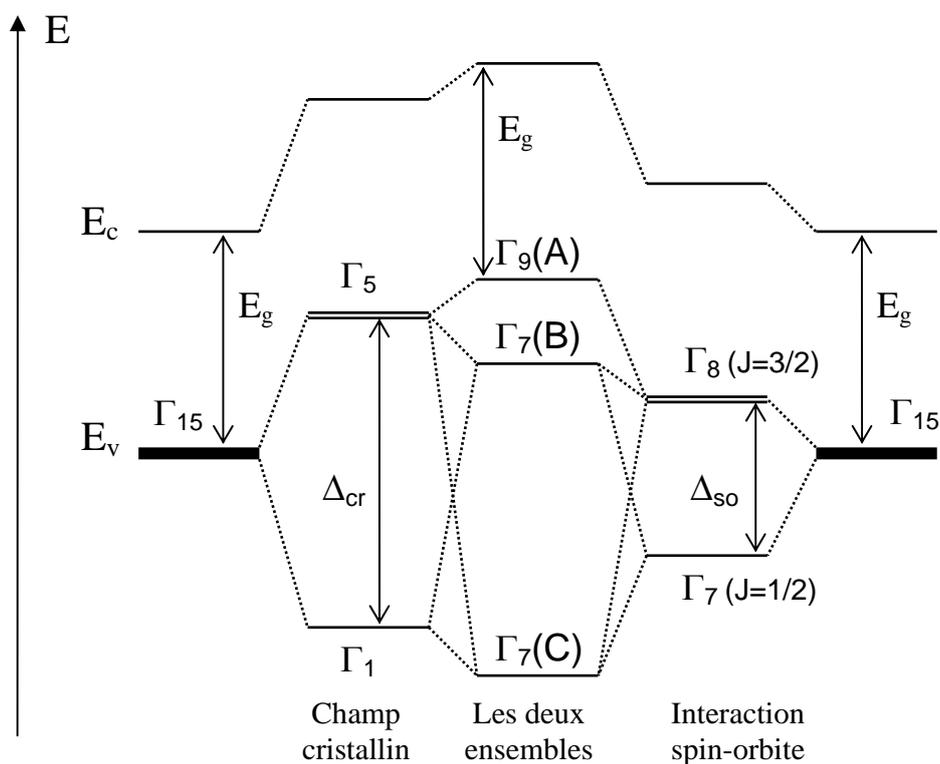


Figure I-6: Levée de dégénérescence dans GaN würtzite au point Γ ($k = 0$) de la bande de valence [5].

Dans le tableau I-4, sont répertoriées quelques valeurs de Δ_{so} et Δ_{cr} reportées dans la littérature. Comme le montre ce tableau, ces valeurs sont très variables selon l'échantillon analysé.

Δ_{so} (meV)	Δ_{cr} (meV)	Référence
11	22	[18]
15,6	72,9	[28]
16	21	[29]
18	35	[30]
15	22	[31]
$17,9 \pm 1,2$	$8,8 \pm 0,8$	[32]
$17,6 \pm 0,3$	$10 \pm 0,1$	[33]
12	16	[34]

Tableau I-4: Valeurs expérimentales de Δ_{so} et Δ_{cr} pour GaN würtzite.

La figure I-7 illustre la structure de bande électronique de GaN de type würtzite calculée par Bloom et al. [35].

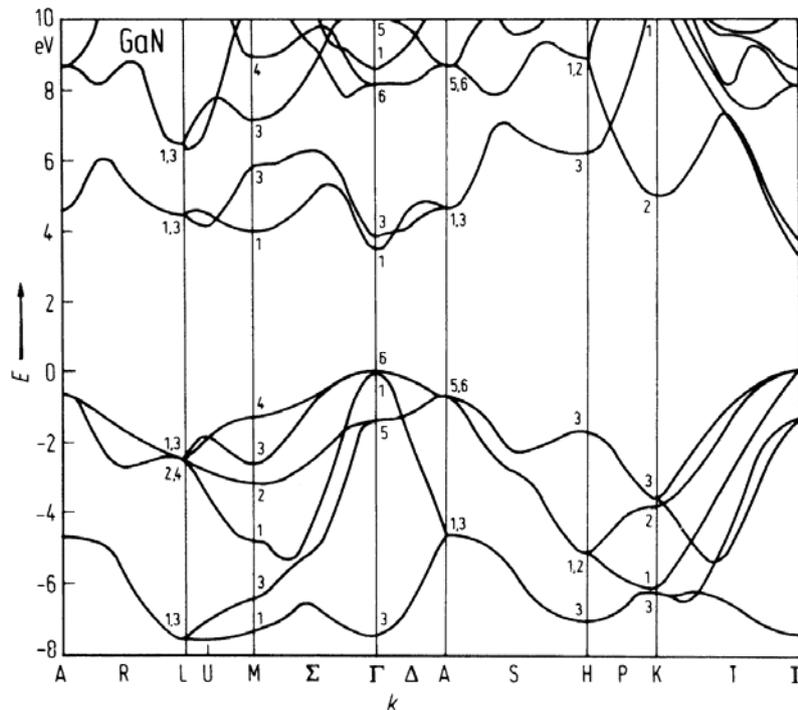


Figure I-7: Structure de bande de GaN würtzite calculée par une méthode empirique utilisant les pseudo-potentiels [35].

1-5-1-1) Energies des différentes bandes:

Les énergies des trois bandes de valence ainsi que l'énergie de la bande de conduction sont données par le modèle de Hopfield et selon l'approximation quasi-cubique de Bir et Pikus [36]:

a) Bandes de valence:

$$E_v(A) = \Delta_{cr} + \frac{\Delta_{so}}{3} \quad (I-10)$$

$$E_v(B) = \frac{1}{2}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3) + \sqrt{\frac{1}{4}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3)^2 + \frac{2}{9}\Delta_{so}^2} \quad (I-11)$$

$$E_v(C) = \frac{1}{2}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3) - \sqrt{\frac{1}{4}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3)^2 + \frac{2}{9}\Delta_{so}^2} \quad (I-12)$$

b) Bande de conduction:

$$E_c = E_g + \Delta_{cr} + \frac{\Delta_{so}}{3} \quad (I-13)$$

1-5-1-2) Energies des différentes bandes en présence d'une contrainte:

Lors d'une hétéroépitaxie, le désaccord de maille et du coefficient de dilatation thermique entre deux matériaux provoque une contrainte résiduelle dans la couche épitaxiée, cette contrainte a une influence importante sur la structure de bande du matériau. Pour calculer les énergies des différentes bandes, on introduit deux paramètres supplémentaires, λ_ε et θ_ε liés aux déformations ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} . Les équations données ci-dessus deviennent alors [34]:

a) Bandes de valence:

$$E_v(A) = \Delta_{cr} + \frac{\Delta_{so}}{3} + \theta_\varepsilon + \lambda_\varepsilon \quad (I-14)$$

$$E_v(B) = \frac{1}{2}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3 + \theta_\varepsilon) + \lambda_\varepsilon + \sqrt{\frac{1}{4}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3 + \theta_\varepsilon)^2 + \frac{2}{9}\Delta_{so}^2} \quad (I-15)$$

$$E_v(C) = \frac{1}{2}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3 + \theta_\varepsilon) + \lambda_\varepsilon - \sqrt{\frac{1}{4}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3 + \theta_\varepsilon)^2 + \frac{2}{9}\Delta_{so}^2} \quad (I-16)$$

b) Bande de conduction:

Dans le cas de la bande de conduction, on introduit un autre paramètre, $P_{c\varepsilon}$, qu'on appelle l'énergie hydrostatique et qui est aussi fonction des termes de déformation ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} :

$$E_c = E_g + \Delta_{cr} + \frac{\Delta_{so}}{3} + P_{c\varepsilon} \quad (I-17)$$

Les termes θ_ε , λ_ε et $P_{c\varepsilon}$ s'écrivent en fonction des ε_{ij} de la façon suivante:

$$\lambda_\varepsilon = D_1\varepsilon_{zz} + D_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (I-18)$$

$$\theta_\varepsilon = D_3\varepsilon_{zz} + D_4(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (I-19)$$

$$P_{c\varepsilon} = a_{cz}\varepsilon_{zz} + a_{ct}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (I-20)$$

D_i ($i = 1$ à 4) sont les potentiels de déformation dans le matériau, a_{cz} et a_{ct} sont des constantes caractérisant les propriétés d'anisotropie de la bande de conduction d'un matériau de type würtzite.

Sur la figure I-8, sont reportées les courbes de dispersion des trois bandes de valence calculées en absence d'une contrainte ainsi qu'en présence d'une déformation égale à -0,01. On remarque que la forme générale des courbes de dispersion ne change pas en présence d'une compression. L'éclatement entre les bandes LH et HH est presque le même dans les deux cas tandis que celui entre les bandes LH et SO dépend fortement de la déformation.

La figure I-9 montre l'évolution des énergies des extrema des bandes de conduction et de valence calculées selon Chuang et al. [34] en fonction de la contrainte compressive dans le plan de la structure.

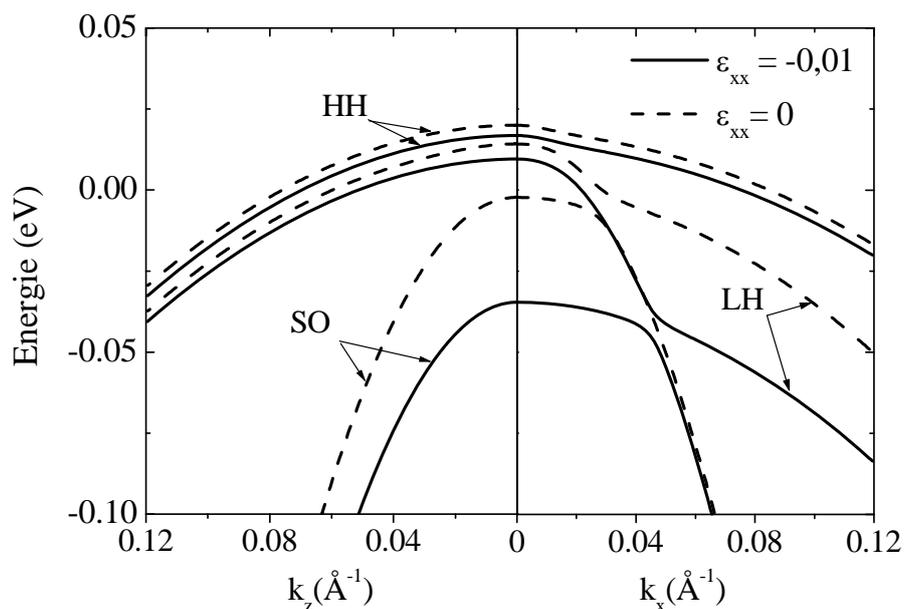


Figure I-8: Courbe de dispersion de la bande de valence de GaN würtzite sans contrainte (traits pointillés) et avec contrainte (traits continus) en fonction de k_x et k_z , les vecteurs d'onde transverse et longitudinal respectivement [34].

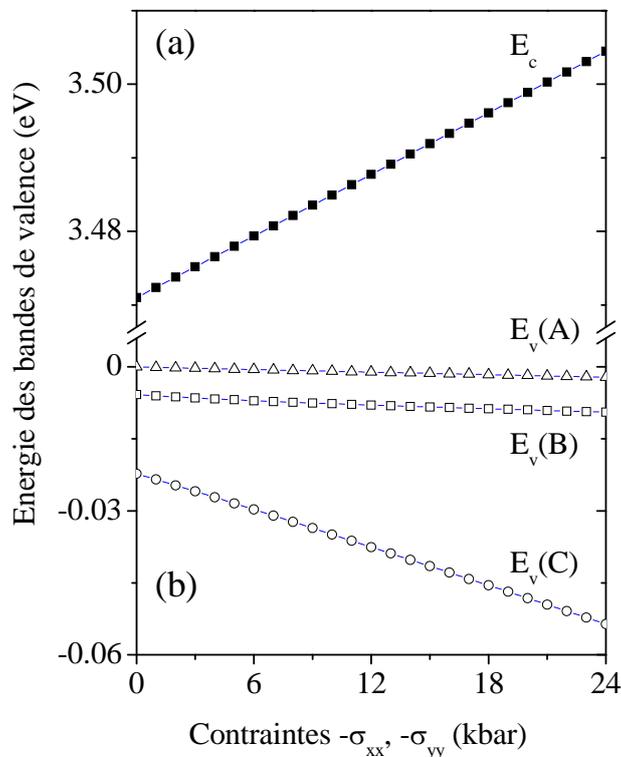


Figure I-9: Energies des bandes de conduction (a) et de valence (b) en fonction de la déformation biaxiale.

1-5-1-3) Energie de bande interdite en fonction de la température et de la pression:

L'expression de l'énergie de bande interdite en fonction de la température s'écrit selon la loi de Viña de la façon suivante [37]:

$$E_g = E_g(0) - \frac{2a_B}{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1} \quad (\text{I-21})$$

θ est une température moyenne de vibration de phonons et a_B est la force d'interaction électron-phonon, elles sont de l'ordre de 316 K et 60 meV respectivement pour GaN massif de type würtzite [38,39]. Selon cette équation, l'énergie varie suivant une statistique de Bose-Einstein caractérisant l'interaction exciton-phonon.

D'après Varshni, l'expression du gap en fonction de la température s'écrit d'un point de vue plus phénoménologique [40]:

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{I-22})$$

α et β sont des constantes, elles sont de l'ordre de 1 meV/K et de 1000 K respectivement pour GaN massif de type würtzite [41]. Dans le domaine des faibles températures, le comportement des énergies est mieux décrit par la loi de Viña. C'est pourquoi, la relation semi-empirique proposée par Varshni est considérée comme une approximation au second ordre de l'équation proposée par Viña.

L'expression du gap dans du GaN massif est linéaire en fonction de la pression hydrostatique et s'écrit comme suit [4,42]:

$$E_g = E_g(0) + \alpha P \quad (\text{I-23})$$

α est de l'ordre de 4,2 meV/kbar dans une structure würtzite de GaN massif [42].

1-5-2) Masse effective:

1-5-2-1) Concept:

La masse effective est un paramètre qui caractérise chacune des bandes ; dans une structure würtzite, elle est une grandeur anisotrope définie par les composants diagonaux du tenseur de masse:

$$m_{\alpha\beta}^* = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right]^{-1} \quad (\text{I-24})$$

α et β représentent les axes x, y et z.

Afin d'obtenir le tenseur de masse effective, nous partons de l'équation de Schrödinger de l'électron dans un cristal périodique:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (\text{I-25})$$

avec $V(r)$ le potentiel cristallin ayant la périodicité du cristal.

Les solutions de cette dernière équation sont connues sous le nom de fonctions de Bloch, elles ont la forme suivante:

$$\psi_{n,k}(r) = \exp(ik \cdot r) u_{n,k}(r) \quad (\text{I-26})$$

où $u_{n,k}$ est une fonction périodique dans l'espace réel et n , un nombre quantique.

La valeur moyenne de l'opérateur impulsion p est:

$$\langle p \rangle_{n,k} = \langle n, k | p | n, k \rangle = \hbar k - i\hbar \int u_{n,k}^*(r) \nabla u_{n,k}(r) d^3r \quad (\text{I-27})$$

Cette dernière valeur est liée à l'énergie de l'électron par la relation suivante:

$$\nabla_k E_n(k) = \frac{\hbar}{m} \langle p \rangle_{n,k} \quad (\text{I-28})$$

D'après le théorème d'Ehrenfest, la vitesse de groupe est:

$$v = \frac{d \langle r \rangle_{n,k}}{dt} = \frac{1}{m} \langle p \rangle_{n,k} \quad (\text{I-29})$$

ce qui permet de déduire la vitesse d'un électron dans l'état de Bloch $\psi_{n,k}$:

$$v = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_n(k) \quad (\text{I-30})$$

Sous l'effet d'un champ électrique extérieur ξ , l'énergie de l'électron est modifiée. Si l'on suppose que ξ varie peu dans l'espace à l'échelle de la maille et lentement dans le temps à l'échelle des fréquences des transitions entre les bandes d'énergies permises, le travail dW reçu par un électron de vitesse v et de charge $-e$ pendant l'intervalle de temps dt sert à changer son énergie $E_n(k)$ en modifiant la valeur de k et par suite le son moment cristallin. On peut donc écrire:

$$dW = -e\xi \cdot v dt = \frac{dE_n(k)}{dt} dt \quad (\text{I-31})$$

En utilisant l'équation (I-30), on déduit:

$$-e\xi \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_n(k) = \nabla_k E_n(k) \frac{dk}{dt} \quad (\text{I-32})$$

Soit:
$$\hbar \frac{dk}{dt} = -e\xi = F \quad (\text{I-33})$$

F étant la force appliquée.

En différenciant la vitesse v donnée par l'équation (I-30) par rapport au temps et en utilisant (I-33), on obtient:

$$\frac{dv}{dt} = \nabla_k v \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k [\nabla_k E_n(k)] \cdot F \quad (\text{I-34})$$

Soit:
$$\frac{dv_\alpha}{dt} = \nabla_k v \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_\beta \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} F_\beta \quad (\text{I-35})$$

On pose enfin:
$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_\beta \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \quad (\text{I-36})$$

ce qui définit le tenseur de masse effective en un point k d'une bande n donnée.

La masse effective exprime la dérivée seconde des courbes de dispersion qui, au voisinage de $k = 0$, restent paraboliques en k et s'écrivent en tenant compte de l'anisotropie du cristal sous la forme suivante:

$$E_n(k) - E_n(k_0) = \hbar^2 \sum_{\alpha, \beta} \frac{\Delta k_\alpha \Delta k_\beta}{m_n^{\alpha\beta}} \quad (\text{I-37})$$

avec k_0 le vecteur d'onde de l'extremum et $k = k_0 + \Delta k$.

Dans le cas d'un électron, m^* est positive et inversement proportionnelle à la courbure de la bande de conduction. Lorsque m^* est négative, il s'agit d'une particule qu'on appelle trou ou un déficit d'un électron ; dans ce cas $|m^*|$ est inversement proportionnelle à la courbure de la bande de valence et correspond à la masse des trous. Par analogie au cas de GaAs, on distingue dans GaN trois types de trous, les trous lourds (HH) correspondant à la bande de plus faible courbure, les trous légers (LH) relatifs à la bande de plus forte courbure et les trous liés à la bande spin-orbite.

Dans les semi-conducteurs à bande interdite directe, les masses effectives des trous dépendent fortement de la direction cristallographique mais aussi de la valeur de k tandis que les masses effectives des électrons varient peu d'une direction à l'autre. Dans le tableau I-5, sont reportées les valeurs des masses effectives dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c (ou z) au centre de la zone de Brillouin.

Masse effective	Electrons		Trous lourds		Trous légers		Trous du split-off	
	m_e^*/m_0	m_e^*/m_0	m_{hh}^*/m_0	m_{hh}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0	m_{so}^*/m_0	m_{so}^*/m_0
Référence	[35]	[28]	[8,43]	[34]	[8,43]	[34]	[8,43]	[34]
Longitudinale (// à z)	0,20	0,2	1,1	1,1	1,1	0,6	0,15	0,17
Transversale (\perp à z)	0,20	0,18	1,6	0,27	0,15	0,3	1,1	0,77

Tableau I-5: Masses effectives des électrons et des trous d'un GaN würtzite.

Les écarts entre les valeurs reportées dans ce tableau sont en partie dus à l'état de contrainte de la couche qui influence fortement la structure électronique autour du maximum de la bande de valence.

1-5-2-2) Masses effectives en fonction de la contrainte:

La figure I-10 illustre les masses effectives des trous légers (LH), lourds (HH) et split-off (SO) dans les directions parallèle et perpendiculaire à z (l'axe qui porte le paramètre de maille c) en fonction de la contrainte en $k = 0$. D'après cette figure donnée par Chuang et al. [34], on constate que dans les directions transversales (t), les bandes de trous lourds et de trous légers ont des masses effectives à peu près constantes en fonction de σ_{xx} tandis que celle de trous split-off présente des valeurs très élevées qui augmentent en fonction de σ_{xx} . Au contraire, dans la direction longitudinale (z), les masses effectives LH et HH sont très différentes, les deux sont élevées mais la bande HH présente une masse effective plus forte que la bande LH et indépendante de la contrainte, la masse effective SO est également indépendante de la contrainte mais elle est très faible par comparaison avec les masses des autres bandes.

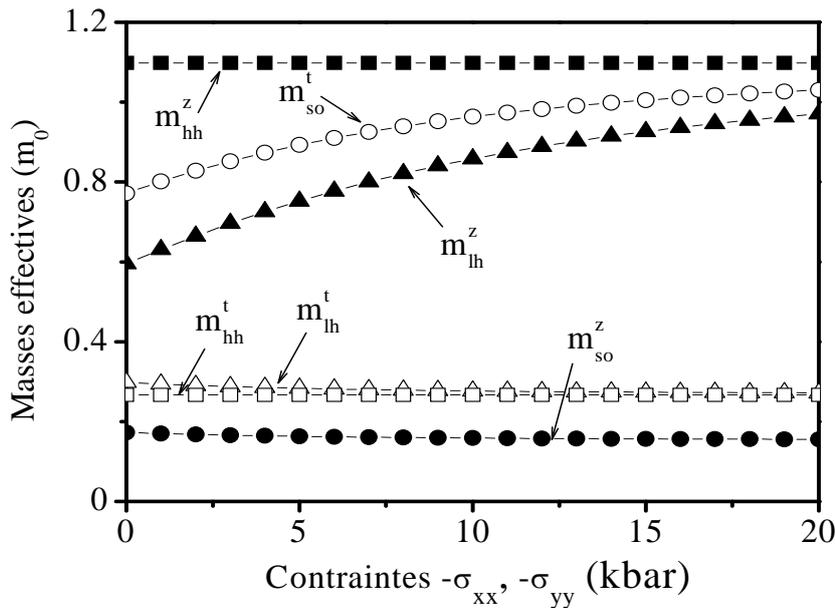


Figure I-10: Masses effectives au centre de la zone de Brillouin calculées par Chuang et al. [34].

1-6) Propriétés optiques:

Il est important de définir d'abord la notion d'exciton [44]. Un exciton est une paire électron-trou en interaction coulombienne qui correspond au premier état d'excitation du cristal. Le mécanisme de création est le suivant: lorsqu'on excite un matériau semi-

conducteur avec une énergie supérieure à son gap, des électrons quittent la bande de valence pour peupler la bande de conduction laissant des trous dans la bande de valence. Après thermalisation au bas des bandes, un électron et un trou en interaction coulombienne forment un complexe appelé "*exciton*" plus ou moins libre de se propager dans le matériau avant de se recombiner. La spectroscopie optique de semi-conducteurs permet d'étudier les excitons et conduit à la détermination de certains paramètres intrinsèques du matériau.

1-6-1) Modèle hydrogénoïde de l'exciton:

On distingue deux états extrêmes d'excitons dans les semi-conducteurs et les isolants: les excitons de Frenkel où la distance électron-trou est comparable à la maille du réseau cristallin et pour lesquels l'attraction électron-trou est très forte, et les excitons de Wannier de taille beaucoup plus grande que celle de la maille du réseau en raison de l'écrantage électrostatique d'un électron par le mouvement corrélé de tous les autres électrons de valence. Dans ce dernier cas, l'interaction électron-trou est faible. Les deux types d'excitons sont illustrés dans la figure I-11. Dans la plupart des semi-conducteurs usuels, les excitons sont des excitons de Wannier.

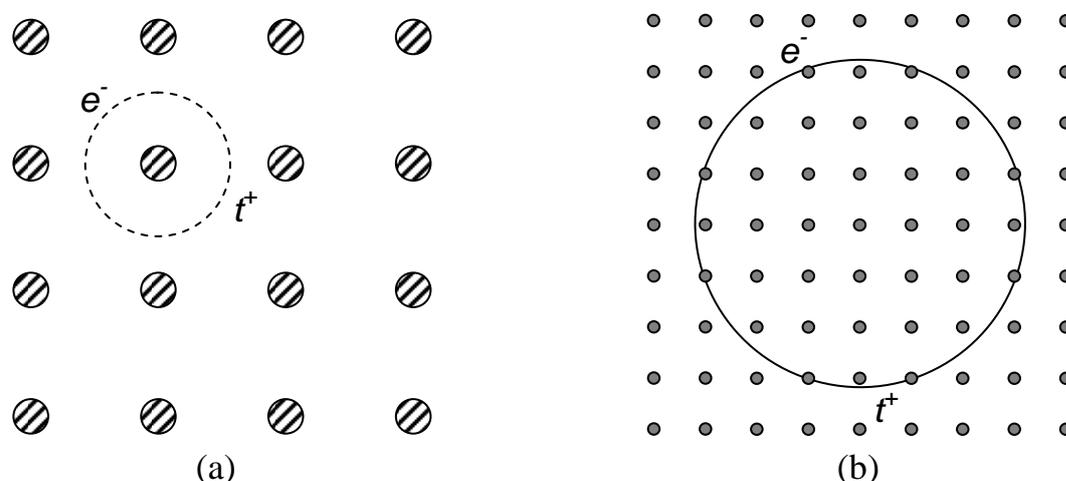


Figure I-11: Représentation schématique des excitons de Frenkel (a) et des excitons de Wannier (b).

Nous nous intéressons uniquement au cas des excitons de Wannier où la fonction d'onde est étendue dans l'espace réel. Afin de déterminer l'énergie et la relation de dispersion d'un exciton, on assimile ce dernier à un atome d'hydrogène où les deux éléments d'étude sont l'électron et le noyau de charge opposée qui est en fait un trou.

Soit $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ la fonction enveloppe de l'exciton. L'équation de Schrödinger ayant $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ comme solution, est la suivante:

$$\left[\frac{P_c^2}{2m_e} + \frac{P_v^2}{2m_h} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} \right] \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = (E - E_g) \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (\text{I-38})$$

Soit encore:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_{re}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \vec{\nabla}_{rh}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} \right] \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = (E - E_g) \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (\text{I-39})$$

Comme dans tous les systèmes à deux particules, on remplace le mouvement de deux particules par un mouvement du centre de masse et un mouvement relatif tout en considérant une constante diélectrique ϵ isotrope:

$$\begin{cases} \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \\ (m_e + m_h) \vec{R} = m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h \end{cases} \quad (\text{I-40})$$

Dans cette approximation dite approximation du centre de masse, l'exciton se comporte comme une particule de masse totale $M = m_e + m_h$, de masse réduite $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ et de vecteur d'onde \vec{K}_{ex} .

Exprimons $\vec{\nabla}_{re}$ et $\vec{\nabla}_{rh}$ en fonction de $\vec{\nabla}_r$ et $\vec{\nabla}_R$:

$$\begin{cases} \vec{\nabla}_{re} = \vec{\nabla}_r + \frac{m_e}{M} \vec{\nabla}_R \\ \vec{\nabla}_{rh} = -\vec{\nabla}_r + \frac{m_h}{M} \vec{\nabla}_R \end{cases} \quad (\text{I-41})$$

Remplaçons aussi $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ par $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ et séparons les variables tel que $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{r}) g(\vec{R})$ et admettons que $g(\vec{R})$ a une solution de la forme $e^{i\vec{K}_{ex} \cdot \vec{R}}$, d'où:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \right] \Phi(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K}_{ex} \cdot \vec{R}} + \frac{\hbar^2 K_{ex}^2}{2M} \Phi(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K}_{ex} \cdot \vec{R}} = (E - E_g) \Phi(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K}_{ex} \cdot \vec{R}} \quad (\text{I-42})$$

Ou encore:
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \right] \Phi(\vec{r}) = \left(E - E_g - \frac{\hbar^2 K_{ex}^2}{2M} \right) \Phi(\vec{r}) \quad (I-43)$$

Par analogie avec l'atome d'hydrogène, l'énergie propre de l'exciton peut être exprimée de la façon suivante [45]:

$$E_n = -\frac{R_{ex}}{n^2} = E_{ex} - E_g - \frac{\hbar^2 K_{ex}^2}{2M} \quad (I-44)$$

Soit:
$$E_{ex} = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 K_{ex}^2}{2M} \quad (I-45)$$

où $R_{ex} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2} = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} R_y$ est le Rydberg effectif de l'exciton. On exprime le rayon

de Bohr de l'exciton par: $a_{ex} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \cdot \frac{\epsilon_r}{\mu/m_0} = a \cdot \frac{\epsilon_r}{\mu/m_0}$ où m_0 est la masse de l'électron au

repos, $Ry = 13,6$ eV, la constante de Rydberg et $a = 0,592$ Å le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Si la dispersion spatiale est négligée, l'équation (I-45) s'écrit tout simplement comme suit:

$$E_{ex} = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} \quad (I-46)$$

La relation (I-46) implique que l'exciton peut exister en une série d'états excités, tout en étant limité par l'énergie de bande interdite. Dans le cas de GaN, on distingue trois transitions excitoniques différentes entre la bande de conduction et les trois bandes de valence. Ils sont notés X_A , X_B , et X_C pour les trous lourds, légers et split-off respectivement. Certaines valeurs d'énergies de liaison publiées dans la littérature sont données dans la *tableau I-6*.

$R_{ex}(X_A)$	$R_{ex}(X_B)$	$R_{ex}(X_C)$	Référence
$24,8 \pm 0,1$	$24,7 \pm 0,1$	$26,8 \pm 0,1$	[46]
$21 \pm 0,1$	$21 \pm 0,1$	$23 \pm 0,1$	[47]
20	18,5	---	[48]
22	22	---	[49]
26	---	---	[50]

Tableau I-6: Valeurs expérimentales des énergies de liaison des excitons X_A , X_B , et X_C exprimées en meV.

1-6-2) Expression de la constante diélectrique au voisinage d'une résonance excitonique:

Au voisinage d'une *résonance excitonique*, la forte interaction entre l'exciton et le photon induit une variation notable de la constante diélectrique et par la-même de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption.

Afin de calculer la constante diélectrique d'un matériau au voisinage d'une résonance excitonique, les excitons sont assimilés à des oscillateurs harmoniques amortis excités par un champ électromagnétique.

En tenant compte de la force de rappel d'un électron lié à son noyau, $-k\vec{u}$, de la force du frottement visqueux d'un électron dans le cristal, $-C\frac{d\vec{u}}{dt}$ et de la force électrique, $-e\vec{E}$, la relation fondamentale de la dynamique appliquée à l'électron de masse m_0 s'écrit:

$$m_0 \frac{d^2\vec{u}}{dt^2} = -k\vec{u} - C\frac{d\vec{u}}{dt} - e\vec{E} \quad (\text{I-47})$$

Soit encore:

$$m_0 \frac{d^2\vec{u}}{dt^2} = -m_0\omega_0^2\vec{u} - m_0\Gamma\frac{d\vec{u}}{dt} - e\vec{E} \quad (\text{I-48})$$

où k est la constante de rappel de l'oscillateur harmonique et C le coefficient de frottement, ω_0 la pulsation de résonance de l'exciton, Γ le paramètre de l'élargissement, e la charge de l'électron, \vec{E} le champ électrique du champ électromagnétique et \vec{u} le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre.

Dans ce modèle, le champ électrique s'écrit $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ et on cherche des solutions de la forme $\vec{u} = \vec{u}_0 e^{-i\omega t}$, où ω est la pulsation de la lumière incidente. On trouve:

$$\vec{u} = \frac{-e\vec{E}}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)} \quad (\text{I-49})$$

Par suite, le vecteur polarisation du milieu s'écrit:

$$\vec{P} = -eN\vec{u} = \frac{Ne^2\vec{E}}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)} \quad (\text{I-50})$$

N étant le nombre d'éléments polarisables par unité de volume. En tenant compte de l'équation constitutive du milieu:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_b \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I-51})$$

où ε_0 est la permittivité du vide et ε_b inclut la contribution des oscillateurs situés à des hautes fréquences et loin de leurs résonances, les deux relations (I-50) et (I-51) aboutissent ensemble à l'expression de la constante diélectrique relative pour un seul exciton, soit:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_b + \frac{A}{(E_0^2 - E^2 + i\Gamma E)} \quad (\text{I-52})$$

Pour une structure présentant plusieurs états excitoniques, on écrira:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_b + \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{(E_{0j}^2 - E^2 + i\Gamma_j E)} \quad (\text{I-53})$$

où $E = \hbar\omega$ est l'énergie de l'onde électromagnétique incidente, $E_{0j} = \hbar\omega_{0j}$ l'énergie propre de l'exciton j , Γ_j son paramètre d'élargissement et $A_j = 4\pi\alpha_{0j}\hbar^2\omega_{0j}^2 = Ne^2\hbar^2/m_{0j}\varepsilon_0$ sa force d'oscillateur qui qualifie l'intensité de l'interaction exciton-photon. Dans le tableau I-7, sont reportées quelques valeurs de la constante diélectrique:

Constante diélectrique (300 K)	$\varepsilon_r(E \parallel c)$	$\varepsilon_r(E \perp c)$
Statique	10,4 [51]	9,5 [51]
Haute fréquence	5,8 [52]	5,35 [51]

Tableau I-7: Constantes diélectriques de GaN würtzite.

1-6-3) Indice de réfraction dans les matériaux:

Les propriétés optiques des nitrures de type würtzite sont anisotropes en raison de l'anisotropie cristalline. Cela se traduit par une biréfringence uniaxiale de ces matériaux. La connaissance des indices de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs optoélectroniques, en particulier pour le confinement optique.

Dans le cas particulier où le matériau est isotrope, l'indice de réfraction complexe s'écrit de la manière suivante:

$$N = n + iK \quad (\text{I-54})$$

où n est la partie réelle de l'indice de réfraction et K le coefficient d'extinction qui traduit l'absorption.

L'indice complexe est lié à la constante diélectrique par la relation:

$$\varepsilon_r = N^2 = n^2 - K^2 + 2inK \quad (\text{I-55})$$

Comme:
$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{I-56})$$

Il vient:
$$\varepsilon_1 = n^2 - K^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = 2nK \quad (\text{I-57})$$

Dans la gamme de transparence, loin de l'énergie de bande interdite du semi-conducteur, la variation de l'indice réel de réfraction en fonction de la longueur d'onde est donnée par la loi de Sellmeier [53]:

$$n(\lambda) = \sqrt{a + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - c^2}} \quad (\text{I-58})$$

a , b et c sont les coefficients de Sellmeier.

L'indice de réfraction peut être mesuré par ellipsométrie spectroscopique, réflectivité et transmission. Loin d'une résonance excitonique, le matériau est considéré comme un milieu transparent et l'indice de réfraction devient réel, soit $\varepsilon_r = n^2$.

Le coefficient d'absorption a aussi fait l'objet de plusieurs études. Pour les matériaux à gap direct, la valeur du carré de ce coefficient est linéaire avec l'énergie des photons au dessus de l'énergie du gap, soit:

$$\alpha^2 = (\alpha_0)^2 (E - E_g) \quad (\text{I-59})$$

Ce coefficient est lié au coefficient d'extinction par la relation suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi\nu}{c} K \quad (\text{I-60})$$

c et ν sont respectivement la célérité et la fréquence de la lumière. Sur *la figure I-12* est reporté le coefficient d'absorption α de GaN massif épitaxié sur saphir [54].

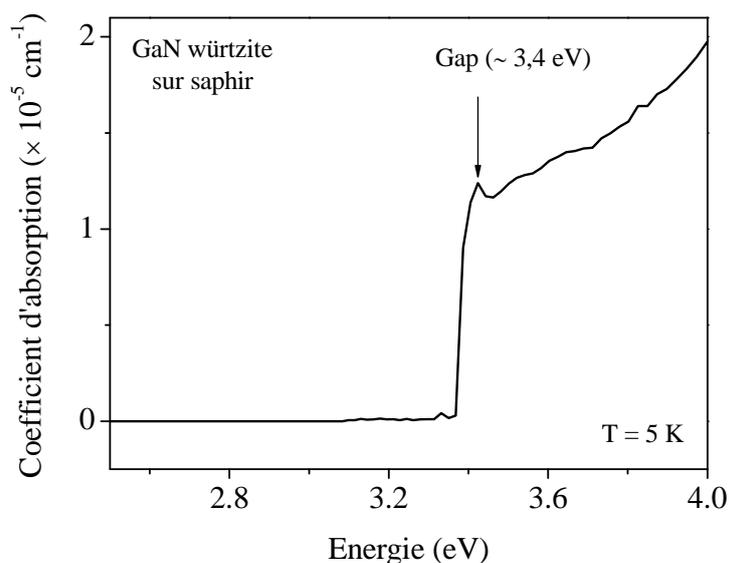


Figure I-12: Coefficient d'absorption d'un échantillon de GaN wurtzite épitaxié sur saphir mesuré par ellipsométrie [54].

2) Croissance cristalline:

Le GaN massif de taille suffisante n'existe pas. La plus grande surface réalisée avec succès est de 1 cm^2 pour 200 heures de croissance [55]. L'obtention d'un substrat de GaN est difficile en raison de la température de fusion très élevée du GaN d'une part et de la pression de vapeur très importante de l'azote sur GaN ($1,5 \text{ GPa}$), d'autre part. C'est pour cette raison que toutes les structures à base de nitrures sont réalisées à partir d'hétéroépitaxies. Le choix du substrat est donc important. Il doit présenter des caractéristiques les plus proches possibles de celles du GaN. Les substrats les plus souvent utilisés sont le saphir (Al_2O_3) et le 6H-SiC. Comme les caractéristiques du GaN et celles du saphir et de 6H-SiC sont très différentes, des densités de dislocation très élevées (10^9 à 10^{11} cm^{-2}) peuvent être engendrées. Différentes approches pour la réduction des défauts dans GaN ont été testées ; elles sont complexes mais très efficaces, on peut citer:

- l'élaboration d'une couche tampon,
- l'épitaxie latérale ou ELOG en anglais (epitaxial lateral overgrowth) qui réduit les dislocations de plusieurs ordres de grandeur dans GaN.

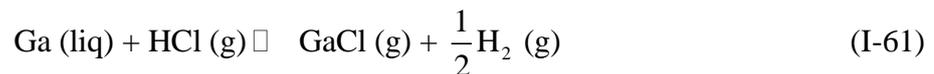
Cette deuxième technique est utilisable dans toutes les méthodes de croissance faisant intervenir une phase vapeur comme dans le cas de l'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (EPVH) et l'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (EPVOM). Ces deux méthodes de croissance seront détaillées dans les sous-paragraphes qui suivent.

2-1) Techniques de croissance:

Elles sont nombreuses. Celles qui ont été utilisées pour l'élaboration de nos échantillons sont l'EPVH et l'EPVOM.

2-1-1) Epitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (EPVH):

C'est la première technique utilisée pour la croissance de GaN sur saphir. Selon cette technique, le nitride de gallium GaN résulte de la réaction de l'ammoniac NH_3 avec le chlorure de gallium GaCl provenant du passage de l'acide chlorhydrique gazeux HCl sur une source métallique de gallium liquide. Cette étape s'effectue dans un réacteur à murs chauds afin d'assurer la stabilité du GaCl, précurseur du gallium. Ensuite, les précurseurs de croissance sont amenés vers la zone dépôt où se trouve le substrat (entre 900 et 1100 °C) à l'aide d'un gaz vecteur (N_2 et/ou H_2). L'EPVH est une technique d'épitaxie qui permet d'obtenir des matériaux d'excellente qualité avec des vitesses de croissance très importantes variant de 1 à 600 $\mu\text{m}/\text{h}$; la réalisation de quasi-substrats de GaN est ainsi possible. D'autre part, les dépôts peuvent être effectués dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, qui conduisent à une croissance sélective ou localisée. Cette technique présente par contre des inconvénients comme l'inertie thermique liée au chauffage et au refroidissement du réacteur d'une part, et à la complexité des réactions mises en jeu d'autre part. Les deux étapes par lesquelles passe la formation de GaN sont résumées par les équations suivantes:



2-1-2) Epitaxie en phase vapeur par la méthode aux organométalliques (EPVOM):

A l'inverse de la technique EPVH, le réacteur utilisé pour cette technique est à murs froids. Les précurseurs de l'élément III sont des organométalliques et ceux de l'élément V sont des organométalliques ou des hydrures. Pour le GaN, on utilise le triméthylgallium ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) ou le triéthylgallium ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) pour l'élément III (Ga) d'une part, et le NH_3 pour l'élément V (N), d'autre part. Ces deux gaz sont amenés à température ambiante vers le substrat chauffé à une température allant de 950 à 1100 °C, à la pression atmosphérique. Selon cette technique, la croissance s'effectue hors équilibre thermodynamique avec des vitesses inférieures à celles de la technique précédente, soit de l'ordre de quelques $\mu\text{m/h}$. Il est aussi possible d'effectuer la croissance à pression réduite (0,5 mbar) ainsi qu'à pression atmosphérique. L'évolution de cette technique, avec notamment l'utilisation de pressions réduites et l'introduction de moyens de contrôle in-situ en temps réel de la croissance (ellipsométrie, réflectométrie in-situ), permet maintenant de contrôler des épaisseurs de l'ordre de la monocouche avec de faibles rugosités et d'obtenir des interfaces de grande qualité. Ainsi, il est possible de réaliser des composants électroniques ou optoélectroniques comportant des empilements de faible dimensionnalité. Dans le cas de l'EPVOM, les réactions chimiques relatives sont irréversibles du type:



où R est un radical alkyl.

2-2) Le substrat:

Comme les substrats de GaN de taille suffisante n'existent pas, tout développement technologique à base de semi-conducteurs nitrurés repose sur des structures hétéroépitaxiales. Le choix du substrat est très important. Il faut qu'il ait des caractéristiques les plus proches possibles de celle du GaN, en ce qui concerne les paramètres de maille et les coefficients d'expansion thermique. La plupart des structures sont élaborées sur saphir (Al_2O_3) ou sur la variété 6H de SiC. *Le tableau I-8* donne les caractéristiques du GaN comparé aux substrats les plus souvent utilisés pour son hétéroépitaxie. Bien que le carbure de silicium 6H-SiC soit le mieux adapté en terme de compatibilité de la dilatation thermique aux températures de

travail (autour de 300 K), c'est le saphir qui est le plus souvent utilisé pour la croissance de GaN. En effet, il présente les avantages suivants:

- un coût moindre,
- une disponibilité de plaquettes de taille suffisante et de bonne qualité,
- une préparation facile avant la croissance,
- une transparence aux UV,
- et une bonne stabilité à très haute température.

T = 300 K	a (Å)	c (Å)	$\Delta a/a$ (10^{-6} K^{-1})	$\Delta c/c$ (10^{-6} K^{-1})
GaN	3,189	5,186	5,59	3,17
Saphir	4,758	12,99	7,5	8,5
6H-SiC	3,08	15,12	4,2	4,7
ZnO	3,25	5,213	2,9	4,75

Tableau I-8: Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique du GaN würtzite, du saphir, du 6H-SiC et du ZnO [56].

Le désaccord de paramètre de maille entre le plan de base de GaN würtzite et du saphir est de 30 %. Une rotation de la maille de GaN de 30° par rapport à celle du saphir comme le montre *la figure I-13*, réduit le désaccord à 15 %.

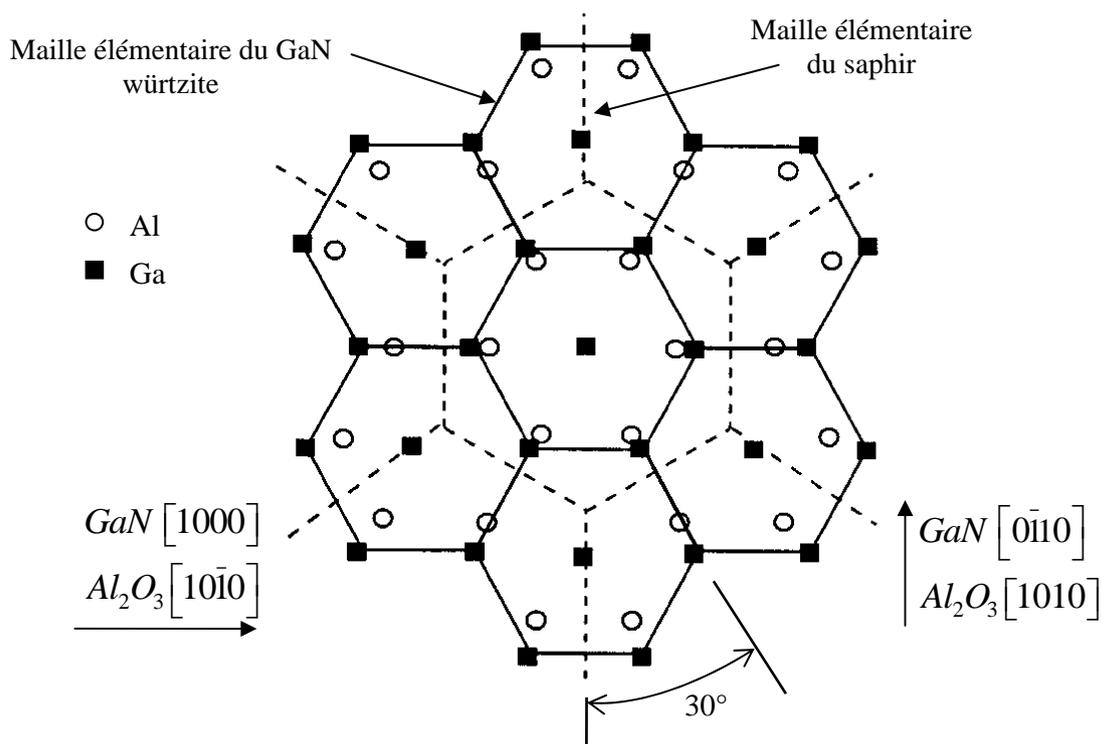


Figure I-13: Projection des plans de base des cations du saphir et du GaN wurtzite selon l'orientation considérée lors de l'épitaxie [57].

2-3) Réduction des défauts dans GaN épitaxié:

Les forts désaccords paramétriques et thermiques entre le GaN et le saphir aboutissent à des taux de dislocations très élevés dans la couche de GaN, de l'ordre de 10^9 à 10^{11} cm^{-2} . Ces valeurs élevées de dislocations conduisent à la formation de centres de recombinaison non radiatifs qui diminuent les performances des dispositifs et leur durée de vie. En l'absence de substrat adapté, des solutions relativement sophistiquées ont été proposées pour réduire les densités de dislocations dans la couche épitaxiée.

2-3-1) Couche tampon:

La couche tampon est une couche qui est déposée sur le substrat de saphir à plus basse température que la température de croissance du GaN. Elle peut être du GaN, du AlN ou un alliage (Al,Ga)N. Cette couche absorbe une grande partie des dislocations et des défauts. Le fait que la couche tampon et la couche épitaxiée sont de même nature, permet une réduction des densités de dislocations jusqu'à 10^8 cm^{-2} . Avec ces valeurs, il est possible de fabriquer des

dispositifs fonctionnels à base de GaN contrairement aux semi-conducteurs traditionnels comme GaAs et InP où il est nécessaire d'avoir un taux de dislocations de l'ordre de 10^3 cm^{-2} [58].

2-3-2) La surcroissance épitaxiale latérale (ELOG):

L'ELOG (epitaxial lateral overgrowth) est actuellement la voie la plus prometteuse pour réduire les taux de dislocations dans les couches épitaxiées ; elle est utilisable en EPVOM [59,60] et en EPVH [61,62]. C'est grâce à cette méthode que des dispositifs performants à base de GaN ont été obtenus. On peut citer les diodes laser violettes déjà commercialisées ayant une puissance d'émission de 5 mW et des durées de vie de 10 000 heures [63]. Cependant, pour certaines applications telles que les DVDs (Digital Versatile Disks) réinscriptibles, des diodes plus puissantes (30 mW) et opérant à une plus haute température (jusqu'à 120°C) sont nécessaires ; la qualité des couches ELOG n'est alors pas suffisante. Il faut des substrats de GaN autosupportés de meilleure qualité présentant des densités de dislocations typiques de l'ordre de 10^5 cm^{-2} .

Selon la technique ELOG, le substrat doit être partiellement masqué afin de restreindre la croissance dans des zones définies. Des masques de Si_3N_4 , SiN ou SiO_2 peuvent être disposés soit directement sur saphir, soit sur une couche tampon de GaN épitaxié sur saphir. Ils ont pour rôle de confiner les dislocations dans un espace restreint et de les empêcher de se propager dans la couche épitaxiée. Sur *la figure I-14*, sont schématisées les étapes de la croissance ELOG, le passage du mode de croissance verticale à la croissance latérale se fait par réduction du rapport des flux gazeux V/III.

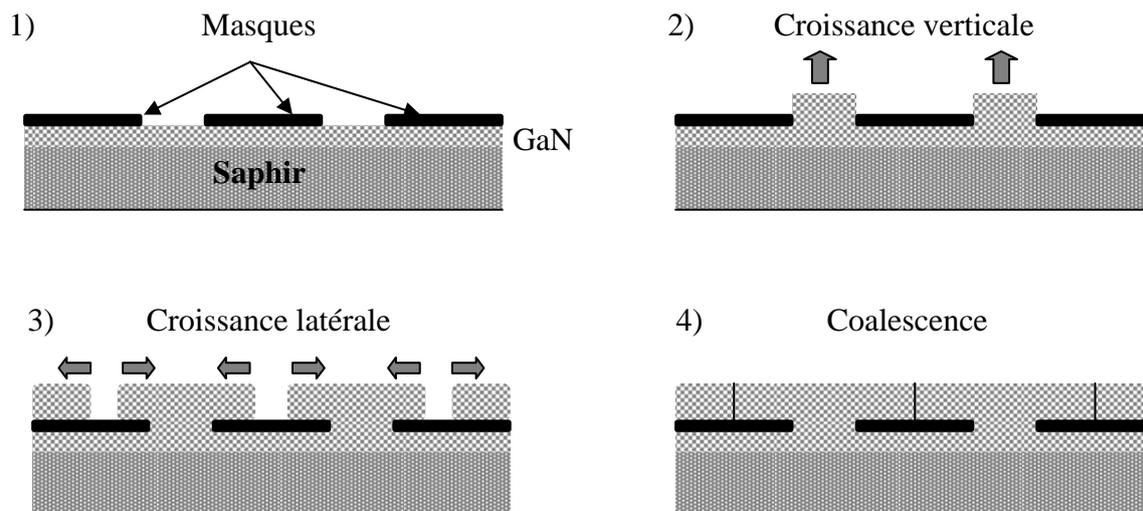


Figure I-14: Représentation des différentes étapes de l'ELOG.

3) Conclusion:

Malgré la commercialisation des émetteurs optoélectroniques à base de GaN et ses alliages, le GaN reste encore un semi-conducteur mal connu dans certains domaines. Dans ce chapitre, nous avons reporté certaines de ses propriétés physico-chimiques publiées dans la littérature ; nous constatons alors que ces propriétés et leurs interprétations sont généralement variables d'un auteur à l'autre. Malgré le développement de méthodes de croissance nouvelles pour l'élaboration de GaN, la qualité cristallographique des couches épitaxiées n'est pas encore optimale ; on peut espérer à terme des améliorations potentielles des dispositifs à base de nitrures de l'élément III. Les différents points évoqués dans ce chapitre seront nécessaires pour étudier des échantillons de GaN massif autosupporté ou épitaxié sur saphir en fonction de la contrainte et de la température dans *les chapitres III et IV*. *Le chapitre II* est consacré à la description des différentes techniques spectroscopiques et des modèles théoriques utilisés dans ce travail.

