

Étude sous champ magnétique de nouvelles structures quantiques pour la photonique infrarouge et térahertz Simon Maëro

► To cite this version:

Simon Maëro. Étude sous champ magnétique de nouvelles structures quantiques pour la photonique infrarouge et térahertz. Physique [physics]. Ecole normale supérieure - ENS PARIS, 2014. Français. NNT: 2014ENSU0022 . tel-01302852

HAL Id: tel-01302852 https://theses.hal.science/tel-01302852

Submitted on 15 Apr 2016

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.



ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



THÈSE DE DOCTORAT Ecole doctorale de Physique de la région Parisienne - ED 107 Spécialité : Physique de la matière condensée présentée par

Simon Maëro

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

Sujet de la thèse :

Etude sous champ magnétique de nouvelles structures quantiques pour la photonique infrarouge et térahertz

Soutenue le 24 septembre 2014 devant le jury composé de :

Michel Goiran (Rapporteur) François Julien (Rapporteur) Frédéric Chevy (Examinateur) Abdelkarim Ouerghi (Examinateur) Angela Vasanelli (Examinateur) Yves Guldner (Directeur de thèse) Louis-Anne de Vaulchier (Co-directeur de thèse) ii

Car la curiosité est l'une des grandes clés de ce monde...

iv

Sujet : Etude sous champ magnétique de nouvelles structures quantiques pour la photonique infrarouge et térahertz.

Thèse réalisée au Laboratoire Pierre Aigrain, Département de Physique de l'Ecole Normale Supérieure.

Résumé :

Ce travail de thèse est constitué de l'étude sous champ magnétique de trois systèmes quantiques d'un grand intérêt pour leurs propriétés électroniques et leurs applications potentielles à la photonique infrarouge et terahertz : deux structures à cascade quantique, l'une détectrice et l'autre émettrice, et le graphène épitaxié sur SiC face carbone. Le détecteur à cascade quantique en GaAs/AlGaAs, fonctionnant vers $15 \,\mu$ m, a été étudié dans l'obscurité et sous illumination, pour identifier les chemins électroniques intervenant dans le courant noir et en fonctionnement. Le développement d'un modèle de photocourant a permis d'identifier les paramètres-clé régissant le fonctionnement du détecteur. L'étude, en fonction de la polarisation et de la température, d'un laser à cascade quantique térahertz en InGaAs/GaAsSb doté d'une structure nominalement symétrique montre l'impact de la rugosité d'interface sur les performances du laser. Nous montrons que le système d'hétérostructure de type II InGaAs/GaAsSb est prometteur pour le développement de lasers à cascade quantique térahertz fonctionnant à haute température. Enfin, l'étude magnéto-spectroscopique du graphène épitaxié a montré, outre les transitions entre niveaux de Landau du graphène monocouche idéal, une signature supplémentaire que nous avons attribuée au désordre, et plus particulièrement à l'existence de lacunes de carbone. Une modélisation des défauts sous la forme d'un potentiel delta reproduit remarquablement nos résultats expérimentaux, ce qui constitue la première mise en évidence expérimentale des effets des défauts localisés sur les propriétés électroniques du graphène. La structure des niveaux de Landau perturbée par le désordre est clairement établie.

Mots clés : cascade quantique, graphène, magnéto-spectroscopie, mécanismes de diffusion, térahertz, désordre.

Subject : Investigation under magnetic field of new quantum structures for infrared and terahertz photonics.

Thesis realized at Laboratoire Pierre Aigrain, Département de Physique of the Ecole Normale Supérieure.