Liste de références

- [1] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev. B* **49**, 14 (1994).
- [2] X. Xia, Q. Xia, and A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **47**, 12925 (1993).
- [3] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J.P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, and P. Polian, *Phys. Rev. B* **45**, 83 (1992).
- [4] I. Akasaki and H. Amano, *Properties of group III nitride*, édité par J. Edgar, p 3, 1994.
- [5] L. C. Lew Yen Voon, M. Willatzen, M. Cardona, and N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **53**, 10703 (1996).
- [6] M. Leszczynski, *Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors*, édité par J. Edgar *et al.*, p 3, 1998.
- [7] S. Strite, M.E. Lin, and H. Morkoc, *Thin Solid Films* **231**, 197 (1993).
- [8] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, C.T. Foxon, and T.S. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 73 (1996).
- [9] M. Ueno, S. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev. B* **49**, 14 (1994).
- [10] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, and S. Porowski, *J. Appl. Phys.* **76**, 4909 (1994).
- [11] J. Karpinski, S. Jun, and S. Porowski, *Journal of Crystal Growth* **66**, 1 (1984).
- [12] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Université, 5^{ème} édition, p 103, 1983.
- [13] K. Kim, R.L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- [14] P. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, *J. Appl. Phys.* **79**, 3343 (1996).
- [15] V. A. Savastenko and A.U. Sheleg, *Phys. Stat. Sol. (a)* **48**, K135 (1978).
- [16] H. W. Kunert, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 206 (2003).
- [17] H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, L. Litvinchuk, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **55**, 7000 (1997).
- [18] H. P. Maruska and J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [19] S. Krukowski, M. Leszczynski, and S. Porowski, *Thermal properties of the group III nitrides*, édité par J. Edgar *et al.*, Publication INSPEC, Datareview series n°23, p 21, 1998.

-
- [20] I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski, Springer-Verlag (1977).
- [21] A. F. Demidenko, V.I. Koshchenko, L.D. Sabanova, and Y.M. Gran, *Russ. J. Phys. Chem* **49**, 1586 (1975).
- [22] T. Azuhata, T. Sota, and K. Suzuki, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 3111 (1996).
- [23] N. E. Christensen and I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
- [24] S. Porowski and I. Gregzory, *Journal of Crystal Growth* **178**, 174 (1997).
- [25] E. K. Sichel and J.I. Pankove, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 330 (1977).
- [26] C. Luo, D.R. Clarke, and J.R. Dryden, *Electro. Mater.* **30**, 138 (2001).
- [27] R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stokowski, and M. Ilgems, *Phys. Rev. B* **4**, 1211 (1971).
- [28] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, *Phys. Rev. B* **52**, 8132 (1995).
- [29] S. Chichibu, H. Okumara, S. Nakamura, G. Feuillet, T. Azuhata, T. Suta, and S. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **36**, 1976 (1997).
- [30] D. Volm, K. Oettinger, T. Streibl, D. Kovalev, M. Ben-Choren, B. Diener, K. Meyer, J. Majewski, L. Eckey, A. Hoffman, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Rev. B* **53**, 16543 (1996).
- [31] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, K. Horino, and S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **81**, 417 (1997).
- [32] R. Stepniewski, K.P. Korona, A. Wysmolek, J.M. Baranowski, K. Pakula, M. Potemski, G. Martinez, I. Gregzory, and S. Porowski, *Phys. Rev. B* **56**, 15151 (1997).
- [33] B. Gil, O. Briot, and R.L. Aulombard, *Phys. Rev. B* **52**, 17028 (1995).
- [34] S. L. Chuang and C.S. Chang, *Phys. Rev. B* **54**, 2491 (1996).
- [35] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I.B. Ortenburger, *Phys. Stat. Sol. (a)* **66**, 161 (1974).
- [36] G. L. Bir and E. G. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductor*, Wiley, New York 1974.
- [37] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **30**, 1979 (1984).
- [38] L. Siozade, *Spectroscopie optique de couches massives de GaN et d'hétérostructures (In,Ga)N/GaN*, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 2000.
- [39] K. P. Korona, A. Wysmolek, K. Pakula, R. Stepniewski, J.M. Baranowski, I. Grzegory, B. Lucznik, M. Wroblewski, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 788 (1996).

- [40] H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grezgorz, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, and T.D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **76**, 2429 (1994).
- [41] H. Haag, P. Gilliot, B. Levy, B. Hönerlage, O. Briot, S. Ruffenach-Clur, and R.L. Aulombard, *Phys. Rev. B* **59**, 2254 (1999).
- [42] Landolt-Bornstein, édité par O. Harbek, Madelung et Rössler, Springer, Berlin, p 178, 1982.
- [43] J. W. Fan, M.F. Li, T.C. Chong, and J.B. Xia, *J. Appl. Phys.* **79**, 188 (1996).
- [44] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, 1952.
- [45] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, New York, Dover Publications, Inc., p 422, 1971.
- [46] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Krichner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Phys. Rev. B* **60**, 1471 (1999).
- [47] W. Shan, B.D. Little, A.J. Fischer, J.J. Song, B. Goldenberg, W.G. Perry, M.D. Bremser, and R.F. Davis, *Phys. Rev. B* **54**, 16369 (1996).
- [48] M. Tchounkeu, O. Briot, B. Gil, J.P. Alexis, and R.L. Aulombard, *J. Appl. Phys.* **80**, 5352 (1996).
- [49] D. C. Reynolds, D.C. Look, K. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, A. Salvador, H. Morkoc, and D.N. Talwar, *J. Appl. Phys.* **80**, 594 (1996).
- [50] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **81**, 417 (1997).
- [51] A. S. Barker and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [52] D. D. Manchon, J.P. Dean, A.S. Barker, and R.B. Zetterstrom, *Solid State Communications* **8**, 1227 (1970).
- [53] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic, New York 1985.
- [54] S. Colard, *Ellipsométrie spectroscopique ex-situ à plusieurs angles d'incidence: caractérisation de couches massives et de structures multicouches*, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 1998.
- [55] Porowski, S., Near defect free GaN substrates, MRS Internet, J.Nitride Semicond.Res. (<http://nsr.mij.mrs.org/4S1/G3.1/>)
- [56] B. Gil, *Group III Nitride Semiconductor Compounds : Physics and Applications*, édité par B. Gil, Oxford University Press 2003.
- [57] T. Lei, K.F. Ludwig, and T.D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **74**, 4430 (1993).
- [58] M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki, *J. J. Appl. Phys.* **37**, L316 (1998).

- [59] D. Kapolnek, S. Keller, R. Vetry, R.D. Underwood, P. Kozodoy, S.P. DenBaars, and U.K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1204 (1997).
- [60] O.-H. Nam, M.D. Bremser, B.L. Ward, R.J. Nemanich, and R.F. Davis, *J. J. Appl. Phys.* **36 (5A)**, L532 (1997).
- [61] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A.A. Yamaguchi, *J. J. Appl. Phys.* **36**, L899 (1997).
- [62] A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2259 (1997).
- [63] S. Nakamura, M. Senoh, S.I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Kiyoku.H., Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *J. Appl. Phys.* **72**, 211 (1998).

Chapitre II

Spectroscopie optique: techniques expérimentales et simulations

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques spectroscopiques ainsi que les calculs numériques qui ont été développés et utilisés au cours de cette thèse. Une partie importante sera consacrée à la réflectivité résolue en temps qui a été mise en œuvre au début de ce travail.

1) La spectroscopie optique:

La spectroscopie optique est l'étude des spectres des rayonnements lumineux ré-émis, absorbés ou transmis par une substance lorsque celle-ci est soumise à une excitation lumineuse. Elle est d'une grande importance en analyse chimique et astrophysique. Dans une gamme plus ou moins large du spectre électromagnétique, elle permet de sonder - à différentes échelles et à différentes énergies - la composition chimique d'une substance inconnue et ses propriétés intrinsèques (indice, constante diélectrique, nombre de porteurs, énergie et force des transitions optiques) ainsi que certaines propriétés structurales (épaisseur, porosité, composition d'un mélange, rugosité).

1-1) Principe:

Lorsqu'on excite un semi-conducteur par un apport externe d'énergie (énergie thermique, application d'un rayonnement électromagnétique, bombardement de neutrons...), les électrons peuvent passer d'un état initial d'énergie E_i à un état d'énergie supérieure d'énergie E_f , E_i et E_f ne pouvant prendre qu'une suite discontinue de valeurs, conformément à

la théorie quantique. La désexcitation des électrons vers leur niveau initial se fait par émission d'un photon d'énergie E définie par la relation:

$$E = E_f - E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II-1})$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ et ν respectivement la longueur d'onde et la fréquence du rayonnement associées au photon. Ainsi, à chaque transition électronique correspond l'émission ou l'absorption d'un rayonnement de fréquence déterminée, sous la forme d'une raie lumineuse située dans le domaine du visible, de l'infrarouge ou de l'ultraviolet. En conséquence, chaque matériau génère un spectre de raies spécifique, qu'on pourrait assimiler à son «empreinte digitale».

Lorsqu'on éclaire un matériau, l'énergie lumineuse peut être réfléchi, transmise ou bien absorbée. Les faisceaux réfléchis et transmis peuvent être détectés par les techniques de réflectivité (R) et de transmission (T) respectivement. La partie absorbée est transformée:

- En chaleur lors des recombinaisons non radiatives qui conduisent à la création de phonons. L'élévation de la température peut être détectée par une technique d'"absorption optique détectée thermiquement" (AODT) qui a été mise en œuvre initialement dans notre laboratoire en 1985 pour l'étude des centres profonds dans les semi-conducteurs III-V [1,2].
- En émission lumineuse à une longueur d'onde différente: il s'agit de la photoluminescence (PL).

Sur la *figure II-1*, sont illustrés les différents phénomènes observés consécutivement à l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur. L'AODT et la transmission ne seront pas utilisées dans ce travail. Une autre technique disponible dans notre laboratoire est l'ellipsométrie qui est mise en œuvre pour mesurer les indices et les épaisseurs des couches d'un échantillon.

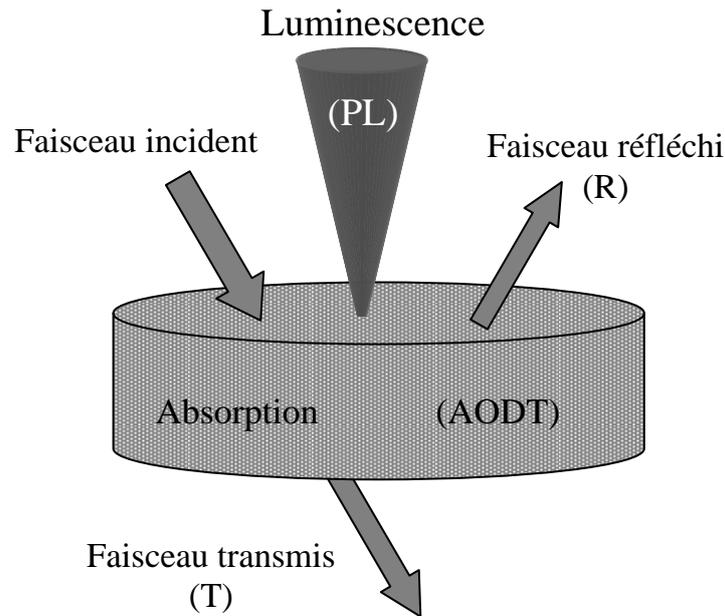


Figure II-1: Schéma des différents phénomènes observés lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur.

2) Techniques principales et simulations:

2-1) Réflectivité continue:

2-1-1) Principe:

La réflectivité est la technique utilisée afin de détecter et d'analyser les spectres obtenus après réflexion d'un faisceau lumineux sur un échantillon, elle met principalement en évidence *les transitions excitoniques* relatives aux couches massives et aux puits quantiques ainsi que d'autres transitions extrinsèques relatives à des impuretés dans le cas de matériaux très dopés.

Les spectres de réflectivité présentent souvent de petites variations, comme le montre *la figure II-2*, lorsque l'énergie du photon incident est légèrement inférieure à l'énergie de la bande interdite. Ce phénomène s'explique par l'absorption d'un photon et la création d'un électron et d'un trou liés par leur interaction coulombienne, aboutissant à la création *d'un exciton* (*chapitre I*). L'exciton peut se propager librement à travers le cristal tout en étant électriquement neutre. Au voisinage *d'une résonance excitonique*, l'interaction entre l'exciton

et le photon incident est forte provoquant d'importantes variations de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction et par suite des spectres de réflectivité.

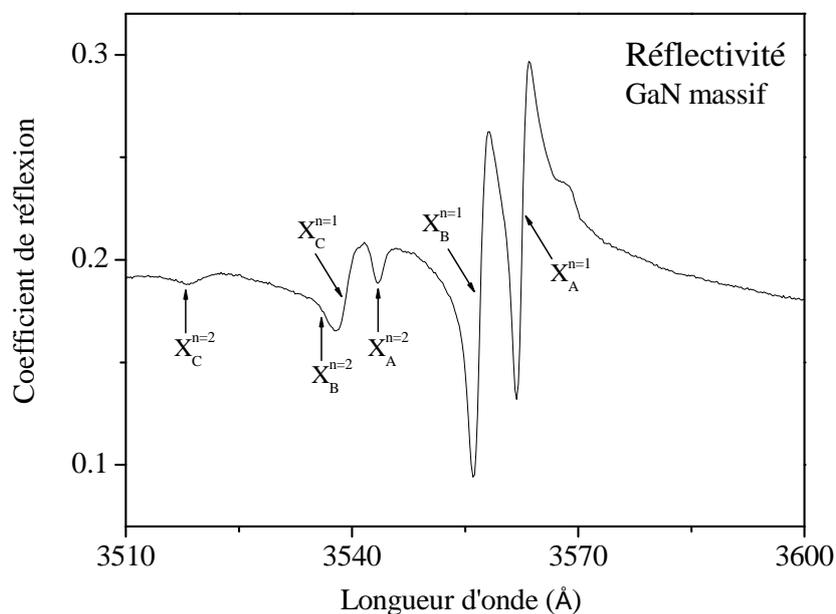


Figure II-2: Spectre de réflectivité de GaN massif mettant en évidence les transitions excitoniques au voisinage du gap.

Les spectres de réflectivité qu'on traite expérimentalement traduisent l'intensité lumineuse réfléchiée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde (ou l'énergie) de la lumière incidente.

2-1-2) Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental que nous utilisons afin de mesurer la réflectivité d'un échantillon est schématisé sur la figure II-3. Nous donnons ici ses éléments constitutifs ainsi que leurs fonctions respectives:

- Un cryostat à circulation d'hélium contient l'échantillon et permet de travailler à des températures allant de 4 à 300 K. L'échantillon est généralement collé sur un support en cuivre.
- Une lampe halogène émet une lumière polychromatique (0,3-2,5 μm).

- Une lentille L_1 sert à obtenir un faisceau de lumière parallèle qui est renvoyé vers l'échantillon sous incidence quasi-normale par un miroir.
- Une lentille L_2 , de distance focale égale à 15 cm, placée en amont de l'échantillon, focalise la lumière réfléchie par ce dernier vers l'entrée d'un monochromateur.
- Un monochromateur Jobin Yvon assure le balayage des longueurs d'onde grâce à un réseau commandé par un ordinateur. Le réseau utilisé est un réseau holographique de 2400 traits/mm, blasé à 500 nm.
- Un modulateur hacheur placé en amont de l'échantillon fournit un signal de référence à la détection synchrone.
- Un filtre passe haut placé à l'entrée du monochromateur limite le fonctionnement du réseau dans l'ordre 1.
- Un soufflet placé à la sortie du monochromateur élimine tout rayonnement parasite venant de l'extérieur.
- Un photomultiplicateur (PM) détecte l'intensité lumineuse issue du monochromateur et transforme le signal lumineux en un signal électrique.
- Un détecteur synchrone permet l'amplification et la démodulation du signal en tension délivré par le PM.

La normalisation des spectres est obtenue en divisant les spectres de réflectivité de l'échantillon par le spectre de réflectivité d'un miroir d'aluminium enregistré dans le même intervalle d'énergie.

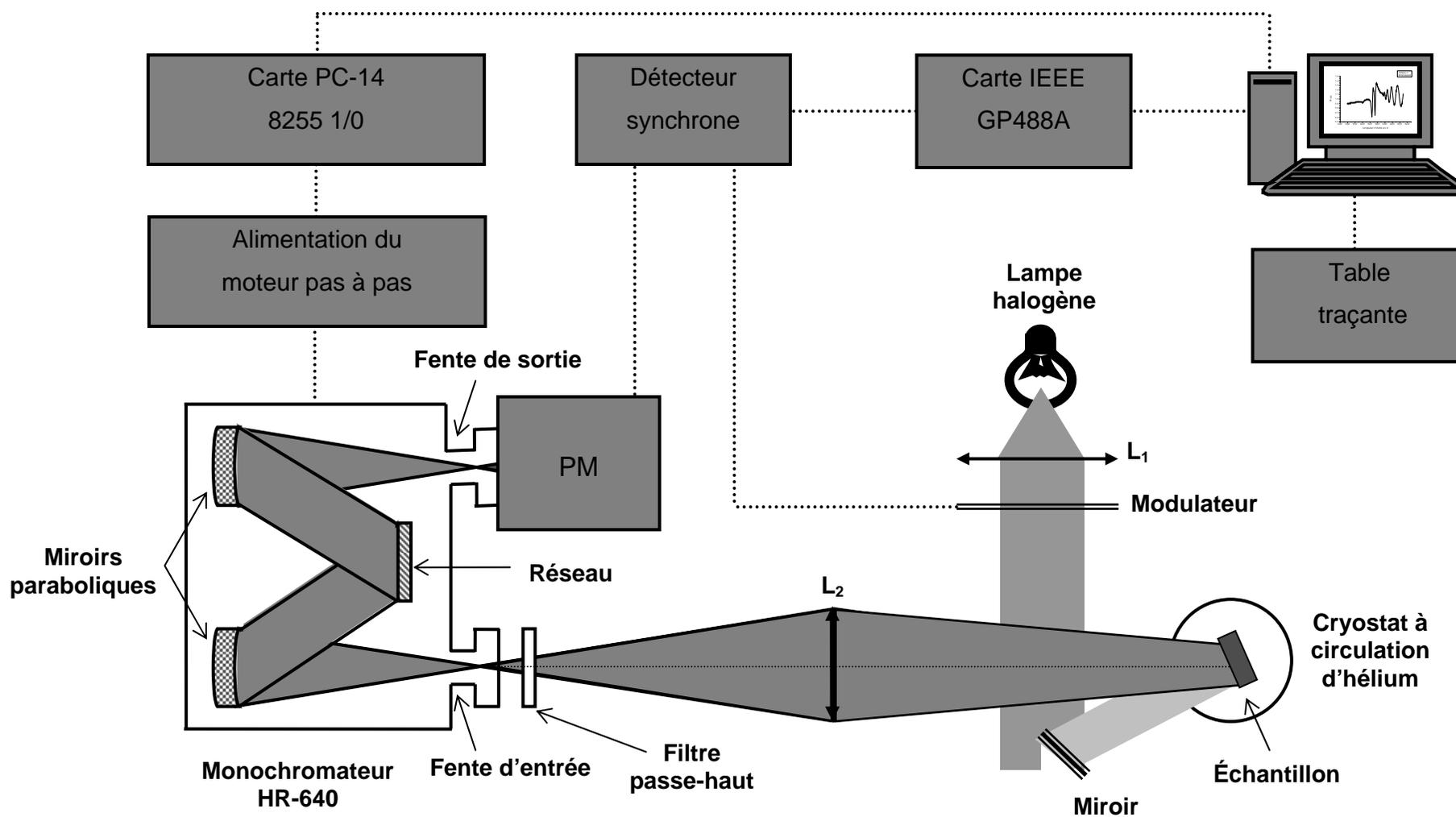


Figure II-3: Schéma synoptique du dispositif de réflectivité.

2-2) Réflectivité résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde:

2-2-1) Le laser femtoseconde:

Le premier laser délivrant des impulsions fut inventé en 1960. Il a permis la compréhension de plusieurs processus initiés par des impulsions lumineuses à l'échelle de la nanoseconde puis de la picoseconde. Cependant, beaucoup de phénomènes dans la nature sont régis par des dynamiques se déroulant à des échelles de temps encore plus courtes, d'où la nécessité de chercher des sources laser délivrant des impulsions ultra brèves. Ainsi, depuis une quinzaine d'années, les lasers femtosecondes ont permis de comprendre beaucoup de phénomènes allant des sciences fondamentales aux sciences appliquées: les réactions chimiques, la photosynthèse, la vision, la physique des semi-conducteurs. Des applications technologiques ont été récemment réalisées permettant d'apprécier les performances temporelles ultimes des composants électroniques à venir dans le domaine des télécommunications par fibres optiques. Dix ans après la mise au point des premiers lasers femtosecondes, une série de découvertes extraordinaires qui se base sur la technologie de ces sources lumineuses, a vu le jour (soudage, télédétection de polluants, contrôle de foudres, applications médicales...). Les lasers femtosecondes sont devenus plus faciles à utiliser, moins chers et moins encombrants [3].

2-2-1-1) Propriétés:

La production et surtout la fiabilisation des lasers à impulsions femtosecondes ont ouvert les portes d'un domaine fascinant à plus d'un titre [4]:

Tout d'abord le domaine temporel: dans les systèmes complexes, on a enfin les clés qui permettent de comprendre les mécanismes fondamentaux, car à une telle échelle de temps, tous les processus secondaires sont comme gelés et seules sont actives les étapes primordiales ; on peut donc observer des durées de vie courtes, des phénomènes cohérents, les premières étapes d'une relaxation, d'un changement de phase ou d'une réaction. Enfin, il est possible d'étudier la physique de systèmes hors équilibre, avec des aspects très nouveaux par rapport aux systèmes relaxés ou moyennés.

Ensuite l'optique non linéaire: grâce à la faible durée des impulsions, toute énergie même modeste donne lieu à des puissances gigantesques, qui correctement focalisées dépassent 10^{18} W/cm². Il est possible de jouer avec les longueurs d'onde en utilisant l'automodulation de phase, les effets paramétriques, les additions ou les soustractions de fréquences...

Et enfin le domaine des fortes intensités et des temps courts: depuis quelques années, les impulsions femtosecondes intenses ont montré des caractéristiques particulières qui donnent des résultats se distinguant nettement de ceux obtenus aussi à forte intensité mais en des temps plus longs. C'est actuellement une voie pleine de promesses abordant le domaine des phénomènes relativistes.

Les temps de quelques femtosecondes ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) ne sont pas facilement accessibles à l'imagination. On se les représente mieux en les transformant en distances. A la vitesse de 300 000 km/s, la lumière parcourt environ la distance terre-lune en une seconde alors qu'elle parcourt $3 \mu\text{m}$ en 10 fs. Ce point est nécessaire à comprendre afin de savoir que les impulsions femtosecondes ne s'engendrent et ne se manipulent pas facilement [3]. Il faut prendre en considération trois points: la dispersion de la vitesse de groupe, l'automodulation de phase ainsi que la relation $\Delta E \cdot \Delta t = \text{constante}$. Cela veut dire que les impulsions lumineuses qui ont une durée Δt extrêmement courte sont caractérisées par des fréquences de photons s'étendant dans une bande ΔE très large. Cette dernière propriété a de nombreuses conséquences relatives au choix des différents éléments intervenant dans la définition d'un laser femtoseconde: milieu amplificateur, traitement des optiques... Une impulsion brève est une superposition cohérente de nombreuses fréquences individuelles dont les amplitudes s'ajoutent de façon constructive les unes avec les autres. D'où la nécessité de réaliser le "blocage des modes" de la cavité du laser.

Dans un laser, les fréquences d'oscillation permises sont déterminées par deux facteurs: la géométrie de la cavité qui impose l'existence d'un certain nombre de fréquences (ou modes) discrètes, et la bande passante $\Delta \nu$ des composants de la cavité laser. En fait, dans la cavité, le champ électrique doit se répéter identiquement après un aller et un retour de la lumière afin de déterminer les fréquences des modes autorisées à exister. Si le laser fonctionne à de nombreuses fréquences autorisées, la lumière résultante peut être considérée comme un bruit puisque les modes n'auront pas de relations de phase entre eux. Pour

engendrer une impulsion courte, les différents modes doivent être "bloqués en phase" afin qu'ils s'ajoutent d'une façon constructive à un endroit précis de l'espace et d'une façon destructive partout ailleurs.

De très grandes possibilités d'études sont donc ouvertes par la maîtrise des impulsions lasers femtosecondes. La spectroscopie optique résolue à l'échelle de la femtoseconde, notre domaine, permet d'étudier la matière avec une résolution temporelle inégalée, rendant possible l'observation et la compréhension des processus élémentaires ultra-rapides qui gouvernent les premières étapes de multiples phénomènes en physique, chimie et biologie. Cela n'a été possible que grâce au développement lors des dix ou vingt dernières années de nouveaux lasers produisant des impulsions de plus en plus brèves, le record actuel étant de 3 fs [4].

2-2-2) Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental a été mis en œuvre au début de ma thèse, il est illustré dans la figure II-4, les éléments constitutifs de ce dispositif sont cités et expliqués ci-après:

- La source du laser femtoseconde, c'est un laser titane saphir appelé MIRA de la société COHERENT, capable de fournir des impulsions d'une centaine de femtosecondes de largeur à mi-hauteur avec un taux de répétition de 76 MHz. Il fonctionne dans une bande de longueur d'onde de 700 à 1000 nm avec une puissance supérieure à 1 W dans ce domaine. La longueur d'onde est fixée par un filtre de Lyot situé dans la cavité du laser. Le laser titane saphir est pompé par un laser YAG doublé intracavité fonctionnant en continu (VERDI de COHERENT) émettant une lumière monochromatique de 532 nm de longueur d'onde avec une puissance de 10 W.
- Un doubleur de fréquence permet de travailler de 350 à 500 nm, c'est-à-dire dans le domaine d'émission des nitrures, avec une puissance supérieure à 100 mW. Un tripleur est aussi disponible pour des expériences dans des domaines d'énergie supérieure.
- Un atténuateur neutre placé à la sortie de la source lumineuse est nécessaire pour protéger la photodiode du détecteur et éviter ainsi sa saturation.

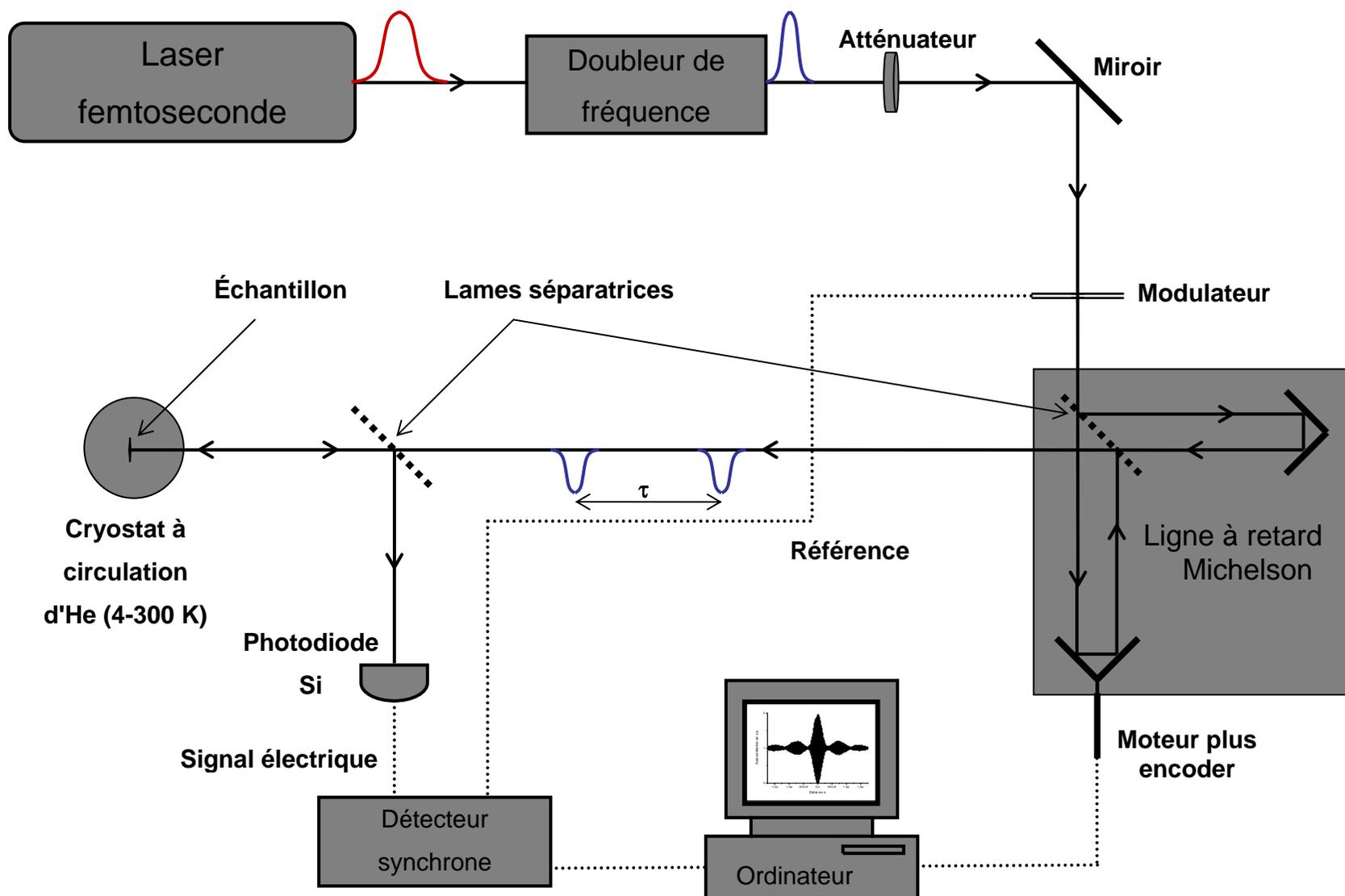


Figure II-4: Schéma synoptique de la réflectivité résolue en temps.

- Un modulateur permet l'utilisation d'une détection synchrone en vue de mesurer l'intensité lumineuse réfléchiée par l'échantillon.
- Une lame séparatrice L_1 divise le faisceau incident en deux parties égales avant de les envoyer vers les deux miroirs d'un Michelson.
- Un interféromètre de Michelson est nécessaire pour diviser le pulse incident en deux pulses décalés dans le temps. Il s'agit de deux miroirs type coins de cube, l'un fixe et l'autre mobile grâce à un moteur pas à pas (la distance entre les pas est de 17,18 nm) contrôlé par un ordinateur. Les deux miroirs sont placés sur deux axes perpendiculaires entre eux.
- Une lame séparatrice L_2 permet à la fois de laisser passer une partie du faisceau lumineux incident vers l'échantillon et de renvoyer une partie de la lumière réfléchiée par l'échantillon vers un photo-détecteur.
- Le photo-détecteur peut être un photomultiplicateur ou une photodiode, son rôle est de transformer le flux de photons incident en un signal électrique, il est aussi capable de faire l'intégrale des deux pulses envoyés par l'échantillon.
- Un détecteur synchrone placé à la sortie du photo-détecteur permet d'amplifier et de démoduler le signal électrique fourni par ce dernier, sa référence est donnée par le modulateur.
- Un micro-ordinateur permet, grâce au logiciel LABVIEW, la commande et le contrôle du déplacement du miroir mobile du Michelson, l'acquisition des données fournies par le détecteur synchrone, le tracé de l'intensité lumineuse réfléchiée par l'échantillon en fonction du décalage temporel τ entre les deux impulsions.
- Un cryostat à circulation d'hélium permet de travailler à des températures allant de 4 à 300 K.

Le but de cette technique est d'enregistrer dans le domaine temporel la réponse cohérente des excitons d'un semi-conducteur excité par une impulsion lumineuse dont la longueur d'onde centrale est voisine de la longueur d'onde des transitions excitoniques à étudier. Dans ce contexte, nous utilisons une caméra CCD ILX511 caractérisée par 2048 pixels de $14 \times 200 \mu\text{m}^2$, une fréquence de lecture de 1 MHz (pixel à pixel) et une plage de sensibilité allant de 350 à 1000 nm. Cette caméra est accompagnée d'un logiciel de mesure nommé CALIENS qui permet d'ajuster la longueur d'onde du laser et d'obtenir sa largeur spectrale. Sur *la figure II-5*, nous avons donné l'exemple de la réponse en réflexion d'un échantillon de GaN massif excité par une impulsion laser ayant une longueur d'onde centrale

$\lambda_0 \approx 3560,5 \text{ \AA}$ située entre les deux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ et enregistrée à l'aide de la caméra CCD et du Logiciel CALIENS. La largeur spectrale de l'impulsion est de $14,3 \text{ \AA}$, elle correspond à 130 fs.

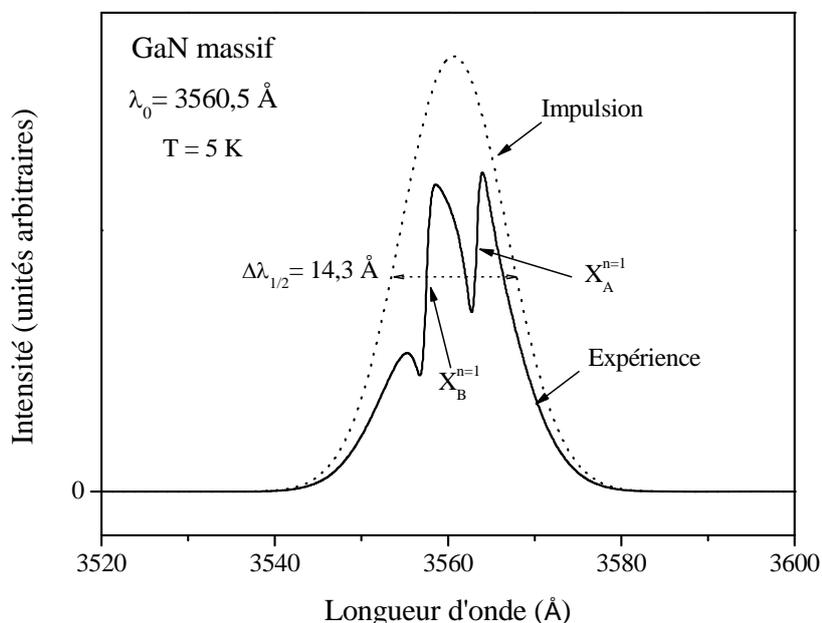


Figure II-5: Réponse d'un échantillon de GaN massif excité par un laser femtoseconde de longueur d'onde λ_0 située entre les longueurs d'onde des deux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$, cette réponse a été enregistrée à l'aide de la caméra CCD et du logiciel CALIENS.

2-3) Simulations:

Une étape d'analyse et de simulation numérique est indispensable pour interpréter la mesure. L'approche conventionnelle est d'utiliser un modèle pour calculer les intensités théoriques et les comparer avec le jeu d'intensités expérimentales. À ce stade, l'outil informatique est fortement sollicité afin d'ajuster les paramètres du modèle théorique et de remonter aux valeurs effectives.

Un code de calcul a été mis au point dans l'équipe afin de simuler les spectres de réflectivité. Ce modèle est basé sur le calcul de la constante diélectrique d'un semi-conducteur à partir du modèle de Lorentz. Il a ensuite été étendu au cours de cette thèse au calcul des spectres d'autocorrélation interférentielle résolus en temps.

2-3-1) Modélisation de la réflectivité:

2-3-1-1) Coefficients de réflexion en fonction de la constante diélectrique:

Les coefficients de réflexion et de transmission des ondes électromagnétiques sur la surface séparant deux milieux différents s'exprime respectivement par $r = \frac{E_r}{E_i}$ et $t = \frac{E_t}{E_i}$ où E_i , E_r et E_t sont les amplitudes des champs incident, réfléchi et transmis d'une onde électromagnétique plane $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})]$ qui arrive sous une incidence θ sur la surface séparant deux milieux notés 0 et 1, ayant comme indices complexes N et N' respectivement. L'onde électromagnétique possède deux états de polarisation possibles, tout autre état de polarisation étant une combinaison linéaire de ces deux états. L'état de polarisation est défini par la direction du champ électrique \vec{E} , on parle d'une polarisation TE (transverse électrique) lorsque le champ \vec{E} est perpendiculaire au plan d'incidence (défini par la normale à la surface et la direction du rayon incident) et d'une polarisation TM (transverse magnétique) lorsqu'il lui est parallèle, ces deux cas de polarisation sont illustrés dans *les figures II-6 et II-7*. Nous nous contentons ici de donner les expressions finales des coefficients de réflexion et de transmission qui dérivent des équations de Maxwell et des relations de continuité des champs à l'interface.

1) Cas d'une polarisation TM:

Dans ce cas, les coefficients de réflectivité et de transmission en amplitude s'écrivent, θ' étant l'angle de transmission, sous les formes suivantes:

$$r_{TM} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{N' \cos \theta - N \cos \theta'}{N \cos \theta' + N' \cos \theta} \quad (\text{II-2})$$

$$t_{TM} = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2N \cos \theta}{N \cos \theta' + N' \cos \theta} \quad (\text{II-3})$$

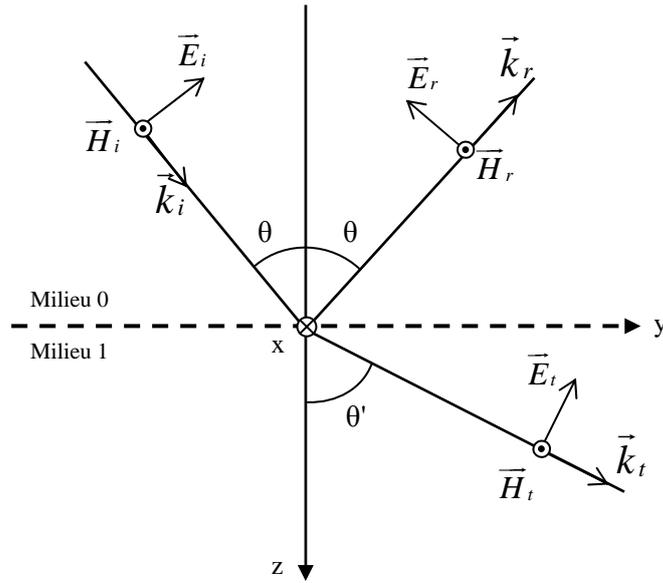


Figure II-6: Cas d'une polarisation TM.

2) Cas d'une polarisation TE:

Dans ce cas, les coefficients de réflectivité et de transmission en amplitude s'écrivent:

$$r_{TE} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{N \cos \theta - N' \cos \theta'}{N \cos \theta + N' \cos \theta'} \quad (\text{II-4})$$

$$t_{TE} = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2N \cos \theta}{N \cos \theta + N' \cos \theta'} \quad (\text{II-5})$$

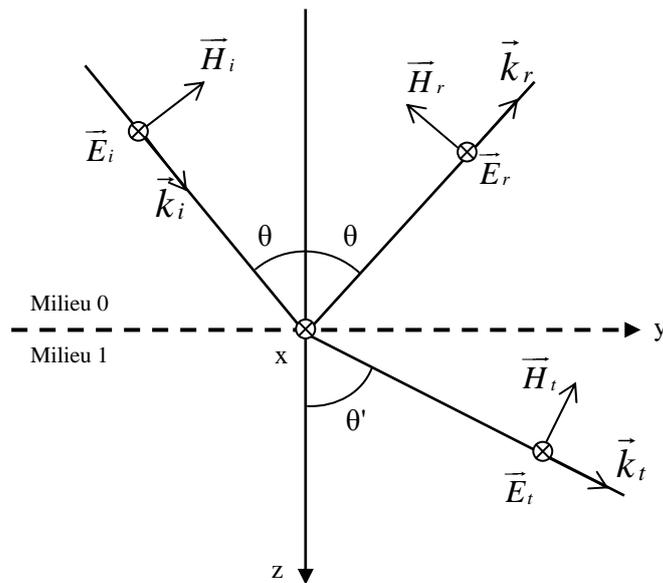


Figure II-7: Cas d'une polarisation TE.

a) Echantillon à une couche:

Il s'agit de traiter deux milieux d'indice différents: l'air et l'échantillon.

Dans le cas d'une incidence normale, en prenant $N = 1$ l'indice de l'air et N' l'indice de la couche en question relié à la constante diélectrique par $N' = n + iK = \sqrt{\epsilon_r}$, le coefficient de réflexion en intensité s'écrit dans les deux cas de polarisation sous la forme suivante:

$$R = \|r\|^2 = \left\| \frac{1 - N'}{1 + N'} \right\|^2 = \left\| \frac{1 - \sqrt{\epsilon_r}}{1 + \sqrt{\epsilon_r}} \right\|^2 \quad (\text{II-6})$$

ou encore:

$$R = \frac{(1 - n)^2 + K^2}{(1 + n)^2 + K^2} \quad (\text{II-7})$$

b) Echantillon à plusieurs couches:

Le calcul de la réflectivité d'une structure multicouche peut s'effectuer en considérant toutes les réflexions aux différentes interfaces de la structure et en utilisant les coefficients explicités précédemment. Néanmoins, dans le cas d'une structure comportant un grand nombre de couches, ce calcul devient rapidement très lourd à mettre en oeuvre. C'est pourquoi, nous avons choisi la méthode de R.M.A. Azzam et N.M. Bashara [5] reposant sur le fait que les équations régissant la propagation de la lumière sont linéaires. Nous nous contentons ici d'en énoncer le principe général.

La continuité des composantes tangentielles des champs électriques (magnétiques) à chaque interface est exprimée à travers une matrice (2×2) appelée "matrice interface". La relation liant les champs électriques (magnétiques) de chaque extrémité d'une couche traversée est linéaire et fait intervenir une seconde matrice (2×2) appelée "matrice couche". Le produit des différentes matrices "couche" et "interface" prenant en compte toutes les couches et interfaces, conduit à une matrice globale exprimant les propriétés de réflexion et de transmission de toute la structure et permettant le calcul du coefficient global de réflexion r ou de transmission t en amplitude.

2-3-1-2) Constante diélectrique d'un semi-conducteur:

Le calcul de la constante diélectrique dans un semi-conducteur est basé sur le modèle de Lorentz assimilant les excitons à des oscillateurs harmoniques. Deux approches différentes peuvent être utilisées. Dans la première (modèle homogène), nous considérons un élargissement global des transitions excitoniques à travers un seul paramètre noté Γ . La deuxième approche consiste à séparer l'élargissement homogène (effet de la température) de l'élargissement inhomogène induit par des fluctuations d'épaisseurs, de contrainte... Dans les deux cas, on se limite à une approximation locale où ϵ_r est une fonction de E qui ne tient pas en compte la relation de dispersion spatiale de l'exciton.

a) Modèle homogène:

Dans le cadre du modèle de Lorentz, la constante diélectrique relative est donnée par l'équation (I-52) qui s'écrit pour une structure présentant plusieurs transitions excitoniques sous la forme suivante:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_b + \sum_{j=1}^N \frac{\omega_{pj}^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\Gamma_j \omega)} \quad \text{ou} \quad \epsilon_r(E) = \epsilon_b + \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{(E_{0j}^2 - E^2 + i\hbar\Gamma_j E)} \quad (\text{II-8})$$

Avec: $A_j = (\hbar\omega_{pj})^2 = 4\pi\alpha_{0j}\hbar^2\omega_{0j}^2 = \frac{Ne^2\hbar^2}{m_0\epsilon_0}$, ω_{pj} étant analogue à une pulsation plasma, $4\pi\alpha_{0j}$

est la polarisabilité de l'exciton, ϵ_b est la constante diélectrique haute fréquence du matériau (en dehors des résonances excitoniques), on la mesure généralement par ellipsométrie.

Les paramètres qu'on peut déterminer avec ce modèle sont:

- les énergies des excitons E_{0j} ,
- les forces d'oscillateur des excitons A_j ,
- le paramètre traduisant l'élargissement de la raie excitonique $\hbar\Gamma_j$. Il inclut de façon globale l'influence de la température et de la qualité du cristal (homogénéité, fluctuations d'épaisseur ou de contrainte,...).

b) Modèle inhomogène:

Il s'agit de séparer les deux types d'élargissement:

- L'élargissement homogène qui dépend de la température et que l'on note γ , représente l'interaction exciton-phonon, il augmente avec la température.
- L'élargissement inhomogène qui dépend de la qualité du cristal à travers les inhomogénéités d'épaisseur, de composition, de contrainte... Ce deuxième type d'élargissement est pris en compte à travers une collection d'oscillateurs harmoniques dont l'énergie est distribuée suivant une gaussienne centrée sur l'énergie moyenne E_0 et de largeur à mi-hauteur $2\sigma\sqrt{\ln 4}$, comme cela est montré sur la figure II-8. Ainsi la constante diélectrique se met sous la forme suivante [6,7]:

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_b + \int \frac{A}{(x^2 - E^2 + i\gamma E)} f(x, E_0) dx \quad (\text{II-9})$$

avec:

$$f(x, E_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x - E_0)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (\text{II-10})$$

Pour N oscillateurs, on écrira:

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_b + \sum_{j=1}^N \int \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \frac{A_j}{(x^2 - E^2 + i\gamma_j E)} \exp\left\{-\frac{(x - E_{0j})^2}{2\sigma_j^2}\right\} dx \quad (\text{II-11})$$

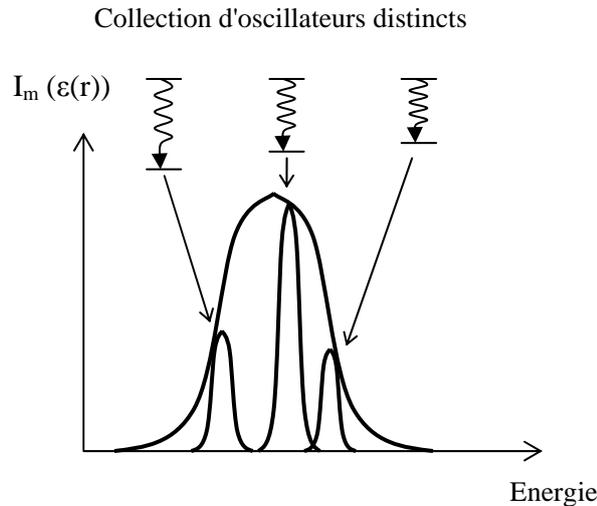


Figure II-8: Répartition gaussienne de plusieurs excitons contribuant à l'élargissement inhomogène.

Avec ce modèle inhomogène, on pourra déterminer séparément les deux types d'élargissement.

Les deux modèles considérés sont efficaces et ajustent plus ou moins bien nos spectres expérimentaux. Le modèle homogène présente l'avantage d'être plus facile à utiliser et plus rapide à exécuter. En effet, l'utilisation du modèle inhomogène nécessite une intégration numérique soignée autour des zéros de l'équation (II-11). Néanmoins, le modèle inhomogène est plus réaliste car il tient compte séparément des deux types d'élargissements.

2-3-1-3) Couche morte:

Introduite par Hopfield et Thomas [8], la couche morte représente le potentiel de surface et son influence sur la propagation des ondes électromagnétiques. C'est une barrière de potentiel infini située à la surface du matériau, elle ne contient pas d'excitons et est caractérisée par une épaisseur de l'ordre du double du rayon de Bohr soit $d \approx 2 r_B$. Quant à sa constante diélectrique, elle est réduite à la composante ϵ_b loin de la contribution des excitons.

Le faisceau incident arrivant sur la couche morte se réfléchit sur ses deux interfaces. Le déphasage entre les deux faisceaux introduits par la couche morte est donné par

$$\theta = \frac{2\pi n_0 d}{\lambda}, \lambda \text{ désignant la longueur d'onde dans le vide et } n_0 = \sqrt{\epsilon_b}$$

2-3-2) Modélisation de la réflectivité résolue en temps:

2-3-2-1) Champ électrique d'excitation:

Le laser femtoseconde dont on dispose délivre des impulsions brèves ayant une forme gaussienne. Soit $g(t)$ l'amplitude du champ électrique associé à de telles impulsions, $g(t)$ s'écrit donc [9]:

$$g(t) = g_0 \exp\left[\frac{-t^2}{2\Delta^2}\right] \exp[-i\omega_0 t] = g_0 \exp\left[\frac{-t^2 \times 2 \ln 4}{\Delta t_{1/2}^2}\right] \exp[-i\omega_0 t] \quad (\text{II-12})$$

où ω_0 est la pulsation porteuse, Δ est l'écart type en amplitude et $\Delta t_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de l'amplitude du pulse dans le domaine temporel, elle est donnée par la relation suivante:

$$\Delta t_{1/2} = 2\Delta\sqrt{\ln 4} \quad (\text{II-13})$$

En appliquant la transformée de Fourier au pulse $g(t)$, on obtient la répartition spectrale du champ $g(\omega)$:

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) \exp[i\omega t] dt \quad (\text{II-14})$$

$$g(\omega) = g_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{t^2}{2\Delta^2}\right] \exp[i(\omega - \omega_0)t] dt \quad (\text{II-15})$$

$g(\omega)$ peut être écrit sous forme d'un produit de convolution, soit:

$$g(\omega) = \frac{g_0}{2\pi} TF\left(\exp\left[-\frac{t^2}{2\Delta^2}\right]\right) \otimes TF[\exp(-i\omega_0 t)] \quad (\text{II-16})$$

$$g(\omega) = \frac{g_0}{2\pi} \Delta\sqrt{2\pi} \exp\left[-\frac{\omega^2 \Delta^2}{2}\right] \otimes 2\pi\delta(\omega - \omega_0) \quad (\text{II-17})$$

$$g(\omega) = g_0 \Delta\sqrt{2\pi} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2 \Delta^2}{2}\right] = g_0 \Delta\sqrt{2\pi} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2 \times 2 \ln 4}{\Delta\omega_{1/2}^2}\right] \quad (\text{II-18})$$

où $\Delta\omega_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de l'amplitude du pulse dans le domaine spectral, elle est donnée par la relation suivante:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{2\sqrt{\ln 4}}{\Delta} \quad (\text{II-19})$$

2-3-2-2) Intensité:

L'intensité ou la densité de puissance s'exprime de la façon suivante:

$$I(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |g(t)|^2 \quad (\text{II-20})$$

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{t^2}{\Delta^2}\right] = I_0 \exp\left[-\frac{t^2}{2\Delta^2}\right] \quad (\text{II-21})$$

$\Delta' = \frac{\Delta}{\sqrt{2}}$ est l'écart type en intensité dans le domaine temporel. L'intensité spectrale, $I(\omega)$,

s'écrit:

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |g(\omega)|^2 \quad (\text{II-22})$$

$$I(\omega) = 2\pi\Delta^2 I_0 \exp\left[-(\omega - \omega_0)^2 \Delta^2\right] = 2\pi\Delta^2 I_0 \exp\left[-2(\omega - \omega_0)^2 \Delta'^2\right] \quad (\text{II-23})$$

où $I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} g_0^2$ est l'intensité crête.

2-3-2-3) Relation temps-fréquence:

Les largeurs à mi-hauteur, $\Delta t_{1/2}$ et $\Delta\omega_{1/2}$ en amplitude, dans les domaines temporel et spectral étant respectivement liées à l'écart type Δ par les relations (II-13) et (II-19), leur produit est donc constant, soit:

$$\Delta t_{1/2} \Delta\omega_{1/2} = 4 \ln 4 \quad \text{ou encore:} \quad \Delta t_{1/2} \Delta\nu_{1/2} = \frac{2 \ln 4}{\pi} \quad (\text{II-24})$$

En ce qui concerne l'intensité du pulse, le produit des largeurs à mi-hauteur $\Delta t'_{1/2}$ et $\Delta\omega'_{1/2}$ dans les domaines temporel et fréquentiel s'écrit:

$$\Delta t'_{1/2} \Delta\omega'_{1/2} = 2 \ln 4 \quad \text{ou encore:} \quad \Delta t'_{1/2} \Delta\nu'_{1/2} = \frac{\ln 4}{\pi} \quad (\text{II-25})$$

2-3-2-4) Calcul de $r(t)$, la réflectivité en fonction du temps:

Afin de calculer la réflectivité résolue en temps, nous introduisons les notations suivantes:

- $r_\delta(t)$ est l'amplitude de la lumière réfléchiée par un système suite à une excitation impulsionnelle de type Dirac $\delta(t)$, c'est la réponse impulsionnelle du système.
- $g(t)$ correspond à une excitation par un pulse gaussien (relation (II-12)).
- $r_g(t)$ est la réflexion du système excité par le pulse gaussien (réponse du système).

Pour un système linéaire et causal, $r_g(t)$ est le produit de convolution de la réponse impulsionnelle par le pulse:

$$r_g(t) = r_\delta(t) \otimes g(t) \quad (\text{II-26})$$

Dans le domaine spectral, la transformée de Fourier de la relation précédente permet d'écrire:

$$r_g(\omega) = g(\omega) \cdot r_\delta(\omega) = cste \times \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2 \times 2 \ln 4}{\Delta\omega_{1/2}^2}\right] \cdot r_\delta(\omega) \quad (\text{II-27})$$

Finalement, on peut calculer $r_g(t)$ par transformée de Fourier inverse de $r_g(\omega)$ (voir annexe 1), soit:

$$r_g(t) = TF^{-1}\{r_g(\omega)\} \quad (\text{II-28})$$

2-3-2-5) Fonction d'autocorrélation:

A l'heure actuelle, il n'existe aucun système électronique fonctionnant à l'échelle de la femtoseconde. La plupart des mesures aux temps courts utilisent le principe de la méthode "pompe-sonde" où l'impulsion incidente est divisée en deux impulsions identiques grâce à une lame semi-transparente ; elles sont ensuite décalées temporellement grâce à un interféromètre de Michelson. Les deux impulsions ainsi décalées d'un temps τ , sont envoyées sur l'échantillon. Le décalage τ est relié à la différence de chemin optique introduite par l'interféromètre δ , par la relation $\delta = c\tau/2$ (figure II-9).

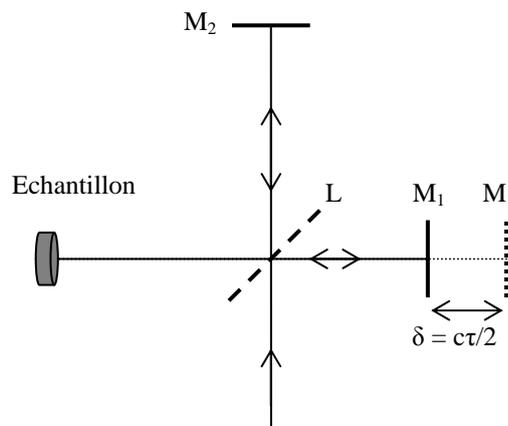


Figure II-9: Schéma de principe du Michelson.

Soit $r_g(t)$, l'amplitude du champ réfléchi par le système à étudier à l'instant t et $r_g(t-\tau)$ celle du champ réfléchi à l'instant $t-\tau$. Le signal mesuré en fonction du retard par une diode silicium qui délivre une intensité intégrée s'écrit:

$$I_d(\tau) = \int |r_g(t) + r_g(t-\tau)|^2 dt \quad (\text{II-29})$$

Ou encore:
$$I_d(\tau) = \int \left[|r_g(t)|^2 + |r_g(t-\tau)|^2 + r_g(t) \cdot r_g^*(t-\tau) + r_g(t-\tau) \cdot r_g^*(t) \right] dt \quad (\text{II-30})$$

Finalement:
$$I_d(\tau) = 2I_0 + 2I_{rr}(\tau) \quad (\text{II-31})$$

Avec $I_0 = \int |r_g(t)|^2 dt = \int |r_g(t-\tau)|^2 dt = cste$ est l'intensité de la réponse hors autocorrélation.

$I_{rr} = \text{Re} [r_g(t) \otimes r_g^*(-t)] = \int \text{Re} [r_g(t) \cdot r_g^*(t-\tau)] dt$ correspond à la partie réelle de l'autocorrélation de l'amplitude $r_g(t)$. Pour un échantillon de GaN, le spectre de réflectivité résolue en temps calculé est présenté sur la figure II-10.

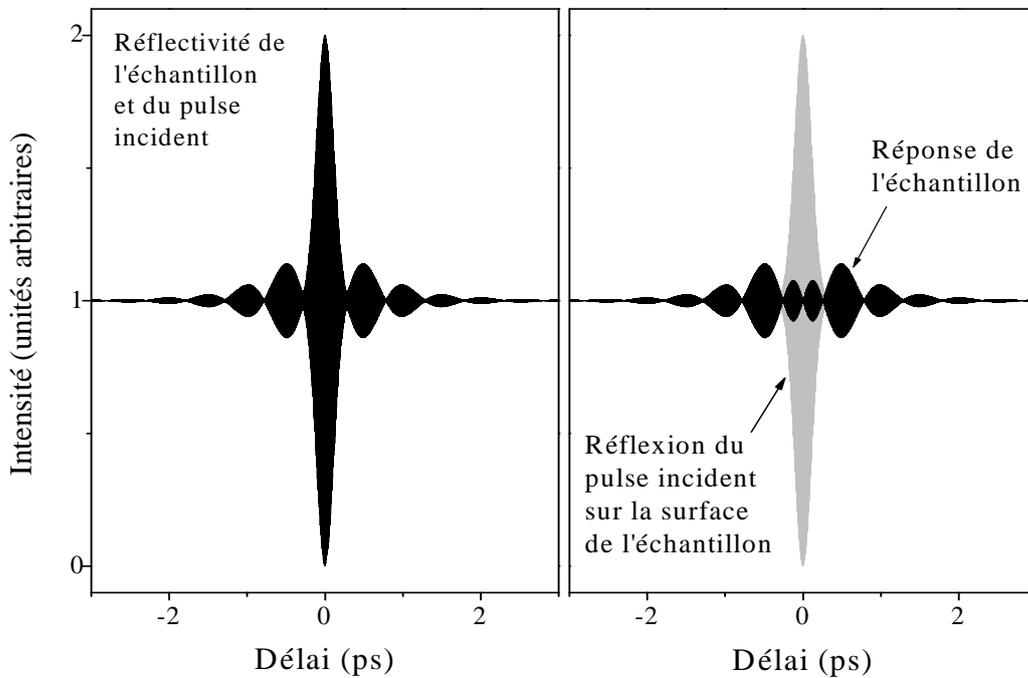


Figure II-10: Spectre de réflectivité d'un échantillon de GaN massif mélangé avec la réflexion du pulse incident.

Au centre, on récupère le pulse incident autocorrélé réfléchi sur la surface de l'échantillon et sur les deux bords, on observe des battements décroissants s'annulant après un temps de l'ordre de 3 à 5 ps selon la qualité de l'échantillon. Les battements sont dus à l'excitation simultanée de deux ou plusieurs excitons ayant des énergies voisines. Plus de détails seront donnés dans *les chapitres III et IV*.

3) Techniques complémentaires:

3-1) Photoluminescence:

La photoluminescence (PL) est une méthode de mesure optique non destructive utilisée pour caractériser des semi-conducteurs. Elle renseigne sur les propriétés intrinsèques et surtout extrinsèques du matériau (énergie de bande interdite, niveaux d'impuretés, mécanismes de recombinaison...).

3-1-1) Principe:

Il s'agit d'exciter le semi-conducteur à étudier à l'aide d'une lumière monochromatique intense, ayant une énergie supérieure à celle de la bande interdite et d'analyser la lumière ré-émise. La lumière ainsi envoyée est absorbée par le semi-conducteur selon un processus qu'on appelle "photo-excitation". Cette dernière induit le transfert d'électrons d'un semi-conducteur vers des états excités permis. Lorsque ces électrons retournent à leur état d'équilibre, l'énergie libérée peut conduire à une émission de la lumière (processus radiatif) ou à la création de phonons (processus non radiatif), comme le montre *la figure II-11*. L'émission de phonons est un processus extrêmement rapide de l'ordre de la fraction de picoseconde. Par contre, l'émission de photons peut aller au-delà de 10^{-9} secondes. Dans le cas où l'énergie absorbée par l'échantillon est restituée sous forme de luminescence, on parle de *photoluminescence*. L'intensité de la lumière émise est beaucoup plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation.

L'énergie de la lumière émise est directement liée à la différence d'énergie entre les deux états de l'électron: l'état d'équilibre et l'état excité. Parmi les applications de la photoluminescence, on peut citer:

- la détermination de l'énergie de bande interdite,
- la détection des niveaux d'impuretés et des défauts,

- la compréhension des mécanismes de recombinaison radiatifs et non radiatifs,
- la détermination de la qualité d'un matériau à partir de la mesure du rendement des recombinaisons radiatives.

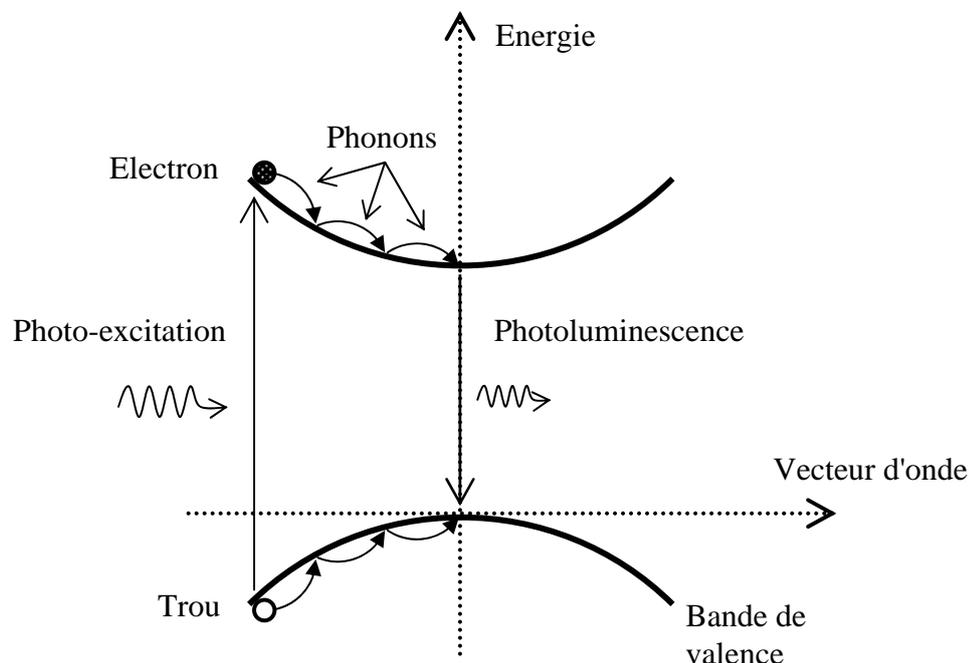


Figure II-11: Schématisation de la recombinaison des paires électron-trous suite à une photo-excitation.

Généralement, les expériences de photoluminescence sont effectuées aux basses températures à cause d'un meilleur rendement radiatif d'une part, et pour éviter l'élargissement des raies dû aux interactions phonon-électron d'autre part. Néanmoins, des expériences en fonction de la température sont parfois nécessaires pour identifier certaines raies liées à des impuretés sur lesquels peuvent se localiser les électrons, les trous et les excitons.

3-1-2) Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental que nous utilisons pour mesurer la photoluminescence est schématisé sur la figure II-12. Le système de détection du signal est identique à celui utilisé pour la réflectivité, on se contente ici de donner les éléments constitutifs de la partie optique:

- Un laser de type He-Cd de puissance égale à 32 mW et ayant une raie à 325 nm est nécessaire pour la caractérisation des nitrures émettant dans le bleu et l'ultraviolet.

- Un atténuateur peut être placé devant la sortie du laser afin d'effectuer des expériences en fonction de la puissance d'excitation.
- Un modulateur placé en amont de l'échantillon fournit un signal de référence à la détection synchrone.
- Deux lentilles, la première de distance focale égale à 10 cm permet de collecter la lumière émise par l'échantillon et de l'envoyer vers une deuxième lentille de focale 25 cm qui focalise le faisceau sur la fente d'entrée du monochromateur.

3-1-3) Processus de recombinaison radiative:

3-1-3-1) Transition bande à bande d'un semi-conducteur à gap direct:

La transition bande à bande s'opère entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Elle s'accompagne de l'émission d'un photon dont l'énergie est presque égale à celle de la bande interdite. Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct tels que les nitrures, l'intensité lumineuse émise est donnée par la relation suivante [10]:

$$I(h\nu) \propto (h\nu)^2 \cdot (h\nu - E_g)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{h\nu - E_g}{k_B T}\right) \quad (\text{II-32})$$

k_B étant la constante de Boltzmann et T la température.

3-1-3-2) Recombinaison d'un exciton libre:

Les excitons ont une énergie légèrement inférieure à celle de la bande interdite. Une fois créé, un exciton retourne rapidement à son état initial (~125 ps à 2 K [11]) ; en d'autres termes, l'électron se recombine avec le trou qu'il avait généré dans la bande de valence. L'énergie d'un photon émis lors d'une telle transition est donnée par:

$$h\nu = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} \quad (\text{II-33})$$

R_{ex} étant l'énergie d'ionisation de l'exciton libre dans son état fondamental donné par la relation suivante:

$$R_{ex} = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2} R_y \quad (\text{II-34})$$

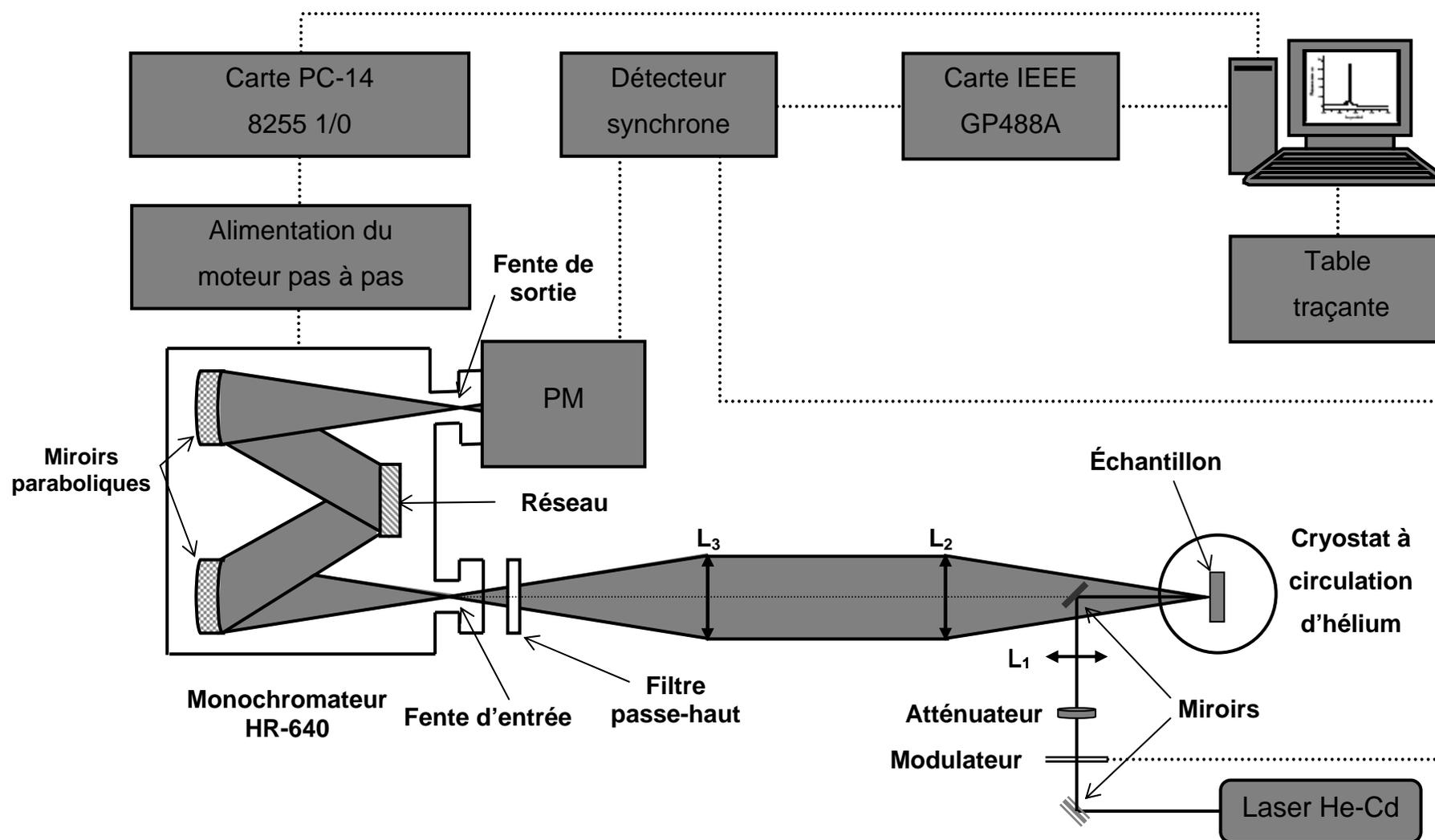


Figure II-12: Schéma synoptique de la photoluminescence.

3-1-3-3) Transition impureté-bande:

Un semi-conducteur peut contenir des impuretés même en étant non intentionnellement dopé. Par conséquent, les électrons et les trous mais aussi les excitons peuvent être piégés sur ces impuretés. En analysant les spectres de photoluminescence, il est généralement possible de savoir de quel type d'impureté il s'agit. Il existe plusieurs types de transitions liées à des impuretés, on peut citer celles qu'on observe le plus souvent:

a) Transition donneur neutre-bande de valence D^0h :

Les donneurs induisent des niveaux d'impuretés localisés juste en dessous de la bande de conduction ; ils présentent une énergie d'ionisation $E_D = \frac{13,6}{\epsilon_r^2} \cdot \frac{m_e^*}{m_0}$, ϵ_r étant la permittivité relative, m_e^* la masse effective des électrons et m_0 la masse de l'électron libre. La transition optique correspond à un électron qui quitte le niveau donneur pour se recombiner avec un trou dans la bande de valence. L'énergie de cette transition est donnée par [12]:

$$h\nu = E_g - E_D + \frac{k_B T}{2} \quad (\text{II-35})$$

b) Transition bande de conduction-accepteur neutre eA^0 :

Contrairement aux donneurs, les niveaux d'énergie associés aux accepteurs se situent au dessus de la bande de valence avec une énergie d'ionisation qui vaut environ $E_A = \frac{13,6}{\epsilon_r^2} \cdot \frac{m_h^*}{m_0}$, m_h^* étant la masse effective des trous. Cette fois, la transition consiste en un électron qui quitte la bande de conduction pour se recombiner avec un trou localisé sur un niveau accepteur. L'énergie de cette transition est donnée par [12]:

$$h\nu = E_g - E_A + \frac{k_B T}{2} \quad (\text{II-36})$$

c) Transition donneur neutre-accepteur neutre D^0A^0 :

Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur vers une orbitale vacante de l'accepteur. Lorsque les porteurs de charge mobiles sont

recombinés, les deux types d'impuretés ionisées sont alors en interaction coulombienne. Le photon produit lors de cette transition a une énergie [13]:

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (\text{II-37})$$

R étant la distance entre un donneur et un accepteur.

d) Recombinaison des excitons liés:

Il s'agit d'excitons liés à des impuretés, qu'elles soient donneurs ou accepteurs, neutres ou ionisées. Lorsque l'exciton se recombine radiativement à partir de l'un de ces centres, l'énergie du photon émis vaut:

$$h\nu = E_g - R_{ex} - E_{l,X} \quad (\text{II-38})$$

$E_{l,X}$ est l'énergie de liaison de l'exciton sur l'impureté.

Toutes les recombinaisons citées ci-dessus sont illustrées sur la figure II-13.

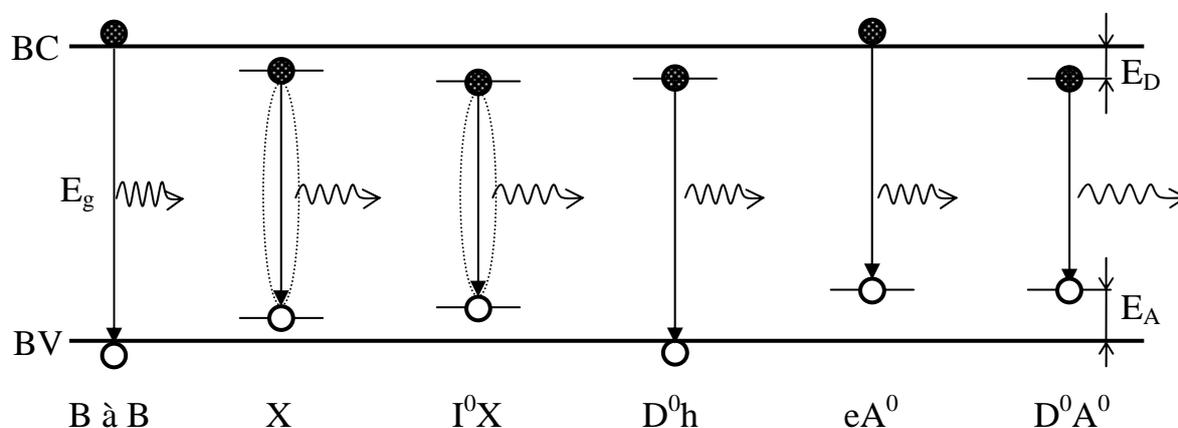


Figure II-13: Illustration des processus de recombinaisons radiatives dans un semi-conducteur à bande interdite directe.

3-1-3-4) Répliques à deux électrons:

Un exciton (e^- , t^+) lié à un donneur (D^+ , e^-) est constitué d'un centre D^+ autour duquel "gravitent" deux électrons ; le trou se situe sur une orbite plus lointaine, attiré par les deux électrons qui écrantent le potentiel positif dû au centre ionisé D^+ . Le complexe s'écrit donc

$D^0X = (D^+, e^-, e^-, t^+)$. Afin de préciser le principe d'une réplique à deux électrons, nous présentons le schéma suivant (figure II-14):

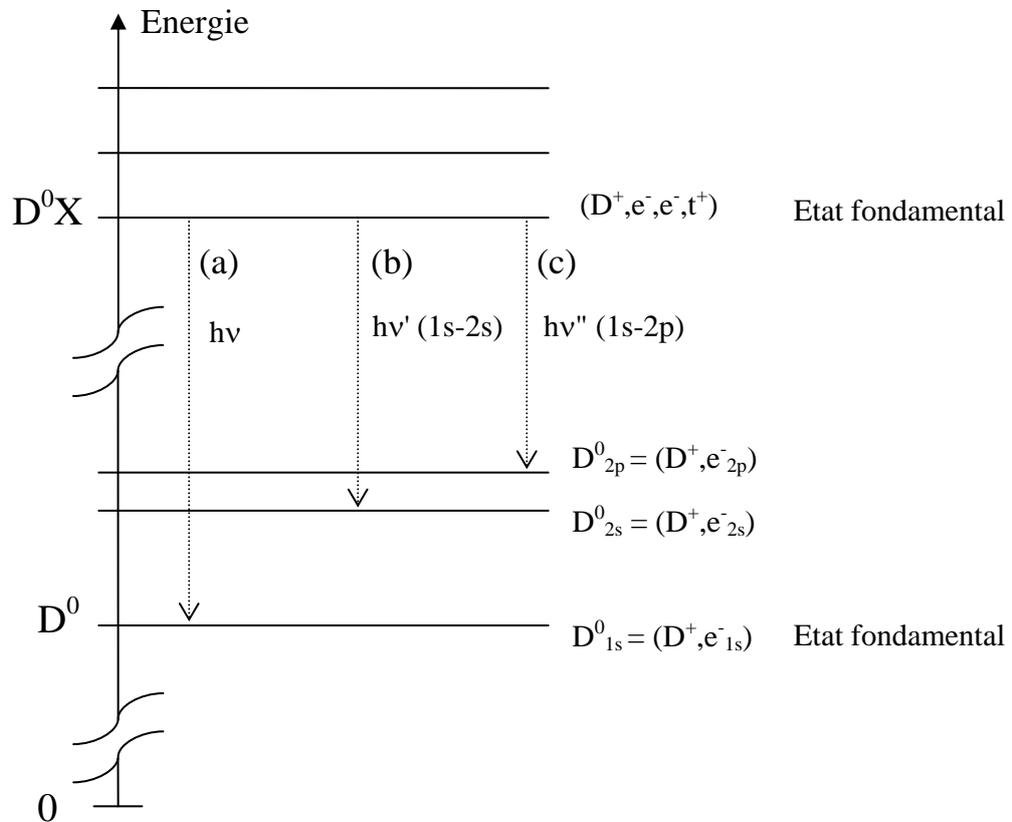


Figure II-14: Schéma du principe de la réplique à deux électrons.

La désexcitation du centre D^0X peut s'effectuer selon l'une des trois transitions (a), (b) ou (c) suivantes:

- (a) représente la transition relative à la désexcitation classique de D^0X qui conduit à un état final où le donneur se trouve dans son état fondamental D^0_{1s} .
- (b) correspond à la recombinaison de D^0X laissant le donneur neutre dans l'état excité 2s, D^0_{2s} .
- (c) correspond à la recombinaison de D^0X laissant le donneur neutre dans l'état excité 2p, D^0_{2p} .

On note enfin que le photon émis lors d'une transition (c) est moins énergétique que le photon émis lors d'une transition (b), qui lui-même est moins énergétique que celui émis lors de la transition (a). Cela vient du fait que le photon émis lors la désexcitation du D^0X , perd

une partie de son énergie pour faire passer le donneur neutre D^0 de son état fondamental D^0_{1s} à un état excité D^0_{2s} ou D^0_{2p} .

3-2) Ellipsométrie:

L'ellipsométrie, dont le principe a été découvert il y a un siècle [14], connaît un grand essor depuis une vingtaine d'années grâce à l'utilisation de l'informatique et de la commande électronique des moteurs, permettant l'automatisation et l'optimisation des mesures, ainsi que leur exploitation de plus en plus complexe. La mesure effectuée selon cette technique conduit à la détermination de grandeurs indirectement reliées aux grandeurs physiques caractéristiques de l'échantillon. Dans la pratique, elle doit être précédée d'une étape d'étalonnage de l'appareil utilisé et suivie d'une étape d'analyse des données afin de remonter aux paramètres utiles (en général les indices optiques et les épaisseurs des matériaux). Il est donc nécessaire d'utiliser un formalisme mathématique relié aux mesures effectuées afin d'en déduire les caractéristiques d'un échantillon.

3-2-1) Principe:

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. C'est une technique non destructive qu'on peut utiliser à la température ambiante. Il s'agit d'envoyer de la lumière incidente de polarisation rectiligne sur un échantillon sous un angle oblique et d'analyser la polarisation de la lumière réfléchie par l'échantillon, la polarisation ainsi obtenue renseigne sur l'échantillon en question car elle est fonction de ces propriétés optiques. La lumière réfléchie a une polarisation elliptique, le principe est illustré par la figure II-15.

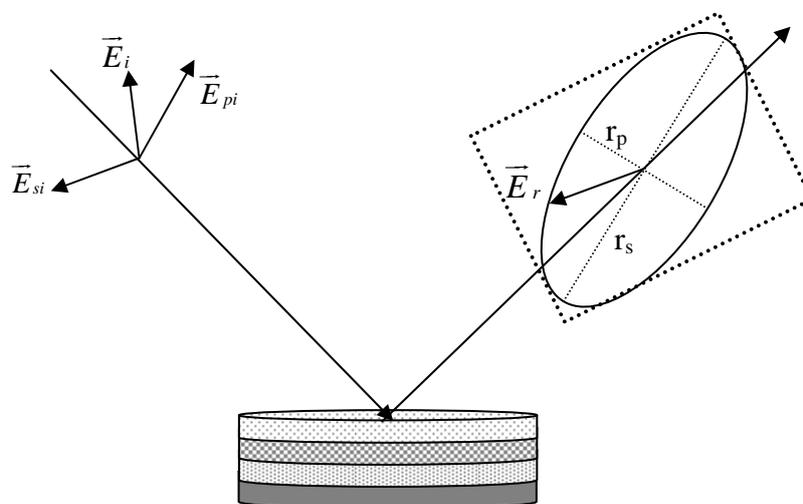


Figure II-15: Principe de l'ellipsométrie spectroscopique.

3-2-2) Dispositif expérimental:

L'ellipsomètre que nous utilisons a été construit au laboratoire, il y a une vingtaine d'années, il a été utilisé au début pour suivre les étapes de croissance de semi-conducteurs dans un réacteur. Son schéma est illustré sur *la figure II-16*, et ses éléments constitutifs sont donnés et décrits ci-dessous:

- L'échantillon est maintenu sur le porte échantillon par aspiration. Le porte-échantillon placé verticalement possède quatre degrés de liberté, trois degrés de translation et un de rotation. Il est monté sur un axe de platine permettant le réglage de l'angle entre le faisceau incident et le détecteur avec une haute précision (à la minute d'arc près).
- La source excitatrice est une lampe à arc Xénon de 75 W UV associée à un monochromateur à double réseau de type Jobin-Yvon H10. Le monochromateur comporte deux fentes d'entrée et de sortie de 0,05 mm et une fente intermédiaire de 0,1 mm, ce qui permet une résolution de 0,4 nm. Le domaine spectral qu'on peut couvrir avec ce dispositif est compris entre 200 et 800 nm. Cependant, à certaines longueurs d'onde, des ordres de diffraction se superposent. C'est pourquoi, nous utilisons une fenêtre en BK7 pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm.
- Deux ensembles composés chacun d'une lentille en quartz et d'un diaphragme sont placés à l'entrée et à la sortie du monochromateur, le premier focalise la lumière entrant au monochromateur et le deuxième collecte la lumière monochromatique en sortant et la rend parallèle avant de l'envoyer vers un polariseur.
- Le polariseur, à prisme de Glan en calcite, sélectionne une onde dont le champ électrique oscille dans une direction particulière. L'absorption de la calcite réduit le domaine spectral à 275-750 nm.
- Un analyseur, c'est un polariseur tournant avec une vitesse de 10 tours/s ayant pour rôle de moduler l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon suivant sa polarisation. L'analyseur tournant impose l'emploi d'un détecteur insensible à l'état de polarisation (ou étalonné en fonction de celui-ci). Cela implique de placer le spectromètre entre la source et le polariseur, le détecteur sera donc beaucoup plus sensible à la lumière parasite, l'ensemble du montage expérimental est donc maintenu dans l'obscurité.
- Un obturateur placé avant le photomultiplicateur permet de mesurer le bruit de fond avant chaque acquisition et de tenir compte de la lumière parasite.

- Un photomultiplicateur détecte le signal optique envoyé par l'échantillon et le transforme en un signal électrique. Il répond à des longueurs d'onde allant de 185 à 850 nm.
- Une roue codeuse placée sur l'analyseur et une carte d'acquisition IBM permettent d'échantillonner le signal après amplification et filtrage à l'aide d'un amplificateur opérationnel. La roue codeuse émet, à chaque tour de l'analyseur, 1024 impulsions commandant l'échantillonnage du signal et une impulsion servant comme origine des temps ou des phases relative aux orientations du polariseur et de l'analyseur. La carte d'acquisition, à son tour, reçoit à la fois le signal déjà amplifié et filtré et les signaux de la roue codeuse.
- Un ordinateur équipé d'une carte de commande permet d'effectuer trois fonctions à la fois: le réglage de la longueur d'onde grâce à un moteur pas à pas monté sur le monochromateur, la mesure du bruit de fond à l'aide de l'obturateur et enfin le contrôle de l'orientation du polariseur par rapport au plan d'incidence avec une précision de 0,01 degré.
- Une pompe permet l'extraction de l'ozone produit par la lampe à arc Xénon et l'évacuation de la chaleur.

L'association de tous les éléments aboutit à un domaine spectral qui s'étend de 280 à 700 nm.

La partie optique de cette technique est mise dans l'obscurité afin de diminuer la lumière parasite venant de l'extérieur. Avant chaque expérience, une procédure de calibrage est nécessaire afin de corriger la non-linéarité du PM, ainsi que le déphasage et l'atténuation qu'induit le système d'amplification et de filtrage.

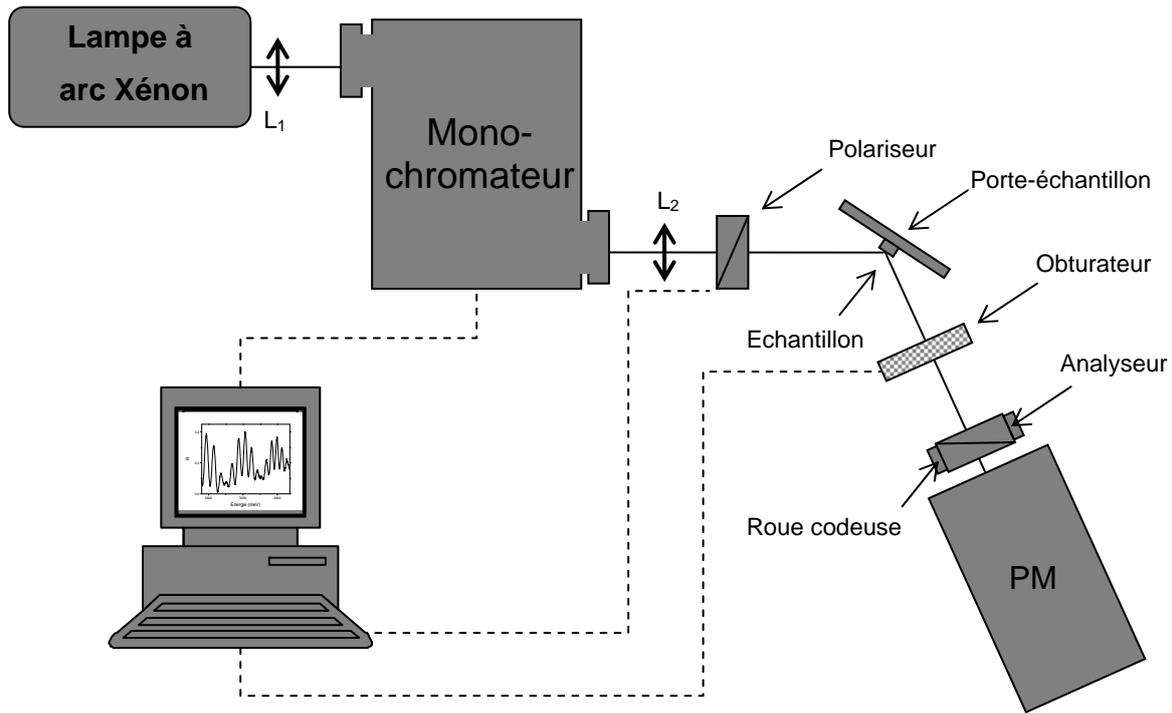


Figure II-16: Schéma synoptique de l'ellipsomètre.

3-2-3) Principe de la mesure:

Considérons une onde monochromatique, plane et polarisée rectilignement arrivant sur un échantillon plan. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchie comme le montre la figure II-15. Le champ électrique associé à une telle onde s'écrit sous la forme suivante:

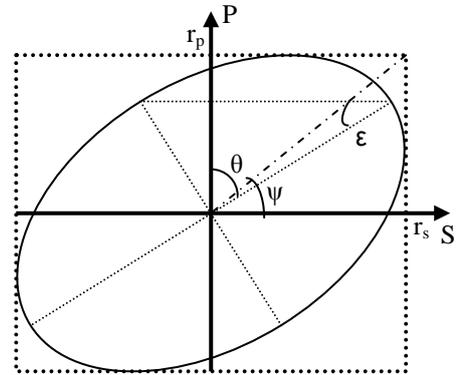
$$\vec{E}_i = \vec{E}_{0i} \cdot \exp \left[j \left(\omega t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r} \right) \right] \quad (\text{II-39})$$

\vec{E}_{0i} étant le vecteur amplitude du champ \vec{E}_i et ω , sa pulsation, k_0 le vecteur d'onde du champ lié à l'indice du milieu ambiant par $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} N_0$ et t , la variable de temps.

Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente possède deux composantes: l'une notée \vec{E}_{pi} , parallèle au plan d'incidence, l'autre notée \vec{E}_{si} , perpendiculaire au plan d'incidence [indices: p pour parallèle, s pour perpendiculaire (de l'allemand *senkrecht*), i pour incident].

Après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse qu'on peut caractériser par deux paramètres:

- L'ellipticité $\tan(\varepsilon)$ donnée par le rapport du grand axe sur le petit axe.
- L'angle θ entre l'axe principal et l'axe P.



La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ:

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence s'écrit:

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (\text{II-40})$$

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence s'écrit:

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (\text{II-41})$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ respectives représentent les modifications apportées aux amplitudes des deux composantes du champ, et leurs phases δ_p et δ_s , représentent le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(j\Delta) \quad (\text{II-42})$$

Avec $\tan(\psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|}$, le rapport des modules et $\Delta = \delta_p - \delta_s$, la différence de phase introduite par la réflexion liée à θ .

3-2-4) Signal détecté par l'ellipsomètre:

Le signal détecté par l'ellipsomètre dont on dispose, peut être représenté par une matrice à deux termes $\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}$ qui sont les composantes du champ électrique sélectionné par le polariseur. D'autre part, les termes de cette matrice, E_p et E_s , peuvent être calculés en exprimant la matrice en fonction d'autres matrices représentant chaque outil de l'ellipsomètre.

- La lampe est représentée par:

$$\begin{pmatrix} E_i \\ E_i \end{pmatrix} \quad (\text{II-43})$$

- Le polariseur est représenté par:

$$\begin{pmatrix} \cos(P) & \sin(P) \\ -\sin(P) & \cos(P) \end{pmatrix} \quad (\text{II-44})$$

- L'échantillon est représenté par:

$$\begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \quad (\text{II-45})$$

- L'analyseur est représenté par:

$$\begin{pmatrix} \cos(A) & -\sin(A) \\ \sin(A) & \cos(A) \end{pmatrix} \quad (\text{II-46})$$

$A = \omega t$ étant l'angle de l'analyseur par rapport au plan d'incidence.

La matrice représentant la détection s'écrit donc en multipliant tous les termes ainsi définis:

$$\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(A) & -\sin(A) \\ \sin(A) & \cos(A) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(P) & \sin(P) \\ -\sin(P) & \cos(P) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i \\ E_i \end{pmatrix} \quad (\text{II-47})$$

L'intensité détectée $I(t)$ s'exprime sous la forme suivante:

$$I(t) = E_p^2 + E_s^2 = I_0 [1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2A)] \quad (\text{II-48})$$

Les trois paramètres I_0 , α et β (α et β étant les coefficients de Fourier) dépendent des paramètres ellipsométriques de l'échantillon $\tan(\psi)$ et $\cos(\Delta)$ ainsi que de l'angle du polariseur P , ils sont exprimés par les équations définies ci-dessous:

$$I_0 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2}{2} \frac{\cos^2(P)}{\tan^2(\psi) + \tan^2(P)} \quad (\text{II-49})$$

$$\alpha = \frac{\tan^2(\psi) - \tan^2(P)}{\tan^2(\psi) + \tan^2(P)} \quad (\text{II-50})$$

et:

$$\beta = 2 \cos(\Delta) \frac{\tan(\psi) \times \tan(P)}{\tan^2(\psi) + \tan^2(P)} \quad (\text{II-51})$$

Finalement, on peut exprimer les paramètres ellipsométriques de l'échantillon $\tan(\psi)$ et $\cos(\Delta)$ en fonction de α , β et P sous les formes suivantes:

$$\tan(\psi) = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \tan(P) \quad (\text{II-52})$$

et:

$$\cos(\Delta) = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (\text{II-53})$$

Notons que, d'après ces équations, la précision de la mesure dépendra de la précision de la détermination de l'angle P du polariseur ainsi que de la précision sur la mesure des coefficients de Fourier α et β .

3-2-5) Exploitation des mesures ellipsométriques:

3-2-5-1) Echantillon massif:

Si l'on dispose d'un échantillon massif sans couche d'oxyde et sans rugosité de surface, la quantité mesurée ρ ne dépend que de l'angle d'incidence et de l'indice des matériaux. Cela permet, sans aucune hypothèse, de calculer l'indice complexe d'un substrat, cas le plus simple à résoudre.

3-2-5-2) Couche transparente:

On se limite dans ce cas à une structure comportant une couche transparente sur un substrat opaque. ρ étant connu par la mesure, on suppose connu l'indice du substrat et par

itérations successives, on détermine l'indice et l'épaisseur de la couche. La méthode peut être étendue à l'identification des paramètres d'une couche transparente située au milieu d'une structure multicouche ; les autres couches devront alors être parfaitement connues.

3-2-5-3) Echantillon multicouche:

L'analyse d'un échantillon composé d'une superposition de plusieurs couches est évidemment plus complexe que les cas précédents. Pour résoudre une telle structure, on fait appel - comme pour la réflectivité - à un formalisme matriciel. Le modèle utilisé dans notre équipe est basé sur l'approche de F. Abelès [15], où chaque couche est représentée par une seule matrice traduisant la propagation de la lumière. Néanmoins, les inconnues seront à chaque fois les indices réel et imaginaire et l'épaisseur de chaque couche, ainsi que les indices du substrat, ce qui conduit, pour N couches, à $3N + 2$ inconnues. Il n'est plus possible d'identifier toutes les inconnues, sachant que la mesure ne porte que sur deux quantités. La solution consiste à supposer que l'indice des couches est connu ou résulte d'un mélange de matériaux connus. Les inconnues à déterminer se réduiront donc aux épaisseurs de chaque couche et, éventuellement, aux concentrations des composants d'une couche. Ces grandeurs étant invariantes avec la longueur d'onde, il suffira de faire des mesures pour un nombre suffisamment grand de longueurs d'onde pour identifier toutes les inconnues.

Liste de références

- [1] S. Houbloss, *Détection thermique de l'absorption optique: développement de la technique -Informatisation- Etudes d'éléments 3d dans les matériaux III-V*, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, France, 1988.
- [2] A. Nakib, S. Houbloss, A. Vasson, and A.M. Vasson, J. Appl. D: Appl. Phys. **21**, 478 (1988).
- [3] A. Brun and P. Georges, *Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, édité par C. Fabre et J. P. Pocholle, (Laboratoire d'Optique Appliquée, E.N.S.T.A., Ecole Polytechnique, URA 1406 du CNRS, centre de l'Yvette, 91120 Palaiseau, France.), 2002.
- [4] D. Hulin, *Les laser et leurs applications scientifiques et médicales*, édité par C. Fabre et J. P. Pocholle, (Laboratoire d'Optique Appliquée, E.N.S.T.A., Ecole Polytechnique, URA 1406 du CNRS, centre de l'Yvette, 91120 Palaiseau, France.), 2002.
- [5] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarised light*, North Holand publishing company 1977.
- [6] L. C. Andreani, G. Panzarini, A.V. Kavokin, and M.R. Vladimirova, Phys. Rev. B **57**, 4670 (1998).
- [7] G. Malpuech, A. Kavokin, and G. Panzarini, Phys. Rev. B **60**, 16788 (1999).
- [8] J. J. Hopfield and D.G. Thomas, Phys. Rev. **132**, 563 (1963).
- [9] Joffre, M., Propagation linéaire et non linéaire d'une impulsion ultra-brève, http://www.lob.polytechnique.fr/personnel/manuel_joffre/conf/femtosecondes.pdf#search=joffre%20champ%20%C3%A9lectrique.
- [10] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, New York, Dover Publications, Inc., p 422, 1971.
- [11] C. I. Harris, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **67**, 840 (1995).
- [12] D. M. Eagles, J. Phys. Chem. Solids **16**, 76 (1960).
- [13] D. L. Thomas and J.J. Hopfield, Phys. Rev **128**, 2135 (1962).
- [14] P. Drude, Ann. Phys. **32**, 584 (1887).
- [15] F. Abelès, *Recherche sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés: applications aux couches minces*, Annales de Physique **5**, p 596, 1950.

Annexe 1

La transformée de Fourier (TF):

La transformée de Fourier intervient dans de nombreux domaines de la physique tels que l'étude de la diffraction des rayonnements, la cristallographie et notamment dans le domaine de l'optique qui nous concerne spécialement où l'on s'en sert afin d'extraire un signal temporel à partir d'un signal issu d'un domaine spectral. Cependant, le calcul numérique de la transformée de Fourier pose un certain nombre de problèmes. En fait, un ordinateur ne peut traiter que des signaux numériques qu'on obtient après un échantillonnage. De plus, la mémoire d'un ordinateur est finie, le calcul doit nécessairement porter sur un nombre de points limité.

1) La transformée de Fourier d'un signal analogique:

Soit $T(t)$ une fonction continue représentant un signal analogique temporel ; sa transformée de Fourier donne accès à la fonction $F(f)$:

$$F(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(t) e^{-j2\pi ft} dt \quad (\text{II-54})$$

Connaissant $F(f)$, on peut retrouver le signal $T(t)$ en appliquant la transformée de Fourier inverse:

$$T(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(f) e^{j2\pi ft} df \quad (\text{II-55})$$

Dans le tableau suivant, sont récapitulées quelques propriétés de la transformée de Fourier:

Changement d'échelle suivant t	$T\left(\frac{t}{a}\right)$	$ a F(af)$
Translation de T(t)	$T(t-a)$	$e^{-j2\pi fa}F(f)$
Translation de F(f)	$e^{j2\pi fb}F(f)$	$F(f-b)$
Transformée de la dérivée	$\frac{d}{dt}T(t)$	$j2\pi f.F(f)$
Transformée de t.T(t)	$t.T(t)$	$-\frac{1}{j2\pi f}\frac{d}{df}F(f)$
Convolution	$T(t)*T'(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(\tau)T'(t-\tau)d\tau$	$F(f)\times F'(f)$
Parité	$\begin{cases} T(t) \text{ réelle et paire} \\ T(t) \text{ réelle et impaire} \end{cases}$	$\begin{cases} F(f) \text{ réelle et paire} \\ F(f) \text{ imaginaire et impaire} \end{cases}$

2) La transformée de Fourier numérique:

En échantillonnant un signal analogique T(t), on obtient une série de n échantillons T(nT_e), où T_e est la période d'échantillonnage. La TF d'un signal échantillonné est périodique, de période F_e = 1/T_e, et a un module pair. La transformée de Fourier numérique s'écrit sous la forme suivante:

$$F_1(f) = \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} T(kT_e)e^{-j2\pi f k T_e} \quad (\text{II-56})$$

F₁(f) est une fonction complexe dont la partie réelle et la partie imaginaire sont des fonctions de la variable f. Pour simplifier l'écriture kT_e sera remplacée par k dans la suite.

Etant donné qu'un ordinateur a une mémoire limitée, il est donc impossible de calculer F₁(f) pour k allant de -∞ à +∞. Soit N, par exemple, le nombre d'échantillons à calculer, F₁(f) est remplacée donc par F'(f), soit:

$$F'(f) = \sum_{k=0}^{N-1} T'(k)e^{-j2\pi f k T_e} \quad (\text{II-57})$$

Les $T'(k)$ échantillons sont obtenus en multipliant les $T(k)$ échantillons par les $y(k)$ échantillons d'une fenêtre d'analyse ou fenêtre dite de pondération ; la plus simple est une fenêtre rectangulaire définie par:

$$\begin{cases} y(k) = 1 & \text{pour } 0 \leq k \leq N-1 \\ y(k) = 0 & \text{pour } k < 0 \text{ et } k > N-1 \end{cases} \quad (\text{II-58})$$

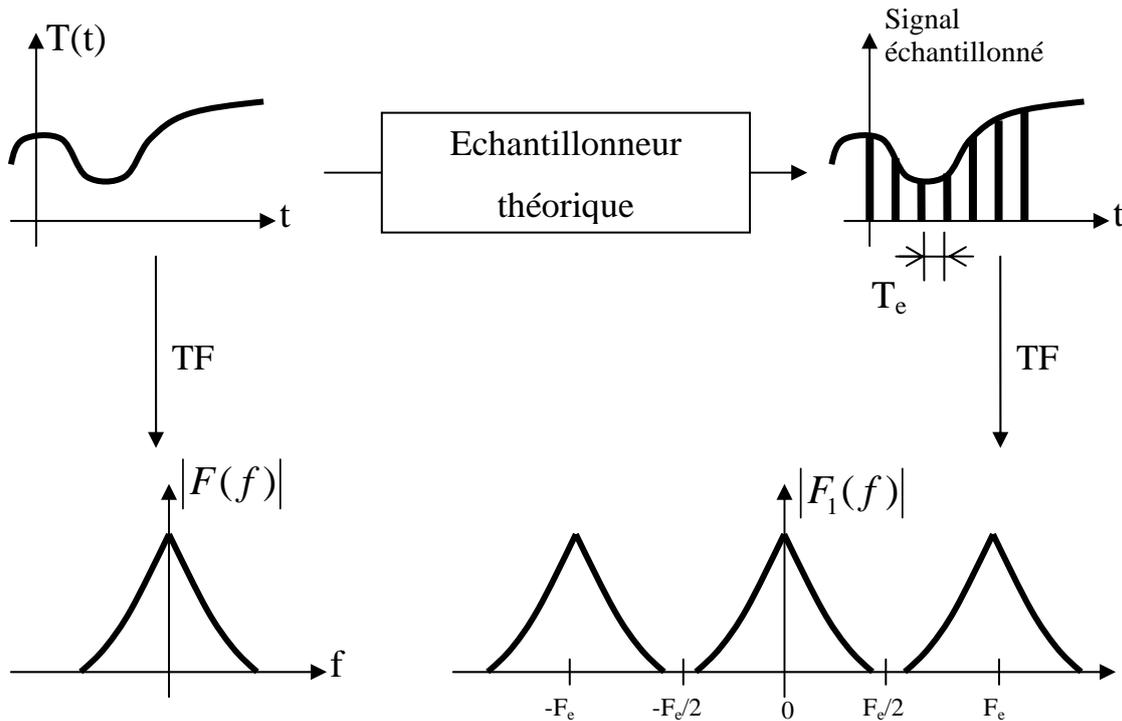


Figure II-17: Schéma du principe d'échantillonnage d'un signal temporel $T(t)$.

3) La transformée de Fourier discrète (TFD):

Un ordinateur ou un oscilloscope numérique ne peut pas calculer $F'(f)$ pour une valeur quelconque de la fréquence f . $F'(f)$ étant une fonction périodique, de période F_e dans l'espace des fréquences, on découpe l'intervalle F_e en N parties égales et on calcule $F'(f)$ pour les multiples de F_e/N , cette opération s'appelle *transformée de Fourier discrète*. Soit $F'(n)$ les composantes de la transformée de Fourier discrète calculées pour $f = nF_e/N$ avec $0 \leq n \leq N-1$. On écrit alors:

$$F'(n) = \sum_{k=0}^{k=N-1} T'(k) e^{-j2\pi n \frac{F_e}{N} k T_e} = \sum_{k=0}^{k=N-1} T'(k) e^{-j2\pi nk/N} \quad (\text{II-59})$$

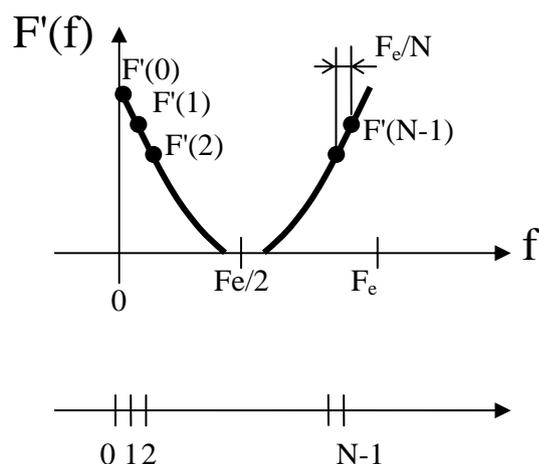


Figure II-18: Points calculés de la transformée de Fourier discrète

4) La transformée de Fourier rapide (FFT: Fast Fourier Transform):

Le calcul des $F'(n)$ tel qu'il est défini dans le paragraphe précédent ne pose pas à priori de problèmes. Néanmoins, le calcul d'une seule valeur de $F'(n)$ exige $2N$ multiplications et $2(N-1)$ additions. Pour les N valeurs de $F'(n)$, il faut donc $2N^2$ multiplications et $2(N-1)N$ additions. Le temps de calcul est d'autant plus long que le nombre de points d'acquisition est élevé et on arrive très vite à des temps de calcul assez longs. Pour éviter cela, on fait appel à un algorithme de calcul de transformée de Fourier rapide dans lequel le nombre de points d'acquisition N est une puissance de deux ($N=2^m$). On remplace ensuite le calcul sur N échantillons par deux calculs sur $N/2$ échantillons (un avec les points pairs, l'autre avec les points impairs) et on obtient deux résultats que l'on combine afin de retrouver la TFD du signal entier. Cette méthode ramène le nombre de multiplications à mN . Le gain de temps est impressionnant. Sans l'introduction de cet algorithme de calcul performant, le calcul de la TF est quasi-impossible à partir d'un nombre de points important.