Abstract : This work reports on the study under magnetic field of three interesting quantum systems, which present remarkable electronic properties and potential applications for infrared and terahertz photonics : two quantum cascade structures, one detector and one emitter, as well as epitaxial graphene layers grown on the carbon face of SiC. The GaAs/AlGaAs quantum cascade detector, designed to work around $15 \,\mu$ m, was studied both with and without illumination in order to identify the electronic paths responsible for the dark current and the photocurrent. The development of a photocurrent model allowed us to identify the key points controlling the electronic transport. The investigation, as a function of the temperature and bias voltage, of a InGaAs/GaAsSb quantum cascade laser with a nominally symmetric structure shows the influence of interface roughness on the laser performances. We demonstrate that the InGaAs/GaAsSb type II heterostructure system is promising for developing terahertz quantum cascade lasers working at high temperature. Finally, magneto-spectroscopy experiments performed on epitaxial graphene display, besides the transitions between Landau levels of monolayer graphene, additional signatures that we attribute to disorder, more specifically to carbon vacancies. Calculations using a delta-like potential for modeling the defects are in good agreement with the experimental results. This study is the first experimental demonstration of the influence of localized defects on the graphene electronic properties. The disorder perturbed Landau level structure is clearly established.

Key words : quantum cascade, graphene, magneto-spectroscopy, scattering mechanism, terahertz, disorder.

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury de thèse : Michel Goiran et François Julien, mes rapporteurs, ainsi que Frédéric Chevy, Abdelkarim Ouerghi et Angela Vasanelli, les examinateurs. Leur intérêt pour ce travail de thèse, clairement visible dans nos discussions, a contribué au retrait des quelques erreurs restantes dans la première version de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier Jean-Marc Berroir pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Pierre Aigrain (LPA).

Ces trois années de thèse ont été un véritable plaisir, et il convient de remercier ici les responsables de cet état de fait, à savoir principalement Louis-Anne de Vaulchier et Yves Guldner, mes deux directeurs de thèse, et François-Régis Jasnot, mon prédécesseur. Les amicaux, joyeux, spirituels et permanents affrontements empreints d'une experte mauvaise foi entre ces trois remarquables personnes ont forgé petit à petit mes compétences en physique fondamentale et expérimentale et je doute qu'il soit possible de trouver ailleurs une ambiance aussi agréable, que ce soit pour le travail ou les innombrables digressions dans des sujets aussi variés que la linguistique, la théologie, les évolutions de la recherche et de l'informatique... etc. Tant d'excellents souvenirs de moments inoubliables en votre compagnie dans cette salle de manip, et je vous remercie pour chacun d'eux même si cette page ne saurait en contenir la liste. Un petit mot également pour Michel Voos qui passait nous encourager de temps en temps.

Je remercie maintenant les nombreux collaborateurs qui nous ont aidés dans ce travail, à commencer par l'équipe des théoriciens du LPA : Robson Ferreira, Abdel Torche, Gérald Bastard et Francesca Carosella. Tellement de réunions pour discuter de l'interprétation de nos spectres expérimentaux, avec le succès rapporté dans ces pages. Pour l'aspect plus expérimental du travail, nous devons beaucoup à nos partenaires sur les différents sujets étudiés. Pour le QCD, il s'agit de Angela Vasanelli, Alexandre Delga, Letitia Doyennette et Vincent Berger du laboratoire MPQ à Paris-Diderot, ainsi que de Mathieu Carras et Xavier Marcadet à Thales. Pour le QCL, nous remercions Michael Krall, Karl Unterrainer et Christoph Deutsch de la Technische Universität de Vienne. Pour le graphène enfin, nous remercions Emiliano Pallecchi et Abdelkarim Ouerghi. Sans vos échantillons de qualité et vos connaissances à leur sujet, cette thèse n'existerait pas... et je vous remercie d'autant plus d'avoir fait de chaque discussion un moment agréable en plus de productif. Je suis très heureux d'avoir eu la chance de travailler avec vous.

J'en viens maintenant aux différents services techniques, dont l'expertise nous a été précieuse tout au long de ces trois années. Je remercie beaucoup toute l'équipe de la cryogénie : Olivier Andrieu, Aurélien Sabatie, François-René Ladan et Thierry Desvignes. Nous vous avons sollicité très régulièrement et vous avez toujours été là, en temps de calme comme en temps de crise. L'équipe d'électronique, ensuite : Philippe Pace, David Darson et Anne Denis, qui ne doivent plus compter les fois où nous leur avons amené un pré-amplificateur capricieux, entre autres problèmes divers qu'ils nous ont toujours aidé à surmonter, et l'équipe de mécanique : Pascal Morfin, Sylvain Pledel, Jules Silembo et tous les autres qui nous aident à concevoir et nous fabriquent les souvent complexes pièces requises par notre manip. Je remercie également Anne Matignon et Fabienne Renia pour leur sympathique aide à chaque fois qu'une démarche administrative se présentait.