Chapitre III

Spectroscopie optique de GaN massif

Grâce au développement continu des méthodes de croissance, la qualité d'échantillons à base de GaN s'est beaucoup améliorée ces dernières années par rapport aux débuts des années 90. Cette amélioration a facilité l'étude expérimentale des propriétés optiques fondamentales (extrinsèques et intrinsèques) de ce matériau. Les propriétés extrinsèques sont essentiellement mises en évidence par la photoluminescence qui permet d'évaluer en partie la qualité d'un échantillon grâce à la mesure de la largeur spectrale de la luminescence de bord de bande et le rapport d'intensité entre la luminescence intrinsèque et la luminescence liée aux défauts. Ce type d'étude est important pour des applications en optoélectronique. Les propriétés intrinsèques sont analysées plus directement grâce à la réflectivité (continue ou résolue en temps) qui permet d'enregistrer les réponses des excitons d'un semi-conducteur. Bien que les propriétés intrinsèques de GaN relatives à l'énergie de bande interdite et sa dépendance en température et à l'effet de la contrainte sur la bande de valence aient été déjà étudiées, les résultats obtenus sont très variés du fait que le GaN reste un matériau moins maîtrisé que les composés III-V classiques.

Des mesures optiques sur des couches épaisses de GaN autosupportées et d'autres élaborées sur saphir ont été effectuées avec les différentes techniques spectroscopiques décrites dans *le chapitre II*. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de certaines propriétés extrinsèques en se basant sur l'analyse des spectres de photoluminescence enregistrés à basse température et en fonction de la température. L'utilisation de deux techniques de réflectivité différentes qui a permis la détermination de certains paramètres relatifs aux excitons libres avec précision, fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. La dernière partie est consacrée à l'étude ellipsométrique d'un échantillon de GaN épitaxié par

ELOG sur saphir ; cette étude s'est avérée nécessaire compte tenu de la structure un peu spéciale de cet échantillon.

1) Présentation des échantillons:

Tous nos échantillons sont constitués de GaN massif non intentionnellement dopé, autosupporté ou épitaxié sur saphir, ils nous ont été fournis par la société LUMILOG (Vallauris, France), et par l'équipe de croissance cristalline de notre laboratoire LASMEA (Clermont-Ferrand, France). Nous disposons de sept échantillons:

Les échantillons H111-5, H46-2, H46-3 et H79-5 sont des échantillons de GaN massif autosupportés. Ils ont été épitaxiés par EPVH et présentent des densités de dislocations variant de 10^6 à 10^7 cm^{-2} . Leur épaisseur est comprise entre 0,5 mm et 1mm.

L'échantillon L155 a été élaboré par épitaxie latérale (ELOG) dont les détails sont donnés dans *le chapitre I* (§-2-3-2). Cet échantillon est constitué d'une première couche de GaN de 3 μm déposée par EPVOM sur un substrat de saphir et recouverte d'un masque de SiN constitué d'ouvertures en forme de bandes de 7 μm de large séparées par des zones masquées de 3 μm de large. Le masque et la couche initiale de GaN sont recouverts jusqu'à la coalescence par une couche de GaN de 12 μm épitaxié latéralement. La densité de dislocations de cet échantillon est de l'ordre de 10^8 cm^{-2} .

L'échantillon T478A est constitué d'une couche de GaN ELOG de 13 μm environ épitaxiée sur saphir recouverte d'une couche épaisse de GaN (110 μm) élaborée par reprise d'épitaxie EPVH.

Enfin, l'échantillon T250A est constitué simplement d'une couche de GaN (3 μm) épitaxié sur saphir par EPVOM.

Les différentes caractéristiques de chacun de ces échantillons sont répertoriées dans *le tableau III-1*:

Echantillon	Nature	Epaisseur (μm)	Type de croissance	Densité de dislocations (cm^{-2})	Provenance
T478A	GaN/GaN	110	EPVH (ELOG)	---	LASMEA
H111-5	Autosupporté	400-550	EPVH	10^6 - 10^7	LUMILOG
H79-5	Autosupporté	1100	EPVH	10^6 - 10^7	LUMILOG
H46-2	Autosupporté	300-350	EPVH	10^6 - 10^7	LUMILOG
H46-3	Autosupporté	300-350	EPVH	10^6 - 10^7	LUMILOG
T250A	GaN/saphir	3	EPVOM	---	LASMEA
L155	GaN/saphir	12	EPVOM (ELOG)	10^8	LUMILOG

Tableau III-1: Caractéristiques de croissance des différents échantillons de GaN massif.

2) Spectroscopie des excitons libres et liés par photoluminescence en fonction de la température:

2-1) GaN massif autosupporté:

Sur la figure III-1, nous avons superposé les spectres de photoluminescence et de réflectivité des échantillons H46-2, H111-5 et H79-5 à 4,5 K afin de différencier en luminescence les signaux extrinsèques des signaux intrinsèques, car la réflectivité est essentiellement une réponse des états intrinsèques qui sont en nombre bien supérieur par rapport aux états extrinsèques associés aux impuretés. Les échantillons H46-2 et H111-5 ont été également étudiés par photoluminescence en fonction de la température entre 4,5 à 300 K. Les spectres ainsi enregistrés sont présentés sur les figures III-2 et III-3. L'identification des différents pics nécessite l'analyse de ces deux dernières figures en même temps que la figure III-1.

Sur les spectres de réflectivité et de photoluminescence de la figure III-1, on observe très nettement la présence des deux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$, ces deux excitons sont localisés vers 3478,5 et 3484 meV respectivement. L'exciton $X_C^{n=1}$ lié à la bande de valence split-off

est nettement observé sur les spectres de réflectivité autour de 3501 meV mais difficilement observé sur les spectres de photoluminescence ; son absence aux basses températures est attribuée à la thermalisation des excitons sur les états de basse énergie. Quant aux excitons liés à des impuretés, ils dominent les spectres de photoluminescence, les pics correspondants sont très nombreux. Certains sont bien connus, d'autres non encore identifiés ; nous allons comparer nos résultats avec certains résultats publiés dans la littérature.

Vers 3466,5 meV, un pic de luminescence est observé sur tous les spectres de photoluminescence. Ce pic est lié à la recombinaison de l'exciton $X_A^{n=1}$ piégé sur un accepteur neutre $A^0X_A^{n=1}$ qui n'est pas encore identifié [1]. L'énergie de localisation de $X_A^{n=1}$ sur cet accepteur est d'environ 11,5 meV.

Nous passons maintenant à l'analyse de la recombinaison des excitons liés aux donneurs neutres afin de tenter d'identifier les impuretés impliquées dans ces centres. La connaissance des donneurs superficiels dans les semi-conducteurs III-V est importante pour la fabrication des composants électroniques fonctionnant à haute fréquence, car ils contribuent avec les défauts natifs à la concentration en électrons affectant ainsi le fonctionnement des dispositifs. Deux pics S_1 et S_2 sont observés sur tous les spectres de photoluminescence, S_2 est également observé sur les spectres de réflectivité, ils sont détectés entre 3471 et 3472 meV. En augmentant la température, ces pics maintiennent un rapport d'intensité quasiment constant tout en s'atténuant comparativement au pic excitonique $X_A^{n=1}$. Ayant le même comportement, S_1 et S_2 sont associés à deux donneurs de nature différente piégeant des excitons $X_A^{n=1}$. Leurs identités ont été discutées par plusieurs auteurs. Ils seraient des donneurs neutres attribués respectivement à l'oxygène et au silicium d'après Wysmolek et al. [2] et ils seraient respectivement un donneur ionisé et un donneur neutre attribué à l'oxygène d'après Freitas et al. [3]. Ayant l'énergie de $X_A^{n=1}$ et les énergies des deux pics S_1 , S_2 , on peut calculer les énergies de localisation de $X_A^{n=1}$ sur ces deux impuretés. On trouve 7 à 8 meV pour S_1 et 6 à 7 meV pour S_2 .

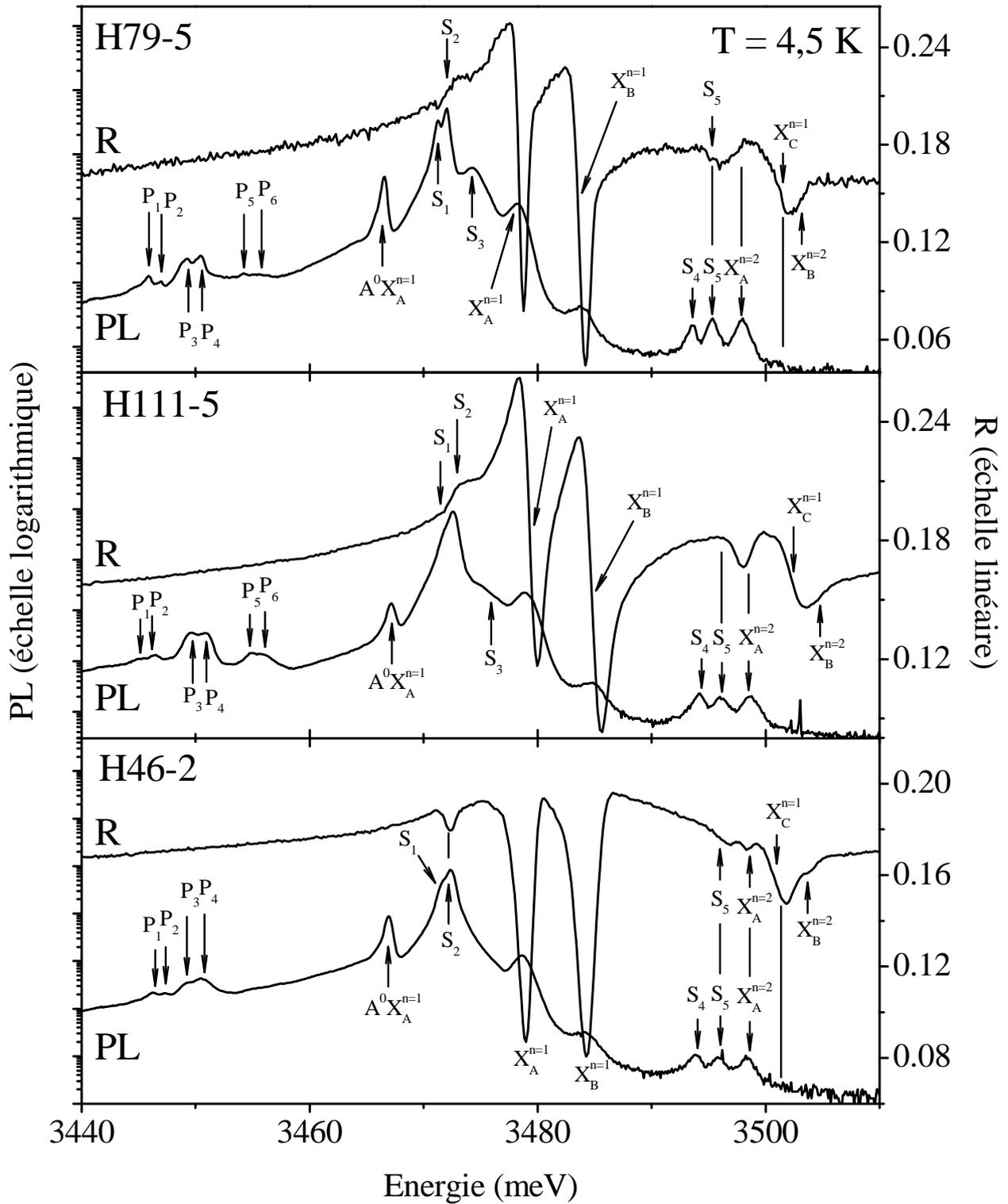


Figure III-1: Spectres de réflectivité (R) et de photoluminescence (PL) des échantillons H46-2, H111-5 et H79-5 effectués à 5 K.

Entre S_2 et $X_A^{n=1}$, on localise un petit pic S_3 en luminescence (vers 3476 meV) qui s'intensifie en augmentant la température et qui disparaît rapidement à partir de 50 K comme le montrent *les figures III-2 et III-3* ; ce pic est à priori un donneur piégeant un exciton avec une énergie de localisation d'environ 3 meV par rapport à $X_A^{n=1}$. L'identification de ce pic est très discutée dans la littérature. Il serait l'exciton $X_B^{n=1}$ piégé sur un donneur neutre $D^0X_B^{n=1}$ d'après Meyer et Pakula et al. [4,5], il serait l'exciton $X_A^{n=1}$ piégé sur un donneur ionisé $D^+X_A^{n=1}$ selon Baranowski et al. [6], il serait l'état excité d'un $D^0X_A^{n=1}$ d'après Teisseyre et al. [7], et enfin il serait l'exciton $X_A^{n=1}$ piégé sur un donneur neutre superficiel $D^0X_A^{n=1}$ d'énergie de l'ordre de 14-19 meV d'après Volm et Calle et al. [8,9]. Aux plus hautes énergies, nous observons trois pics S_4 , S_5 et $X_A^{n=2}$ vers 3493,6, 3495,8 et 3498 meV respectivement. En augmentant la température, le pic ayant l'énergie la plus élevée devient de plus en plus large et relativement plus intense que les deux autres voisins. Ce pic est identifié à une transition intrinsèque excitée qu'on attribue à l'exciton $X_A^{n=2}$. Par contre, les deux autres pics S_4 et S_5 disparaissent progressivement avec la température, cette disparition pouvant être expliquée par la libération d'excitons liés activée par la température. Par conséquent, nous pouvons dire que ces deux pics correspondent probablement à des donneurs neutres (ou ionisés) piégeant des excitons libres qui seraient $X_A^{n=2}$ [10]. L'exciton $X_B^{n=2}$ est difficilement observable vers 3504,5 meV sur les spectres de réflectivité de *la figure III-1*.

Quant aux pics notés $P_1, P_2 \dots P_6$ observés à basse énergie (entre 3443 et 3459 meV) sur les spectres de photoluminescence, ils correspondent à des répliques à deux électrons qui ont lieu quand le trou et l'électron d'un exciton piégé sur un donneur neutre (D^0X) se recombinent laissant le donneur dans un état excité (cf. *chapitre II*). Leur apparition confirme la présence de donneurs superficiels dans le matériau. Ce phénomène a été observé dans GaP [11], puis dans CdS [12], CdSe [13], ZnO [14] et InP [15], comme il a été observé dans du GaN épitaxié sur saphir [16] et du GaN autosupporté [1,2,17]. L'énergie d'une transition à deux électrons est inférieure à celle de D^0X , elle est égale à l'énergie de D^0X diminuée de la différence d'énergie entre l'état état excité et l'état fondamental du donneur neutre. L'identification de la transition à deux électrons a été confirmée par des mesures magnéto-optiques [18]. Les pics P_1, P_2 sont respectivement localisés vers 3446,9 et 3447,7 meV, ils sont à priori les transitions à deux électrons 1s-2s et 1s-2p relatives à S_1 ($D^0_1X_A^{n=1}$). Leurs différences d'énergie avec ce dernier sont de 24,1 et 23,3 meV respectivement. Les pics P_3, P_4 sont respectivement localisés vers 3449,5 et 3450,5 meV, leurs différences d'énergie avec S_2 ($D^0_2X_A^{n=1}$) sont de 22,5 et 21,5 meV respectivement. Ces pics sont attribués aux transitions à

deux électrons 1s-2s et 1s-2p relatives à $D^0_2X_A^{n=1}$. Quant aux derniers pics P_5 et P_6 , ils sont localisés vers 3454,2 meV et 3456,2 meV respectivement. D'après Wysmolek et al. [2], P_5 doit être une réplique à deux électrons de la transition $D^0X_B^{n=1}$ tandis que P_6 serait le résultat de la désexcitation des excitons libres piégés sur des donneurs non déterminés tout en cédant leur énergie à ces derniers qui passent à des états excités. En appliquant le modèle hydrogénoïde sur les donneurs neutres, nous avons déduit les énergies de liaison de ces derniers à partir de la transition 1s-2s, elles sont de 32,1 meV pour S_1 et de 30 meV pour S_2 . Ces valeurs sont à priori relatives à l'oxygène et au silicium respectivement [2].

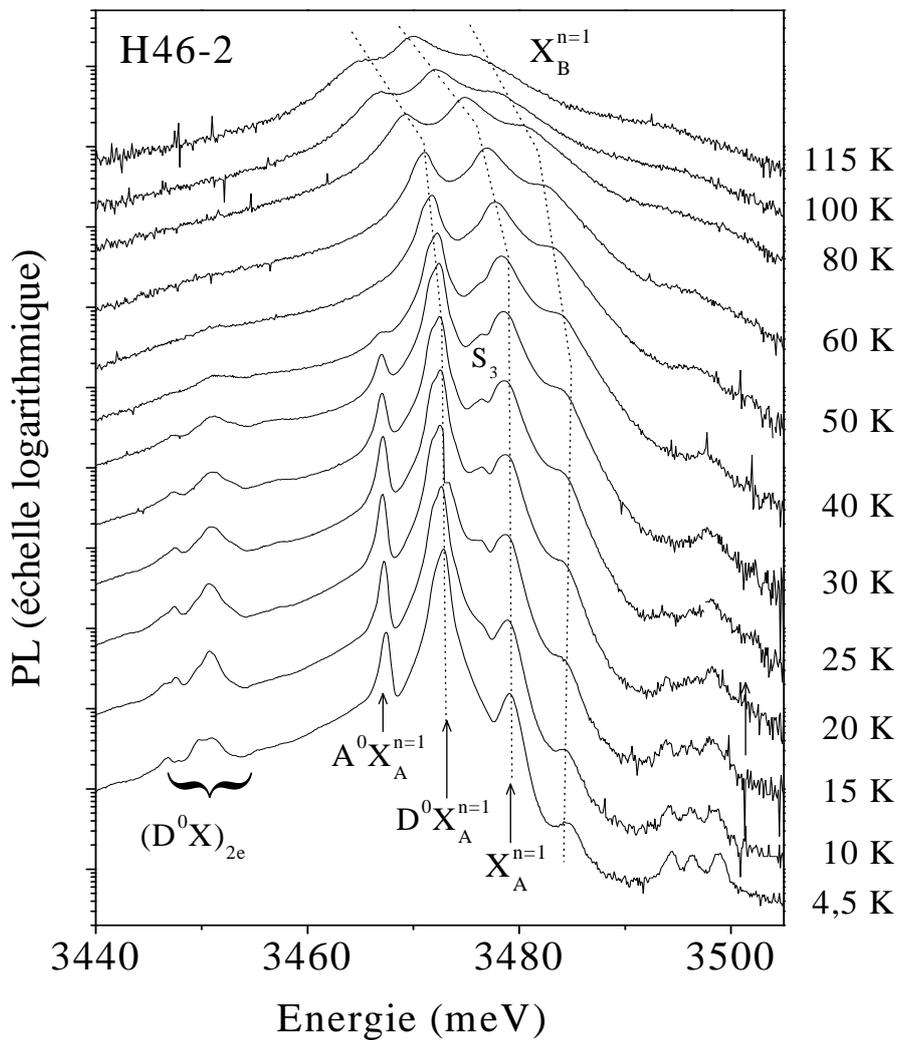


Figure III-2: Spectres de photoluminescence de l'échantillon H46-2 en fonction de la température.

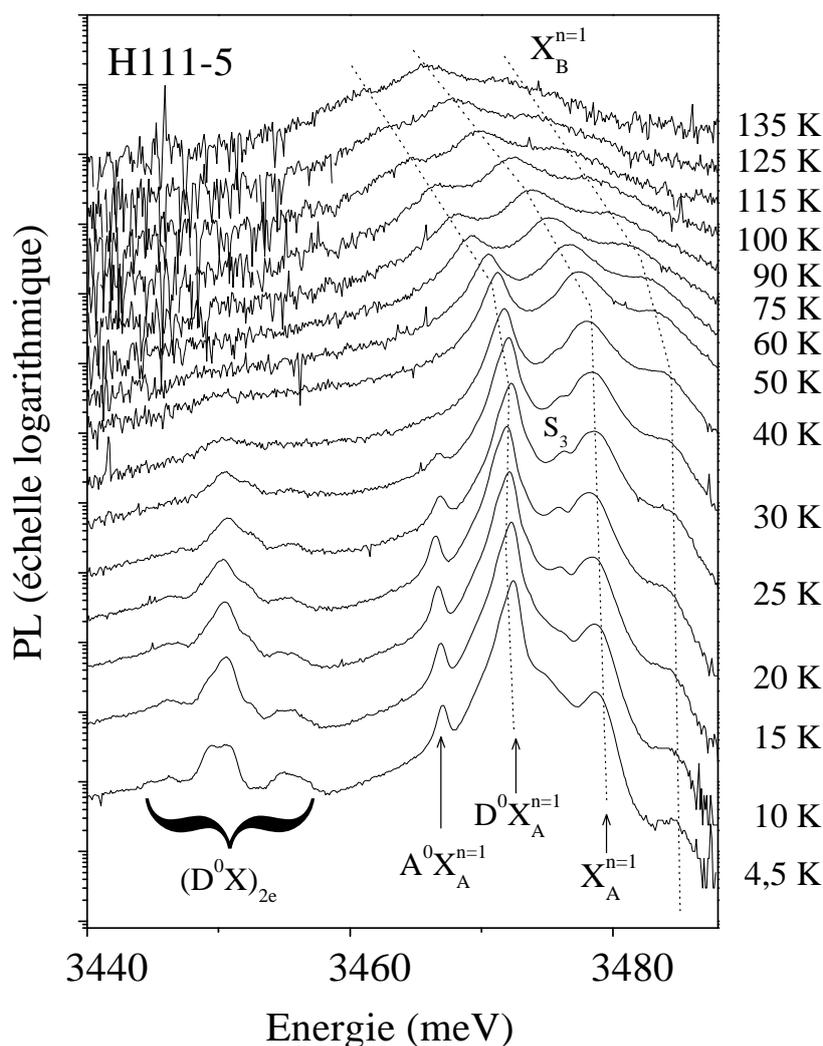


Figure III-3: Spectres de photoluminescence de l'échantillon H111-5 en fonction de la température.

2-2) GaN massif épitaxié sur saphir:

Nous nous intéressons maintenant à l'étude de l'échantillon L155 épitaxié par ELOG sur un substrat saphir en utilisant l'EPVOM. Sur la figure III-4, sont présentés les spectres de réflectivité et de photoluminescence de cet échantillon, enregistrés à 4,5 K. Les excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ sont localisés à des énergies très supérieures à celles des excitons relatifs au GaN autosupporté (vers 3493 et 3501 meV respectivement). Ce phénomène a été attribué à la contrainte résiduelle importante induite dans la couche de GaN par le substrat de saphir [8,19,20]. Une étude détaillée des énergies excitoniques en fonction de la contrainte résiduelle sera présentée dans la deuxième partie de ce chapitre. Les positions de D^0X (vers 3487 meV)

et des états excités de $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ sont également traduites vers les hautes énergies. Quant aux répliques à deux électrons, une bande large est détectée vers 3465,8 meV, elle est décalée de 21,7 meV par rapport à D^0X et est à priori relative à ce dernier.

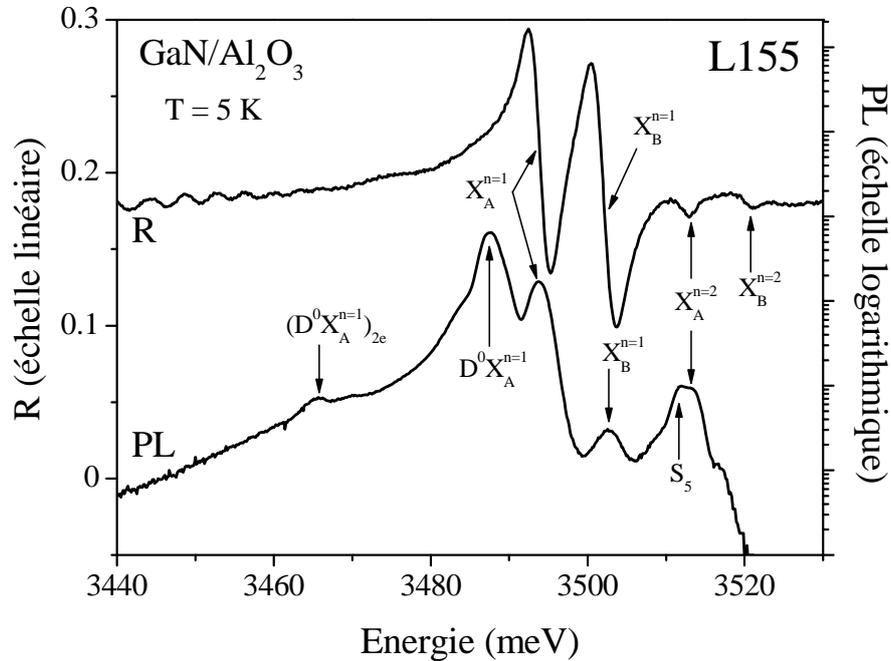


Figure III-4: Spectres de photoluminescence (PL) et de réflectivité (R) d'un échantillon de GaN massif épitaxié sur saphir par ELOG et soumis à une forte contrainte.

Sur la figure III-5, sont tracés les spectres de photoluminescence de l'échantillon L155 enregistrés pour des températures allant de 4,5 à 300 K. Ces spectres sont moins riches en pics de luminescence que les échantillons épitaxiés par EPVH et les raies d'émission sont plus larges, ce phénomène est certainement attribué à une distribution de contraintes dans la structure.

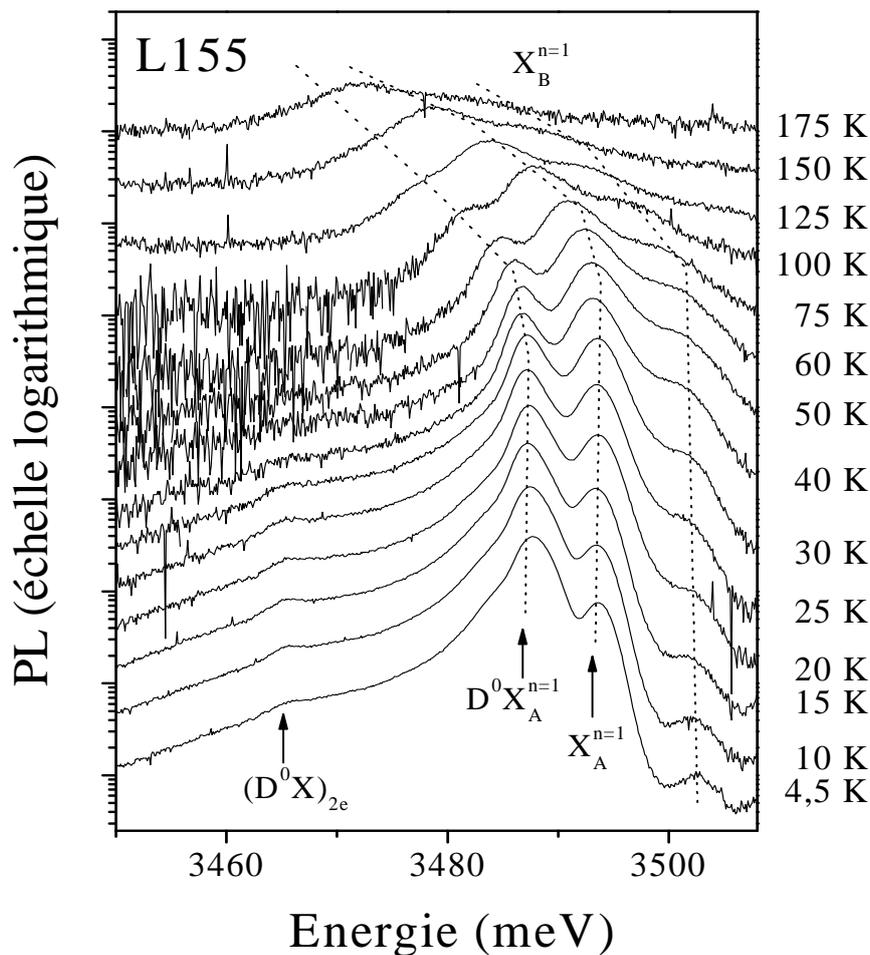


Figure III-5: Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon L155 composé de GaN massif épitaxié sur saphir par ELOG.

2-3) Comportement de $D^0X_A^{n=1}$, $A^0X_A^{n=1}$, $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ en fonction de la température:

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'étude de l'évolution des transitions $D^0X_A^{n=1}$, $A^0X_A^{n=1}$, $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ des échantillons H46-2 et L155 en fonction de la température.

Lorsqu'un semi-conducteur est excité par un faisceau laser, la population n de porteurs photo-générés évolue selon l'équation suivante [21]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \frac{n}{\tau_R} - \frac{n}{\tau_{NR}} \quad (\text{III-1})$$

G étant le taux de génération de porteurs, τ_R et τ_{NR} sont les temps de vie radiatif et non radiatif respectivement. Les porteurs piégés sur des centres non radiatifs sont activés thermiquement, ils peuvent alors se libérer de leur piège si l'énergie thermique est suffisante. Cela nous permet d'écrire le temps de vie non radiatif sous la forme $\tau_{NR} = \tau_{0A} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$ où E_A est l'énergie d'activation du phénomène non radiatif, k_B la constante de Boltzmann et T la température. En régime permanent ($\frac{\partial n}{\partial t} = 0$), on peut écrire:

$$\frac{n}{\tau_R} = \frac{G}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{0A}} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (\text{III-2})$$

L'intensité intégrée de photoluminescence est proportionnelle à n/τ_R , ce qui permet d'écrire la dépendance de la photoluminescence en fonction de la température comme suit [22]:

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (\text{III-3})$$

I_0 est proportionnelle à G , c'est l'intensité de luminescence à 0 K et $A = \frac{\tau_R}{\tau_{0A}}$ caractérise l'efficacité du phénomène non radiatif.

Dans le cas où il y a deux chemins de recombinaison non-radiatifs possibles, on obtient l'équation suivante:

$$\frac{n}{\tau_R} = \frac{G}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{0A}} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) + \frac{\tau_R}{\tau_{0B}} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right)} \quad (\text{III-4})$$

D'où:

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right)} \quad (\text{III-5})$$

avec $B = \frac{\tau_R}{\tau_{0B}}$ et E_B étant les caractéristiques du deuxième mécanisme de recombinaison non-radiatif.

Les valeurs des intensités intégrées mesurées expérimentalement pour chacun des pics de luminescence en question sont reportées sur *les figures III-6 et III-7*, en fonction de la température, pour les deux échantillons H46-2 et L155 respectivement. L'intensité intégrée correspond à l'aire de la gaussienne qui a servi à leur déconvolution. Leur évolution en fonction de la température a été étudiée théoriquement et les courbes correspondantes sont également reportées sur *les figures III-6 et III-7*.

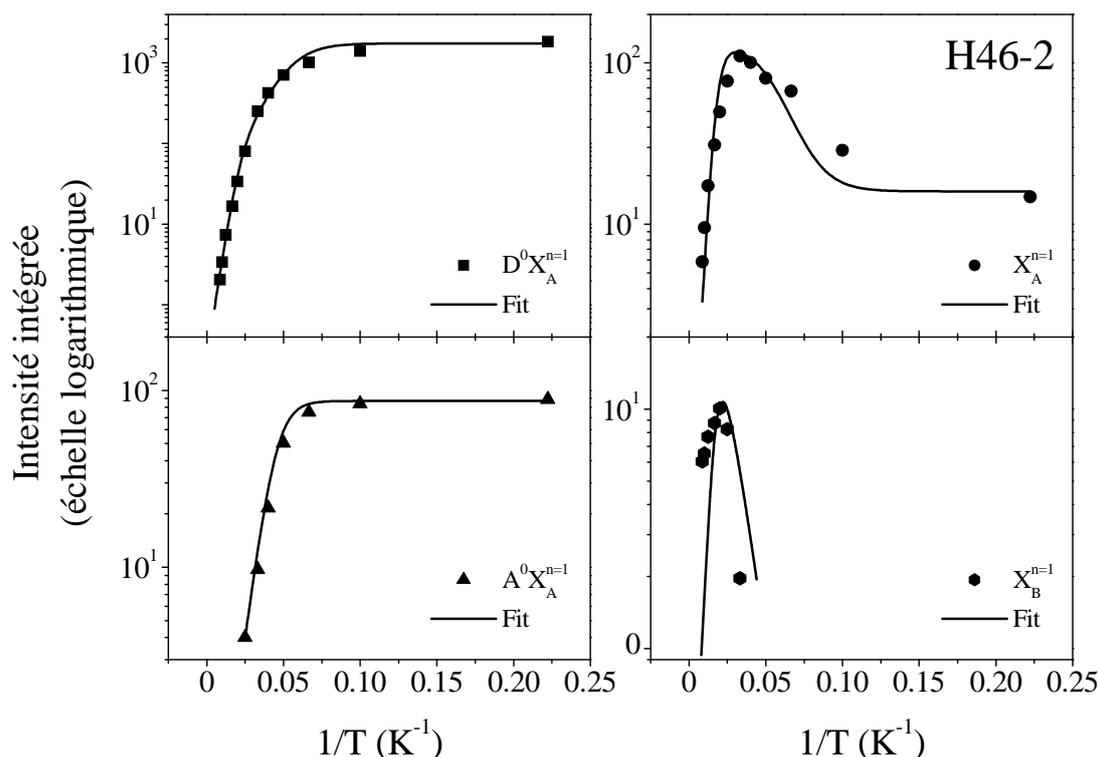


Figure III-6: Intensités des pics de luminescence de $D^0X_A^{n=1}$, $A^0X_A^{n=1}$, $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ de l'échantillon H46-2, ainsi que leurs courbes d'ajustement en fonction de la température.

Tout d'abord $A^0X_A^{n=1}$, ce pic noté souvent I_1 est observé uniquement dans les échantillons autosupportés épitaxiés par EPVH à 11-13 meV de $X_A^{n=1}$. Son intensité qui diminue en fonction de la température a été bien décrite avec l'équation (III-3) où le chemin proposé de recombinaison non radiatif correspond à la libération des excitons piégés sur l'accepteur neutre. L'énergie d'activation est de l'ordre de 13 meV, ce qui est vérifié par l'ajustement de la courbe expérimentale.

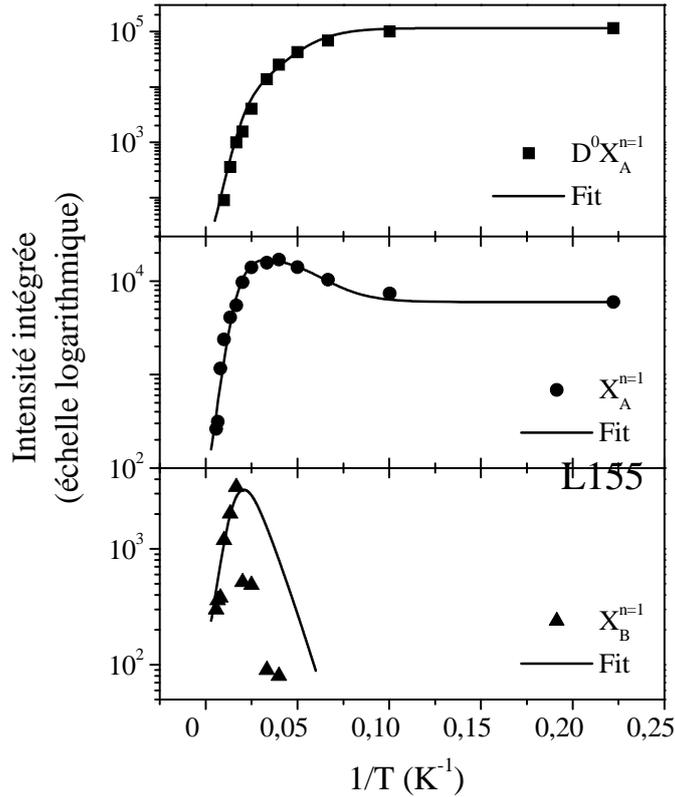


Figure III-7: Intensités des pics $D^0 X_A^{n=1}$, $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ observés sur les spectres de photoluminescence de l'échantillon L155 en fonction de la température.

Ensuite $D^0 X_A^{n=1}$, ce pic souvent nommé I_2 est localisé à 6-7 meV de $X_A^{n=1}$ dans GaN massif et sa présence est liée aux donneurs peu profonds dans le matériau. A 4,5 K, I_2 a l'intensité la plus importante. L'évolution de ce pic en fonction de la température a été ajustée avec l'équation (III-5) où nous avons fait intervenir deux mécanismes de recombinaison non radiatifs, le premier correspond à la libération de $X_A^{n=1}$ et le deuxième correspond à l'ionisation du donneur neutre D^0 [5] ; l'effet de ce dernier est négligeable aux basses températures. Les valeurs d'énergie d'activation déduites des ajustements de I_2 sont de 7,5 et 30 meV dans H46-2 et de 7 et 28 meV dans L155. Ces valeurs correspondent à l'énergie de liaison de $X_A^{n=1}$ sur D^0 et à l'énergie liaison de D^0 respectivement.

Quant à l'exciton $X_A^{n=1}$, son intensité augmente puis diminue à partir de 60 K. Pour son ajustement, la situation est plus compliquée qu'auparavant. Il faut prendre en compte l'activation thermique de $X_A^{n=1}$ en même temps que celle de I_2 servant à libérer des excitons $X_A^{n=1}$ qui viennent "alimenter" la population des excitons libres $X_A^{n=1}$. La population $n_{X_A^{n=1}}$ de $X_A^{n=1}$ évolue alors selon l'équation suivante:

$$\frac{\partial n_{X_A^{n=1}}}{\partial t} = G_{X_A^{n=1}} - \frac{n_{X_A^{n=1}}}{\tau_{R_{X_A^{n=1}}}} - \frac{n_{X_A^{n=1}}}{\tau_{NR_{X_A^{n=1}}}} + \eta \cdot n_{I_2} \left(\frac{1}{\tau_{NR}} \right) \quad (\text{III-6})$$

$G_{X_A^{n=1}}$ étant le taux de génération de $X_A^{n=1}$, $\tau_{R_{X_A^{n=1}}}$ et $\tau_{NR_{X_A^{n=1}}}$ les temps de vie radiatif et non radiatif respectivement de $X_A^{n=1}$, η une constante. Le dernier terme correspond à l'activation thermique de I_2 .

En régime permanent où $\frac{\partial n_{X_A^{n=1}}}{\partial t} = 0$, il vient donc:

$$\frac{n_{X_A^{n=1}}}{\tau_{R_{X_A^{n=1}}}} = \frac{G_{X_A^{n=1}} + \eta \cdot I(I_2) \cdot \left(\frac{\tau_R}{\tau_{0A}} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \right)}{1 + \frac{\tau_{R_{X_A^{n=1}}}}{\tau_{0_{X_A^{n=1}}}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A_{X_A^{n=1}}}}{k_B T}\right)} \quad (\text{III-7})$$

L'intensité de $X_A^{n=1}$ proportionnelle à $\frac{n_{X_A^{n=1}}}{\tau_{R_{X_A^{n=1}}}}$ peut alors être donnée en fonction de la température par l'équation suivante:

$$I(X_A^{n=1}) = \frac{G_{X_A^{n=1}} + \eta \cdot I(I_2) \cdot \left(A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \right)}{1 + A_{X_A^{n=1}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A_{X_A^{n=1}}}}{k_B T}\right)} \quad (\text{III-8})$$

En utilisant l'équation (III-8), la tendance des données expérimentales est bien rendue comme le montrent *les figures III-6 et III-7*. La valeur de $E_{A_{X_A^{n=1}}}$ déduite de l'ajustement est de 26 meV pour H46-2 et de 28 meV pour L155. Ces valeurs sont en accord avec celles déjà publiées dans la littérature [21,23,24]. Elles correspondent aux énergies de liaison (R_{ex}) des excitons $X_A^{n=1}$ calculées avec le modèle hydrogénoïde, elles sont de 24,7 meV pour les deux échantillons H46-2 et L155.

D'après Leroux et al. [21], les excitons $X_B^{n=1}$ suivent la même évolution que $X_A^{n=1}$, leur existence est due à l'existence de ces derniers et il en est de même pour leur disparition, leurs intensités peuvent être reliées par l'équation suivante:

$$I(X_B^{n=1}) \propto I(X_A^{n=1}) \cdot \exp\left(-\frac{E_{AB}}{k_B T}\right) \quad (\text{III-9})$$

E_{AB} est la valeur d'énergie séparant les deux excitons, elle est de 7 et 8 meV respectivement pour le H46-2 et le L155 respectivement.

On note que la détermination de l'intensité intégrée de $X_B^{n=1}$ n'est pas très précise du fait que sa luminescence n'est pas très importante par rapport aux autres pics, ce qui peut expliquer la difficulté dans les ajustements de ce pic.

2-4) Conclusion:

Dans cette partie, nous avons décrit l'analyse de spectres de photoluminescence des transitions excitoniques relatives à des échantillons de GaN massif autosupportés épitaxiés par EPVH ainsi qu'à un échantillon de GaN épitaxié par EPVOM sur saphir en utilisant l'ELOG. Ces spectres comparés aux spectres de réflectivité à basse température et étudiés en fonction de la température nous ont permis d'identifier la plupart des pics observés ainsi que d'étudier le comportement de la plupart d'entre eux en fonction de la température. L'étude des transitions à deux électrons liées à la présence d'excitons piégés sur des donneurs neutres nous a permis de déduire les énergies d'ionisation des donneurs résiduels dans GaN autosupporté.

3) Spectroscopie de réflectivité, étude des états intrinsèques:

3-1) Introduction:

Dans la littérature, on a longtemps publié les paramètres de GaN relatifs aux excitons (énergies, forces d'oscillateur, élargissements), obtenus à partir de l'ajustement des spectres de réflectivité avec des plages d'incertitude relativement larges. Avec la mise en œuvre du dispositif de réflectivité résolue en temps, nous disposons maintenant d'un deuxième type de spectres. Le fait d'ajuster les deux types de spectre en utilisant les mêmes paramètres ajustables, réduit les plages d'incertitude. D'autre part, l'ajustement de la décroissance du signal dans les spectres de réflectivité résolue en temps en utilisant le modèle inhomogène défini dans *le chapitre II* (§-2-3-1-3-b) va nous permettre de séparer les deux contributions à l'élargissement des transitions excitoniques (élargissement inhomogène lié aux imperfections

du cristal et élargissement homogène fonction de la température). Nous pourrions ainsi déterminer précisément l'évolution de l'élargissement homogène en fonction de la température traduisant les interactions exciton-phonon.

3-2) Remarques préliminaires sur la réflectivité résolue en temps:

3-2-1) Principe et mis en œuvre de la réflectivité résolue en temps:

Comparée à la photoluminescence qui, à basse température, ne reflète pas la densité d'états, la réflectivité continue permet aisément de déterminer les énergies des transitions excitoniques. Pour la réflectivité résolue en temps, il est nécessaire que l'impulsion femtoseconde soit centrée sur l'énergie d'une transition excitonique. Dans notre cas, nous avons choisi de centrer l'impulsion entre les deux transitions excitoniques $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$.

Le laser dont on dispose au laboratoire émet des pulses gaussiens dont la largeur à mi-hauteur $\Delta E_I^{1/2}$ est d'environ 11 à 20 meV, ce qui permet d'exciter à la fois les deux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ dont les largeurs à mi-hauteur sont de l'ordre de 3 meV. On rappelle que la relation temps-fréquence $\Delta t_I^{1/2} \cdot \Delta E_I^{1/2} = \frac{h \ln 4}{\pi}$ ou $\Delta t_I^{1/2} (ps) \cdot \Delta E_I^{1/2} (meV) = 1,82447$ permet de calculer $\Delta t_I^{1/2}$, soit environ 90 à 165 fs.

Afin d'assurer la correspondance entre l'énergie du pulse et celle des excitons, nous enregistrons systématiquement la réflectivité de l'échantillon excité par le pulse laser. Sur la *figure III-8*, sont représentés le spectre de réflectivité $R(E)$ d'un échantillon de GaN massif (a) et le spectre d'un pulse gaussien $g(E)$ (b).

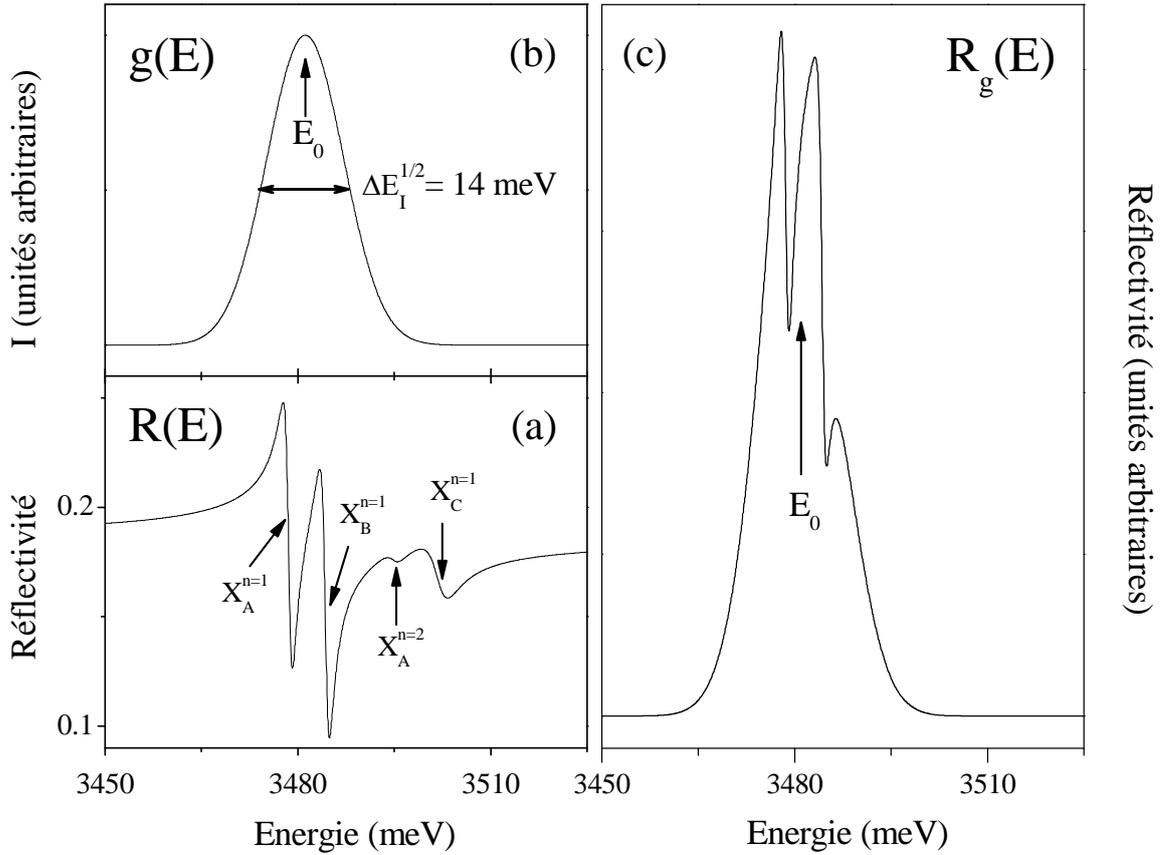


Figure III-8: Réflectivité continue (a), représentation du pulse dans le domaine spectral (b) ainsi que la réponse d'un échantillon de GaN massif à un pulse gaussien dans le même domaine spectral (c).

A droite de cette dernière figure est reportée la réponse d'un échantillon (c) à une impulsion gaussienne dans le domaine spectral qui a la forme suivante:

$$R_g(E) = |r(E)|^2 \cdot g^2(E) = R(E) \cdot \exp \left[-\frac{(E - E_0)^2 \times 4 \ln 4}{\Delta E_{1/2}^2} \right] \quad (\text{III-10})$$

où $\Delta E^{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de l'amplitude du pulse.

En temporel, le spectre correspondant au spectre (c) est illustré sur *la figure III-9*. Ce spectre calculé donné en fonction du temps ne représente pas la réflectivité résolue en temps d'un échantillon au vrai sens du terme, en effet, c'est l'autocorrélation du pulse réfléchi par l'échantillon en fonction du délai τ entre les deux pulses incidents décalés grâce à un interféromètre de Michelson.

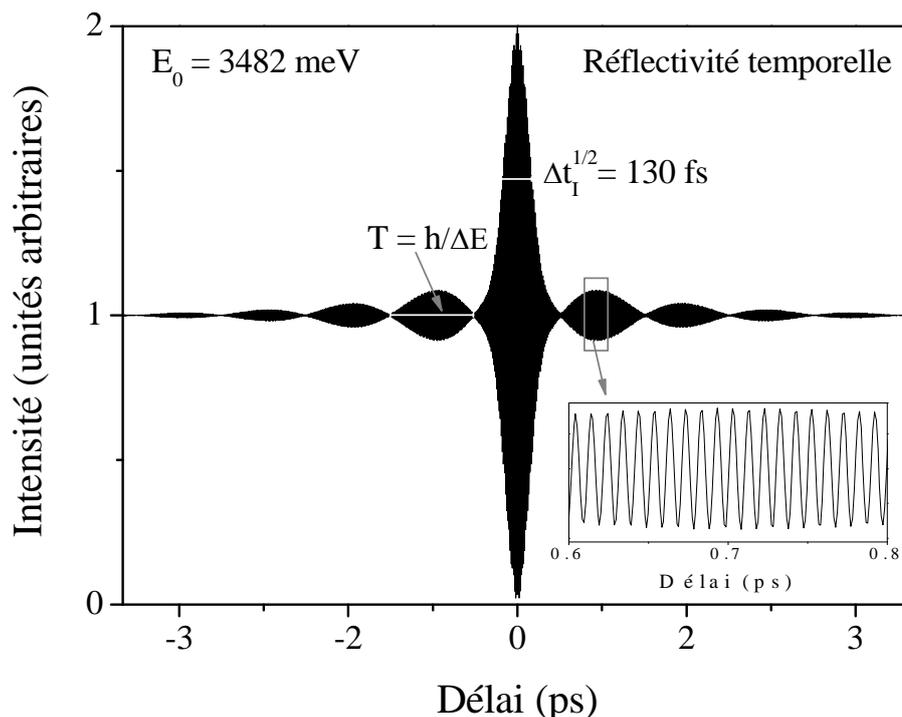


Figure III-9: Spectre de réflectivité résolue en temps obtenu en excitant du GaN massif par un laser délivrant des impulsions brèves de 130 fs de largeur à mi-hauteur (simulation).

La partie centrale de ce spectre correspond à l'autocorrélation du pulse laser réfléchi par la surface de l'échantillon. En négligeant les effets non linéaires, la partie centrale peut renseigner sur la largeur à mi-hauteur de l'impulsion incidente. Ce spectre montre aussi des rapides oscillations (voir l'insert) qui résultent de l'interférence de deux ondes cohérentes dont la fréquence est égale à celle des pulses d'excitation. Ces oscillations sont modulées par *des battements*, résultant de l'excitation des deux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ ayant des énergies voisines.

La période des battements quantiques des deux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ est directement liée à l'écart d'énergie ΔE par la relation suivante:

$$T = \frac{h}{\Delta E} = \frac{h}{E(X_B^{n=1}) - E(X_A^{n=1})} \quad (\text{III-11})$$

L'amplitude des battements est liée aux forces d'oscillateur des excitons. L'atténuation de la totalité du spectre dépend fortement du désordre dans l'échantillon. A basse température où l'interaction phonon-exciton est négligeable, la décroissance du spectre est directement liée à la qualité du cristal. En augmentant la température, la décroissance des spectres devient de plus en plus forte en raison de la contribution de l'interaction phonon-exciton.