En plus de l'excellente ambiance dans ma petite équipe, j'ai également bénéficié de celles, non moins digne de louanges, qui règne dans d'autres équipes du LPA. Je remercie donc ici les autres membres du LPA qui m'ont accompagné pendant tout ou partie de ces trois ans : les départs d'amis et les arrivées de leurs successeurs sont, curieusement, un bon moyen de mesurer l'écoulement du temps si particulier à un travail de thèse. Merci à tous, qui êtes régulièrement passés m'extraire de ma salle de manip ou vous y arrêter, pour toute cette bonne humeur, ces discussions et/ou ces amicales railleries : Camille, Jean, Simon, Kenneth, Antoine, Joshua, Julien, Michele, Nathan, Pierrick, Andreas, Takis, Jérôme, Juliette, Sukhdeep, Sarah, Matthieu, Anais, Feihu et enfin Tanya.

Je remercie également, et enfin, tous ceux qui m'ont toujours aidé simplement -et merveilleusementparce qu'ils font partie de ma vie. Une large part d'entre eux n'apprécient pas particulièrement la science, ou ne s'y intéressent pas, mais ça ne les a pas empêchés de m'aider de leur simple présence. Leurs noms n'ont pas vraiment leur place dans ce manuscrit, mais ils se reconnaitront dans cette dernière phrase : je vous remercie, ma famille, mes amis, ma compagne; cette thèse, comme la personne que je suis, vous doit beaucoup.

Table des matières

Liste des abréviations xiii Introduction 1 1 Les structures à cascade quantique 5 5 1.1 5 1.1.2 La réalisation historique 8 1.2 Les propriétés intrinsèques des structures à cascade quantique 8 8 1.2.2 Le formalisme des structures à cascade quantique 12 1.3 Les mouvements des porteurs dans les structures à cascade quantique 13 1.3.1 14 1.3.2 Les mécanismes de diffusion radiatifs 15 1.3.3 Les mécanismes de diffusion non-radiatifs 18 23 1.4.1 La quantification de Landau 24 29 1.5 36 2 Détecteur VLWIR à cascade quantique sous champ magnétique 37 2.1 Introduction 37 2.2 40 40 2.2.2 Géométrie de l'échantillon et couplage avec le rayonnement MIR 43 45 2.3.1Mesure du courant d'obscurité 45 2.3.2Mesure du photocourant 50 2.4 Etude du QCD dans l'obscurité 50 2.5 Etude du QCD illuminé 54 2.5.1 Modélisation du photocourant 55

		2.5.2 Résultats expérimentaux et interprétation	60			
	2.6	Conclusion	61			
3	Etuc	Etude sous champ magnétique d'un QCL THz InGaAs/GaAsSb				
	3.1	Introduction	63			
	3.2	L'échantillon : un QCL THz en InGaAs/GaAsSb	65			
		3.2.1 Structure de bandes	65			
		3.2.2 Géométrie de l'échantillon	68			
	3.3	Dispositif expérimental	69			
		3.3.1 Mesures $I(V)$ et de puissance lumineuse	69			
		3.3.2 Spectres d'émission	71			
	3.4	Résultats et interprétations	72			
		3.4.1 Caractéristiques $I(V)$	72			
		3.4.2 Spectres d'émission en champ	74			
		3.4.3 Spectres d'émission en température	78			
	3.5	Conclusion	78			
4	Magnéto-spectroscopie du graphène épitaxié					
	4.1	Le graphène et ses propriétés électroniques	81			
		4.1.1 Structure de bandes du graphène idéal	82			
		4.1.2 Les différents types d'empilements	85			
	4.2	Les méthodes de fabrication du graphène	87			
		4.2.1 L'exfoliation mécanique	87			
		4.2.2 L'exfoliation chimique et la synthèse par plasma	88			
		4.2.3 Le dépôt par voie chimique en phase gazeuse (CVD)	88			
		4.2.4 L'épitaxie par décomposition thermique de SiC	88			
	4.3	La magnéto-spectroscopie du graphène	89			
		4.3.1 Graphène idéal	89			
		4.3.2 Graphène bicouche	93			
	4.4	Résultats expérimentaux	93			
		4.4.1 Nos échantillons	93			
		4.4.2 Le dispositif expérimental	94			
		4.4.3 Les résultats obtenus	96			
	4.5	Conclusion	103			
5	Effet du désordre sur les transitions magnéto-optiques					
	5.1	Introduction	105			
	5.2	Observations expérimentales	105			
		5.2.1 Absorptions supplémentaires	105			
		5.2.2 Evolution temporelle	108			

5.3	Modélisation	108
5.4	Comparaison modèle/observations expérimentales	112
5.5	Conclusion	113

119

Conclusion et perspectives

Liste des abréviations

BC	bande de conduction
BV	bande de valence
CVD	chemical vapor deposition (dépôt par voie chimique en phase gazeuse)
EC	émission cyclotron
FIR	far infra-red (infrarouge lointain)
FTIR	Fourier transform infra-red spectrometer (interféromètre infrarouge à
	transformée de Fourier)
IB	inter-bande
IR	infrarouge
ISB	inter-sous-bande
MBE	molecular beam epitaxy (épitaxie par jets moléculaires)
MEG	multilayer epitaxial graphene (graphène multicouche épitaxié)
MIR	moyen infrarouge
NIR	near infra-red (proche infrarouge)
MOVPE	organo-metallic vapor phase epitaxy (épitaxie en phase vapeur
	organo-métallique)
QCD	quantum cascade detector (détecteur à cascade quantique)
QCL	quantum cascade laser (laser à cascade quantique)
QCS	quantum cascade structure (structure à cascade quantique)
QWIP	quantum well infrared photodetector (photodétecteur infrarouge à puits
	quantique)
TF	transformée de Fourier
TEM	transmission electron microscopy (microscopie électronique en
	transmission)
VLWIR	very long wave infrared
VTI	variable temperature insert (insert à température variable)

Introduction

Cette thèse se place à l'intersection de deux domaines de la physique : la quantification sous champ magnétique intense des systèmes électroniques bidimensionnels et la photonique.

La photonique est la science de l'étude des composants permettant la génération, la transmission, le traitement ou la conversion de signaux optiques, et s'est considérablement développée ces dernières années avec l'adoption des télécommunications par fibre optique. La photonique englobe l'ensemble du spectre des ondes électromagnétiques, en revanche l'étude présentée ici se restreint aux gammes dites « MIR » et « FIR », aussi nommée gamme « THz ». Les deux premières appellations viennent du découpage de l'infrarouge en sous-domaines dits « infrarouge proche », « infrarouge moyen » et « infrarouge lointain », soit near- middle- et far-infrared en anglais, donnant les acronymes NIR, MIR et FIR, tandis que la dernière correspond plus simplement à l'unité des fréquences mises en jeu. Comme on le voit sur la figure 1, ces deux gammes sont contiguës et situées entre le visible et les micro-ondes, ce qui leur confère un statut assez particulier, à la frontière entre l'optique et l'électronique (et qui explique peut-être aussi pourquoi la littérature du domaine ne s'accorde pas sur une grandeur ou une unité, obligeant à de fréquentes conversions ; dans ce travail, nous utiliserons préférentiellement l'énergie, donnée en meV). La gamme FIR ne se développe que lentement par manque de sources et de détecteurs efficaces dans sa plage spectrale malgré de nombreuses applications potentielles, principalement dans l'imagerie : on parle couramment de « gap térahertz ». Le travail rapporté ici s'efforce de contribuer à la fermeture de ce gap en étudiant des matériaux susceptibles de fournir des sources et des détecteurs fonctionnels dans cette gamme.

Les systèmes bidimensionnels ont, sous champ magnétique intense, une quantification totale du mouvement des électrons (on peut citer, par exemple, la découverte en 1980 de l'effet Hall quantique entier [1]). L'application d'un champ magnétique est donc la méthode la plus utilisée de caractérisation des systèmes d'électrons bidimensionnels, et plus généralement des systèmes de faible dimensionnalité, que ce soit par magnéto-spectroscopie ou magnéto-transport quantique.