3-2-2) Linéarité de la réponse impulsionnelle:

En raison de leur forte intensité crête, les impulsions brèves sont souvent associées à des effets non-linéaires. Néanmoins, les impulsions femtosecondes produites par le laser dont nous disposons, sont relativement peu intenses pour des largeurs à mi-hauteur variant de 90 fs à 165 fs et n'engendrent pas d'effets non-linéaires. Pour le montrer, nous avons reporté sur *la figure III-10* les spectres de réflectivité résolue en temps obtenus de l'échantillon T478A à 5 K pour deux puissances différentes, (P et 10P). Rapportés à une même échelle, les deux spectres sont identiques au bruit près.

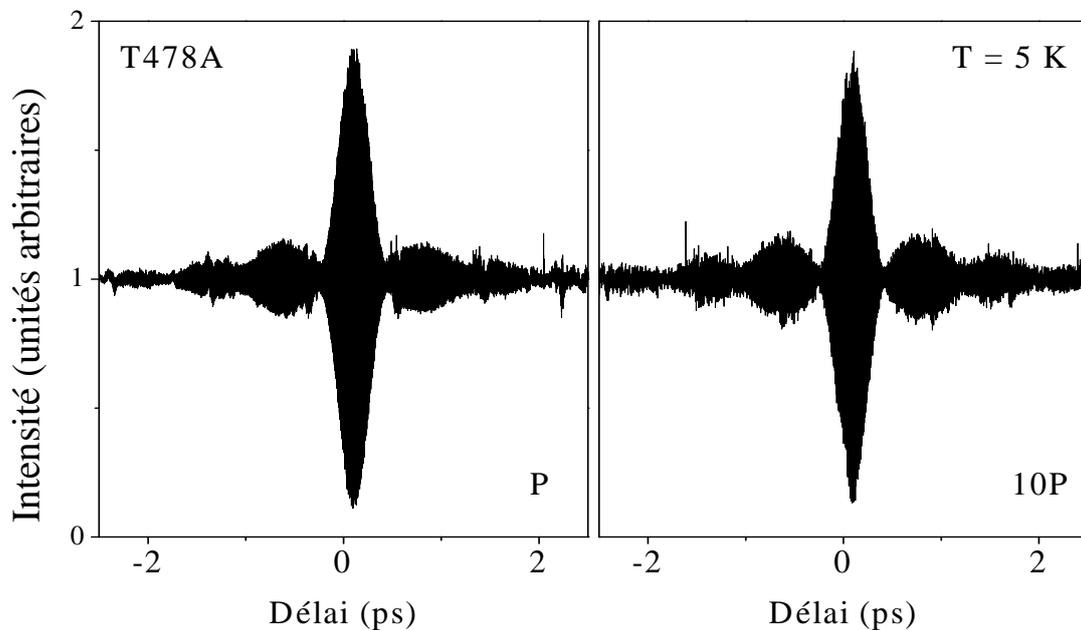


Figure III-10: Spectres de réflectivité résolue en temps effectués à 5 K avec des puissances d'excitation différentes (P et 10 P).

3-2-3) Effet de la qualité des échantillons sur la réflectivité résolue en temps:

Afin d'étudier l'effet de la qualité d'un échantillon sur un spectre résolu en temps, nous avons comparé les spectres de réflectivité effectués à 5 K avec les échantillons T250A et H111-5 qui ont des qualités très différentes. Sur *la figure III-11*, sont reportés les spectres expérimentaux et calculés de ces deux échantillons.

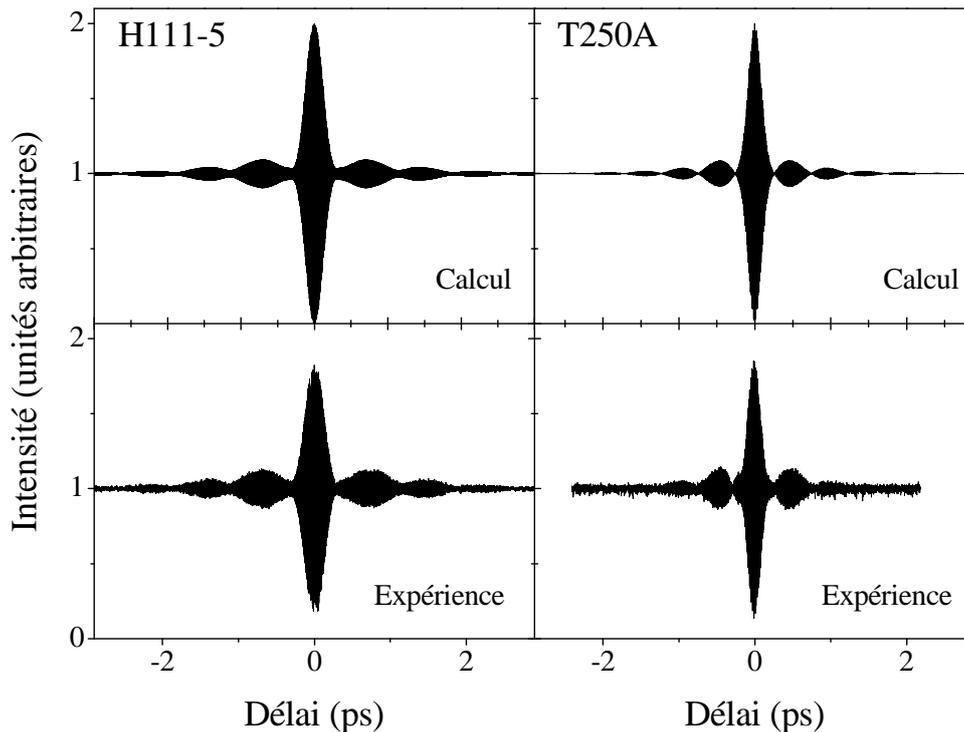


Figure III-11: Spectres de réflectivité résolue en temps pour deux échantillons de qualité différente.

Les différences observées sur les spectres ainsi enregistrés sont les suivantes:

1) *Le nombre de battements*: sur le spectre de H111-5, on observe très clairement trois battements tandis que T250A présente seulement deux battements. A basse température, ce phénomène est directement lié à la qualité de l'échantillon représentée par l'élargissement inhomogène. Pour plus d'éclaircissement, nous avons reporté $\ln(|I-1|)$ en fonction du délai τ entre les deux pulses incidents sur *la figure III-12*. Sur cette dernière, on a reporté les pentes relatives à la décroissance de l'intensité de deux premiers battements. La pente correspondant à l'échantillon H111-5 est clairement inférieure à celle correspondant à l'échantillon T250A. A

basse température où l'élargissement homogène est négligeable, l'intensité des battements décroît comme $e^{-\sigma t}$, σ étant l'élargissement inhomogène. Sur la figure III-12, l'intensité décroît linéairement comme $-\sigma t$.

2) *La période des battements*: elle est plus petite pour l'échantillon T250A. Comme nous l'avons noté précédemment, la période est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les excitons. Cette différence est d'autant plus grande que la contrainte compressive est élevée. L'échantillon H111-5 est très faiblement contraint comme on le verra dans le paragraphe 3-3-3-3. On trouve $5,5 \text{ meV} \leftrightarrow 0,752 \text{ ps}$ pour H111-5 et $8,4 \text{ meV} \leftrightarrow 0,492 \text{ ps}$ pour T250A.

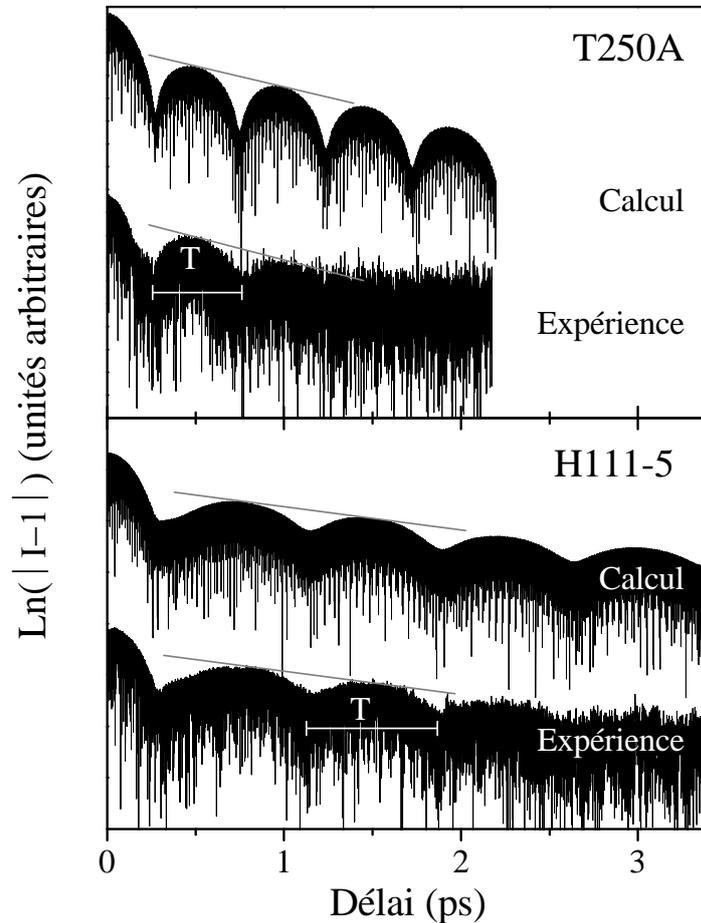


Figure III-12: Spectres de réflectivité résolue en temps de H111-5 et de T250A tracés en terme de $\text{Ln}(|I-1|)$ (expériences et calculs).

3-2-4) Combinaison de la réflectivité continue et de la réflectivité résolue en temps pour la détermination des paramètres excitoniques:

La réflectivité continue est une technique très puissante qui permet, à l'aide du modèle théorique associé, de déterminer les caractéristiques des excitons dans les semi-conducteurs. Néanmoins, le fait que les forces d'oscillateur et les élargissements sont des paramètres liés affecte la qualité des ajustements et rend les plages d'incertitude importantes. A titre d'exemple, nous avons effectué deux ajustements différents d'un spectre expérimental de réflectivité continue de l'échantillon L155 à 5 K. Ces deux ajustements sont présentés sur la *figure III-13*, ils semblent tous les deux bien décrire le spectre expérimental proche des excitons.

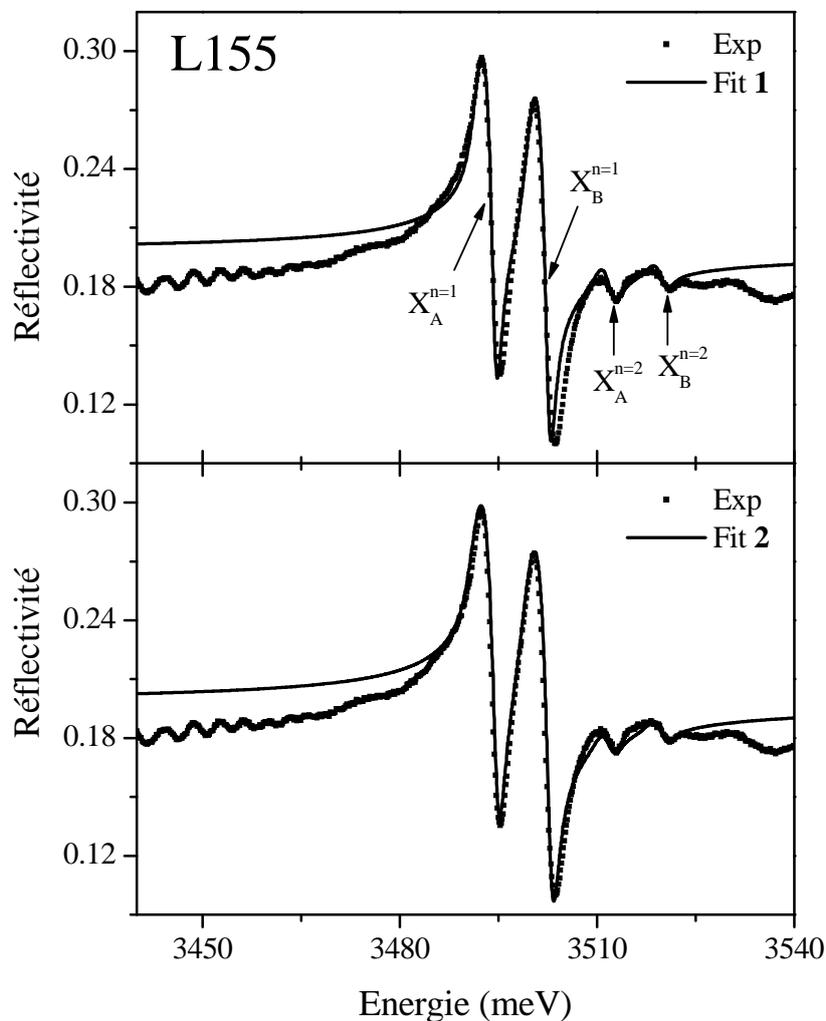


Figure III-13: Spectre expérimental de réflectivité enregistré à 5 K de l'échantillon L155 ainsi que les spectres calculés pour deux jeux de paramètres (Fit 1 et Fit 2).

Dans le tableau III-2, sont reportées les différentes valeurs des paramètres utilisés pour ces ajustements. Les élargissements homogènes des différents excitons, γ_i , sont faibles (0,05 meV) ; l'approche considérée afin de déterminer ces valeurs sera expliquée dans le chapitre IV.

D'après ce tableau, les forces d'oscillateur du Fit 2 sont supérieures de 24 % par rapport à celles du Fit 1, ce qui est important. La réflectivité continue se montre donc insuffisante pour déterminer précisément les forces d'oscillateur et les élargissements associés.

Exciton	Fit 1			Fit 2		
	E_{0i} (meV)	A_i (meV ²)	σ_i (meV)	E_{0i} (meV)	A_i (meV ²)	σ_i (meV)
$X_A^{n=1}$	3493,2	30000	0,93	3493,2	37000	1,15
$X_B^{n=1}$	3501,2	30000	0,98	3501,2	37000	1,2
$X_A^{n=2}$	3511,7	3000	0,95	3511,7	2000	0,95
$X_B^{n=2}$	3519,7	2000	0,95	3519,7	2000	0,95

Tableau III-2: Valeurs des deux ajustements effectués pour le spectre de réflectivité continue enregistré à 5 K avec le L155.

Grâce à la réflectivité résolue en temps, nous avons surmonté ce problème et avons constaté que seules les valeurs du Fit 1 sont acceptables car elles permettent de rendre compte correctement des deux types de spectres. Cela est montré par la figure III-14 où nous avons reporté le spectre expérimental de la réflectivité résolue en temps ainsi que le spectre calculé avec les paramètres du Fit 1.

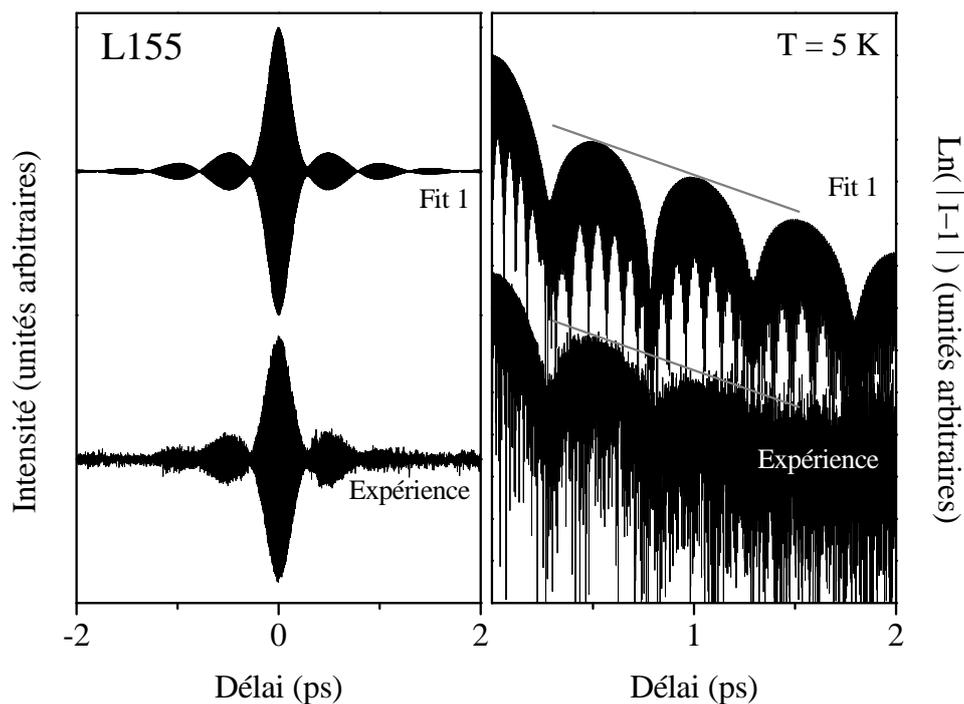


Figure III-14: Le meilleur ajustement du spectre de réflectivité résolu en temps de L155 enregistré à 5 K.

Pour montrer l'influence des forces d'oscillateur d'une part, et des élargissements d'autre part sur les spectres de réflectivité résolue en temps, nous avons fixé dans un premier temps les élargissements donnés par le Fit 1 puis avons calculé les spectres de réflectivité résolue en temps pour les valeurs de A_i , $A_i/2$ et $2A_i$. La figure III-15, montre comment la pente de décroissance des deux premiers battements reste constante en fonction des forces d'oscillateur. Ensuite, nous avons fixé les forces d'oscillateur (Fit 1) et avons calculé les spectres de réflectivité en temporel pour les valeurs de σ_i , $\sigma_i/2$ et $3\sigma_i/2$. Il est clair d'après la figure III-16 que la pente de décroissance des spectres calculés est liée aux élargissements σ_i . On note que la pente de décroissance dépend linéairement de l'élargissement.

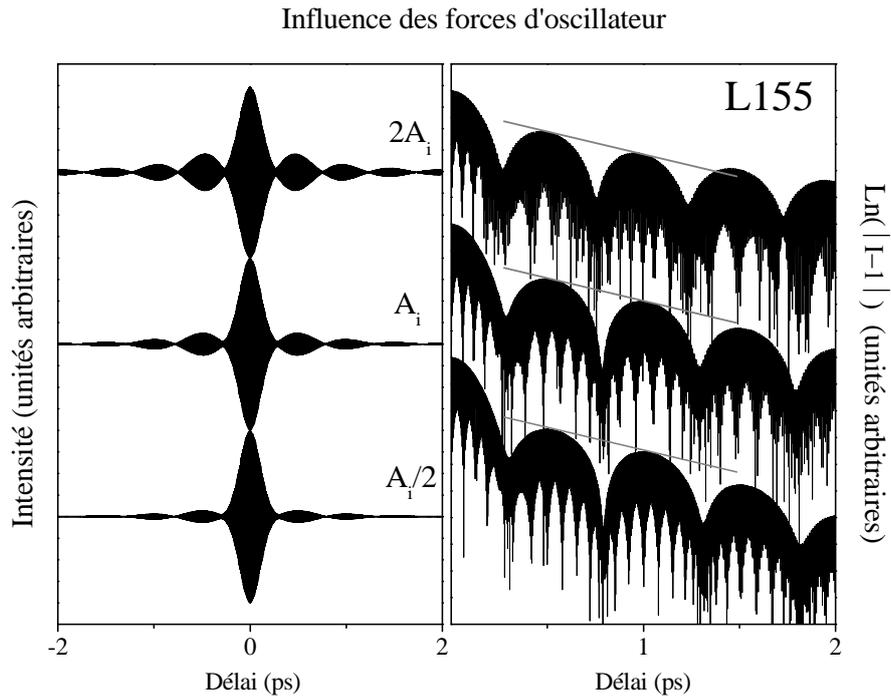


Figure III-15: Démonstration de l'influence des valeurs des forces d'oscillateur sur les spectres résolus en temps.

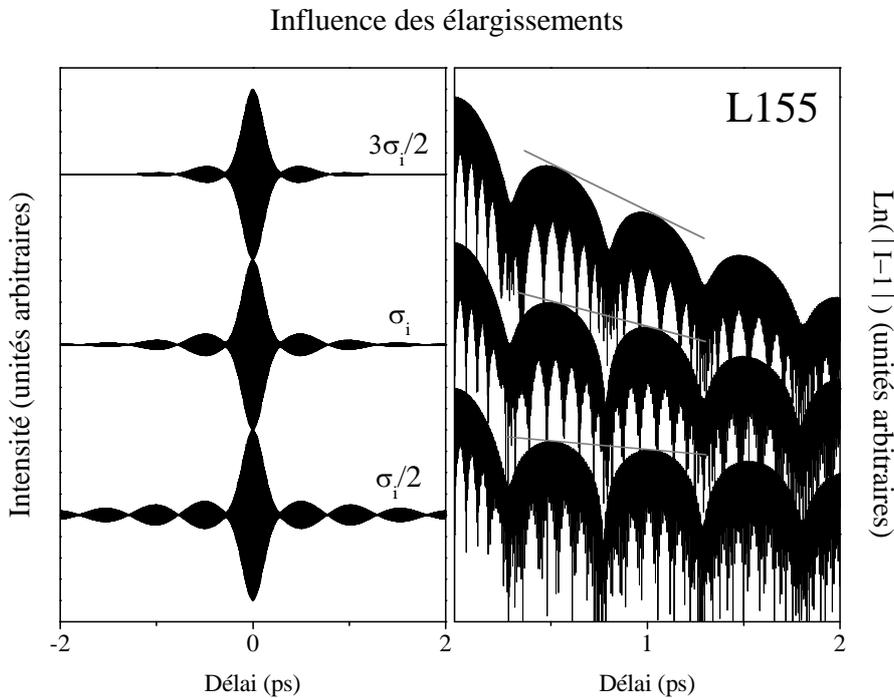


Figure III-16: Démonstration de l'influence des valeurs des élargissements sur les spectres résolus en temps.

En résumé, la caractérisation correcte des excitons dans un semi-conducteur nécessite la combinaison de la réflectivité continue et de la réflectivité résolue en temps. La première permet de déterminer les énergies excitoniques et la deuxième permet d'estimer les valeurs des élargissements et des forces d'oscillateur. Un dernier recours à la réflectivité continue qui présente séparément les excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ est nécessaire pour affiner l'ajustement de chaque exciton car la réflectivité résolue en temps enregistre la réponse des deux excitons simultanément.

3-3) Résultats expérimentaux obtenus à basse température:

Dans ce paragraphe, nous donnons les résultats obtenus avec les différents échantillons à basse température ($T = 5$ K). Des expériences de réflectivité continue et de réflectivité résolue en temps à 5 K, ont été effectuées systématiquement pour chaque échantillon. Les spectres de réflectivité continue sont enregistrés avec une résolution d'environ 0,1 meV et les spectres résolus en temps avec une résolution d'environ 0,4 fs. Des expériences de réflectivité ont été effectuées en fonction de la température, leur analyse fera l'objet *du chapitre IV*. Les spectres expérimentaux obtenus ont été ajustés avec les modèles homogène et inhomogène, mais seuls les résultats de l'ajustement du modèle inhomogène sont présentés en détail dans *le tableau III-3*. La dispersion spatiale n'a pas été prise en compte, ce qui aurait mieux ajusté les spectres loin des excitons [25].

3-3-1) Spectres expérimentaux et ajustements:

Sur *la figure III-17*, sont présentés les différents spectres de réflectivité continue ajustés avec le modèle homogène (à gauche) et avec le modèle inhomogène (à droite).

Sur ces spectres, on observe généralement les trois excitons notés $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ associés aux trois bandes de valence de GaN de type würtzite. Dans certains cas, on peut détecter les premiers états excités de ces excitons ainsi que des excitons liés à des donneurs, en particulier dans des échantillons autosupportés épitaxiés par EPVH. On note que dans le cas de l'échantillon L155, on observe très clairement les deux premiers états excités de $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ mais difficilement l'état $X_C^{n=1}$. Ce dernier se situe à haute énergie à cause de la contrainte très élevée dans cet échantillon comme on le verra dans le paragraphe concernant les contraintes. Quant aux oscillations observées sur les spectres de réflectivité de L155 et de

T250A, elles sont dues aux interférences dans la couche de GaN située entre la surface et le substrat.

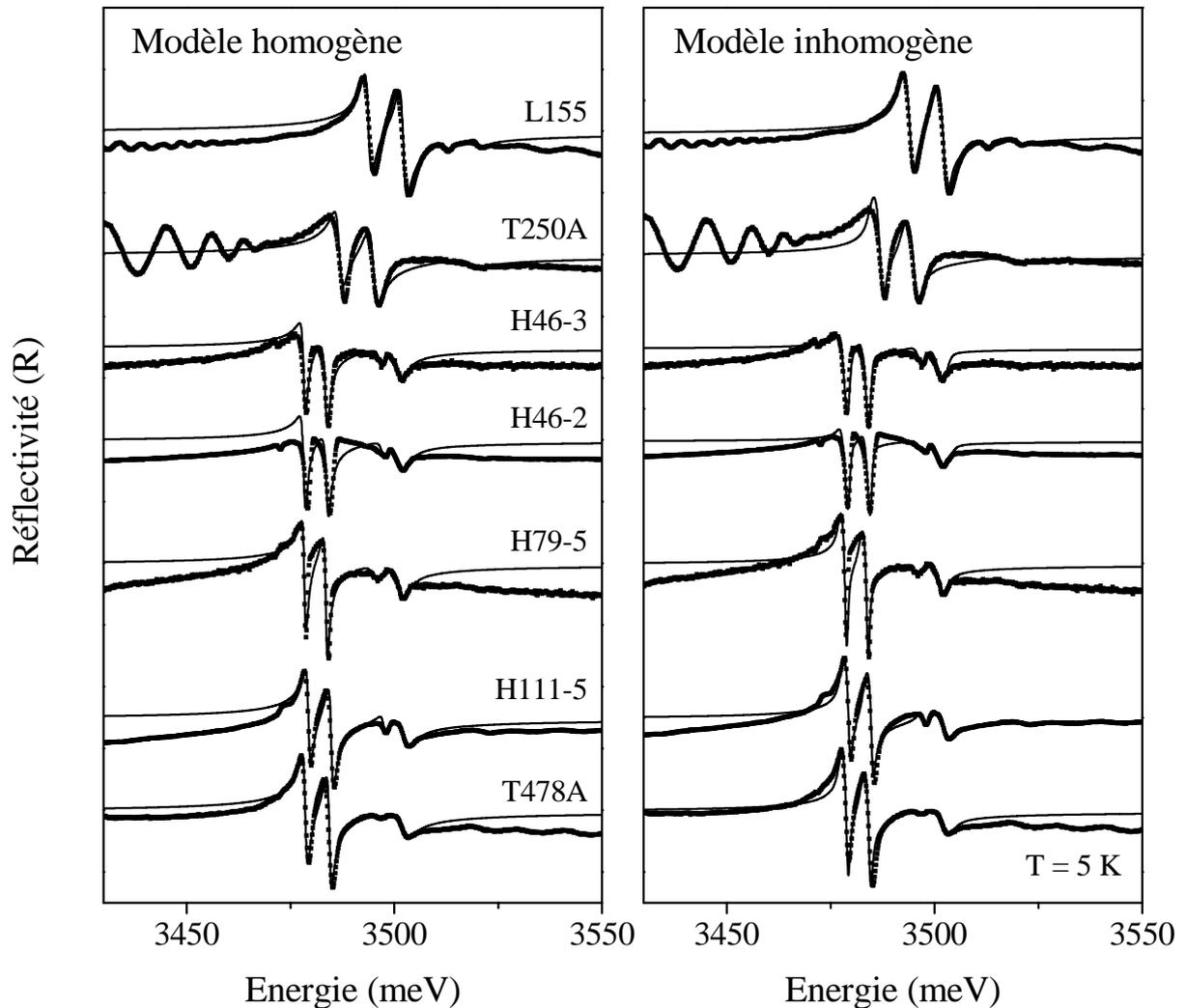


Figure III-17: Spectres expérimentaux (en pointillé) et théoriques (en continu) de la réflectivité continue enregistrée à 5 K sur les différents échantillons.

Les spectres expérimentaux de réflectivité résolue en temps ainsi que les spectres théoriques correspondants effectués avec les deux modèles homogène et inhomogène sont présentés pour chaque échantillon sur la figure III-18.

Sur ces spectres enregistrés à 5 K, la principale différence observée est le nombre de battements qui est en rapport avec la qualité des échantillons. D'après cette figure, l'échantillon H79-5 semble présenter la meilleure qualité.

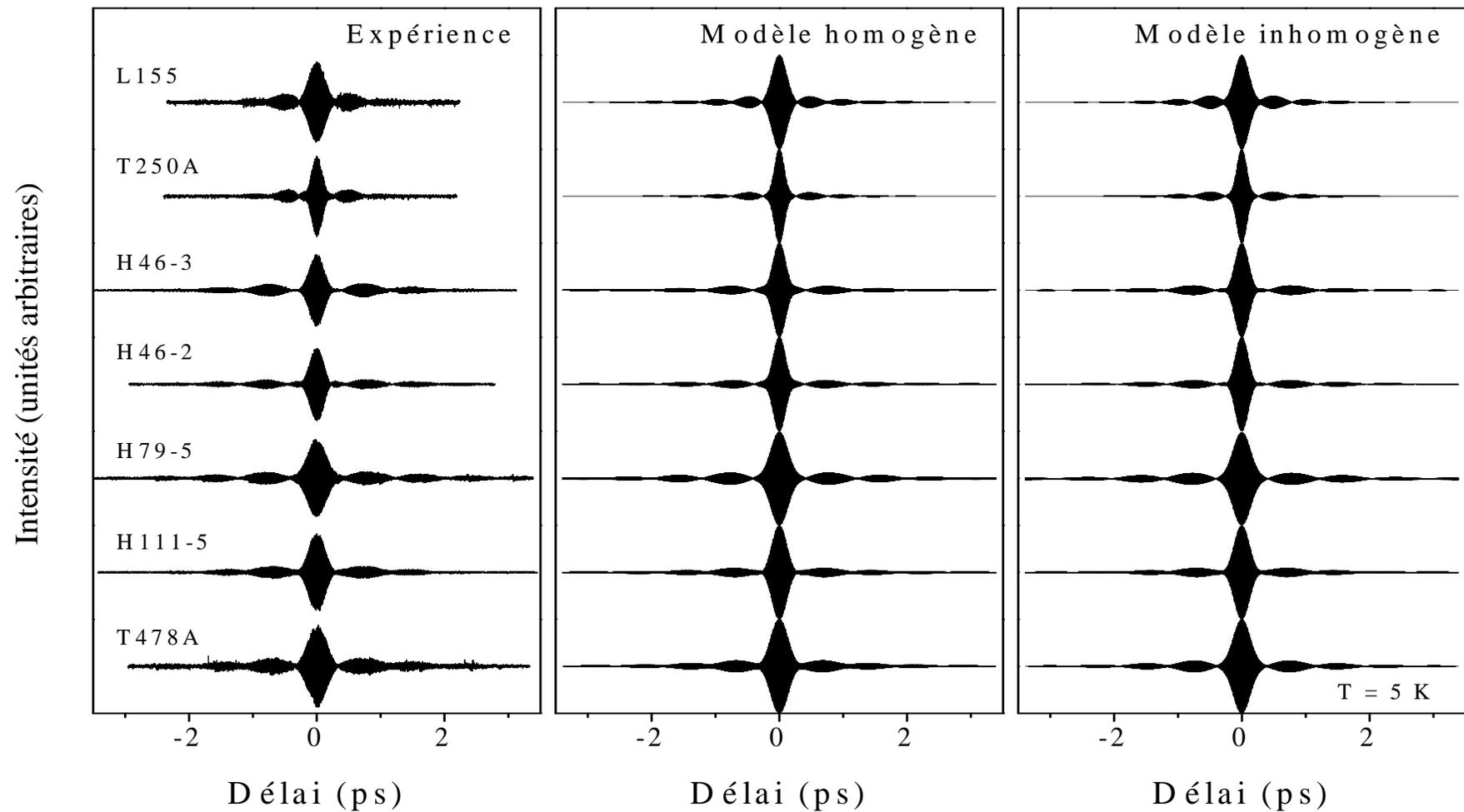


Figure III-18: Spectres de réflectivité résolue en temps enregistrés à 5 K sur différents échantillons ainsi que leurs spectres d'ajustement calculés avec les deux modèles homogène et inhomogène

3-3-2) Paramètres d'ajustement (modèle inhomogène):

Comparé au modèle homogène qui tient compte du désordre d'une structure d'une façon globale, le modèle inhomogène a l'avantage de donner accès aux deux types d'élargissement spectral de l'exciton ; le premier noté γ , dépend du désordre dû à l'interaction phonon-exciton et le deuxième noté σ , caractérise le désordre lié à la qualité de l'échantillon. A basse température, l'interaction phonon-exciton est négligeable dans les échantillons, d'où des élargissements homogènes négligeables, ils sont inférieurs à 0,1 meV. La détermination de γ à basse température occupera un paragraphe dans *le chapitre IV*. Etant donné qu'un échantillon présente en général une contrainte résiduelle inhomogène, le modèle inhomogène s'avère donc plus réaliste du fait qu'il tient compte de l'influence de cette dernière sous forme d'une distribution gaussienne d'excitons centrés autour d'une énergie moyenne. Dans ce travail, les ajustements ont été effectués avec les deux modèles homogène et inhomogène. Dans un premier temps, seuls les résultats obtenus avec le modèle inhomogène seront présentés. Néanmoins, les résultats du modèle homogène seront nécessaires pour comparer la qualité de nos ajustements avec d'autres résultats reportés dans la littérature. Dans *le tableau III-3*, nous avons reporté les différentes valeurs trouvées avec le modèle inhomogène pour les différents échantillons.

Comme le montre ce tableau, les valeurs des énergies excitoniques et des forces d'oscillateur sont pratiquement les mêmes pour les échantillons autosupportés (les cinq premières colonnes), les valeurs des énergies sont en bon accord avec les résultats publiés sur GaN autosupporté [26,27]. Néanmoins, les excitons des échantillons T250A et L155 épitaxiés sur saphir sont respectivement détectés à 8 meV et à 15 meV vers les hautes énergies par rapport aux excitons dans les échantillons autosupportés. Ce phénomène provient des valeurs élevées de contraintes subies par la couche de GaN, une étude détaillée sur ce sujet sera présentée dans le paragraphe suivant. Quant aux valeurs d'élargissements inhomogènes, elles sont inférieures dans les échantillons autosupportés, ce qui est normal vu que ces échantillons présentent moins de dislocations que les autres du fait qu'ils sont autosupportés. Le H79-5 présente l'élargissement le moins élevé.

T = 5 K		T478A	H111-5	H79-5	H46-2	H46-3	T250A	L155
Couche morte (Å)		650	0	620	550	550	0	0
E _{0i} (meV)	X _A ⁿ⁼¹	3478,3	3478,7	3478,1	3478,6	3478,4	3486,1	3493,2
	X _B ⁿ⁼¹	3483,7	3484,2	3483,3	3484	3483,6	3494,2	3501,2
	X _C ⁿ⁼¹	3501,5	3501,8	3501	3501,6	3501,4	3517,7	3535
	X _A ⁿ⁼²	3496,2	3497,2	3495,1	3497,1	3496,7	---	3511,7
	X _B ⁿ⁼²	3503,3	3503,3	3503,2	3503,5	3503,3	---	3519,7
	X _C ⁿ⁼²	3522	3522	3520,9	3520	3520	---	---
A _i (meV ²)	X _A ⁿ⁼¹	23000	21000	22000	19000	22000	28000	30000
	X _B ⁿ⁼¹	20000	19000	19000	16000	20000	25000	30000
	X _C ⁿ⁼¹	12000	10000	12000	12000	12000	5000	---
	X _A ⁿ⁼²	3000	3000	5000	5000	5000	---	3000
	X _B ⁿ⁼²	---	---	---	---	---	---	2000
σ _i (meV)	X _A ⁿ⁼¹	0,58	0,65	0,5	0,65	0,75	0,9	0,93
	X _B ⁿ⁼¹	0,62	0,65	0,5	0,6	0,7	1,1	0,98
	X _C ⁿ⁼¹	1,7	1,4	1,3	1,6	1,2	3,4	---
	X _A ⁿ⁼²	1,8	0,65	1,4	1,2	0,9	---	0,95
	X _B ⁿ⁼²	---	---	---	---	---	---	0,95

Tableau III-3: Valeurs des différents paramètres déduites de l'ajustement des spectres de réflectivité en utilisant le modèle inhomogène.

Les énergies de tous les excitons sont déterminées avec une précision de $\pm 0,2$ meV, les forces d'oscillateur des excitons X_Aⁿ⁼¹ et X_Bⁿ⁼¹ sont déterminées avec une précision de ± 3000 meV² et leurs élargissements avec une précision de $\pm 0,05$ meV. Les forces d'oscillateur et les élargissements des autres excitons sont déterminés avec moins de précision que pour X_Aⁿ⁼¹ et X_Bⁿ⁼¹.

3-3-3) Energies des transitions excitoniques, détermination de la contrainte résiduelle:

D'après le tableau III-3, les valeurs des paramètres d'ajustement ne sont pas les mêmes pour tous les échantillons. Cela est dû à plusieurs raisons, en particulier à la contrainte résiduelle subie par le matériau qui varie selon la technique d'épitaxie utilisée [19,28,29] et à la qualité de l'échantillon étudié.

3-3-3-1) Energies de liaison:

Sur tous les spectres présentés par la figure III-17, les pics les plus marqués sont attribués aux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ associés aux bandes de valence des trous lourds et des trous légers respectivement. L'exciton $X_C^{n=1}$ associé à la bande de valence split-off se trouve entre les états excités $X_A^{n=2}$ et $X_B^{n=2}$ dans le cas du GaN autosupporté et loin voire absent dans le cas de GaN épitaxié sur saphir. L'exciton $X_C^{n=2}$ est difficilement détectable vers les hautes énergies. Etant donnée la faiblesse des signaux, il est difficile de simuler la réflectivité des états excités. L'apparition des états excités sur les spectres de réflectivité continue révèle la bonne qualité des échantillons étudiés. En utilisant un modèle de type hydrogénoïde, il est possible de calculer les énergies de liaison des excitons à 5 K ainsi que l'énergie de bande interdite E_g des échantillons étudiés. Ceci est impossible dans les échantillons de qualité moins bonne. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau III-4.

Echantillon	$R_{ex}(X_A^{n=1})$	$R_{ex}(X_B^{n=1})$	$R_{ex}(X_C^{n=1})$	E_g
T478A	23,7	26	26,9	3501,8
H111-5	24,7	25,5	26,9	3503,4
H79-5	22,7	26,5	26,5	3500,8
H46-2	24,7	26	24,5	3503,3
H46-3	24,4	26,6	24,8	3502,8
T250A	---	---	---	---
L155	24,7	24,7	---	3518
Moyenne	24,2	25,9	25,9	---

Tableau III-4: Energies de liaison des différents excitons exprimées en meV et calculées avec le modèle de l'atome d'hydrogène.

3-3-3-2) Evolution de l'énergie des transitions excitoniques en fonction de l'énergie de $X_A^{n=1}$:

Sur la figure III-19, sont reportées les évolutions des énergies de $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$, $X_C^{n=1}$, $X_A^{n=2}$, $X_B^{n=2}$ en fonction de $X_A^{n=1}$. Ces excitons dépendent linéairement de $X_A^{n=1}$, les pentes ainsi trouvées sont respectivement de 1,00, 1,20, 2,23, 1,05 et 1,11. Ce qui veut dire qu'il y a une relation entre les énergies des excitons et la nature d'un échantillon. D'après les valeurs de ces pentes, on trouve que les excitons et leurs premiers états excités ont quasiment les mêmes valeurs de pente.

Dans le cadre du modèle hydrogénoïde, on montre en effet que l'état fondamental de l'exciton et son premier état excité sont liés par la relation suivante:

$$E_{ex}(n=1) = E_{ex}(n=2) - \frac{3R_{ex}}{4} \quad (III-12)$$

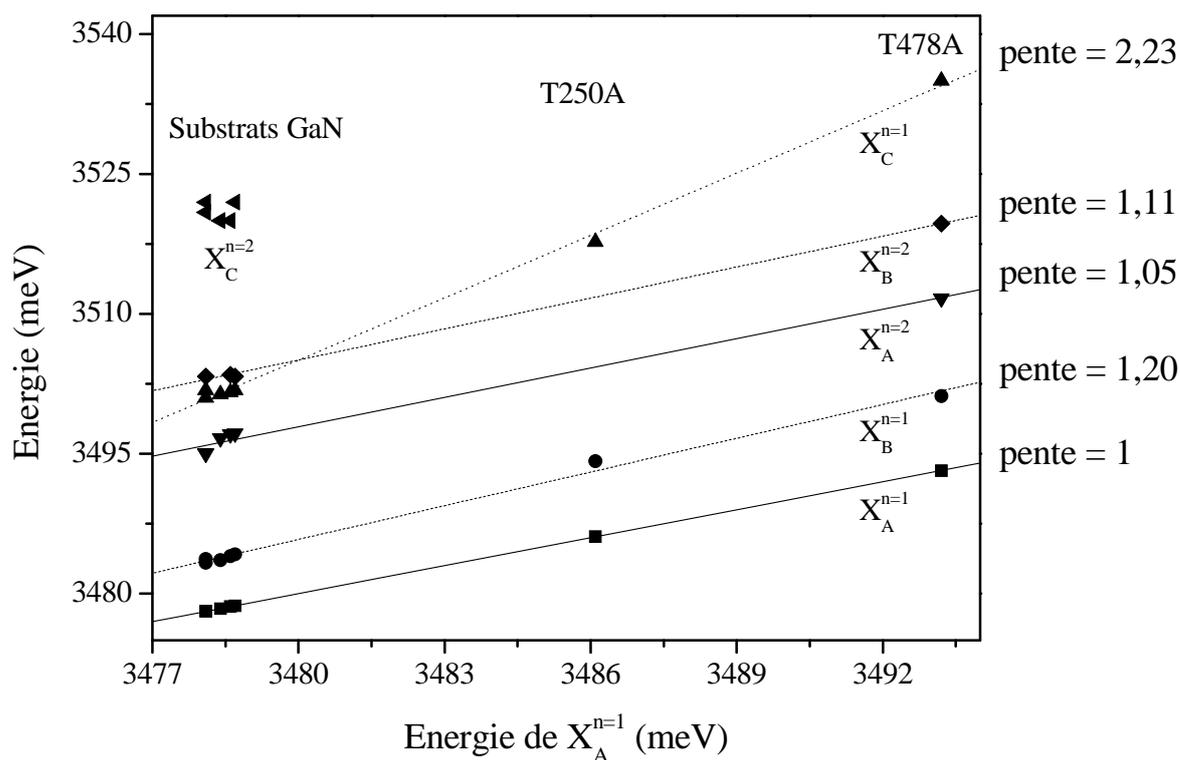


Figure III-19: Energies de transition des excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$, $X_C^{n=1}$, $X_A^{n=2}$, $X_B^{n=2}$ et $X_C^{n=2}$ en fonction de l'énergie de l'exciton $X_A^{n=1}$.

Le fait que les énergies des excitons varient, est attribué à la contrainte résiduelle induite par le substrat dans la couche de GaN [19]. Cette contrainte est induite par la différence entre les paramètres de maille (à haute température) et surtout à la différence entre les coefficients d'expansion thermique des matériaux en question.

3-3-3-3) Evolution de l'énergie des transitions excitoniques en fonction de la contrainte:

Les énergies des transitions excitoniques fondamentales et excitées dans un semi-conducteur sont donc fonction de la contrainte résiduelle présente dans la couche de GaN. Dans *le chapitre I*, les énergies des bandes de valence et de conduction ont été exprimées avec les équations (I-10), (I-11), (I-12) et (I-13) en fonction de la contrainte ; on s'applique ici à exprimer les énergies de transitions excitoniques en fonction de la contrainte. L'énergie d'une transition excitonique vaut la différence entre l'énergie de la bande de conduction et l'énergie de la bande de valence diminuée de l'énergie de liaison R_{ex} de l'exciton. Ci-dessous, sont données les énergies des excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ en fonction de Δ_{so} et Δ_{cr} , les paramètres de dédoublement dus au couplage spin-orbite et au champ cristallin respectivement puis en fonction de la contrainte biaxiale caractérisée par $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$.

$$E(X_A^{n=1}) = E_c - E_v(A) - R_{ex}(X_A^{n=1}) = E_g - R_{ex}(X_A^{n=1}) + (P_{c\varepsilon} - \theta_\varepsilon - \lambda_\varepsilon) \quad (\text{III-13})$$

$$E(X_B^{n=1}) = E_c - E_v(B) - R_{ex}(X_B^{n=1}) = E_g - R_{ex}(X_B^{n=1}) - \left(P_{c\varepsilon} - \frac{\theta_\varepsilon}{2} - \lambda_\varepsilon \right) + \frac{\Delta_{cr} + \Delta_{so}}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3 + \theta_\varepsilon)^2 + \frac{2}{9}\Delta_{so}^2} \quad (\text{III-14})$$

$$E(X_C^{n=1}) = E_c - E_v(C) - R_{ex}(X_C^{n=1}) = E_g - R_{ex}(X_C^{n=1}) - \left(P_{c\varepsilon} - \frac{\theta_\varepsilon}{2} - \lambda_\varepsilon \right) + \frac{\Delta_{cr} + \Delta_{so}}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}(\Delta_{cr} - \Delta_{so}/3 + \theta_\varepsilon)^2 + \frac{2}{9}\Delta_{so}^2} \quad (\text{III-15})$$

où $R_{ex}(X_A^{n=1})$, $R_{ex}(X_B^{n=1})$ et $R_{ex}(X_C^{n=1})$ sont les valeurs moyennes des énergies de liaison données par *le tableau III-4*, c'est-à-dire respectivement 24, 26 et 26 meV.

La quantité $E_g - R_{ex}(X_A^{n=1})$ est prise égale à 3478 meV à basse température pour un échantillon non contraint [30].

Concernant les autres paramètres, nous avons utilisé ceux proposés par Chuang et Chang [28] dans leurs calculs:

- Les potentiels de déformation sont: $D_1 = 0,7$ eV, $D_2 = 2,1$ eV, $D_3 = 1,4$ eV, $D_4 = -0,7$ eV.
- Les constantes d'élasticité sont celles données par Savastenko et al. [31].
- Les propriétés d'anisotropie de la bande de conduction sont ignorées, soit $a_{cz} = a_{ct} = a/2 = -4,08$ eV.
- Δ_{so} et Δ_{cr} sont pris égaux à 12 meV et 16 meV respectivement.

En se basant sur toutes ces valeurs de paramètres, on trouve les relations suivantes:

$$E(X_A^{n=1}) = 3478 - 1,53\sigma_{xx} \quad (\text{III-16})$$

$$E(X_B^{n=1}) = 3490 - 2,165\sigma_{xx} - \sqrt{(6 - 0,639\sigma_{xx})^2 + 32} \quad (\text{III-17})$$

$$E(X_C^{n=1}) = 3490 - 2,165\sigma_{xx} + \sqrt{(6 - 0,639\sigma_{xx})^2 + 32} \quad (\text{III-18})$$

Dans un premier temps, on a reporté les courbes correspondantes aux équations (III-16), (III-17) et (III-18) sur *la figure III-20* ; puis pour chaque échantillon, on a placé l'énergie de l'exciton $X_A^{n=1}$ sur la courbe donnée par l'équation (III-16) et on a ensuite placé les énergies des excitons $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$. Ces dernières ne sont pas localisées sur les courbes prévues théoriquement (courbes pointillées), cela nous a permis de corriger les valeurs de Δ_{cr} et Δ_{so} , soient 13 meV et 17,4 meV respectivement ainsi que les valeurs des potentiels de déformation, D_1 , D_2 , D_3 et D_4 , soient 1,1, 3,7, 2,6 et -1,3 eV respectivement. Ces paramètres satisfont l'approximation cubique $D_1 - D_2 = -D_3 = 2D_4$.

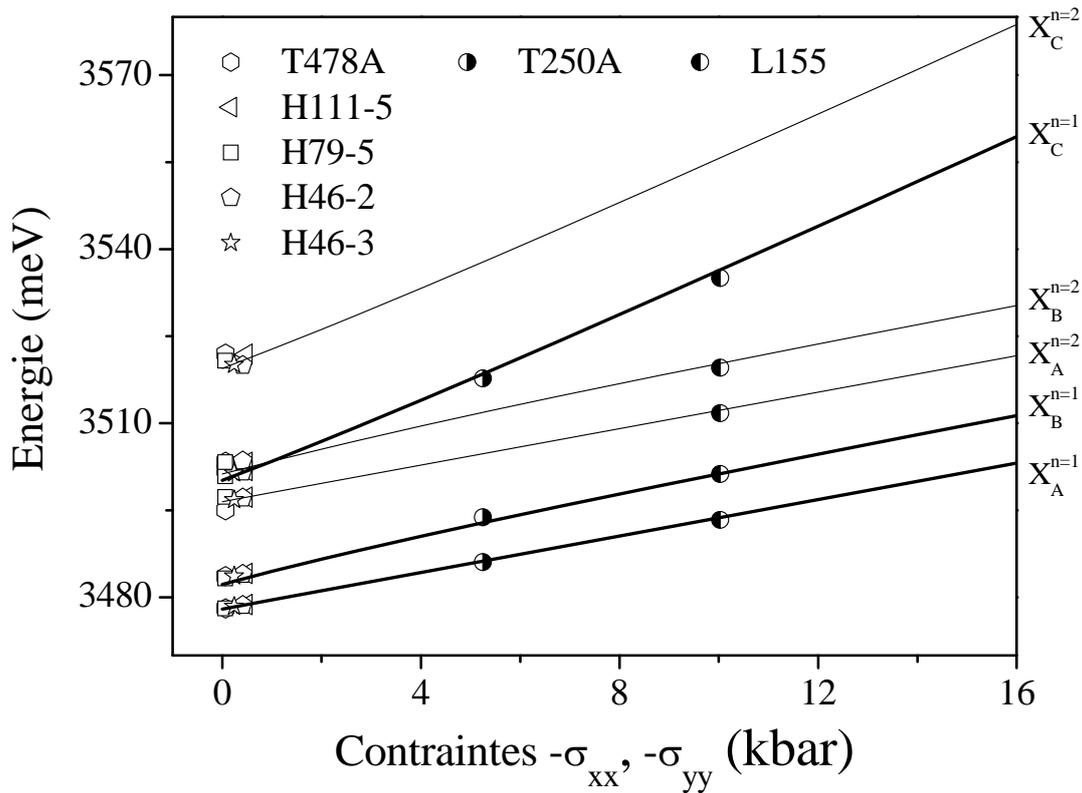


Figure III-20: Courbes théoriques des énergies des excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$, $X_C^{n=1}$, $X_A^{n=2}$, $X_B^{n=2}$ et $X_C^{n=2}$ en fonction de la contrainte biaxiale. Les symboles correspondent aux données expérimentales de chacun des échantillons.

Les énergies sont exprimées en meV, σ_{xx} et σ_{yy} sont en kbar. Etant donné que les valeurs des paramètres utilisés dans ce calcul sont très variées dans la littérature, le calcul effectué n'est donc pas absolu. Toutefois, il nous permet de comparer les échantillons épitaxiés avec des techniques différentes et de déterminer leurs contraintes résiduelles relatives.