Après l'objectif et les moyens, reste à exposer la progression ; ce manuscrit est organisé globalement en deux parties, traitant successivement les deux types de matériaux principalement étudiés : les structures à cascade quantique puis le graphène. Pour préciser un peu plus :

- Le chapitre 1 introduira les structures à cascade quantique; d'abord leurs origines, logique et temporelle, puis leurs propriétés, intrinsèques et sous champ magnétique. Cela posera les bases théoriques nécessaires aux deux chapitres suivants.
- Le chapitre 2 présentera l'étude d'un détecteur à cascade quantique prévu pour fonctionner



FIGURE 1 – Le spectre électromagnétique et ses différentes grandeurs et unités : le nombre d'onde σ , l'énergie *E*, la fréquence *v*, la longueur d'onde λ et la température *T*. Les valeurs indiquées sont arrondies.

à 14.3 μ m. Nous commencerons par décrire la structure de bande et la géométrie de l'échantillon, puis le dispositif expérimental dans lequel nous l'incluons pour nos investigations, avant de passer aux résultats obtenus et à leur interprétation. Nous avons travaillé successivement dans l'obscurité et sous illumination, pour comprendre la physique du détecteur aussi bien en fonctionnement qu'au repos.

- Le chapitre 3 présentera l'étude d'un laser à cascade quantique émettant dans la gamme THz, fabriqué en InGaAs/GaAsSb et doté d'une structure à priori symétrique. Après avoir décrit l'échantillon (propriétés électroniques et géométriques) ainsi que le matériel expérimental, nous analyserons les performances du laser en fonction de sa polarisation, de la température et du champ magnétique.
- Le chapitre 4 introduira le graphène, et plus particulièrement la magnéto-spectroscopie du graphène, avant de présenter les résultats que nous avons obtenus par cette méthode sur divers échantillons de graphène épitaxié. La comparaison des données obtenues aux calculs nous permettra d'évaluer les propriétés électroniques des échantillons, et ainsi leur qualité.
- Le chapitre 5 est la suite directe du chapitre 4, puisqu'il poursuivra l'étude des résultats obtenus par magnéto-spectroscopie sur le graphène épitaxié en se focalisant sur l'effet du désordre dans les couches de graphène dotées d'une haute mobilité électronique. Nous y mettrons en évidence expérimentalement pour la première fois la modification des propriétés électroniques du graphène par le désordre.
- Un bref chapitre final récapitulera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse et proposera quelques perspectives sur les manières de poursuivre dans cette voie.

Chapitre 1

Les structures à cascade quantique

Sommaire

1.1	l L'origine des structures à cascade quantique			
	1.1.1	La base du concept	5	
	1.1.2	La réalisation historique	8	
1.2	Les pr	opriétés intrinsèques des structures à cascade quantique	8	
	1.2.1	Les puits quantiques	8	
	1.2.2	Le formalisme des structures à cascade quantique	12	
1.3	1.3 Les mouvements des porteurs dans les structures à cascade quantique			
	1.3.1	L'effet tunnel résonnant	14	
	1.3.2	Les mécanismes de diffusion radiatifs	15	
	1.3.3	Les mécanismes de diffusion non-radiatifs	18	
1.4	Les ef	fets d'un champ magnétique perpendiculaire	23	
	1.4.1	La quantification de Landau	24	
	1.4.2	Les transitions entre niveaux de Landau	29	
1.5	Concl	usion	36	

La première moitié de ce manuscrit concerne les structures à cascades quantiques (auxquelles nous ferons souvent référence par la suite sous la forme plus compacte « QCS », l'acronyme de *quantum cascade structure* en anglais), qu'il convient donc de présenter. Ce chapitre s'efforce ainsi de rassembler toutes les informations nécessaires à la compréhension des travaux rapportés dans les deux chapitres suivants, de la raison d'être des QCS à leurs propriétés, y compris sous champ magnétique, en passant par le formalisme habituellement employé à leur propos.