D'après cette figure, les contraintes de tous les échantillons étudiés sont négatives en raison de l'état de contrainte compressif dans la couche de GaN. Les échantillons T478A, H46-2, H46-3, H79-5 et H111-5 qui sont autosupportés présentent les valeurs de contrainte les moins élevées ; elles sont comprises entre 0 et 0,5 kbar. Des échantillons similaires aux nôtres ont été étudiés par diffraction des rayons X, pour lesquels il a été trouvé

$$\frac{a_s - a_c}{a_s} \approx 3 \times 10^{-4} \text{ [1]} \text{ d'où } \sigma_{xx} = \sigma_{yy} \approx 0,1 \text{ kbar, ce qui est en bon accord avec nos résultats.}$$

Pour les échantillons hétéroépitaxiés, les contraintes trouvées sont de 5,5 kbar pour T250A épitaxié par EPVOM sur saphir et de 10 kbar pour L155 épitaxié en ELOG par EPVOM sur saphir aussi. Ces variations entre deux échantillons épitaxiés sur saphir seraient dues:

- à la différence entre les températures de croissance: pour deux échantillons épitaxiés de la même manière mais avec de températures différentes, l'échantillon élaboré avec la température la plus élevée présente la contrainte la plus forte [30].
- aux procédés de croissance qui précèdent le dépôt de la couche de GaN: deux échantillons épitaxiés avec la même technique et la même température mais avec deux procédés différents, présentent des états de contraintes différents.

Afin de trouver les courbes théoriques décrivant les premiers états excités des excitons, il a suffi de translater les courbes théoriques de façon qu'elles coïncident avec les points expérimentaux relatifs aux états excités. Les différences d'énergie entre les états excité et fondamental des excitons X_A , X_B et X_C sont de 18,5, 19 et 19,3 meV respectivement.

3-3-4) Forces d'oscillateur en fonction de la contrainte:

3-3-4-1) Expression de la force d'oscillateur:

La force d'oscillateur représente l'intensité de transition entre l'état fondamental (la bande de valence) et l'état final (la bande de conduction) d'un exciton. D'une manière simplifiée, cette force peut être écrite sous la forme suivante:

$$f_{cv_i} = \frac{2}{m_0} \frac{|\langle c | \hat{e} \cdot p | v_i \rangle|^2}{E_c - E_{v_i}} = \frac{2}{m_0} \frac{p_{cv_i}^2}{E_c - E_{v_i}} \quad (\text{III-19})$$

où $E_c - E_{v_i}$ est l'énergie de création de l'exciton dans son état fondamental,

$p_{cv_i}^2 = |\langle c | \hat{e} \cdot p | v_i \rangle|^2$ l'élément de matrice de la transition optique entre une des trois bandes de valence et la bande de conduction, \hat{e} étant la polarisation de la lumière.

Etant donné que dans nos expériences, la polarisation de la lumière est perpendiculaire à l'axe c (z), seuls les éléments de matrice selon la polarisation \hat{e}

perpendiculaire à l'axe c (0001) ainsi que leur somme sont donnés dans *le tableau III-5* en fonction de la contrainte [28].

Bande	$p_{cv}^2 (\hat{e} \perp c)$
$E_v(A): HH$	$\frac{m_0}{4} E_{p\perp}$
$E_v(B): LH$	$a^2 \left(\frac{m_0}{4} E_{p\perp} \right)$
$E_v(C): SO$	$b^2 \left(\frac{m_0}{4} E_{p\perp} \right)$
Somme	$\frac{m_0}{2} E_{p\perp}$

Tableau III-5: Eléments de matrice des moments inter-bandes selon la direction perpendiculaire à l'axe c [28].

Où $a^2 = \frac{E_v(B) - \lambda_\varepsilon}{E_v(B) - E_v(C)}$ et $b^2 = \frac{E_v(C) - \lambda_\varepsilon}{E_v(C) - E_v(B)}$, λ_ε étant donné par l'équation (I-18) et

$$E_{p\perp} = \frac{2m_0}{\hbar^2} P_\perp^2.$$

Avec:
$$P_\perp^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_e^\perp} - 1 \right) \frac{(E_g + \Delta_{cr} + \Delta_{so}) E_g + \frac{2}{3} \Delta_{cr} \Delta_{so}}{E_g + \Delta_{cr} + \frac{2}{3} \Delta_{so} + \frac{\Delta_{cr} \Delta_{so}}{3E_g}} \quad (III-20)$$

m_0 étant la masse de l'électron libre et m_e^\perp , sa masse effective transverse.

Sur *la figure III-21*, sont données les évolutions théoriques des éléments de matrice des moments inter-bandes normalisés à la somme des valeurs obtenues selon la polarisation perpendiculaire à **c** en fonction de la contrainte biaxiale, les valeurs de Δ_{so} et Δ_{cr} utilisées sont celles déduites dans le paragraphe précédent ($\Delta_{so} = 17,4$ meV et $\Delta_{cr} = 13$ meV). Ces courbes ont été calculées par Chuang et al. [28], l'élément de matrice relatif à l'exciton $X_A^{n=1}$ est constant, il est égal à 0,5 dans le cas d'une polarisation perpendiculaire à **c**.

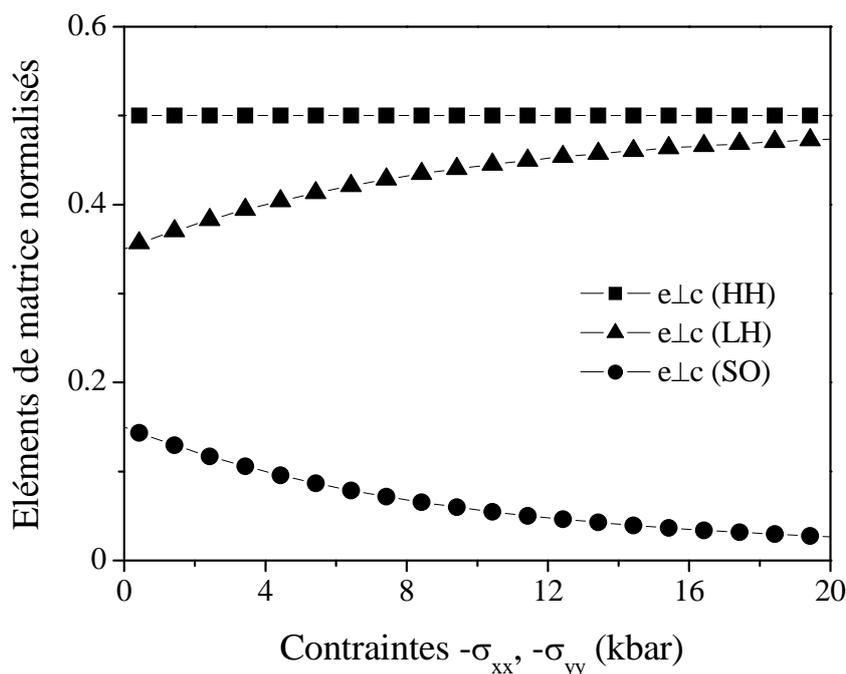


Figure III-21: *Eléments de matrice des moments inter-bandes normalisés tracés en fonction de la contrainte biaxiale dans la direction perpendiculaire (TE) à l'axe c.*

B. Gil et al. [32] ont également étudié théoriquement l'effet de contrainte sur les forces d'oscillateur dans le cas d'une compression et d'une tension aussi. Là encore, la force d'oscillateur de $X_A^{n=1}$ est constante en fonction de la contrainte et les courbes obtenues sont quasiment identiques à celles de Chuang et al. [28] qui se sont intéressés uniquement au cas compressif.

3-3-4-2) Comparaison théorie-expériences:

Expérimentalement, les forces d'oscillateur sont déduites des ajustements des spectres de réflectivité. Sur la figure III-22, nous avons reporté les valeurs de forces d'oscillateur des trois excitons dans leurs états fondamentaux en fonction de l'énergie de $X_A^{n=1}$.

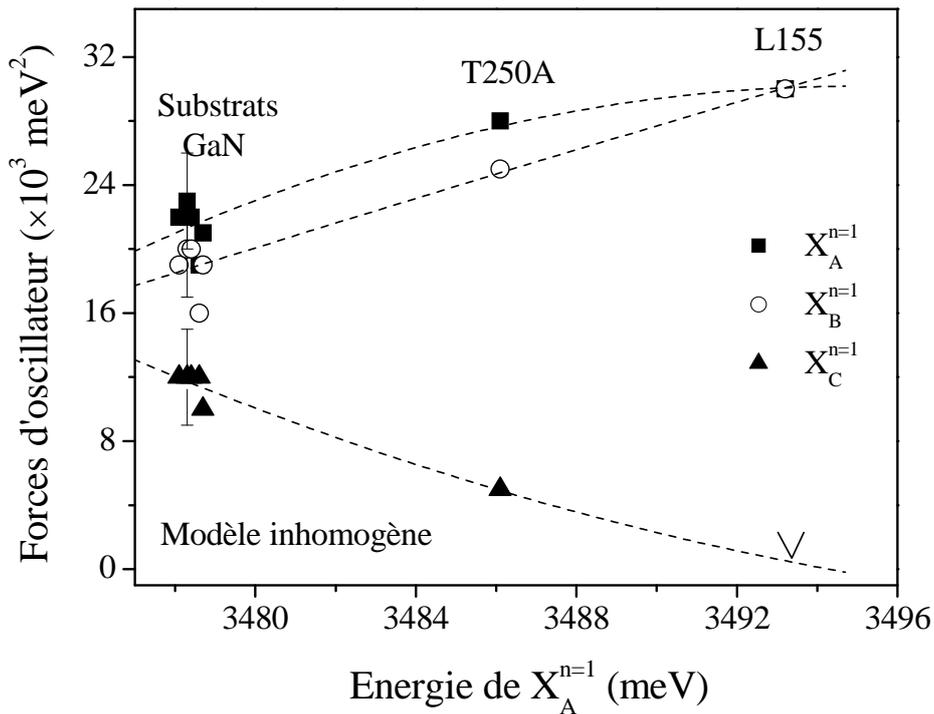


Figure III-22: Forces d'oscillateur de $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ obtenues avec le modèle inhomogène en fonction de l'énergie de $X_A^{n=1}$. Les courbes pointillées sont des guides pour l'oeil.

D'après cette figure, nous constatons que contrairement aux forces d'oscillateur de $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ qui deviennent de plus en plus grandes quand l'énergie de l'exciton $X_A^{n=1}$ augmente, la force d'oscillateur de $X_C^{n=1}$ diminue. Le symbole v indique la limite de détection de l'exciton $X_C^{n=1}$ qui a pratiquement une force d'oscillateur nulle dans l'échantillon L155 du fait qu'il est très contraint (cf. *tableau III-3*).

Afin de comparer les résultats expérimentaux aux résultats théoriques, nous avons reporté sur la *figure III-23* pour chaque échantillon, les forces d'oscillateur déduites des ajustements normalisées par rapport à leur somme, en fonction de la contrainte ainsi que les résultats théoriques présentés dans la *figure III-21*.

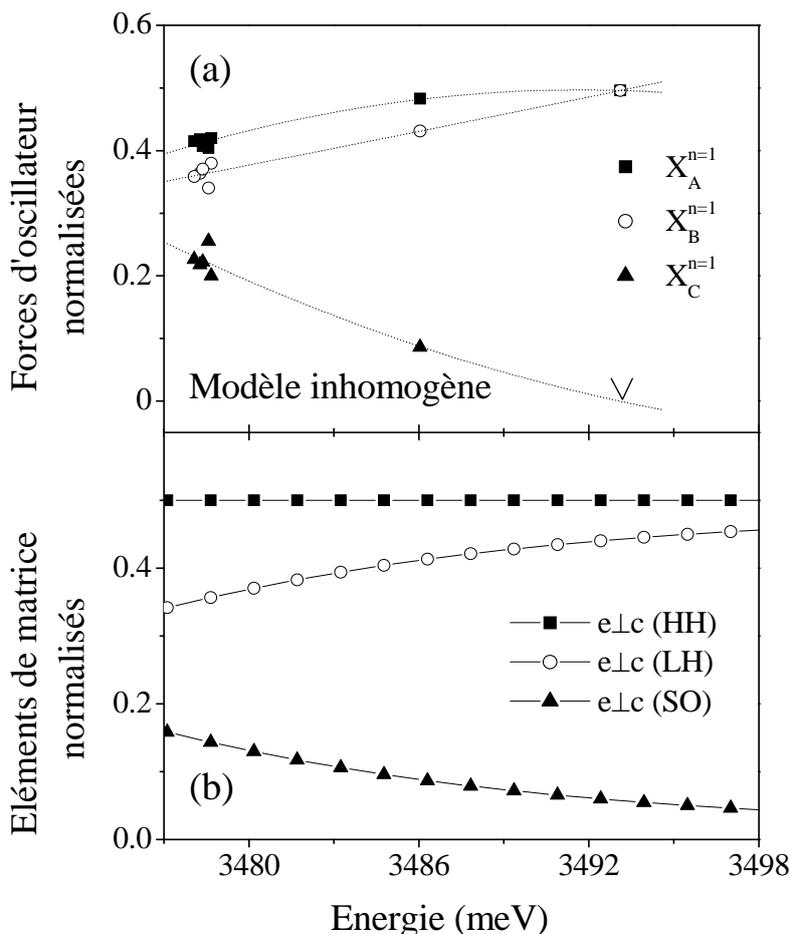


Figure III-23: Valeurs des forces d'oscillateur expérimentales normalisées à la somme des forces de $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ (a) et éléments de matrice des moments inter-bandes normalisés (b) en fonction de la contrainte biaxiale. Les courbes pointillées sont des guides pour l'œil.

Sur cette figure, la force d'oscillateur de l'exciton $X_A^{n=1}$ est sensiblement constante en fonction de la contrainte, elle est de l'ordre de 0,4 pour les échantillons homoépitaxiés les moins contraints, elle atteint le maximum (0,5) pour l'échantillon L155 qui est le plus contraint. Les forces d'oscillateur expérimentales associées aux excitons $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ présentent les mêmes allures que celles prévues théoriquement. Cependant, les valeurs normalisées des forces d'oscillateur de $X_C^{n=1}$ dans du GaN autosupporté sont supérieures à celles prévues théoriquement, cela est dû au fait que dans les échantillons autosupportés, les énergies de $X_C^{n=1}$ et de $X_B^{n=2}$ sont très voisines, ce qui rend difficile la distinction de ces deux excitons qui sont remplacés par une seule résonance excitonique. D'un autre côté, l'exciton $X_C^{n=1}$ est ajusté en utilisant la réflectivité continue seulement car la réflectivité résolue en

temps concerne seulement les excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$. A cela, se rajoute le fait que les calculs de Chuang et al. [28] ne sont pas absolus du fait que les paramètres utilisés peuvent présenter une plage de variation importante. Dans le *tableau III-6*, nous avons comparé les résultats obtenus dans ce travail avec ceux publiés par certains auteurs:

Echantillon	Exciton	Modèle homogène A_i (meV) ²	Modèle inhomogène A_i (meV) ²	Référence
H46-2, H46-3, H79-5 H111-5 et T478A GaN autosupporté (EPVH)	$X_A^{n=1}$	30000 ± 3000	22000 ± 3000	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	29000 ± 3000	20000 ± 3000	
	$X_C^{n=1}$	20000 ± 3000	12000 ± 3000	
T250A GaN épitaxié sur saphir (EPVH)	$X_A^{n=1}$	38000 ± 3000	28000 ± 3000	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	37000 ± 3000	25000 ± 3000	
	$X_C^{n=1}$	10000 ± 3000	5000 ± 2000	
L155 GaN épitaxié sur saphir par ELOG (EPVH)	$X_A^{n=1}$	41000 ± 3000	30000 ± 3000	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	41000 ± 3000	30000 ± 3000	
	$X_C^{n=1}$	---	---	
GaN épitaxié sur saphir (EJM)	$X_A^{n=1}$	39000 ± 6000	---	[30]
	$X_B^{n=1}$	26000 ± 5000		
	$X_C^{n=1}$	47000 ± 5000		
GaN épitaxié sur saphir (EJM)	$X_A^{n=1}$	32000	---	[33]
	$X_B^{n=1}$	37000		
	$X_C^{n=1}$	13000		
GaN épitaxié sur saphir (EPVOM)	$X_A^{n=1}$	27000 ± 4000	---	[34]
	$X_B^{n=1}$	28000 ± 4000		
	$X_C^{n=1}$	41000 ± 4000		

Tableau III-6: Valeurs des forces d'oscillateur des trois excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ des différents échantillons étudiés dans ce travail ainsi que certaines valeurs publiées dans la littérature.

Nous rappelons que les valeurs publiées dans la littérature qui ont été données en terme de polarisabilité $4\pi\alpha_{0i}$ ont été transformées en terme de forces d'oscillateur A_i à l'aide de la relation suivante:

$$A_i = 4\pi\alpha_{0i}E_{0i}^2 \quad (\text{III-21})$$

Afin de faciliter la comparaison, nous avons reporté les valeurs données par le tableau III-6 sur la figure III-24.

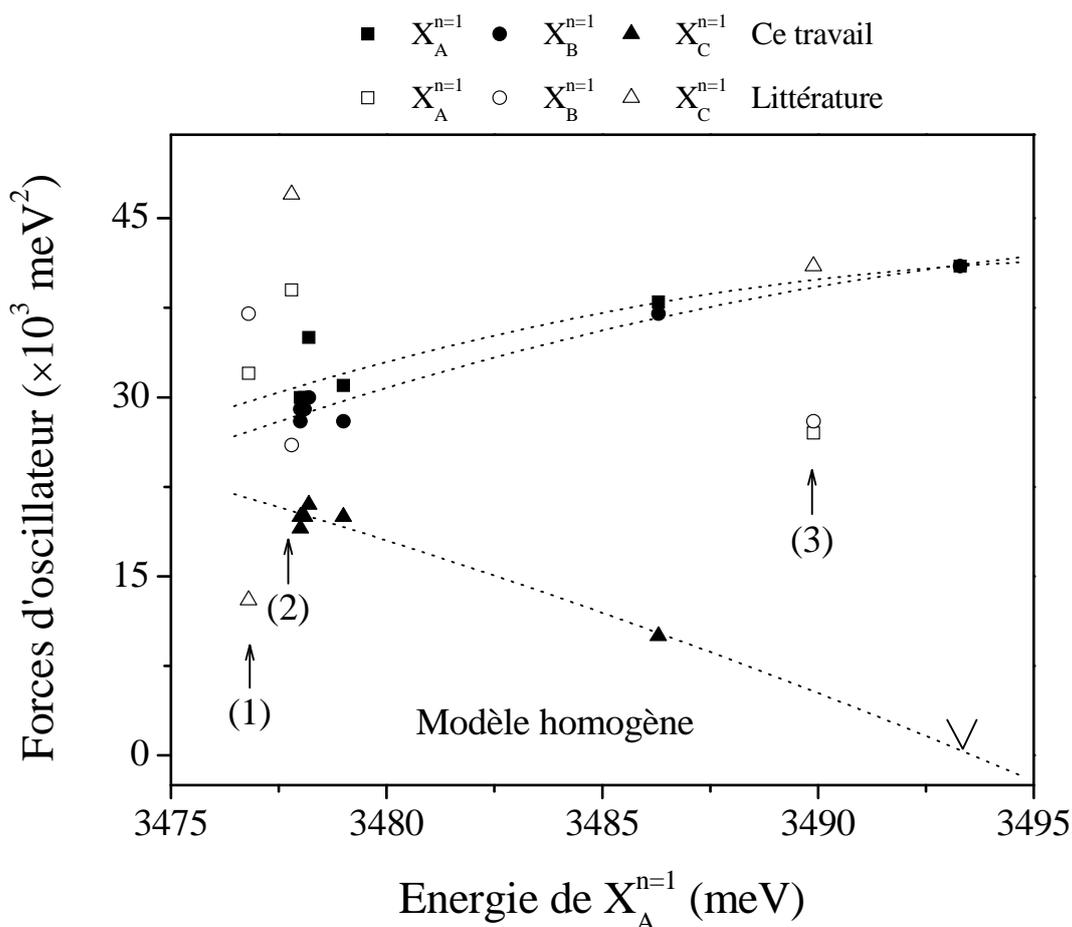


Figure III-24: Valeurs des forces d'oscillateur des trois transitions excitoniques $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ déduites des ajustements avec le modèle homogène ainsi que les valeurs données par (1) Stepniewski et al. [33], (2) Siozade et al. [30] et (3) Pau et al. [34] et déduites du même modèle. Les courbes pointillées sont des guides pour l'oeil.

Les forces d'oscillateur déterminées dans ce travail sont différentes d'un échantillon à l'autre suivant les contraintes et d'un modèle d'ajustement à l'autre mais la tendance est la

même pour les deux modèles. Les valeurs publiées dans la littérature sont toutes déduites du modèle homogène, la discussion va porter uniquement sur les valeurs données par ce modèle tout en tenant compte de l'état de contrainte dans les échantillons étudiés.

Les échantillons qui ont été étudiés par [30] et [33] ont à peu près le même état de contrainte que nos échantillons autosupportés ($E(X_A^{n=1}) = 3477,8$ meV et $E(X_A^{n=1}) = 3476,8$ meV pour [30] et [33] respectivement). Cependant, les valeurs des forces d'oscillateur obtenues dans ce travail sont cohérentes tandis que celles de [30,33] ne sont pas cohérentes ni entre elles ni avec nos résultats non plus. Quant à l'échantillon étudié par [34], il présente une contrainte légèrement supérieure à celle de T250A ($E(X_A^{n=1}) = 3486,3$ meV pour T250A et $E(X_A^{n=1}) = 3489,9$ meV pour [34]), cependant, ces forces d'oscillateur sont très différentes des nôtres ainsi que de celles prévues théoriquement. Cette comparaison nous permet de dire que la disponibilité de la réflectivité résolue en temps en plus de la réflectivité continue nous a permis de trouver des valeurs cohérentes des forces d'oscillateur.

3-3-5) Les élargissements:

Les élargissements homogènes γ , caractérisant l'interaction phonon-exciton dans un matériau sont négligeables à 5 K par rapport à l'élargissement inhomogène, ils sont inférieurs à 0,1 meV. Dans *le chapitre IV*, nous nous intéresserons à la dépendance en température de ce paramètre.

Les élargissements inhomogènes caractérisant le désordre structural (défauts, dislocations, inhomogénéité latérale...) dans un matériau sont directement accessibles avec le modèle inhomogène. Selon le modèle homogène, l'élargissement inhomogène est considéré égal au paramètre d'élargissement global déterminé à basse température (5 K), l'élargissement homogène étant négligeable à cette température.

Dans *le tableau III-7*, sont reportées les différentes valeurs trouvées dans ce travail ainsi que d'autres publiées dans la littérature.

Echantillon	Exciton	Modèle homogène Γ_i (5 K) (meV)	Modèle inhomogène σ_i (meV)	Référence
H46-2, H46-3, H79-5 H111-5 et T478A GaN autosupporté (EPVH)	$X_A^{n=1}$	$1,2 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,05$	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	$1,3 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,05$	
	$X_C^{n=1}$	$3,5 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,3$	
T250A GaN épitaxié sur saphir (EPVH)	$X_A^{n=1}$	$2,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,05$	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	$2,3 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,05$	
	$X_C^{n=1}$	6 ± 1	$3,4 \pm 0,5$	
L155 GaN épitaxié sur saphir par ELOG (EPVH)	$X_A^{n=1}$	$1,7 \pm 0,1$	$0,93 \pm 0,05$	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	$1,8 \pm 0,1$	$0,98 \pm 0,05$	
	$X_C^{n=1}$	---	---	
GaN épitaxié sur saphir (EJM)	$X_A^{n=1}$	2,4	---	[30]
	$X_B^{n=1}$	3,2		
	$X_C^{n=1}$	14		
GaN épitaxié sur saphir (EJM)	$X_A^{n=1}$	2,5	---	[33]
	$X_B^{n=1}$	2,5		
	$X_C^{n=1}$	26,5		
GaN épitaxié sur saphir (EPVOM)	$X_A^{n=1}$	$0,7 \pm 0,2$	---	[34]
	$X_B^{n=1}$	$1,5 \pm 0,2$		
	$X_C^{n=1}$	$3,1 \pm 0,8$		

Tableau III-7: Valeurs des élargissements des trois excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ des différents échantillons étudiés dans ce travail ainsi que certaines valeurs publiées dans la littérature.

En ce qui concerne les valeurs d'élargissement obtenues dans ce travail, les échantillons autosupportés présentent les valeurs les moins importantes. Ils sont plus relaxés que T250A et L155 (~ 0,5 kbar contre 5,5 et 10 kbar respectivement), beaucoup plus épais (0,5 à 1 mm contre quelques micromètres) et ont moins de dislocations (quelques 10^6 cm^{-2} contre quelques 10^8 cm^{-2}), ce qui peut justifier les valeurs obtenues. Quant aux échantillons L155 et T250A, ils présentent des valeurs différentes d'élargissements bien qu'ils soient tous

les deux épitaxiés sur saphir. En effet, le L155 présente une valeur inférieure à celle de T250A, cela est certainement dû à la différence entre les méthodes de croissance utilisées aboutissant à des qualités différentes.

Concernant les résultats de la littérature répertoriés dans *le tableau III-7*, nous avons la même observation que pour les forces d'oscillateur ; dans le cas où ces dernières sont plus fortes que nos valeurs, les élargissements sont plus forts, cela est dû évidemment au fait que les forces d'oscillateur et les élargissements sont liés lors de la procédure d'ajustement des spectres de réflectivité continue dans un modèle homogène.

3-4) Conclusion:

Dans la partie précédente, nous avons montré comment la combinaison de la réflectivité continue et de la réflectivité résolue en temps nous permet de séparer les paramètres d'ajustement des transitions excitoniques (élargissement et force d'oscillateur), cela nous a permis d'étudier la dépendance en contrainte de la force d'oscillateur et d'avoir des élargissements dont les valeurs traduisent la qualité des échantillons étudiés.

4) Indice optique dans GaN (L155):

Lors de l'enregistrement des spectres de réflectivité de l'échantillon L155, des oscillations modulées ont été observées dans la gamme d'énergie inférieure à l'énergie de bande interdite. Cette surmodulation du spectre de réflectivité est sans conteste liée à la structure de l'échantillon L155 élaboré par ELOG et composé de deux couches de GaN d'épaisseurs et de qualité différentes séparées par des masques de SiN occupant 30 % de la surface totale de l'échantillon. Une étude de cet échantillon par ellipsométrie s'est donc avérée nécessaire pour identifier l'origine de ce phénomène et pour déterminer l'indice complexe $N = n + iK$ de l'échantillon en question. La réflectivité de L155 dans la gamme d'énergie voisine du gap est présentée sur la figure III-25.

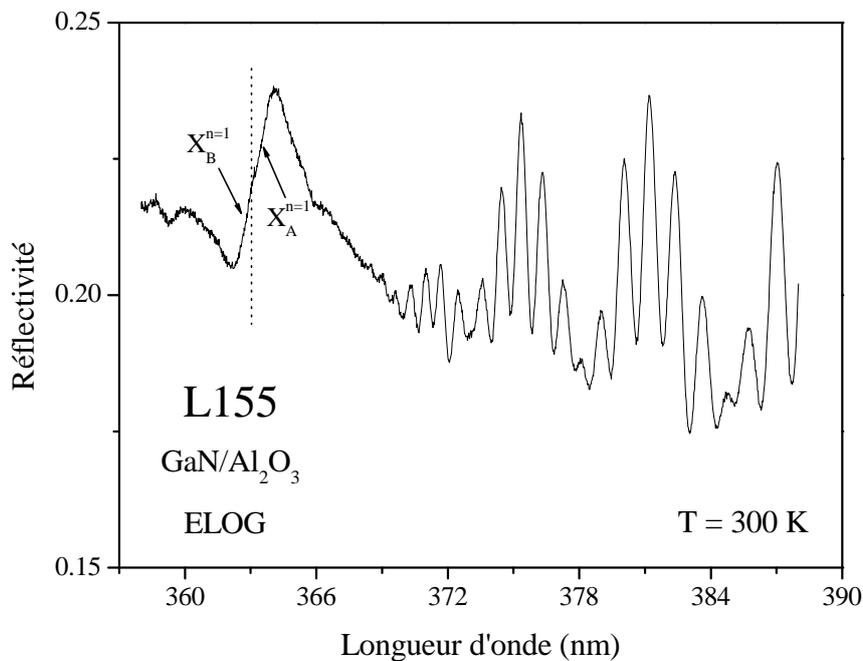


Figure III-25: Réflectivité de l'échantillon L155 enregistrée à 300 K dans les zones de transparence et d'absorption.

Les spectres ellipsométriques de l'échantillon L155 sont présentés sur la figure III-26, ils sont enregistrés de 330 nm à 440 nm par pas de 2 nm. Dans cette gamme d'énergie, les oscillations de petites périodes ne sont pas observées du fait que le pas en longueur d'onde entre deux points de mesure successifs est grand (2 nm). Comme le montre cette figure, la

transition entre la zone transparente et la zone absorbante est très claire sur ces spectres, elle correspond à la fin des oscillations de $\tan(\psi)$ en partant des grandes longueurs d'onde.

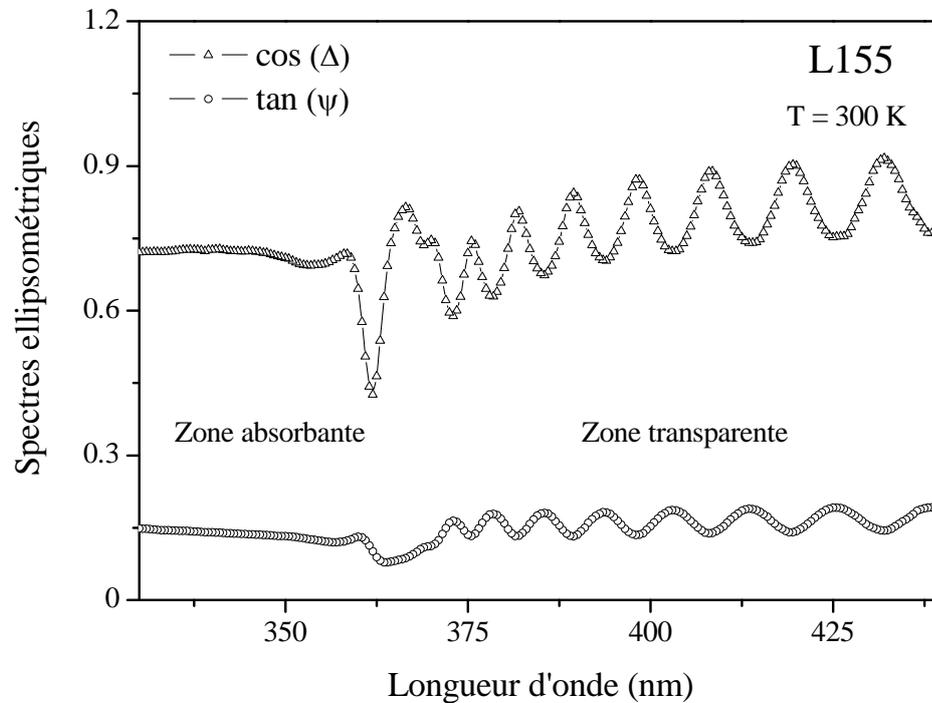


Figure III-26: Spectres ellipsométriques de l'échantillon L155.

Comme pour la réflectivité, un modèle théorique doit être proposé pour déduire les valeurs effectives d'épaisseur et d'indices optiques des échantillons.

4-1) Structure de l'échantillon L155:

La structure de l'échantillon L155 en fonction de la profondeur a été divisée en quatre zones: le substrat de saphir considéré comme semi-infini, une première couche de GaN de qualité cristalline moyenne, la zone des masques qui est constituée de masques de SiN de 3 μm de largeur séparées par des ouvertures de 7 μm de largeur et une dernière couche de GaN, recouvrant le tout, de très bonne qualité obtenue par épitaxie latérale jusqu'à la coalescence. Afin d'anticiper la modélisation des spectres de réflectivité et d'ellipsométrie, la structure du L155 a été divisée en deux systèmes différents dont l'association doit expliquer la modulation des oscillations trouvées ; cette structure est représentée sur la figure III-27:

- le premier noté système 1, est composé:
 - d'une couche de GaN d'épaisseur d_1 ,
 - d'un substrat de saphir semi-infini.

- le deuxième noté système 2, est composé:
 - d'une première couche de GaN d'épaisseur d'_1 ,
 - d'un masque de SiN d'épaisseur d'_2 ,
 - d'une deuxième couche de GaN d'épaisseur d'_3 ,
 - d'un substrat de saphir semi-infini et identique à celui du système 1.

avec: $d_1 = d'_1 + d'_2 + d'_3$.

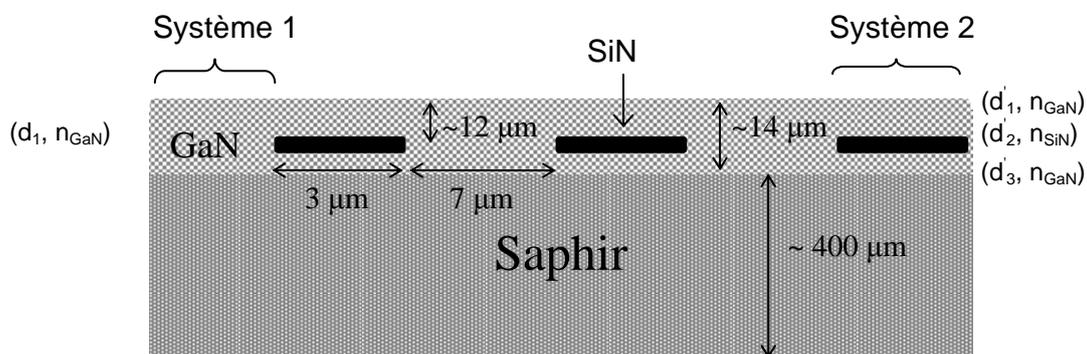


Figure III-27: Modélisation de l'échantillon L155 par une structure à deux systèmes de couches.

Le système "1" constitue environ 70 % de la surface totale de l'échantillon.

4-2) Simulation:

La procédure choisie pour analyser les échantillons de GaN consiste à diviser les spectres expérimentaux en deux parties:

- Une première partie qui concerne les longueurs d'onde inférieures au gap dans laquelle les indices réel et imaginaire peuvent être extraits par une minimisation point par point en ellipsométrie.
- Une deuxième partie qui concerne les longueurs d'onde supérieures au gap où le GaN est transparent et où il est possible de déterminer l'épaisseur de l'échantillon.

Pour la gamme haute énergie (basse longueur d'onde), GaN est absorbant et la profondeur sondée par le faisceau lumineux incident est inférieure à l'épaisseur de la couche supérieure de GaN. Dans ce cas, les spectres d'ellipsométrie peuvent être traités comme provenant d'un échantillon de GaN massif pour lequel une inversion directe des équations d'ellipsométrie est possible. L'indice complexe $n + iK$ de GaN à 300 K a été obtenu par une minimisation point par point, cet indice reflète la présence de résonances excitoniques bien claires même à 300 K vue la qualité de l'échantillon étudié. La figure III-28 présente l'évolution de n et K dans la zone d'absorption de GaN pour l'échantillon L155.

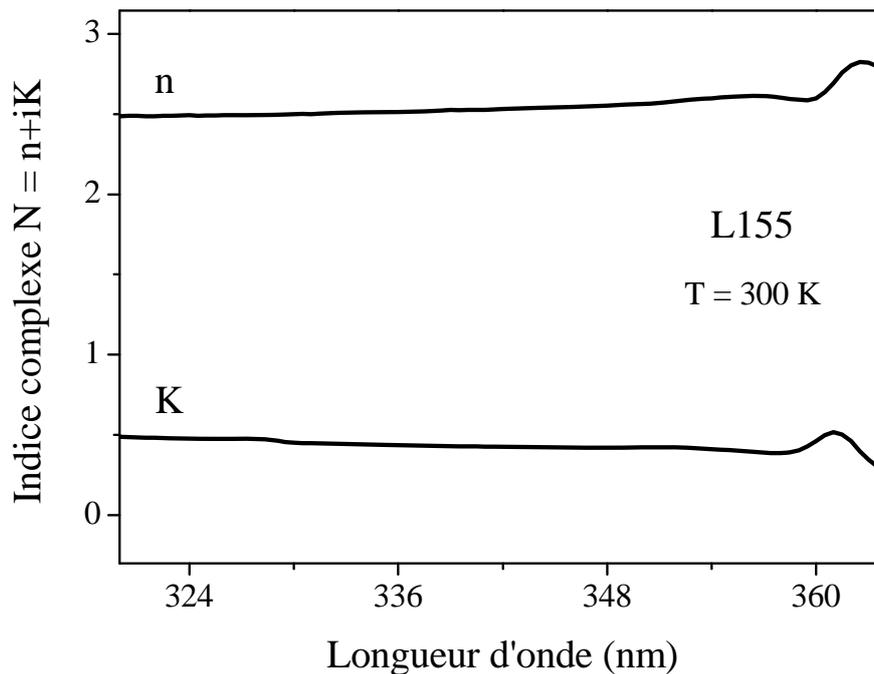


Figure III-28: Détermination de l'indice complexe de GaN (échantillon L155) dans la zone absorbante déduite de l'analyse ellipsométrique.

Pour les basses énergies, GaN est transparent et toute la profondeur de l'échantillon est sondée. Dans ce cas, toutes les parties de l'échantillon doivent être prises en compte selon les deux systèmes de couches sur un substrat déjà définis ci-dessus.

La couche de GaN épitaxié directement sur saphir est traitée comme une couche plane et homogène d'épaisseur environ 2 à 3 μm et d'indice complexe voisin de celui d'un échantillon épitaxié sur silicium précédemment étudié au laboratoire [35]. La couche supérieure de GaN est traitée comme la précédente avec une épaisseur d'environ 12 μm et d'indice qui sera ajusté en prenant comme point de départ celui de la couche inférieure. Quant

à la couche contenant des masques, elle est plus difficile à modéliser. Il a été montré par un calcul réalisé par l'équipe électromagnétisme du laboratoire que le phénomène de diffraction est négligeable dans une telle structure [36]. Cela vient du fait que la distance entre les masques (de l'ordre de 7 μm) est très grande par rapport aux longueurs d'onde balayées (autour de 0,37 μm). Puisque les masques (d'épaisseur $\sim 100 \text{ \AA}$) occupent environ le tiers de la surface de l'échantillon, le champ électrique de l'onde lumineuse réfléchi par la couche supérieure de GaN a été traité comme une somme des amplitudes des champs électriques des ondes provenant pour 30 % des zones couvertes de SiN et 70 % des zones de GaN. L'épaisseur de cette couche sera fixée à 11 μm qui est très proche de la valeur communiquée par l'équipe de croissance (12 μm). Quant à l'indice de SiN qui est encore mal connu, il a été pris constant et complexe, sa valeur choisie est $n+ik = 2+3i$. La partie réelle est voisine de celle du silicium et la partie imaginaire rend compte de l'absorption due à l'état perturbé de la zone de contact entre les masques et la couche de GaN. Cette zone contenant les masques est donc traitée comme un milieu effectif dont l'indice et l'épaisseur n'ont pas indépendamment de signification simple.

Dans le cadre du traitement cohérent de la lumière, le coefficient de réflexion global en intensité du système 1+2 s'écrit comme suit:

$$r(E) = \frac{\sqrt{0,7} \times r_1(E) + \sqrt{0,3} \times r_2(E)}{\sqrt{0,7} + \sqrt{0,3}} \quad (\text{III-22})$$

où $r_1(E)$ et $r_2(E)$ sont les coefficients de réflexion des systèmes 1 et 2.

Le coefficient de réflexion en intensité s'écrit alors:

$$R = r \cdot r^* \quad (\text{III-23})$$

L'ajustement du spectre de réflectivité enregistré de 367 à 387 nm a été réalisé pour une couche tampon de GaN de 2 μm d'épaisseur et ayant le même indice complexe qu'un échantillon de GaN épitaxié sur silicium [35] mais translaté de 20 meV vers les hautes énergies pour rendre compte de l'état très contraint de l'échantillon. Pour la couche supérieure de GaN d'épaisseur 11 μm , nous avons considéré au départ le même indice pris pour la couche tampon, ce dernier a été légèrement touché d'une façon non significative. Les spectres expérimental et calculé de réflectivité ainsi obtenus sont présentés dans *la figure III-29*. Du fait que le spectre de réflectivité est enregistré avec une grande résolution, deux périodes

différentes sont observées sur ce spectre: la plus petite est liée à la couche de GaN d'épaisseur $d_1 \approx 13 \mu\text{m}$, et la plus grande est liée à la couche supérieure de GaN d'épaisseur $d_1 \approx 11 \mu\text{m}$.

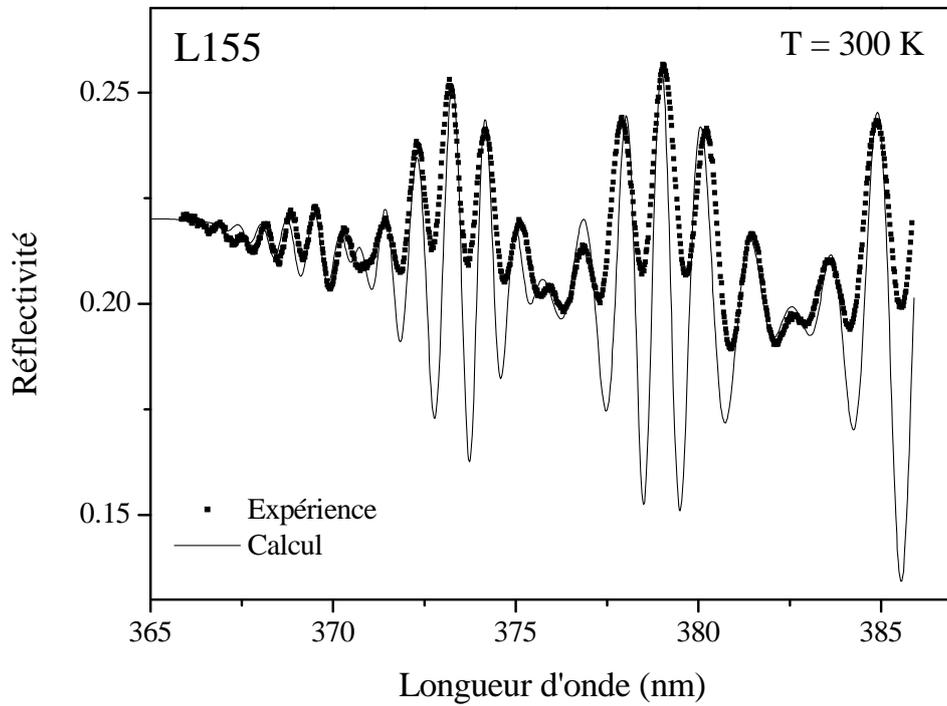


Figure III-29: Spectres de réflectivité expérimental et calculé dans le domaine de basses énergies.

4-3) Conclusion:

En conclusion, nous pouvons dire que le modèle de la structure est approximatif et contient un grand nombre de paramètres inconnus (indices des masques, qualité cristalline et existence ou non de vide au niveau des masques...). Cependant, en utilisant des valeurs d'indice possibles et une description de la structure en accord avec les informations de l'équipe de croissance, nous parvenons à reproduire les deux périodes d'oscillation.

5) Conclusion générale:

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés extrinsèques et intrinsèques de plusieurs échantillons de GaN massif.

Grâce à l'analyse des spectres de photoluminescence, nous avons pu identifier les différents pics de luminescence et déduire l'énergie de liaison des donneurs présents dans les couches. Une étude en fonction de la température a été effectuée pour essayer de comprendre les phénomènes accompagnants l'échauffement d'un échantillon et leur influence sur le comportement des pics.

L'analyse combinée des spectres de réflectivité continue et résolue en temps nous a permis de déterminer les valeurs des différents paramètres (forces d'oscillateur et élargissements) relatifs aux excitons (intrinsèques) avec plus de précision que les valeurs déjà publiées dans la littérature. Etant plus réaliste, le modèle inhomogène a été utilisé pour déduire les valeurs des divers paramètres ; il permet de déterminer séparément les deux types d'élargissement dépendant de la température d'une part et de la qualité d'un échantillon d'autre part. Toutefois, le modèle homogène nous a servi à comparer nos résultats avec ceux de la littérature, vu que ces derniers sont déduits de ce modèle. La détermination des paramètres en combinant les deux types de réflectivité nous a permis aussi de déduire l'évolution des forces d'oscillateur en fonction de la contrainte, ce qui n'a jamais été possible avec la réflectivité continue toute seule.

Enfin, l'échantillon L155 épitaxié par EPVOM en utilisant l'ELOG a été étudié par ellipsométrie et réflectivité afin d'interpréter l'origine des oscillations modulées qui sont présentes dans les spectres de réflectivité ; cette modulation est attribuée à la structure complexe de l'échantillon en question, qui fait intervenir des masques de SiN ayant un indice très différent de celui de GaN.

Liste de références

- [1] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Krichner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Phys. Rev. B* **60**, 1471 (1999).
- [2] A. Wysmolek, K.P. Korona, R. Stepniewski, J.M. Baranowski, J. Bloniarz, M. Potemski, R.L. Jones, D.C. Look, J. Kuhl, S.S. Park, and J.H. Lee, *Phys. Rev. B* **66**, 245317 (2002).
- [3] J. A. Freitas, W.J. Moore, and B.V. Shanabrook, *Phys. Rev. B* **69**, 157301 (2004).
- [4] K. Pakula, A. Wysmolek, K.P. Korona, J.M. Baranowski, R. Stepniewski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Krukowski, M. Wroblewski, and S. Porowski, *Solid State Communications* **97**, 919 (1996).
- [5] K. Meyer, *III-V Nitrides*, édité par F. A. Ponce, T. D. Moustakas, I. Akasaki et B. A. Monemar, p 497, 1997.
- [6] J. M. Baranowski *et al.*, *III-Nitrides*, édité par F. A. Ponce, T. D. Moustakas, I. Akasaki et B. A. Monemar, p 393, 1997.
- [7] H. Teisseyre, G. Nowak, M. Leszczynski, I. Grzegory, M. Bockowski, S. Krukowski, S. Porowski, M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K.J. Ebeling, and G. Karczewski, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1**, **13**, (1996).
- [8] D. Volm, K. Oettinger, T. Streibl, D. Kovalev, M. Ben-Choren, B. Diener, K. Meyer, J. Majewski, L. Eckey, A. Hoffman, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Rev. B* **53**, 16543 (1996).
- [9] F. Calle, F.J. Sanchez, J.M.G. Tijero, M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, and R. Beresford, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 1396 (1997).
- [10] B. J. Skromme *et al.*, *III-V Nitrides*, édité par F. A. Ponce, T. D. Moustakas, I. Akasaki et B. A. Monemar, p 713, 1997.
- [11] J. P. Dean, J.D. Cuthbert, D.G. Thomas, and R.T. Lynch, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 122 (1967).

-
- [12] D. C. Reynolds, C.W. Litton, and T.C. Collins, Phys. Rev **174**, 845 (1968).
- [13] D. C. Reynolds, C.W. Litton, and T.C. Collins, Phys. Rev **177**, 1161 (1969).
- [14] D. C. Reynolds and T.C. Collins, Phys. Rev **185**, 1099 (1969).
- [15] D. C. Reynolds, C.W. Litton, R.J. Almassi, S.B. Nam, J.P. Dean, and D.R. Clarke, Phys. Rev. B **13**, 2506 (1976).
- [16] B. J. Skromme *et al.*, *III-V Nitrides*, édité par F. A. Ponce, T. D. Moustakas, I. Akasaki et B. A. Monemar, 1997.
- [17] A. Fiorek, J.M. Baranowski, A. Wyszomolek, K. Pakula, and M. Wojdak, Acta Phys. Pol. A **92**, 742 (1997).
- [18] A. Wyszomolek *et al.*, Proceedings of the International Workshop on Nitride Semiconductors (2000), Tokyo (Japan), Institute of Pure and Applied Physics. Conf. Series No.1, p 579.
- [19] B. Gil, O. Briot, and R.L. Aulombard, Phys. Rev. B **52**, R17028 (1995).
- [20] W. Shan, A.J. Fischer, J.J. Song, G.E. Bulman, H.S. Kong, M.T. Leonard, W.G. Perry, M.D. Bremser, and R.F. Davis, Appl. Phys. Lett. **69**, 740 (1996).
- [21] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, J. Appl. Phys. **86**, 3721 (1999).
- [22] D. Bimberg, M. Sondergeld, and E. Grobe, Phys. Rev. B **4**, 3451 (1971).
- [23] D. Kovalev, B. Averboukh, D. Volm, K. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki, Phys. Rev. B **54**, 2518 (1996).
- [24] M. Smith, G.D. Chen, J.Y. Lin, H.X. Jiang, M. Asif Khan, C.J. Sun, Q. Chen, and J.W. Yang, J. Appl. Phys. **79**, 7001 (1996).
- [25] C. F. Klingshirn, *Semiconductor optics*, édité par Springer, Berlin, 1997.
- [26] K. P. Korona, A. Wyszomolek, K. Pakula, R. Stepniewski, J.M. Baranowski, I. Grzegory, B. Lucznik, M. Wroblewski, and S. Porowski, Appl. Phys. Lett. **69**, 788 (1996).

- [27] M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K.J. Ebeling, H. Teisseyre, G. Nowak, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, and G. Karczewski, *J. J. Appl. Phys. Part 2* **36**, L1634 (1997).
- [28] S. L. Chuang and C.S. Chang, *Phys. Rev. B* **54**, 2491 (1996).
- [29] A. Shikani, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **81**, 417 (1996).
- [30] L. Siozade, *Spectroscopie optique de couches massives de GaN et d'hétérostructures (In,Ga)N/GaN*, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 2000.
- [31] V. A. Savastenko and A.U. Sheleg, *Phys. Stat. Sol. (a)* **48**, K135 (1978).
- [32] B. Gil, F. Hamdani, and H. Morkoc, *Phys. Rev. B* **54**, 7678 (1996).
- [33] R. Stepniewski, K.P. Korona, A. Wysmolek, J.M. Baranowski, K. Pakula, M. Potemski, G. Martinez, I. Grzegory, and S. Porowski, *Phys. Rev. B* **56**, 15151 (1997).
- [34] S. Pau, H. Liu, J. Kuhl, J. Ringling, H.T. Grahm, M.A. Khan, C.J. Sun, M. Ambacher, and M. Stutzmann, *Phys. Rev. B* **57**, 7066 (1998).
- [35] N. Antoine-Vincent, *Recherche du couplage fort lumière-matière dans des microcavités nitrurées*, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 2003.
- [36] G. Granet, Communication personnelle (2005).

Chapitre IV

Interaction phonon-exciton dans GaN massif

Malgré les nombreuses applications technologiques viables à base des nitrures d'élément III et de leurs alliages, les propriétés intrinsèques fondamentales des nitrures, telles que l'interaction phonon-électron et certains paramètres physiques restent encore à comprendre ou à déterminer. Contrairement aux effets extrinsèques tels que les défauts de croissance, les impuretés, les contraintes... qui affectent les propriétés des dispositifs et qui peuvent être contrôlés en améliorant les méthodes de croissance et de fabrication, les propriétés intrinsèques ne sont pas contrôlables. Néanmoins, il est important de bien comprendre les phénomènes qui les régissent afin d'optimiser le fonctionnement des dispositifs.

1) Généralités:

Les propriétés intrinsèques sont principalement gouvernées par le comportement des électrons de valence dans le cristal. Néanmoins, il n'est pas évident de résoudre un Hamiltonien impliquant un grand nombre d'électrons et d'ions. Plusieurs approximations ont été proposées telles que l'approximation adiabatique selon laquelle les électrons suivent instantanément le mouvement des ions du réseau cristallin. Cette approximation est basée sur le fait que les ions du réseau sont beaucoup plus lourds que les électrons. Dans ce contexte, l'Hamiltonien d'un cristal peut être considéré comme la somme d'un Hamiltonien électronique H_e représentant le mouvement d'électrons, d'un Hamiltonien H_{ph} caractérisant le mouvement des ions (les vibrations de réseau) et un Hamiltonien H_{e-ph} décrivant l'interaction électron-réseau. Les parties électronique et vibrationnelle sont traitées au premier ordre tandis que l'interaction électron-phonon est traitée en perturbation.

1-1) Structure électronique:

Dans les dernières années, plusieurs méthodes ont été développées dans le but de résoudre l'Hamiltonien électronique He et de calculer la structure de bande électronique des semi-conducteurs nitrurés de type würtzite [1,2]. D'une façon générale, pour les semi-conducteurs nitrurés ayant une structure würtzite apparentant au groupe d'espace C_{6v}^4 , le minimum de la bande de conduction est localisé au centre de la zone de Brillouin dont le voisinage est presque entièrement composé des états *s* de l'azote et des cations. De même, le maximum de la bande de valence se trouve dans le centre de la zone de Brillouin dont le voisinage est presque entièrement constitué d'états *p* de l'azote.

1-2) Vibration du réseau:

Afin de résoudre la partie de l'Hamiltonien concernant les vibrations du réseau, plusieurs méthodes ont été utilisées pour calculer les courbes de dispersion des phonons [3-9]. La théorie de groupe appliquée aux phonons du point Γ de la zone de Brillouin prédit l'existence de huit modes: soient $(2A_1+2B_1+2E_1+2E_2)$ appartenant aux représentations irréductibles du groupe d'espace C_{6v}^4 . Parmi ces modes, les modes acoustiques Γ_{ac} ont des symétries A_1+E_1 et les modes optiques Γ_{opt} de grandes longueurs d'onde ont des symétries $A_1+2B_1+E_1+2E_2$. Les fréquences et les propriétés de six modes optiques, $A_1(TO)+A_1(LO)+E_1(TO)+E_1(LO)+2E_2$ ont été largement examinées par la diffusion Raman de premier ordre ; les modes B_1 étant inactif avec ce type de spectroscopie. Les modes A_1 et E_1 sont à la fois Raman et infra-rouge actifs tandis que le mode non polaire E_2 est seulement Raman actif. Les mouvements des quatre atomes de la cellule primitive de GaN würtzite associés aux modes optiques sont représentés dans *la figure IV-1*. La première zone de Brillouin de la structure würtzite dans l'espace réciproque et la relation de dispersion des phonons dans certaines directions de très haute symétrie de la même structure sont rappelées dans *la figure IV-2*.

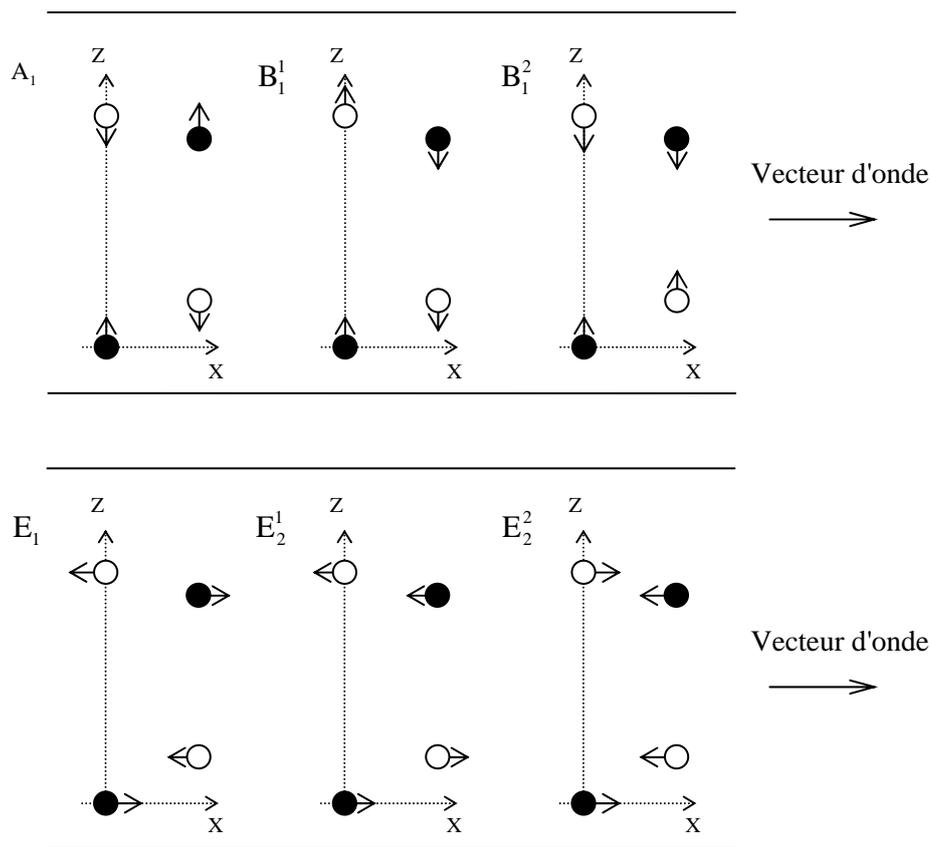


Figure IV-1: Symétrie des déplacements des quatre atomes de la cellule primitive de GaN associés aux modes optiques.

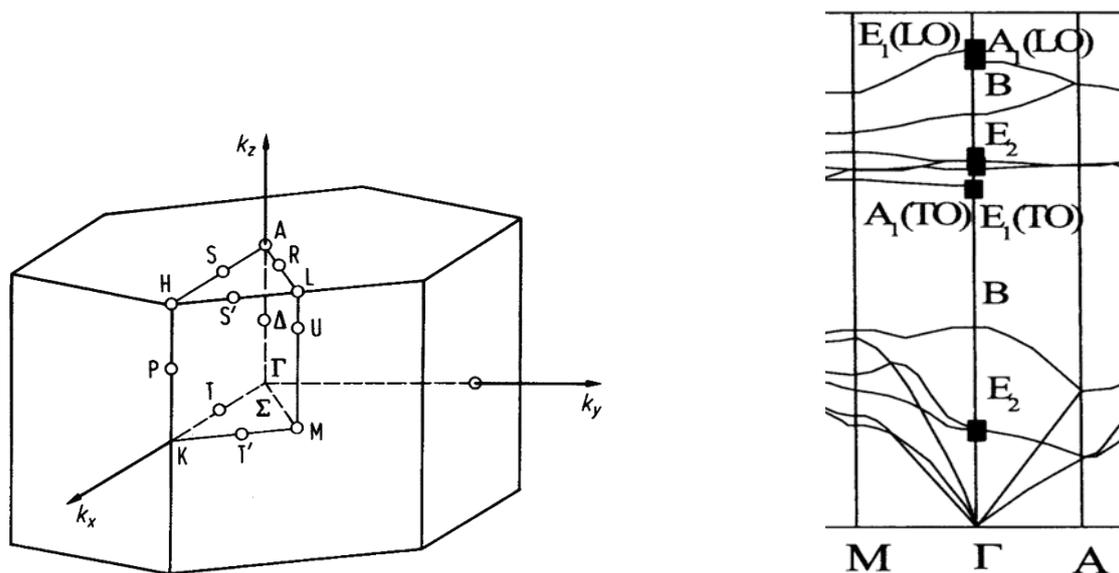


Figure IV-2: Première zone de Brillouin de la structure wurtzite (à gauche) ainsi que les courbes de dispersion des phonons de la même structure selon les directions de symétrie M et A [10] (à droite).

1-3) Interaction électrons-phonons:

L'influence des phonons sur le mouvement des électrons est traitée en perturbation. Il existe plusieurs types d'interaction phonon-électron telles que l'interaction de Fröhlich avec les phonons optiques longitudinaux (LO), l'interaction de type déformation de potentiel avec les phonons optiques et les phonons acoustiques mais aussi l'interaction piézoélectrique avec les phonons acoustiques. L'interaction de Fröhlich est une interaction coulombienne entre les électrons et le champ électrique longitudinal produit par les phonons LO. L'interaction de type déformation de potentiel est causée par le déplacement des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre affectant la structure de la bande électronique. Dans les cristaux non-centrosymétriques, le champ de contrainte produit un champ électrique à travers l'effet piézoélectrique qui peut activer les phonons acoustiques dans certaines directions. Les interactions entre les électrons et les phonons affectent clairement les propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs. Les phonons peuvent ainsi participer à l'émission dans la zone proche du gap et aux processus d'absorption proche des transitions fondamentales où ils élargissent les pics d'émission. Toutes ces interactions sont schématisées d'une façon simplifiée sur la figure IV-3.

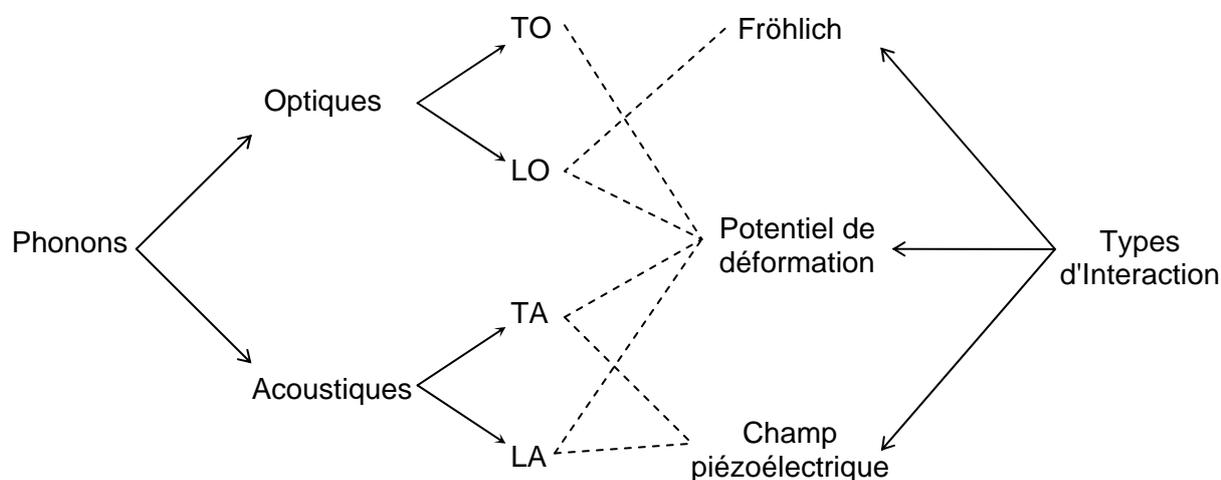


Figure IV-3: Schématisation des différents types d'interaction entre les phonons et les électrons.

En résumé, l'interaction des phonons avec les électrons a pour effet de faire passer l'électron d'un état à un autre, tout en réduisant la mobilité des porteurs et en augmentant par la même la résistivité du matériau. La maîtrise de l'évolution de l'interaction phonon-électron s'avère donc nécessaire pour améliorer les dispositifs à base des semi-conducteurs.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'interaction phonon-exciton dans du GaN massif en fonction de la température. Cette étude est essentiellement basée sur la compréhension de l'évolution des élargissements homogènes des excitons lorsque la température de l'échantillon varie de 5 à 300 K. Par la même occasion, nous étudierons aussi l'effet de la température sur les énergies des transitions excitoniques et les forces d'oscillateur.

2) Interaction électron-phonon, considérations théoriques:

D'une façon générale, les électrons et les trous sont créés et annihilés par paires. Ainsi, on peut réécrire l'Hamiltonien traduisant l'interaction électron-phonon sous la forme d'un Hamiltonien d'interaction exciton-phonon H_{ph-ex} [11]:

$$H_{ph-ex} = \sum_{n,n',k,q} V^{nn'}(q) B_{n,k+q}^+ B_{n',k} (a_q + a_{-q}^+) \quad (IV-1)$$

où (B^+, B) et (a^+, a) sont les opérateurs de création et d'annihilation de l'exciton et du phonon respectivement. L'interaction exciton-phonon est faible et peut être considérée comme la somme des interactions électron-phonon et trou-phonon agissant séparément sur l'électron et le trou formant le complexe excitonique. Ainsi, $V^{nn'}$ est l'élément de matrice de l'interaction phonon-exciton donné par l'équation suivante [11,12]:

$$V^{nn'} = \int d^3r \phi_n^*(r) \phi_{n'}(r) \left[F_q^e \exp\left(-\frac{im_e \vec{q} \cdot \vec{r}}{M}\right) - F_q^h \exp\left(\frac{im_h \vec{q} \cdot \vec{r}}{M}\right) \right] \quad (IV-2)$$

où m_e et m_h sont les masses de l'électron et du trou respectivement. $M = m_e + m_h$ est la masse totale. $\phi_n(r)$ est la fonction d'onde de l'exciton relative au nombre quantique n , \vec{q} le vecteur d'onde du phonon et $\hbar\omega(\vec{q})$ l'énergie du phonon, F_q^e et F_q^h sont les constantes de couplage phonon-électron et phonon-trou respectivement.

2-1) Interaction excitons-phonons acoustiques:

Concernant l'interaction des excitons avec les phonons acoustiques, deux types d'interaction peuvent avoir lieu:

La première est l'interaction impliquant les potentiels de déformation, dans ce cas on écrit [13]:

$$F_q^{e(h)} = \sqrt{\frac{\hbar q}{2\rho v V}} D_{e(h)} \quad (\text{IV-3})$$

où v est la vitesse du son, ρ est la densité du cristal, D_e et D_h sont les potentiels de déformation de la bande de conduction et de valence respectivement. Notons que les phonons acoustiques transverses (TA) induisent une contrainte de cisaillement qui diminue leur contribution par rapport à celle des phonons acoustiques longitudinaux (LA).

La deuxième est l'interaction piézoélectrique qui s'écrit de la façon suivante dans les structures würtzite:

$$F_{q,TA(LA)}^e = F_{q,TA(LA)}^h = \frac{4\pi e}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho v_{TA(LA)} q}} \left[e_{15} \sin^2 \theta (U_z \sin \theta + U_y \cos \theta) + e_{13} U_y \sin \theta \cos \theta + e_{33} U_z \cos^2 \theta \right] \quad (\text{IV-4})$$

où v_{TA} et v_{LA} sont les vitesses de phonons transverses et longitudinaux respectivement. U_i ($i = x, y, z$) est le déplacement des atomes dans la cellule unitaire. θ est l'angle entre \vec{q} et l'axe [0001] et e_{15} , e_{33} et e_{13} sont les composantes non nulles du tenseur piézoélectrique.

2-2) Interaction excitons-phonons optiques transverses (TO):

L'interaction de l'exciton avec les phonons optiques transverses (TO) non polaires est décrite via le potentiel de déformation. Cette interaction peut être resumée par l'équation suivante:

$$F_q^{e(h)} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu N \omega}} \frac{D_{e(h)}}{a} \quad (\text{IV-5})$$

où μ est la masse réduite des atomes dans la cellule unitaire, N est le nombre de cellules dans le cristal, a est le paramètre de maille et $\hbar\omega$ est l'énergie d'un phonon optique.

2-3) Interaction excitons-phonons optiques longitudinaux (LO):

Dans le cas de phonons LO, il existe une interaction additionnelle d'interaction coulombienne entre le champ électrique longitudinal et les particules chargées constituant l'exciton, elle est connue sous le nom de l'interaction de Fröhlich. F_q s'écrit dans ce cas comme suit:

$$F_q^e = F_q^h = \left[\frac{2\pi e^2 \hbar \omega_{LO}}{Vq^2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-6})$$

où $\hbar\omega_{LO}$ est l'énergie d'un phonon LO, V est le volume du cristal, ϵ_∞ et ϵ_0 sont respectivement les constantes diélectriques haute et basse fréquence. Dans les semi-conducteurs nitrurés d'élément III de type würtzite, les phonons $A_1(\text{TO})$ et $E_1(\text{TO})$ ne sont pas des modes parfaitement transverses, de ce fait, l'interaction de Fröhlich avec ce type de mode peut exister dans certaines directions.

Due à la nature fortement ionique des semi-conducteurs à base de nitrures, l'interaction Fröhlich est la plus importante parmi toutes les interactions. Elle domine les facteurs agissant sur les élargissements des transitions excitoniques.

3) Effet des interactions excitons-phonons sur l'élargissement homogène:

L'élargissement γ d'une transition excitonique est fortement influencé par l'interaction exciton-phonon dans toutes ses formes. L'élargissement homogène d'un exciton dans l'état 1S peut être écrit comme la somme des élargissements dus aux différents types d'interaction exciton-phonon, soit:

$$\gamma = \gamma^{ac} + \gamma^{LO} \quad (\text{IV-7})$$

γ^{ac} et γ^{LO} sont les élargissements dus aux interactions entre les électrons d'une part et les phonons acoustiques et les phonons LO respectivement d'autre part.

Pour chacun de ces termes, on peut écrire:

$$\gamma = \pi V \sum_n \int d^3 q (2\pi)^{-3} N(q) |V_{n,1S}(q)|^2 \times \delta(E_{1S} - E_n(q) + \hbar\omega(q)) \quad (IV-8)$$

$N(q) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega(q)}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$ est la fonction de Bose-Einstein des phonons. E_{1S} est l'état

fondamental de l'exciton et $E_n(q)$ est sa relation de dispersion, elle est donnée par:

$$E_n(q) = E_n + \frac{\hbar^2 q^2}{2M} \quad (IV-9)$$

M étant la masse totale de l'électron et du trou, $\hbar\omega$ l'énergie du phonon et $V_{n,1S}(q)$, l'élément de matrice pour l'interaction exciton-phonon.

3-1) Contribution de l'interaction exciton-phonon acoustiques à l'élargissement, γ^{ac} :

L'élargissement dû à l'interaction exciton-phonon acoustique peut être écrit en terme de la contribution de l'interaction de type déformation de potentiel et du champ piézoélectrique comme suit:

$$\gamma^{ac} = \gamma^D + \gamma^P \quad (IV-10)$$

Pour un exciton dans son état fondamental 1S ($k=0$), la relation décrivant la conservation d'énergie d'un phonon absorbé s'écrit:

$$E_n + \frac{\hbar^2 q^2}{2M} - E_{1S} - \hbar v q = 0 \quad (IV-11)$$

où v est la vitesse angulaire moyenne du son.

En substituant les équations (IV-3) et (IV-11) dans (IV-8) pour $n = 1$, on obtient:

$$\gamma^D / k_B T = (M^2 / \pi V \hbar^3 \rho) \times \left[D_e (1 + a_B^* P_e^2)^{-2} - D_v (1 + a_B^* P_v^2)^{-2} \right]^2 \quad (IV-12)$$

où $P_i = m_i v / \hbar$ ($i = c$ ou v), ρ est la densité et a_B est le rayon de Bohr de l'exciton.

Typiquement, $P_1 a \ll 1$ et l'équation (IV-12) s'écrit:

$$\gamma^D / k_B T \approx (M^2 / \pi V \hbar^3 \rho) \times (D_e - D_v)^2 \quad (\text{IV-13})$$

Et on propose donc d'écrire:

$$\gamma^D = \gamma_{ph} \cdot T \quad (\text{IV-14})$$

Dans les semi-conducteurs de type würtzite, l'interaction piézoélectrique des électrons et de trous avec les phonons acoustiques (LA et TA) est négligeable par rapport à l'interaction dans le cadre du potentiel de déformation [11].

3-2) Contribution de l'interaction exciton-phonon LO à l'élargissement,

γ^{LO} :

En intégrant l'équation (IV-8), on obtient la contribution des phonons LO à l'élargissement de l'exciton dans son état 1S [11]:

$$\gamma^{LO} = (CM / \hbar^2) \sum_n q_{1,n}^{-1} |V_{1S,n}(q_{1,n})|^2 \quad (\text{IV-15})$$

où q_1 et C sont données par:

$$\hbar^2 q_1^2 / 2M = \hbar \omega_{LO} + E_{1S} - E_n \quad (\text{IV-16})$$

et

$$C = N_{LO}(T) e^2 \hbar \omega_{LO} (\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}) \quad (\text{IV-17})$$

ainsi que $V_{1S,n}(q)$ est donnée par:

$$V_{1S,n}(q) = \int d^3 r \phi_n^*(r) \phi_{1S}(r) \left[\exp\left(\frac{im_n \vec{q} \cdot \vec{r}}{M}\right) - \exp\left(-\frac{im_e \vec{q} \cdot \vec{r}}{M}\right) \right] \quad (\text{IV-18})$$

$\phi(r)$ est la fonction enveloppe de l'exciton, solution de l'équation de Schrödinger suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r r} \right] \phi_n(r) = E_n \phi_n(r) \quad (\text{IV-19})$$

μ est la masse réduite de l'exciton et ε_r est la constante diélectrique relative statique. Le zéro d'énergie est choisi en bas de la bande de conduction, ($-E_n$ est l'énergie de liaison de l'exciton). On définit un paramètre d'élargissement γ_{LO} indépendant de la température:

$$\gamma^{LO} = \gamma_{LO} \cdot N_{LO}(T) \quad (\text{IV-20})$$

Les énergies discrètes des différents états excitoniques sont données par:

$$E_n = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r a_B^*} \frac{1}{2n^2} \quad (\text{IV-21})$$

où $a_B^* = \hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r / \mu e^2$ est le rayon de Bohr de l'exciton.

En conclusion, en regroupant tous les termes calculés, l'élargissement homogène d'un exciton dans son état fondamental s'écrit:

$$\gamma(T) = \gamma_{ph} \cdot T + \gamma_{LO} \cdot N_{LO}(T) \quad (\text{IV-22})$$

avec
$$N_{LO}(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1}.$$

4) Réflectivité au voisinage des transitions excitoniques en fonction de la température:

4-1) Procédé expérimental:

Les étapes expérimentales effectuées afin de déterminer l'évolution de l'élargissement homogène en fonction de la température sont les suivantes:

- a) Pour chacun des échantillons concernés, nous avons enregistré une série de spectres de réflectivité continue en fonction de la température, entre 5 et 300 K. Cela nous a permis dans un premier temps de déterminer précisément les énergies des excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$. Cette étape est nécessaire étant donné que les énergies des excitons ne sont pas constantes en fonction de la température et qu'elles varient d'un échantillon à l'autre selon la contrainte résiduelle.
- b) Une fois les énergies des excitons déterminées, nous avons effectué pour chaque échantillon une série de spectres de réflectivité résolue en temps pour des températures augmentant à partir de 5 K jusqu'à ce qu'on n'observe plus les battements (autour de 175 K). Ces spectres ont été effectués avec une énergie d'excitation centrée entre les résonances excitoniques $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$. La persistance des battements est fonction de la

qualité de l'échantillon. Cela nous a permis ensuite de déterminer les valeurs des pentes relatives à la décroissance des deux premiers battements sur chacun des spectres.

4-2) Séparation des élargissements homogènes et inhomogènes à 5 K:

Dans cette partie, nous utilisons le modèle inhomogène afin d'étudier l'interaction phonon-exciton ; l'utilisation d'un tel modèle permet de séparer les deux types d'élargissements (homogène et inhomogène). Afin d'illustrer la procédure, nous donnons à titre d'exemple, les différentes étapes effectuées avec l'échantillon H111-5.

- a) La première étape consiste à déterminer la valeur de σ , paramètre relatif à l'élargissement inhomogène, par l'ajustement des spectres de réflectivité temporelle et continue obtenus à basse température (5 K) en faisant l'hypothèse qu'à cette température, l'influence de l'élargissement homogène est négligeable (γ fixé arbitrairement à 0,1 meV).
- b) En utilisant la valeur de σ déterminée à basse température, nous calculons ensuite, pour différentes valeurs de γ , les spectres de réflectivité résolue en temps. La variation de γ se traduit directement par une variation de la pente \mathbf{P} relative à la décroissance de l'amplitude des premiers battements sur une échelle logarithmique. Nous traçons donc une courbe "théorique" $\mathbf{P} = \mathbf{f}(\gamma)$ comme le montre *la figure IV-4*. Il s'avère que cette courbe est une fonction affine de γ .
- c) Sur la courbe $\mathbf{P} = \mathbf{f}(\gamma)$, nous reportons les valeurs des pentes expérimentales pour les températures où on observe deux battements (*figure IV-4*). Cela nous permet de déduire les valeurs de γ correspondantes et de tracer une courbe $\gamma = \mathbf{f}(\mathbf{T})$ comme le montre *la figure IV-5*.
- d) Sur la courbe présentée par *la figure IV-5*, nous ajustons les données expérimentales ainsi reportées avec la loi de Segall décrite par l'équation (IV-22). Cet ajustement concerne uniquement les températures allant de 5 à 125-175 K (selon l'échantillon) où nous avons une grande précision sur les valeurs obtenues, cela vient du fait qu'elles sont obtenues en combinant les deux types de spectres. A l'aide de la courbe théorique tracée, nous pouvons extrapoler la valeur de γ à 5 K.

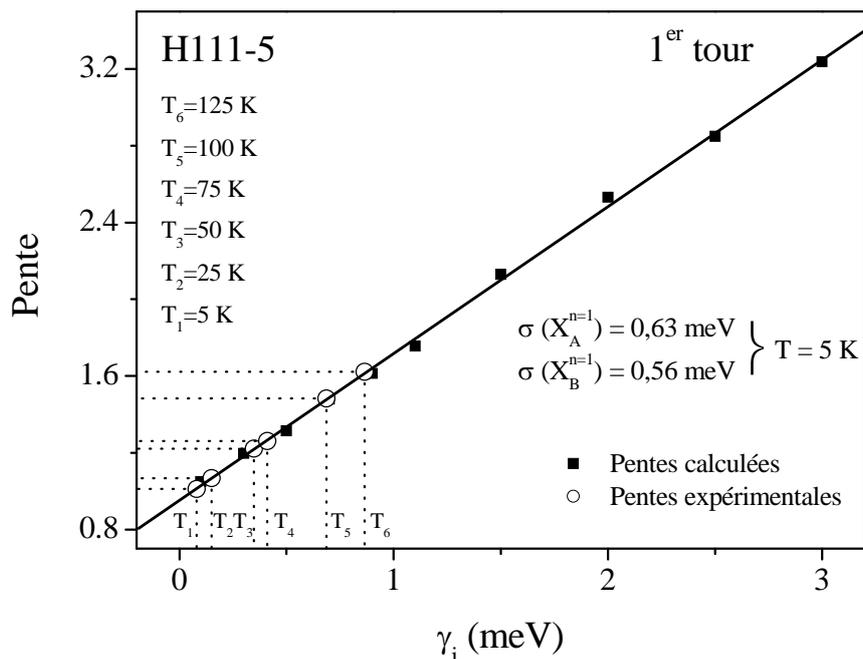


Figure IV-4: Première étape de la séparation des paramètres d'élargissement. Les carrés représentent les valeurs des pentes théoriques calculées en fonction de l'élargissement homogène. Les cercles représentent les valeurs des pentes expérimentales.

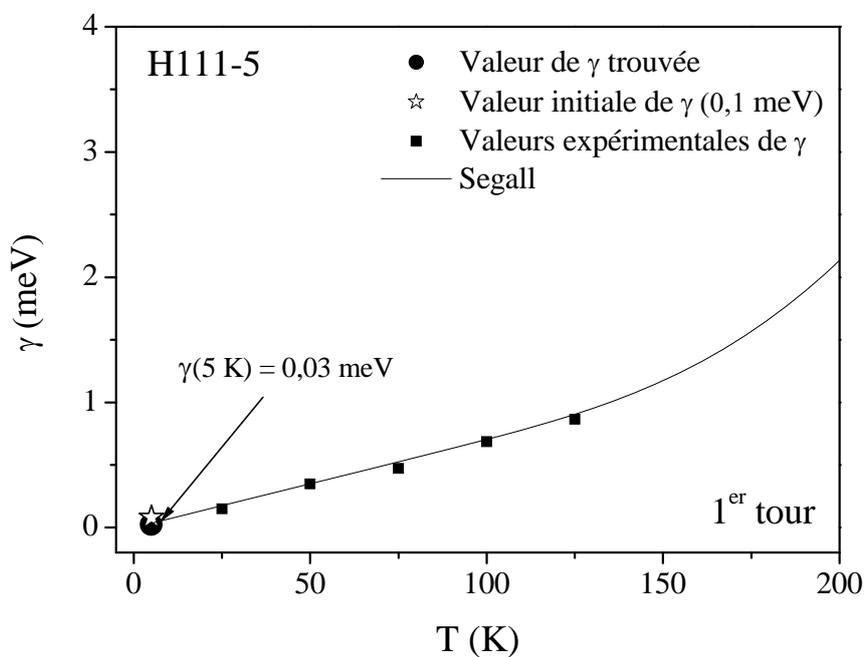


Figure IV-5: Détermination de la valeur de l'élargissement homogène γ qui correspond mieux au calcul de Segall.

- e) Afin de vérifier l'hypothèse de départ, nous répétons la même procédure avec la valeur de γ extrapolée. Pour l'échantillon H111-5 par exemple, la procédure converge au deuxième tour avec un élargissement homogène γ de 0,03 meV à 5 K.

4-3) Résultats expérimentaux et ajustements:

A partir d'une certaine température (vers 175 K), les battements observés sur les spectres de réflectivité résolue en temps disparaissent complètement. A ce stade, nous nous satisfaisons d'ajuster les spectres de réflectivité continue en faisant varier uniquement le paramètre γ correspondant à l'élargissement homogène.

Les échantillons qui ont été étudiés en fonction de la température sont les suivants: H111-5, H46-2, T478A et L155. Les caractéristiques de ces échantillons et leurs conditions de croissance ont été évoquées dans *le chapitre III*. Le domaine de température étudié va de 5 à 300 K où les excitons persistent encore. Nous ne pouvons pas aller au-delà de cette température du fait que les cryostats utilisés ne sont pas conçus à cet effet. Dans cette étude, on s'intéresse principalement aux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$, transitions les plus importantes sur les spectres de réflectivité. Les spectres de réflectivité continue expérimentaux et calculés relatifs aux échantillons H111-5, T478A et L155 sont présentés sur *les figures IV-6, IV-7, IV-8*. Les spectres calculés décrivent bien les spectres expérimentaux au voisinage des transitions excitoniques mais moins bien les deux zones situées de part et d'autre des résonances. Sur *les figure IV-9 et IV-10* sont reportés les spectres de réflectivité résolue en temps effectués sur les échantillons H111-5, T478A, H46-2 et L155 en fonction de la température. Sur les mêmes figures sont donnés également les spectres de réflectivité calculés à différentes températures. Pour chacun de ces spectres, nous avons tracé les pentes de décroissance des deux premiers battements.

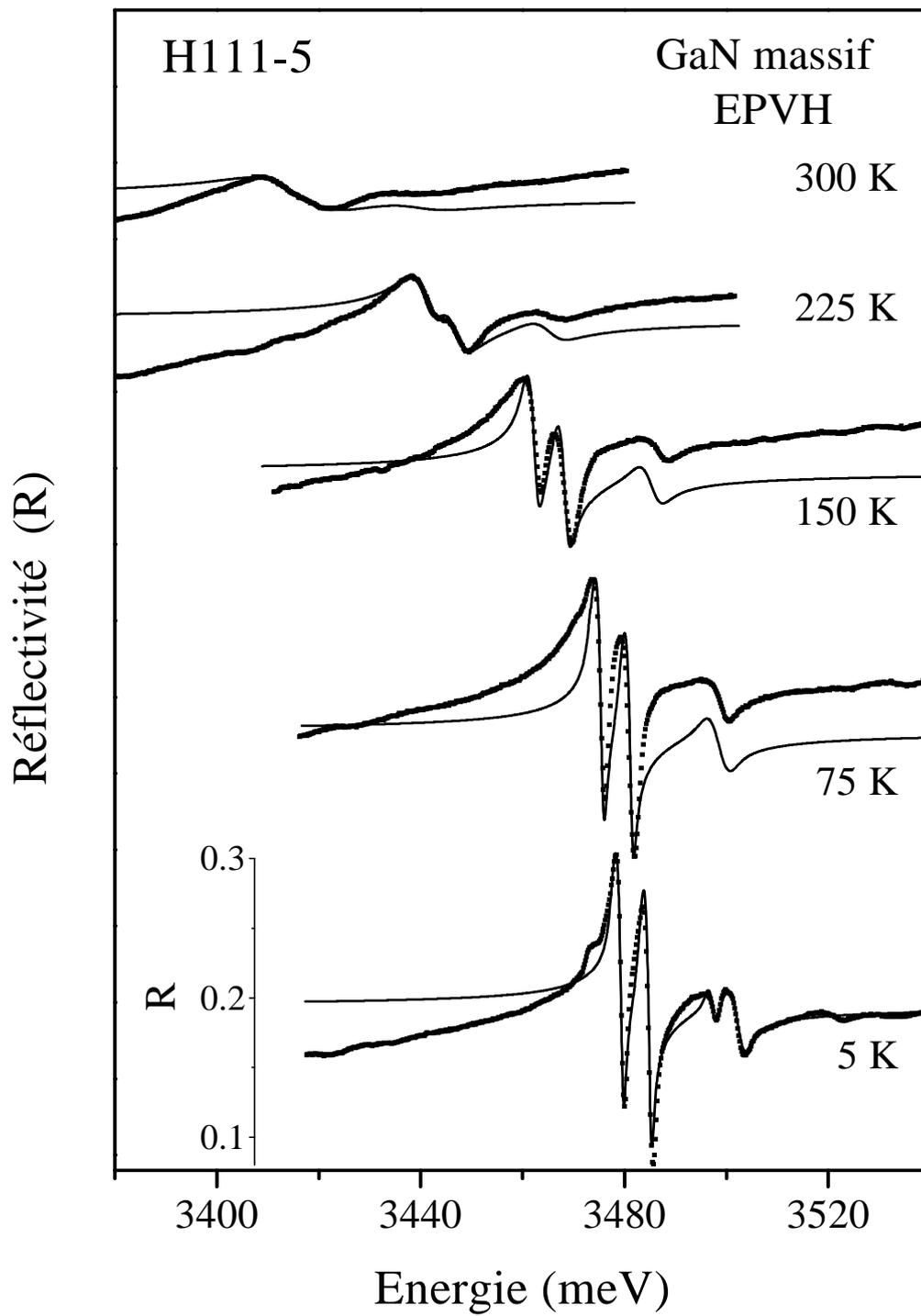


Figure IV-6: Spectres de réflectivité de H111-5 en fonction de la température, les courbes en pointillés correspondent aux données expérimentales et les courbes en trait plein aux ajustements.

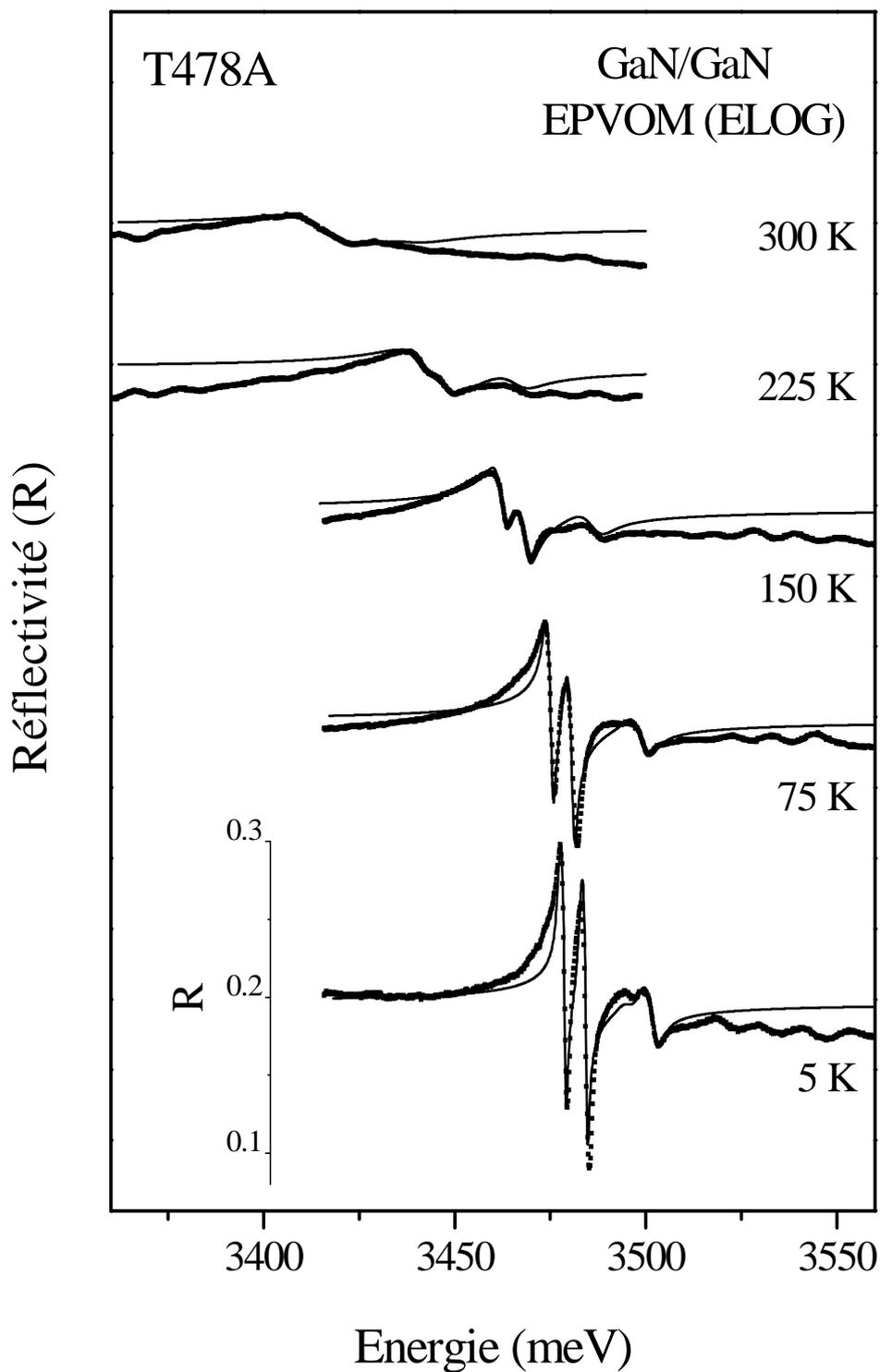


Figure IV-7: Spectres de réflectivité de T478A en fonction de la température, les courbes en pointillés correspondent aux données expérimentales et les courbes en trait plein aux ajustements.

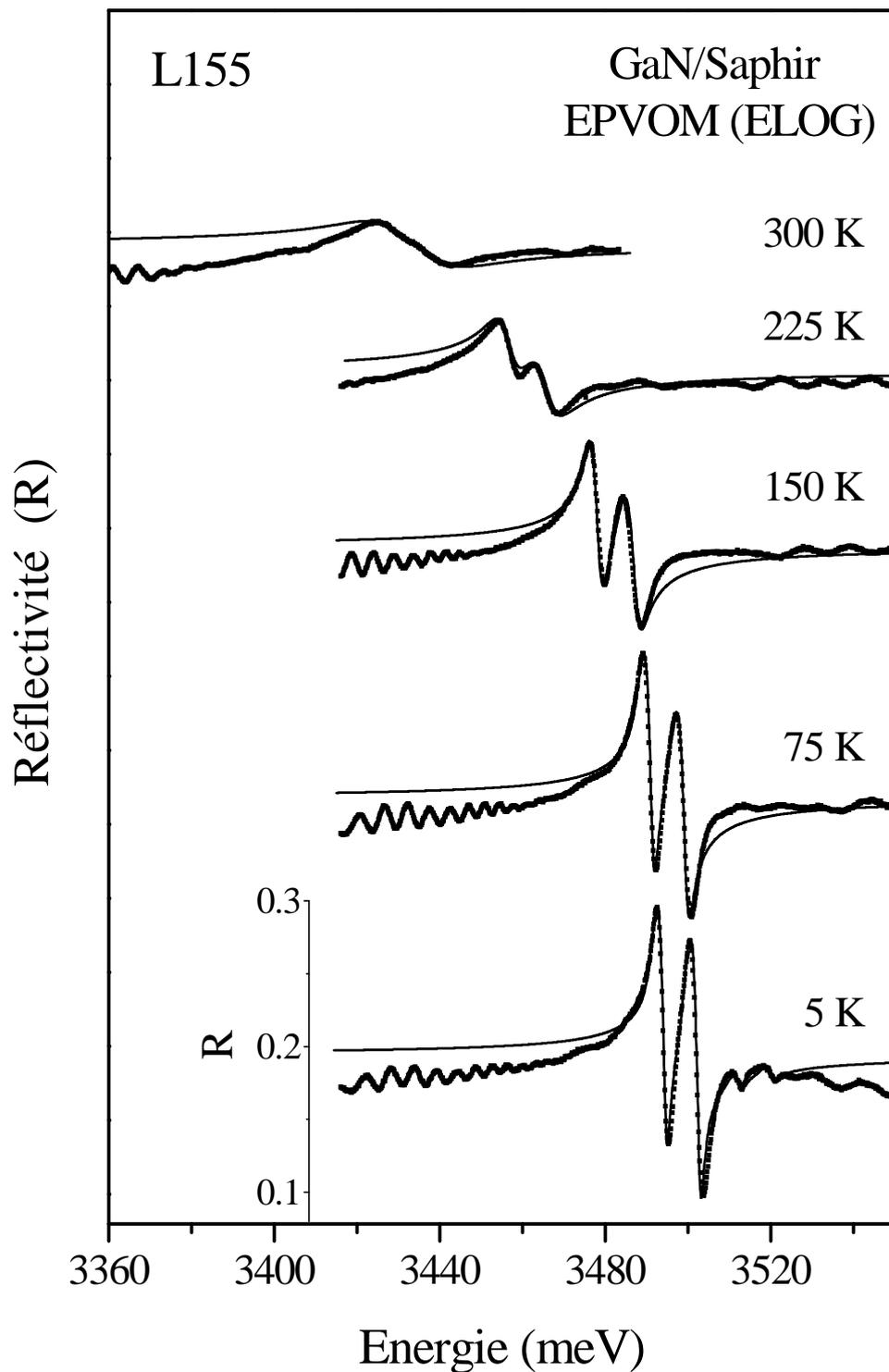


Figure IV-8: Spectres de réflectivité de L155 en fonction de la température, les courbes en pointillés correspondent aux données expérimentales et les courbes en trait plein aux ajustements.

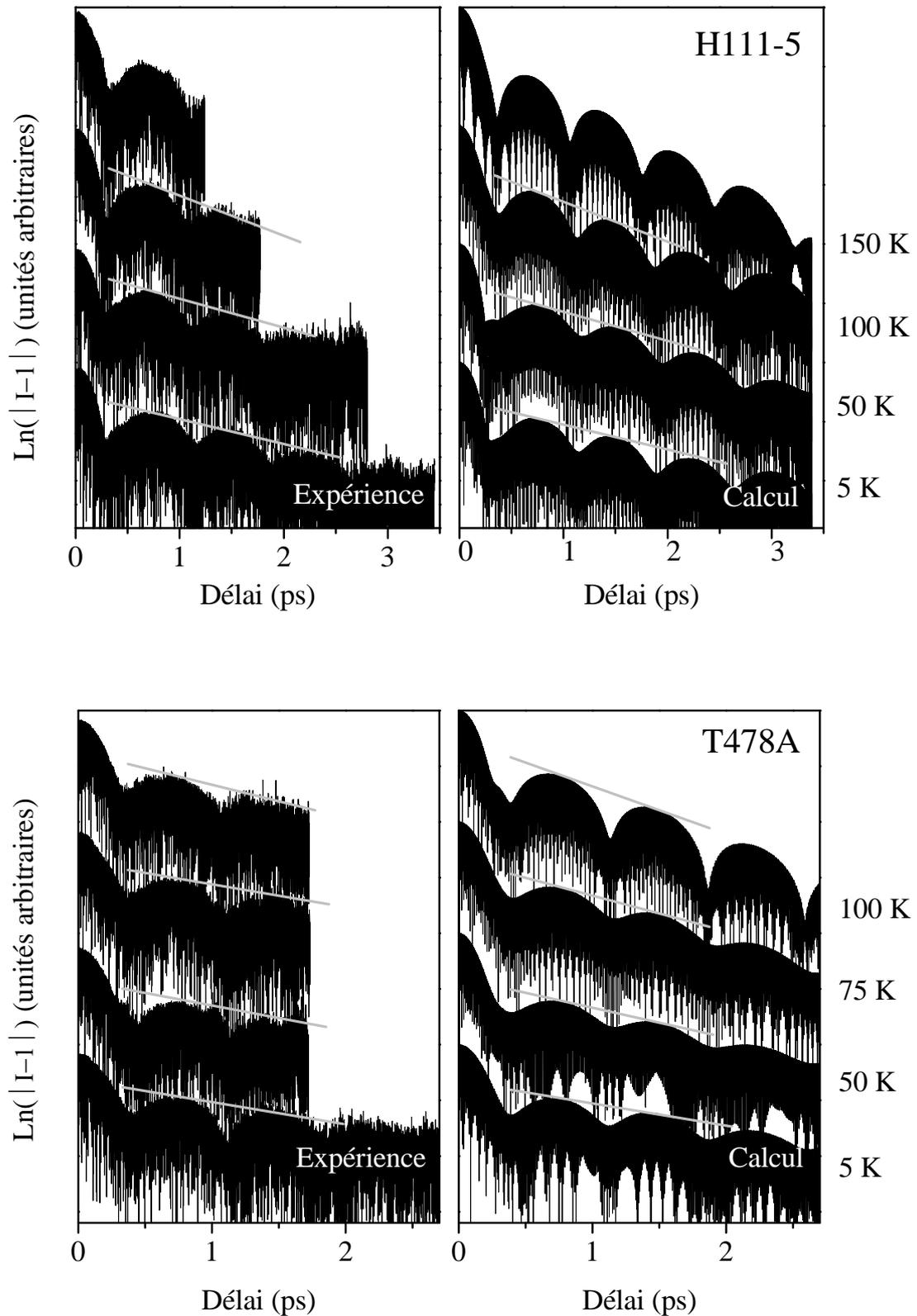


Figure IV-9: Spectres de réflectivité résolue en temps en fonction de la température des échantillons H111-5 et T478A. Les spectres présentés à droite sont les spectres calculés.

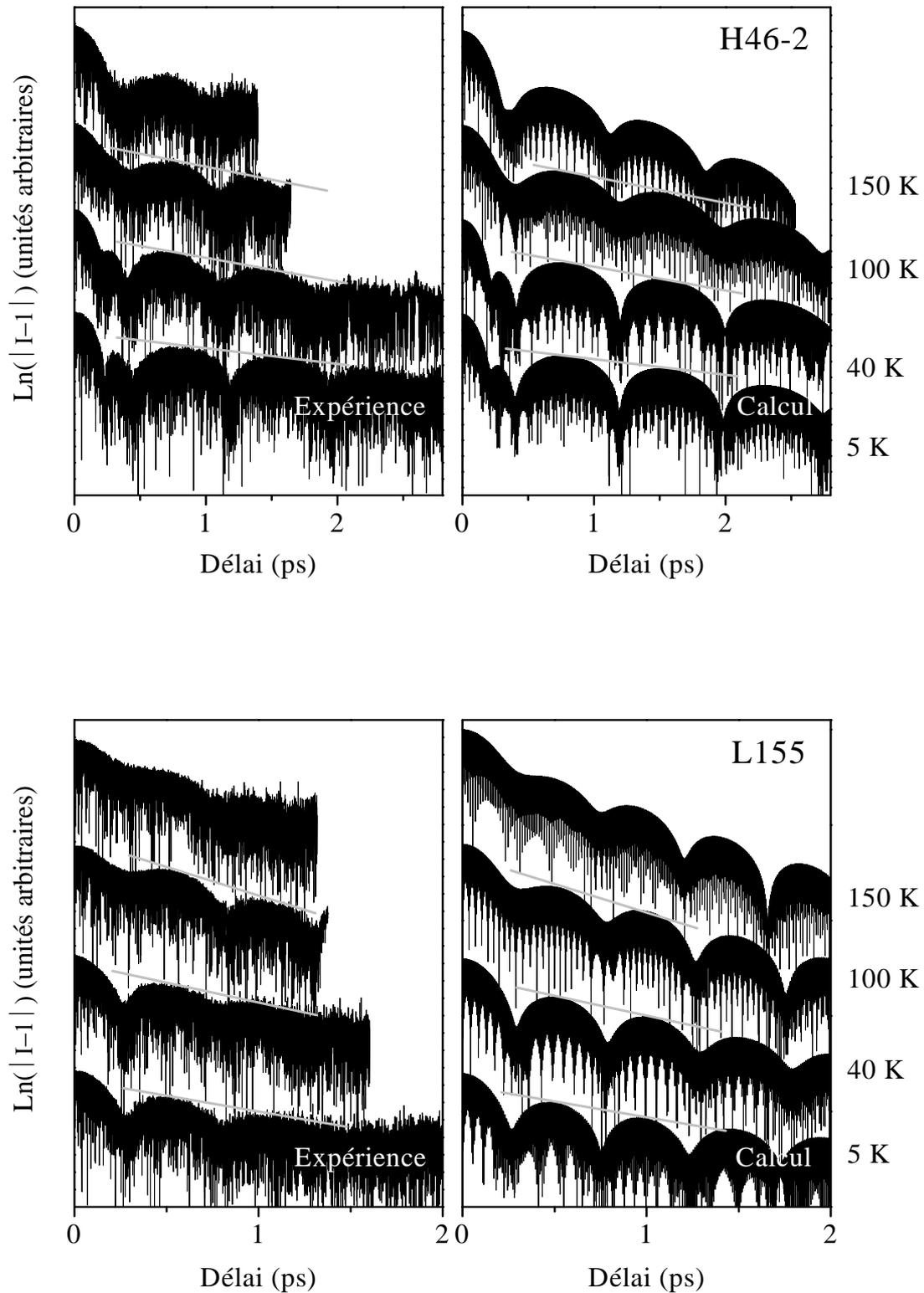


Figure IV-10: Spectres de réflectivité résolue en temps en fonction de la température des échantillons H46-2 et L155. Les spectres présentés à droite sont les spectres calculés.

4-3-1) Evolution des énergies des transitions excitoniques en fonction de la température:

Les valeurs des énergies des transitions excitoniques ont été déduites des ajustements des spectres de réflectivité continue. Pour les échantillons autosupportés ayant une contrainte de l'ordre 0,5 kbar, on observe les excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$, tandis que pour l'échantillon L155 ayant une contrainte de l'ordre de 10 kbar, on observe les deux états excités de X_A et X_B à basse température, l'exciton $X_C^{n=1}$ étant absent à cause de la contrainte élevée. Pour l'échantillon H46-2, nous avons pu tracer l'évolution de l'énergie de $D^0X_A^{n=1}$ jusqu'à sa disparition vers 70 K. En augmentant la température, les excitons se déplacent vers les basses énergies tout comme l'énergie de bande interdite. Dans le domaine de température étudié, ce phénomène est lié à l'interaction phonon-exciton ; au-delà de ce domaine, il est lié à la dilatation des constantes de réseaux [14]. Sur la *figure IV-11*, sont reportées les énergies des transitions excitoniques en fonction de la température ainsi que les ajustements effectués avec les lois de Varshni et de Viña qui ont été définies dans *le chapitre I*, ces lois sont valables pour décrire l'évolution de l'énergie de bande interdite ainsi que celles des excitons. Elles sont rappelées ci-dessous:

- Loi de Varshni:
$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{IV-23})$$

- Loi de Viña:
$$E_g = E_g(0) - \frac{2a_B}{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1} \quad (\text{IV-24})$$

La loi de Varshni est une approximation assez simpliste, elle est considérée comme une approximation au second ordre de la loi de Viña, ces deux lois ajustent bien les données expérimentales dans le domaine de température étudié comme le montre *la figure IV-12*. Les valeurs qui séparent les excitons restent constantes en fonction de la température. Le gap se rétrécit d'une valeur de l'ordre de 66 ± 2 meV entre 5 et 300 K.

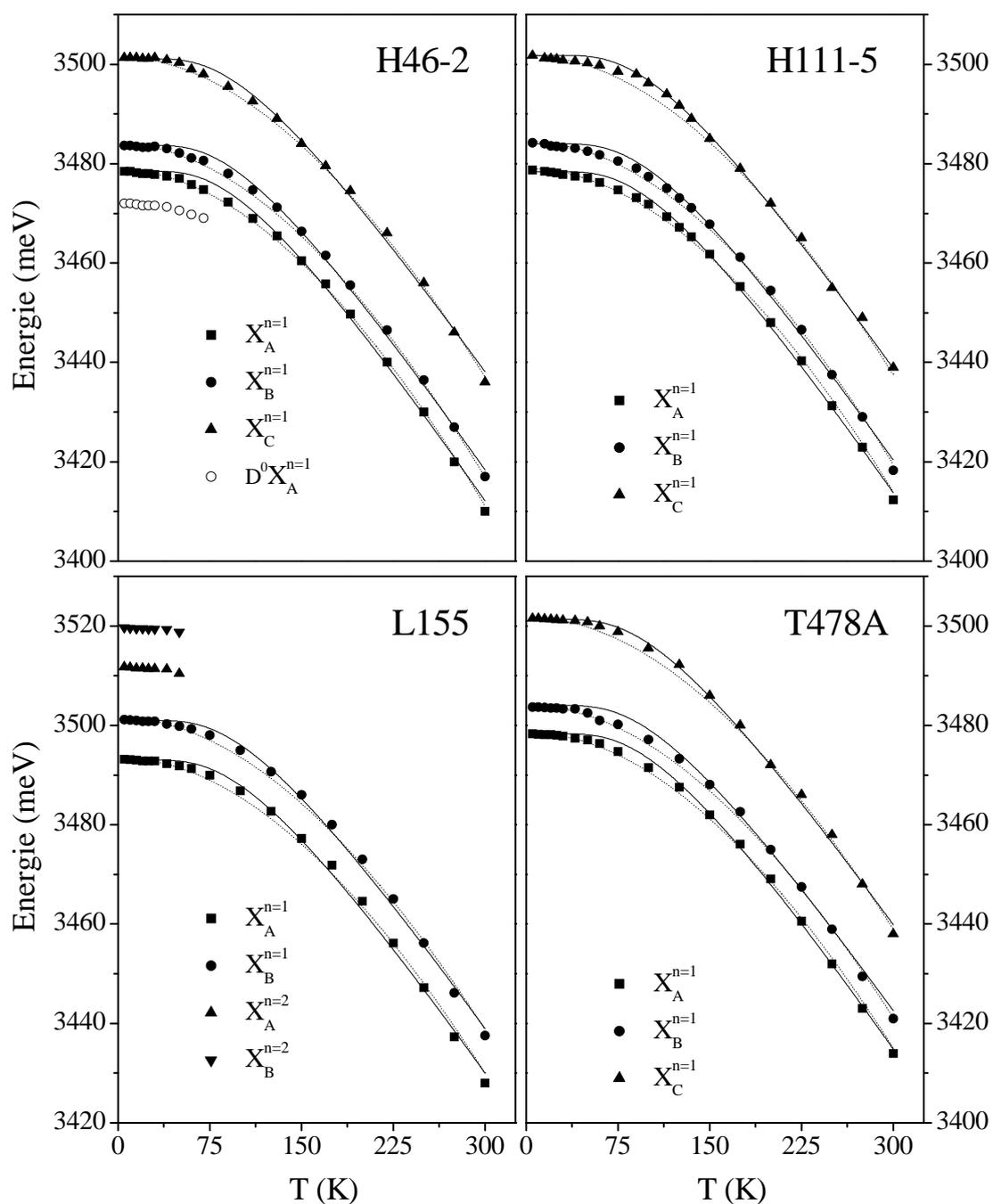


Figure IV-11: Evolutions des énergies des excitons dans les échantillons H46-2, H111-5, T478A et L155 en fonction de la température. Les courbes en trait continu et en pointillés représentent l'ajustement des données expérimentales par les lois de Viña et de Varshni respectivement.

Les valeurs obtenues de $E_{ex}(0)$, α , β , a_B et θ à partir des ajustements effectués avec les deux équations (IV-23) et (IV-24) ainsi que d'autres valeurs publiées dans la littérature sont reportées dans *le tableau IV-1*.

Echantillon 5 à 300 K		E_{ex} (T~0) (meV)	a_B (meV)	θ (K)	α (meV/K)	β (K)	Réf.
H46-2 GaN massif autosupporté	$X_A^{n=1}$	3478,5	57	300	1,15	1230	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	3483,7	57	303	1,125	1210	
	$X_C^{n=1}$	3501,3	57	310	1,08	1210	
	$D^0 X_A^{n=1}$	3472,6	57	300	1,05	1250	
H111-5 GaN massif autosupporté	$X_A^{n=1}$	3479,0	60	315	1,3	1500	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	3484,5	60	318	1,3	1500	
	$X_C^{n=1}$	3501,8	60	320	1,3	1520	
T478A GaN massif autosupporté	$X_A^{n=1}$	3478,5	62	325	1,2	1400	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	3484,0	60	325	1,2	1420	
	$X_C^{n=1}$	3501,5	60	325	1,2	1420	
L155 GaN/Saphir	$X_A^{n=1}$	3493,5	60	320	1,2	1400	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	3501,5	60	323	1,15	1350	
	$X_A^{n=2}$	3512	60	320	1,2	1400	
	$X_B^{n=2}$	3520	60	320	1,2	1400	
GaN/Saphir	$X_A^{n=1}$	3477,2	57	330	1,2	1500	[15]
	$X_B^{n=1}$	3484,6	57	330	1,2	1500	
	$X_C^{n=1}$	3502,2	57	330	1,3	1500	
GaN/Saphir	$X_A^{n=1}$	3484	110	405	1,28	1190	[16]
	$X_B^{n=1}$	3490	112	420	1,29	1280	
	$X_C^{n=1}$	3512	57	340	0,66	840	
GaN/Saphir	$X_A^{n=1}$	3486	---	---	0,832	835,6	[17]
	$X_B^{n=1}$	3494	---	---	1,09	1194,4	
	$X_C^{n=1}$	3512	---	---	2,92	3698,9	

Tableau IV-1: Valeurs des paramètres d'ajustement décrivant l'évolution des énergies excitoniques en fonction de la température par les lois de Varshni et de Viña.

Les valeurs des énergies reportées dans ce tableau sont déterminées avec une incertitude de $\pm 0,3$ meV. Les valeurs des autres paramètres sont comprises dans l'intervalle des valeurs publiées dans la littérature [15-19]. Afin d'étudier l'influence de la température sur les contraintes, nous avons tracé pour chaque température étudiée, les énergies des excitons en fonction de l'énergie de l'exciton $X_A^{n=1}$, comme le montre la figure IV-12.

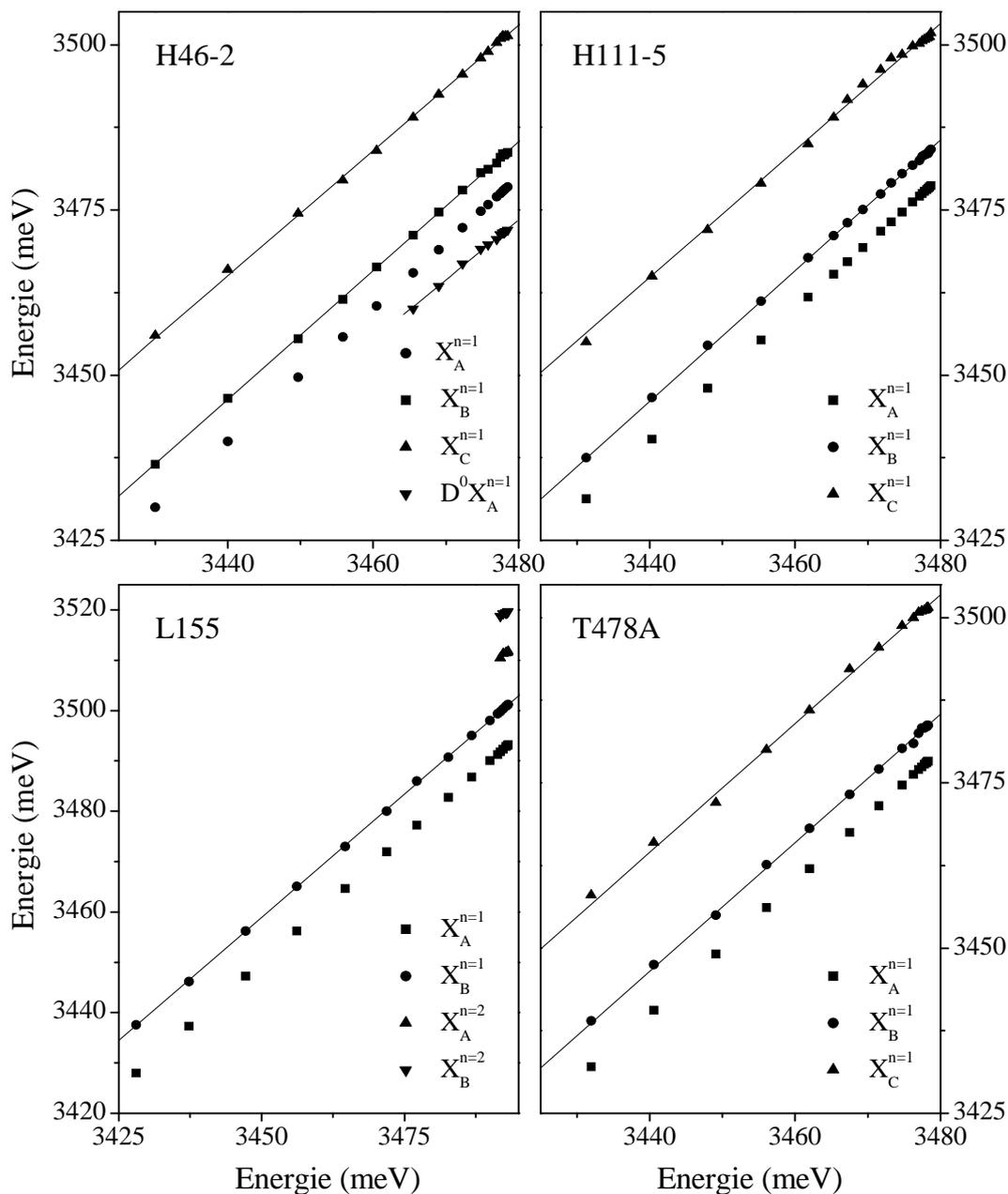


Figure IV-12: Energies des excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$ de H46-2, H111-5, L155 et T478A en fonction de l'énergie de l'exciton $X_A^{n=1}$.

L'ajustement de ces courbes montre des valeurs de pentes de l'ordre de $1 \pm 0,01$, cela signifie que dans le domaine de température étudié, l'influence de la température sur la contrainte est négligeable.

4-3-2) Evolution de l'élargissement homogène en fonction de la température:

En utilisant le modèle inhomogène, les élargissements homogènes peuvent être déduits directement de l'ajustement des spectres expérimentaux effectués à des températures allant de 5 à 300 K. Les valeurs des élargissements relatifs aux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ sont reportées en fonction de la température, sur *la figure IV-14*. Théoriquement, l'étude des élargissements en fonction de la température a fait l'objet de plusieurs travaux entrepris par Segall [20] en 1968. En 1990, Segall et al. [11] publièrent pour la première fois une expression donnant l'élargissement homogène en fonction de la température. Cette expression, connue sous le nom de la loi de Segall et résultant de l'approximation adiabatique est donnée par l'équation (IV-22) que nous rappelons de nouveau:

$$\gamma(T) = \gamma_{ph} \cdot T + \gamma_{LO} \cdot N_{LO}(T) \quad (IV-25)$$

Le terme $\gamma_{ph}T$ est dû à l'interaction des excitons avec les phonons acoustiques, il est prédominant aux basses températures jusqu'à 150 K. Le terme γ_{ph} représente le couplage des excitons avec les phonons acoustiques via les potentiels de déformation. La dépendance en température résulte du fait que le nombre de phonons acoustiques dépend linéairement de la température. Le deuxième terme caractérise l'élargissement dû à l'interaction avec les phonons optiques longitudinaux, il prédomine à partir de 150 K. Γ_{LO} est la force du couplage exciton-phonon LO et N_{LO} , le nombre de phonons LO donné par la fonction de Bose-

Einstein, $N_{LO}(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1}$ où $\hbar\omega_{LO}$ est l'énergie des phonons LO, elle vaut 91,8 meV

dans GaN.

L'équation (IV-25) est en bon accord avec les données expérimentales relatives aux échantillons L155, H111-5 et H46-2. Cependant, elle ne décrit pas correctement l'évolution $\gamma(T)$ dans T478A. Ce phénomène est attribué à l'influence des impuretés ionisées [21]. Pour

cela, nous avons rajouté à l'équation (IV-25), un terme qui tient compte du nombre d'impuretés ionisées dans le matériau étudié, ce terme s'écrit [21]:

$$\gamma_{imp} = \gamma_{imp0} e^{\frac{\langle E_b \rangle}{k_B T}} \quad (IV-26)$$

où $\langle E_b \rangle$ est l'énergie de liaison moyenne relative aux impuretés dans le matériau, il s'agit des donneurs qui peuvent être ionisés plus facilement que les accepteurs. D'où $\langle E_b \rangle$ est prise égale à 30 meV dans GaN en accord avec les résultats obtenus dans *le chapitre III* (§-2-1 et §-2-3). Le terme γ_{imp0} est relatif au nombre total d'impuretés ionisées dans le matériau qui doit être déterminé par les ajustements. Il vient donc:

$$\gamma(T) = \gamma_{ph} T + \frac{\gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1} + \gamma_{imp0} e^{\frac{\langle E_b \rangle}{k_B T}} \quad (IV-27)$$

En rajoutant ce terme γ_{imp} , nous sommes parvenus à ajuster correctement les données expérimentales relatives à l'échantillon T478A. Les différentes courbes expérimentales donnant les élargissements homogènes en fonction de la température pour les deux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ ainsi que leurs courbes d'ajustement par l'équation (IV-27) sont reportées dans *la figure IV-13*.

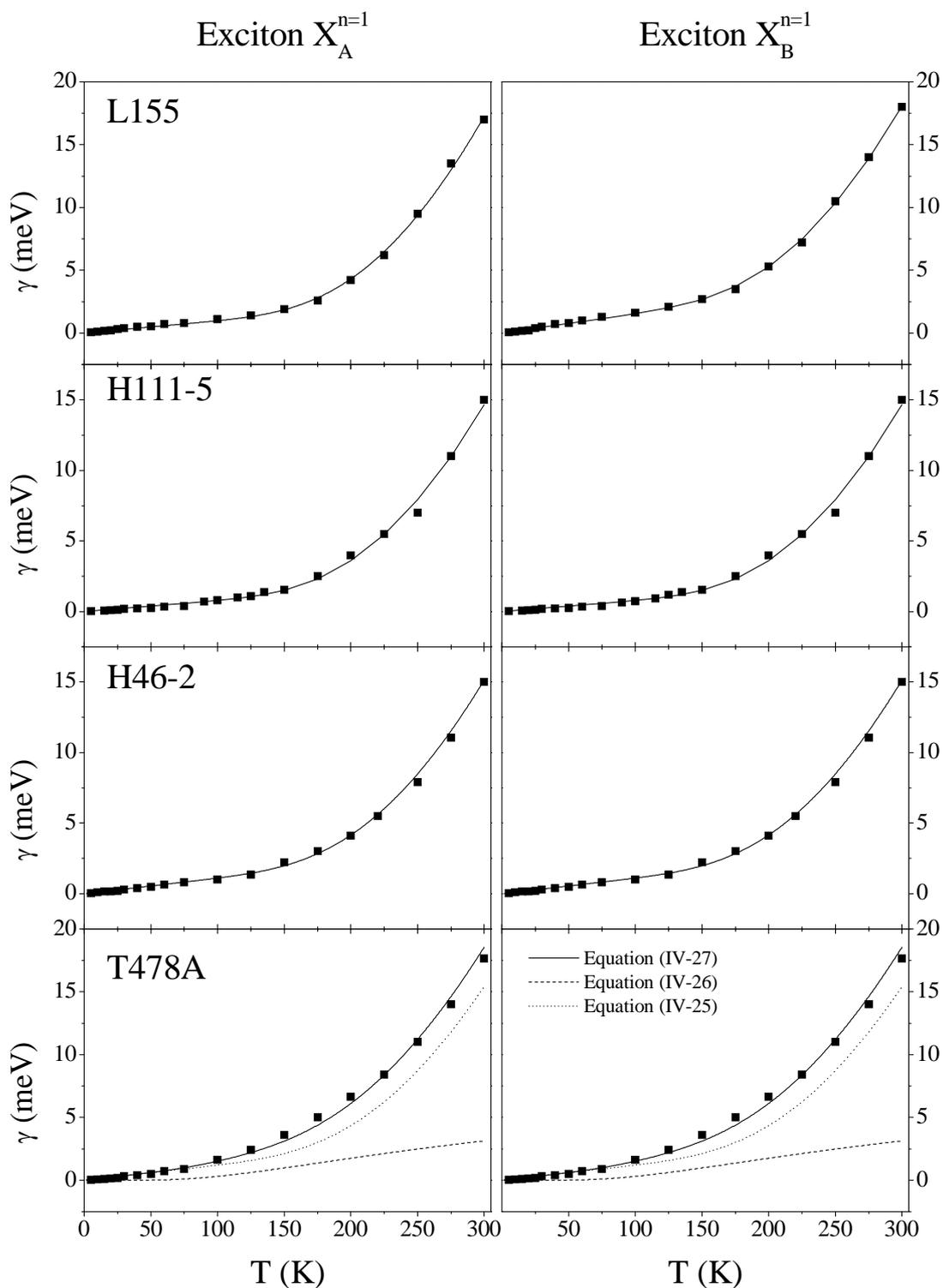


Figure IV-13: Evolution des paramètres de l'élargissement homogène γ des excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ en fonction de la température. Les lignes continues représentent les ajustements des courbes expérimentales avec la loi de Segall.

Les résultats des ajustements des données expérimentales obtenus dans ce travail avec l'équation (IV-27) ainsi que certains résultats publiés dans la littérature sont donnés dans le tableau IV-2:

Echantillon 5 à 300 K		γ_{ph} ($\mu\text{eV/K}$)	γ_{LO} (meV)	γ_{imp0} (meV)	γ_{300K} (meV)	FWHM (σ) (meV)	Réf.
H46-2	$X_A^{n=1}$	11 ± 1	400 ± 15	0	15	1,53	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	11 ± 1	400 ± 15	0	15	1,41	
H111-5	$X_A^{n=1}$	8 ± 1	415 ± 11	0	15	1,53	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	8 ± 1	416 ± 11	0	15	1,53	
T478A	$X_A^{n=1}$	12 ± 1	400 ± 12	10 ± 2	16	1,37	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	12 ± 1	400 ± 12	10 ± 2	16	1,46	
L155	$X_A^{n=1}$	$10 \pm 0,5$	485 ± 8	0	17	2,2	Ce travail
	$X_B^{n=1}$	$15 \pm 0,5$	455 ± 5	0	18	2,3	
GaN/Saphir (R)	$X_A^{n=1}$	20,8	240	---	13,3	2,4	[15]
	$X_B^{n=1}$	19,7	240	---	13,2	3,2	
GaN/Saphir (PL)	$X_A^{n=1}$	21	405	---	21,9	2,8	[22]
	$X_B^{n=1}$	22	420	---	21,3	1,4	
GaN/Saphir (FFWM)	$X_A^{n=1}$	16	390	---	16,4	2,4	[23]
	$X_B^{n=1}$	13	470	---	17,8	2,5	

Tableau IV-2: Paramètres d'élargissement homogène des excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ traduisant l'interaction phonon-exciton dans GaN würtzite.

Dans le tableau IV-2, nous avons aussi reporté les valeurs des élargissements inhomogènes exprimées en terme de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la gaussienne afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Le paramètre γ_{300K} donne la valeur de l'élargissement homogène calculée à 300 K selon le modèle adopté dans chaque cas ; dans ce travail, γ_{300K} est déduit directement de l'expérience tandis que pour les autres travaux, il est souvent extrapolé car le domaine de température étudié n'est pas le même partout. Concernant les valeurs obtenues dans ce travail, nous remarquons que les termes γ_{ph} et γ_{LO} représentant les couplages des excitons avec les phonons acoustiques et les phonons optiques respectivement sont du même ordre de grandeur pour tous les échantillons. Seul

l'ajustement des élargissements relatifs à l'échantillon T478A a nécessité l'ajout du terme lié aux impuretés attestant d'une concentration d'impuretés plus importante que celle des autres échantillons. Afin de vérifier cela, nous avons effectué pour chacun des échantillons T478A, H46-2, H111-5 et L155, un spectre de photoluminescence à 5 K dans une grande gamme d'énergie où l'on peut voir les répliques phonons associées aux impuretés en même temps que les transitions associées aux excitons. Sur *la figure IV-14*, sont reportés les différents spectres de photoluminescence, ils ont été enregistrés dans les mêmes conditions.

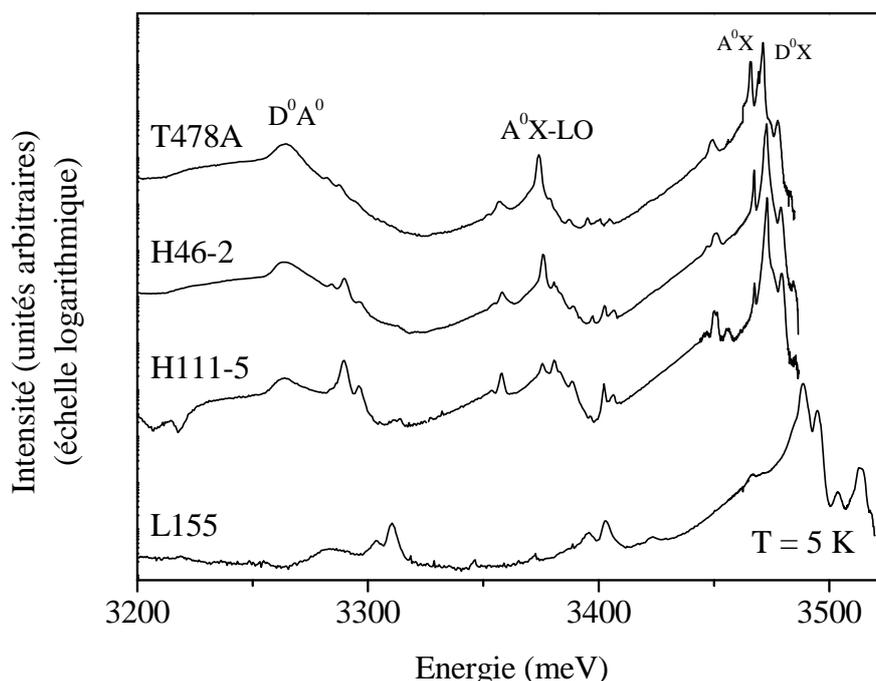


Figure IV-14: Spectres de photoluminescence des échantillons T478A, H46-2, H111-5 et L155 enregistrés à 5 K.

Afin de comparer ces spectres, nous avons calculé le rapport de l'intensité intégrée des pics associés aux impuretés sur l'intensité intégrée totale de l'ensemble des pics relatifs aux états intrinsèques et extrinsèques. Les valeurs trouvées sont de 0,2, 0,1, 0,033 et 0,022 pour les échantillons T478A, H46-2, H111-5 et L155 respectivement. Ces résultats appuient les informations communiquées par les équipes de croissance sur le nombre d'impuretés calculé par des mesures électriques, soit 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} pour le H46-2 et le H111-5 et 10^{18} cm^{-3} pour le T478A, le L155 n'a pas été étudié par cette technique à cause de sa structure complexe. Tout cela montre bien que l'échantillon T478A contient plus d'impuretés que les autres échantillons autosupportés. L'incorporation des impuretés dans les échantillons élaborés par

EPVH tels que le T478A, le H46-2 et le H111-5 vient du fait que le réacteur utilisé contient du quartz (SiO_2) susceptible de libérer les éléments Si et O qui s'intègrent dans le matériau comme donneurs résiduels. D'autre part, le tableau IV-2 montre que l'échantillon L155 présente une valeur supérieure de γ_{LO} par rapport aux autres échantillons, cela peut être dû à la non prise en compte de la concentration en impuretés de cet échantillon qui ne peut pas être comparé aux autres du fait que sa contrainte résiduelle très élevée élargit les raies de luminescence et rend difficile la distinction entre les divers pics.

L'exciton $X_C^{n=1}$ a été ajusté en utilisant uniquement la réflectivité continue, cet exciton n'apparaît pas sur les spectres de réflectivité de l'échantillon L155 à cause de son état de contrainte très élevé. Au contraire, il apparaît sur les spectres de réflectivité des échantillons de plus faible contrainte tels que le H111-5, le H46-2 et le T478A. Néanmoins, cet exciton est très proche de l'exciton $X_A^{n=2}$ et il est souvent difficile de le distinguer de ce dernier, les résultats d'ajustement de cet exciton ne sont pas donc très fiables. Les données expérimentales relatives à l'élargissement homogène de l'exciton $X_C^{n=1}$ et leurs évolutions théoriques sont données sur la figure IV-15, les résultats d'ajustement sont donnés dans le tableau IV-3.

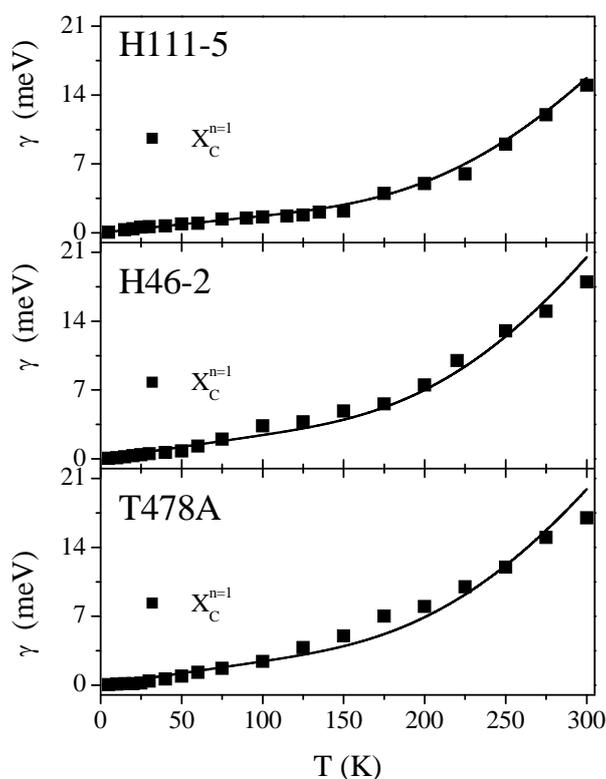


Figure IV-15: Evolution des paramètres d'élargissement homogènes γ des excitons $X_C^{n=1}$, en fonction de la température. Les lignes continues représentent les ajustements des courbes expérimentales avec la loi de Segall.

Echantillon 5 à 300 K		γ_{ph} ($\mu\text{eV/K}$)	γ_{LO} (meV)	γ_{imp0} (meV)	γ_{300K} (meV)	FWHM (σ) (meV)
H46-2	$X_C^{n=1}$	24 ± 3	450 ± 15	0	15	3,8
H111-5	$X_C^{n=1}$	17 ± 3	360 ± 11	0	18	3,3
T478A	$X_C^{n=1}$	24 ± 3	430 ± 12	0	17	4

Tableau IV-3: Résultats de l'ajustement de l'élargissement homogène relatif à l'exciton $X_C^{n=1}$ dans les échantillons H46-2, H111-5 et T478A.

4-3-3) Confrontation aux résultats de la littérature:

Dans la littérature, seuls les excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ sont traités. Ce paragraphe est donc consacré à la discussion des résultats relatifs à ces deux excitons. Il est clair d'après le *tableau IV-2* que les valeurs des différents paramètres sont très variées et très différentes d'un travail à l'autre. Ces différences viennent principalement du fait que:

- les techniques utilisées sont différentes,
- les modèles utilisés pour ajuster les données expérimentales ne sont pas les mêmes,
- les modèles utilisés pour séparer les deux types d'élargissements, homogène et inhomogène, sont très différents.

La dépendance en température des élargissements homogènes dans GaN a été mesurée par différentes techniques spectroscopiques, on peut citer l'absorption [22,23], la photoluminescence [24-26], la réflectivité [18,27], l'électroréflectivité [16], l'ellipsométrie [28], la thermomodulation [29] et le mélange à quatre ondes résolu à la femtoseconde FFWM (femtosecond four-wave-mixing) [30]. Les résultats des paramètres relatifs à l'interaction exciton-phonon déduits de l'expérience FFWM doivent être les plus précis du fait que les pics relatifs aux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ donnés par cette technique sont beaucoup plus intenses que ceux donnés par les autres techniques [30]. Les auteurs de tous les travaux cités ci-dessus prennent en compte divers modèles et différentes branches de phonons pour étudier l'interaction exciton-phonon.

Les auteurs de [18,23,25,27,30] ont utilisé l'équation (IV-25) dans leurs travaux, tandis que Chichibu et al. [26] ont remplacé la branche des phonons acoustiques par la branche des

phonons E_2 (basse fréquence). L'équation qu'ils ont utilisée s'écrit donc sous la forme suivante [26]:

$$\gamma(T) = \frac{\Gamma_{E_2}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{E_2}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{IV-28})$$

où $\hbar\omega_{E_2} = 70,3$ meV correspond à l'énergie des phonons E_2 .

D'autres auteurs [16,24,28] ont utilisé pour l'élargissement homogène $\gamma(T)$ une expression de type Bose-Einstein dans laquelle les phonons acoustiques et optiques sont pris en compte dans une seule expression globale:

$$\gamma(T) = \frac{\gamma_{ep}}{\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1} \quad (\text{IV-29})$$

où Θ est une température moyenne des phonons et γ_{ep} représente la force de couplage exciton-phonon. Ce modèle donne l'information sur la force du couplage exciton-phonon moyenné sur toutes les bandes phononiques.

Dans tous ces travaux, les modèles utilisés permettent de déduire le paramètre d'élargissement global Γ de chaque exciton. Afin de déterminer les valeurs des élargissements homogènes en fonction de la température, certains auteurs [16,25,26] ont considéré que l'élargissement global est une somme des deux types d'élargissement telle que, $\Gamma = \sigma + \gamma$ avec $\sigma = \Gamma(4,5 \text{ K})$. D'autres comme [27,31] ont utilisé $\Gamma^2 = \sigma^2 + \gamma^2$ (Γ est l'élargissement global résultant de la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne) afin de parvenir à extraire les élargissements homogènes, de même $\sigma = \Gamma(4,5 \text{ K})$ d'où $\gamma = \sqrt{\Gamma^2 - \sigma^2}$. Ces deux approches sont inexactes et particulièrement la première ($\Gamma = \sigma + \gamma$). La deuxième donne une valeur approchée par valeur inférieure. La solution exacte du produit de convolution d'un oscillateur de Lorentz (de forme lorentzienne) avec une fonction gaussienne est une fonction de Voigt. Sur la figure IV-16, nous avons donné un exemple montrant la grande différence entre les valeurs de l'élargissement global donné par les trois méthodes citées ci-dessus. Cette différence est d'autant plus grande que la valeur de γ est grande.

Concernant la force de l'interaction excitons-phonons acoustiques qui a été considérée par certains auteurs [18,23,25,27,30] et négligée par d'autres [16,24,26,28], son influence est prépondérante aux basses températures jusqu'à environ 100 K selon une loi linéaire avec la

température, observation qui est en accord avec certains auteurs [15,21]. Nous rappelons que ce type d'interaction est lié aux potentiels de déformation du matériau et à l'effet de l'interaction piézoélectrique.

Quant aux valeurs du paramètre γ_{300K} désignant l'élargissement homogène à 300 K, elles diffèrent significativement d'un travail à l'autre selon la technique utilisée, les plus grandes valeurs sont déduites de la photoluminescence, les plus petites sont attribuées à la réflectivité. Les autres techniques donnent des valeurs modérées de ce paramètre.

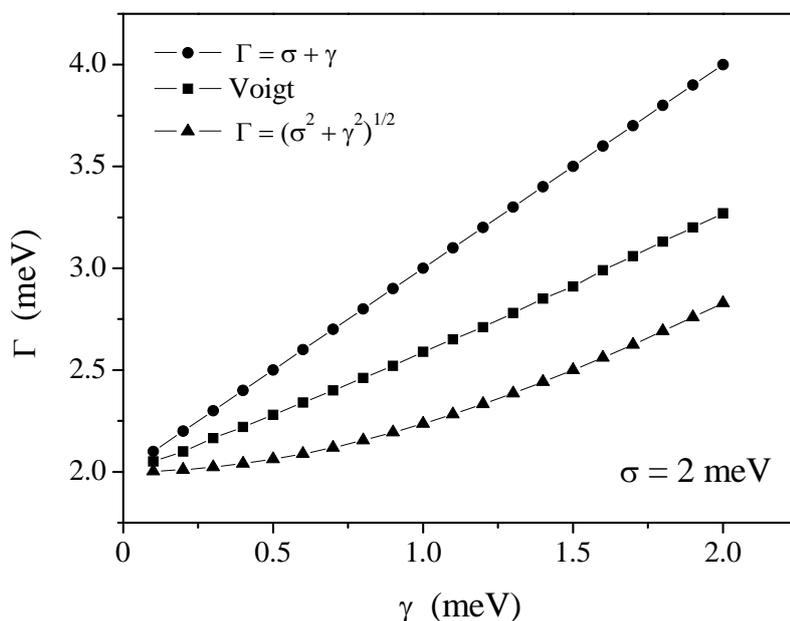


Figure IV-16: Elargissement total Γ calculé avec $\Gamma = \sigma + \gamma$, $\Gamma = (\sigma^2 + \gamma^2)^{1/2}$ et avec la fonction de Voigt en fonction de l'élargissement homogène γ pour $\sigma = 2$ meV.

Nous rappelons que dans tous les travaux de la littérature cités dans ce paragraphe, l'influence des impuretés n'a pas été prise en compte, ce qui aurait donné d'autres valeurs des paramètres caractérisant l'interaction phonon-exciton.

Il est intéressant enfin de comparer le paramètre γ_{LO} dans GaN avec celui dans d'autres semi-conducteurs III-V et II-VI. Les valeurs de γ_{LO} dans GaN, GaAs, ZnSe, CdTe, CdS et ZnO sont de 400, 5-10 [32], 81 [33], 17 [11], 41 [11] et 876 meV [34] respectivement. La grande valeur de γ_{LO} dans ZnO peut être due à sa constante de Fröhlich qui est très importante ainsi qu'à la grande valeur de l'énergie des phonons LO (72 meV) dans ce matériau. Les

valeurs de γ_{LO} obtenues dans GaN, bien qu'elles soient dispersées, sont très importantes par rapport à celles de GaAs et de la plupart des semi-conducteurs II-VI. Ce phénomène est dû à la polarité très importante de GaN qui a une constante de Fröhlich très grande [35]. D'autre part, l'énergie des phonons LO dans GaN est de 92 meV, contre 36,8 dans GaAs et 30,5 dans ZnSe, ce qui peut augmenter les valeurs de γ_{LO} dans GaN par rapport aux autres semi-conducteurs. La grande valeur de γ_{LO} dans GaN pourrait donc affecter significativement les performances des dispositifs à base de ce matériau, à la température ambiante et à aux hautes températures.

4-3-4) Les forces d'oscillateur:

En principe, la force d'oscillateur d'une transition excitonique est constante en fonction de la température.

En utilisant les deux techniques de réflectivité combinées, nous avons pu déterminer les forces d'oscillateur des excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ avec une grande précision, dans chacun des échantillons étudiés. La force d'oscillateur de l'exciton $X_C^{n=1}$ a été également déterminée mais pas avec la même précision que pour les deux autres, cela vient du fait que l'exciton $X_C^{n=1}$ n'est pas concerné dans la réflectivité résolue en temps d'une part et qu'il est difficile à être distingué de $X_B^{n=2}$ d'autre part.

Les valeurs des forces d'oscillateur trouvées dans ce travail ne sont pas constantes en fonction de la température aux basses températures ; elles augmentent jusqu'à 60-75 K où elles deviennent constantes. A 5 K, les valeurs des forces d'oscillateur ont été reportées dans *le chapitre III* avec les deux modèles homogène et inhomogène. A environ 75 K, les valeurs trouvées pour chacun des deux excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$, en utilisant le modèle inhomogène, sont de l'ordre de 26 000 meV² pour les échantillons autosupportés (H111-5, H46-2 et T478A) et de 39 000 meV² pour L155 présentant une contrainte élevée. Les tracés des forces d'oscillateur des excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ en fonction de la température sont données sur *la figure IV-17* pour les échantillons H111-5, H46-2, T478A et L155. Quant à l'exciton $X_C^{n=1}$, sa force d'oscillateur est quasiment constante en fonction de la température, elle a été fixée à environ 12 000 meV² dans les échantillons autosupportés et elle est très négligeable dans le cas de l'échantillon L155.

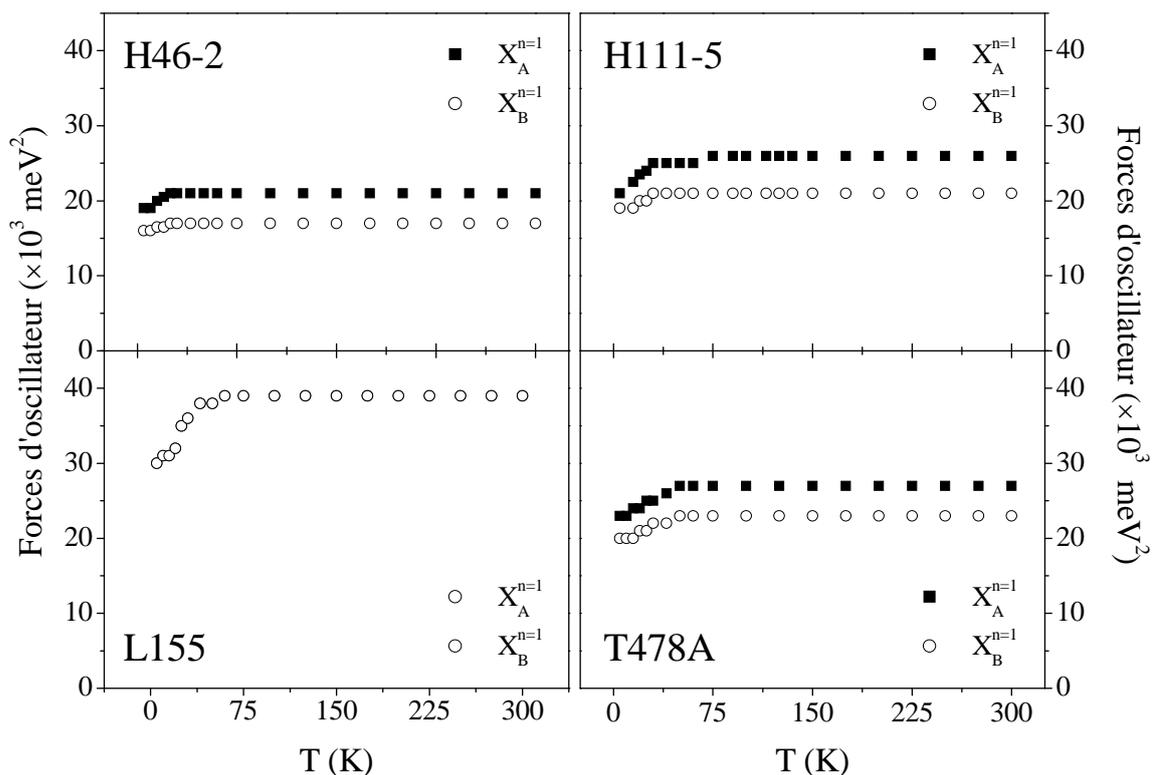


Figure III-17: Forces d'oscillateur des excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ déduites du modèle inhomogène en fonction de la température pour les échantillons H111-5, H46-2, T478A et L155.

Dans le paragraphe 4-3-2, nous avons montré que la contrainte reste constante en fonction de la température dans le domaine de température étudié (entre 5 et 300 K), donc la possibilité que la contrainte soit à l'origine de la variation des forces d'oscillateur est exclue.

Une explication de ce phénomène pourrait être la suivante: à basse température, le champ électrique de surface est totalement actif car les donneurs sont neutres. Lorsque la température augmente, les donneurs sont ionisés et les charges fixes positives écrantent ce champ de surface qui devient de moins en moins intense. En conséquence, la force d'oscillateur augmente avec la température et la valeur à retenir est celle donnée au delà de 75 K.

Finalement, il est possible que la présence des pics relatifs aux impuretés sur les spectres de réflectivité proche de l'exciton $X_A^{n=1}$ (à 6 meV) fausse les valeurs des forces d'oscillateur déterminées entre 5 et environ 75 K. Ce qui veut dire, dans ce cas, que les valeurs déterminées vers 75 K sont les valeurs exactes.

5) Conclusion:

Dans ce chapitre, les propriétés de l'interaction phonon-exciton ont été appréhendées via la détermination de l'évolution des élargissements homogènes des excitons X_A , X_B et X_C dans leurs états fondamentaux en fonction de la température. Une étude bibliographique autour de l'interaction phonon-exciton montre que les méthodes utilisées précédemment sont variées et différentes à plus d'un titre: d'abord la technique spectroscopique utilisée, ensuite le modèle utilisé pour déterminer les élargissements, puis la manière de séparer les élargissements à basse température et enfin les lois utilisées pour ajuster l'évolution des élargissements homogènes déterminés en fonction de la température. Ayant analysé simultanément les spectres de réflectivité continue et résolue en temps, les valeurs des paramètres trouvées sont plus précises que celles déterminées avec une seule technique. Dans cette étude, nous avons confirmé que les élargissements homogènes varient linéairement avec la température jusqu'à environ 100 K, où l'interaction exciton-phonons acoustiques est prédominante, et qu'ils sont dominés par l'interaction exciton-phonon LO aux hautes températures. Nous avons également montré à travers les résultats de l'échantillon T478A, l'influence des impuretés sur la dépendance en température de l'élargissement homogène.

D'autre part, nous avons montré la variation des valeurs des forces d'oscillateur en fonction de la température pour les excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$. Ce paramètre augmente en fonction de la température jusqu'à environ 60-75 K où il devient constant.

Liste de références

- [1] R. L. Lambrecht and B. Segall, *Semiconductors and semimetals*, édité par J. I. Pankove et T. D. Moustakas, p 369, 1998.
- [2] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Group III nitride semiconductor compounds, physics and applications*, édité par B. Gil, p 307, 1998.
- [3] K. Karch, J.-M. Wagner, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **57**, 7043 (1998).
- [4] K. Miwa and F. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **48**, 7897 (1993).
- [5] J.-M. Wagner and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 4526 (2000).
- [6] K. Kim, R. Walter, R.L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **50**, 1502 (1994).
- [7] H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, L. Litvinchuk, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **55**, 7000 (1997).
- [8] D. Coffey and N. Bock, *Phys. Rev. B* **59**, 5799 (1999).
- [9] V. Y. Davydov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 779 (1999).
- [10] L. C. Lew Yen Voon, M. Willatzen, M. Cardona, and N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **53**, 10703 (1996).
- [11] S. Rudin, T.L. Reinecke, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **42**, 11218 (1990).
- [12] C. Weisbuch and R. G. Ulbrich, *Light scattering in solids III*, édité par M. Cardona et G. Güntherodt, p 210, 1982.
- [13] C. Kittel, *Quantum theory of solids*, Wiley, New York, 1963.
- [14] V. M. Muzhdaba, A. Ya Nashel'skii, P.V. Tamarin, and S.S. Shalyt, *Sov. Phys. Solid State* **10**, 2265 (1969).
- [15] L. Siozade, *Spectroscopie optique de couches massives de GaN et d'hétérostructures (In,Ga)N/GaN*, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 2000.
- [16] C. F. Li, Y.S. Huang, L. Malikova, and F.H. Pollak, *Phys. Rev. B* **55**, 9251 (1996).
- [17] W. Shan, T.J. Schmidt, X.H. Yang, S.J. Hwang, J.J. Song, and B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 985 (1995).
- [18] K. P. Korona, A. Wysmolek, K. Pakula, R. Stepniewski, J.M. Baranowski, I. Grzegory, B. Lucznik, M. Wroblewski, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 788 (1996).
- [19] H. Haag, P. Gilliot, B. Levy, B. Hönerlage, O. Briot, S. Ruffenach-Clur, and R.L. Aulombard, *Phys. Rev. B* **59**, 2254 (1998).

-
- [20] B. Segall, *Proceedings of the IX Conference on the Physics of Semiconductors*, édité par S. M. Ryvkin, Moscow, p 425, 1968.
- [21] J. Lee, E.S. Koteles, and M.O. Vassell, *Phys. Rev. B* **33**, 5512 (1985).
- [22] H. Haag, P. Gilliot, B. Levy, B. Hönerlage, O. Briot, S. Ruffenach-Clur, and R.L. Aulombard, *Phys. Rev. B* **59**, 2254 (1999).
- [23] A. J. Fischer, W. Shan, J.J. Song, Y.C. Chang, R. Horning, and B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1981 (1997).
- [24] W. Liu, M.F. Li, S.J. Xu, K. Uchida, and K. Matsumoto, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 769 (1998).
- [25] A. Kasi Viswanath, J.I. Lee, D. Kim, C.R. Lee, and J.Y. Leem, *Phys. Rev. B* **58**, 16333 (1998).
- [26] S. Chichibu, H. Okumara, S. Nakamura, G. Feuillet, T. Azuhata, T. Suta, and S. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **36**, 1976 (1997).
- [27] L. Siozade, S. Colard, M. Mihailovic, J. Leymarie, A. Vasson, N. Grandjean, M. Leroux, and J. Massies, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 73 (1999).
- [28] J. Petalas, S. Logothetidis, S. Boulதாகis, M. Alouani, and J.M. Wils, *Phys. Rev. B* **52**, 8082 (1995).
- [29] Y. Li, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback, M.G. Brown, M. Schurman, L. Koszi, and R.A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2458 (1997).
- [30] A. J. Fischer, W. Shan, Park.G.H., J.J. Song, D.S. Kim, D.S. Yee, R. Horning, and B. Goldenberg, *Phys. Rev. B* **56**, 1077 (1997).
- [31] D. Gammon, S. Rudin, T.L. Reinecke, D.S. Katzer, and C.S. Kyono, *Phys. Rev. B* **51**, 16785 (1995).
- [32] D. Lee, A.M. Johnson, J.E. Zucker, R.D. Feldman, and R.F. Austin, *J. Appl. Phys.* **69**, 6722 (1991).
- [33] A. J. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2368 (1994).
- [34] T. Makino, C.H. Chia, N.T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, Y. Tamura, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3549 (2000).
- [35] A. S. Barker and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).

Conclusion

Ce travail qui porte sur l'étude du nitrure de gallium (GaN), un semi-conducteur en plein développement, a été effectué dans l'opération spectroscopie des solides dirigée par le professeur Joël LEYMARIE au LASMEA (Clermont-Ferrand, France). Des échantillons de GaN massif autosupporté ou épitaxié sur saphir, de bonne qualité, nous ont été fournis par LUMILOG (Valbonne) et par l'équipe de croissance de notre laboratoire.

Le GaN massif a été déjà étudié dans l'équipe dans le cadre d'une thèse de doctorat qui s'est déroulée entre 1997 et 2000. En 2002, l'équipe a reçu du matériel pour la mise en œuvre d'une technique de réflectivité résolue en temps en vue d'effectuer des expériences optiques linéaires et non-linéaires sur des hétérostructures à base de semi-conducteurs. Néanmoins, la validation de cette nouvelle manipulation a nécessité l'étude de structures simples, telles le GaN massif qui est un matériau relativement connu et qui, en même temps, n'a pas encore atteint le niveau de maturation. La disponibilité de cette technique a apporté plusieurs avantages dans la détermination des propriétés intrinsèques du GaN dont la littérature montre une grande variabilité dans les valeurs publiées qui le caractérisent.

L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs nécessite l'étude des transitions excitoniques dans un matériau ; ces dernières essentiellement mises en évidence par la réflectivité sont assimilées à des oscillateurs harmoniques caractérisés par des énergies, des forces d'oscillateur et des élargissements. Un modèle théorique traduisant la réflectivité continue était disponible dans l'équipe, il permet de déterminer les différents paramètres des excitons. Une approche basée sur un modèle inhomogène permettant de déterminer séparément l'élargissement homogène dépendant de la température et l'élargissement inhomogène traduisant le désordre lié à la qualité cristalline d'un échantillon, a été développée

afin de calculer l'autocorrélation de la réponse impulsionnelle et d'analyser les spectres de réflectivité résolue en temps.

Il s'avère que lors de la simulation des spectres de réflectivité continue, la force d'oscillateur et l'élargissement d'un exciton sont des paramètres liés et la réflectivité continue ne permet pas d'avoir à elle seule des valeurs précises de ces paramètres, ce qui peut expliquer les différences notables entre les valeurs publiées dans la littérature. Sur les spectres de réflectivité résolue en temps, on observe des battements qui résultent de l'excitation simultanée de deux excitons de fréquences voisines ; la décroissance des deux premiers battements est directement liée aux élargissements des excitons alors que leur amplitude dépend de leurs forces d'oscillateur. Pour être valables, les paramètres d'ajustement des spectres de la réflectivité continue doivent correspondre à ceux de la réflectivité résolue en temps, ce qui permet en fait d'avoir des valeurs de paramètres beaucoup plus précises qu'avec un seul type de réflectivité.

La bonne qualité des échantillons étudiés nous a permis d'observer principalement les états fondamentaux des excitons et leurs premiers états excités dans la plupart des cas. Ainsi, il a été possible de déduire les énergies de liaison des excitons ainsi que l'énergie de bande interdite de chaque échantillon. Une étude des énergies excitoniques en fonction de la contrainte biaxiale a permis de déterminer les contraintes relatives de nos échantillons. Grâce à la combinaison des deux types de réflectivité, nous avons pu trouver expérimentalement les tendances des forces d'oscillateur en fonction de la contrainte à 5 K, ce qui n'a jamais été possible avec la réflectivité continue toute seule. Ces tendances en fonction de la contrainte sont en accord avec les prédictions théoriques de Chuang et al. Une étude en photoluminescence de certains échantillons a permis d'identifier les impuretés incorporées et de calculer leurs énergies de liaison par deux méthodes, en tenant compte des répliques à deux électrons associées d'une part et en étudiant leur comportement en fonction de la température d'autre part. La modulation observée sur les spectres de réflectivité d'un échantillon constitué de GaN épitaxié par ELOG sur saphir, a été théoriquement expliquée par le fait que l'échantillon est composé de deux couches de GaN d'indices différents et d'épaisseurs différentes faisant intervenir des masques de SiO₂.

Des expériences de réflectivité continue et résolue en temps ont été ensuite effectuées en fonction de la température en vue de l'étude de l'interaction exciton-phonon dans GaN. L'évolution des énergies excitoniques en fonction de la température puis en fonction de l'énergie de l'exciton $X_A^{n=1}$ a montré l'indépendance de la contrainte vis-à-vis de la température entre 5 et 300 K. Ensuite, l'interaction exciton-phonon a été analysée via l'étude de l'évolution des élargissements homogènes en fonction de la température. Cette étude est très discutée dans la littérature. Grâce à la grande précision de nos valeurs d'ajustements, nous avons d'abord confirmé qu'à basse température (jusqu'à 100 K), les élargissements homogènes sont dominés par l'interaction excitons-phonons acoustiques et leur évolution est linéaire en fonction de la température tandis qu'à haute température, c'est l'interaction excitons-phonons optiques LO qui prédomine. Nous avons également montré l'influence des impuretés sur l'évolution des élargissements en fonction de la température. Quant aux forces d'oscillateur, bien qu'elles doivent être constantes en fonction de la température, une augmentation entre 5 et 75 K a été observée expérimentalement.

En perspective, il est envisagé d'effectuer des expériences non-linéaires sur des hétérostructures à base de GaN comme les microcavités massives ou les microcavités à puits quantiques.