1.1 L'origine des structures à cascade quantique

1.1.1 La base du concept

L'apparition des QCS prend place dans le contexte de la physique des semi-conducteurs. Dans ces matériaux, un gap électronique (c'est-à-dire une bande d'énergie interdite à tous types de porteurs)



FIGURE 1.1 – Comparaison des transitions inter-bandes (partie gauche de la figure) et inter-sousbandes (partie droite). Les deux principales particularités des secondes sont la possibilité de modifier l'énergie de transition en changeant la largeur du puits quantique, ainsi que sa largeur spectrale plus réduite.

sépare le haut de la bande de valence (annotée BV sur les figures) et le bas de la bande de conduction (BC). Les transitions optiques pouvant se produire dans un tel système, représentées par des flèches ondulées sur la figure 1.1a, font passer des porteurs de l'une à l'autre de ces bandes, ce qui leur vaut le nom de transitions inter-bandes (IB) et implique plusieurs propriétés qui peuvent limiter les applications photoniques :

- L'énergie des transitions, et donc la longueur d'onde correspondante, est déterminée par le gap électronique, propriété intrinsèque du matériau. Il est donc difficile de réaliser des composants travaillant à une longueur d'onde donnée, car il faut pour cela trouver un semi-conducteur de gap naturellement adéquat.
- Comme le montre la figure 1.1b, la répartition en énergie des transitions possibles est assez largement étalée (d'une largeur de l'ordre de k_BT , inférieurement bornée par l'énergie séparant le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction) du fait de la distribution des porteurs selon la statistique de Fermi-Dirac [2].
- Les transitions sont bipolaires (elles font intervenir les électrons et les trous), ce qui peut impliquer des difficultés dues aux mécanismes de relaxation non radiatifs, notamment l'effet Auger [3].

Pour contourner ces inconvénients, les recherches se sont tournées vers l'étude des transitions ne concernant qu'un seul type de porteurs (que l'on qualifie donc de transitions unipolaires). Ces transitions apparaissent lorsque les bandes accessibles aux porteurs (bande de conduction et bande de valence, dans ce qui précède) se divisent en plusieurs sous-bandes sous l'effet d'un confinement quantique. En pratique, ce confinement est obtenu en empilant des couches successives de deux matériaux semi-conducteurs de gaps différents : on obtient ainsi une série de puits quantiques dont on peut contrôler les propriétés. La figure 1.1c représente l'un de ces puits quantiques, correspondant à l'inclusion d'un matériau A entre deux couches d'un matériau B de plus grand gap ; les porteurs sont alors confinés (les électrons dans un puits de profondeur ΔE_c et les trous dans un puits de profondeur ΔE_v) et, si leurs longueurs d'onde de de Broglie λ_B sont de l'ordre de la largeur du puits L, leurs énergies sont quantifiées, d'où l'émergence des sous-bandes. Les transitions ayant lieu entre ces dernières (voir figure 1.1d), logiquement nommées transitions inter-sous-bandes (ISB), ont deux avantages par rapport aux transitions inter-bandes :

- La différence d'énergie entre les sous-bandes est déterminée exclusivement par la largeur donnée aux puits quantiques, soit par la largeur des couches du matériau-puits. Ceci permet donc de créer des structures adaptées à la longueur d'onde souhaitée, ce qui est le principal intérêt des structures à cascade quantique.
- Si l'on néglige la non-parabolicité des sous-bandes, les porteurs, libres dans le plan des couches (arbitrairement choisi (x, y), z étant donc la direction de croissance), ont la même dispersion parabolique pour toutes les sous-bandes d'une bande donnée. Le spectre d'émission inter-sousbande est alors plus étroit que celui d'une transition inter-bande (voir figure 1.1e), ce qui peut être important, par exemple dans le cas d'une application pour un détecteur.

1.1.2 La réalisation historique

Même si l'idée d'employer les transitions inter-sous-bandes remonte à 1960, lorsque B.Lax [4] envisage la possibilité d'un laser unipolaire, l'essor des structures à cascade quantique va devoir attendre quelques autres innovations :

- La théorie a commencé à s'assembler en 1970, avec l'apparition de l'idée du super-réseau [5], c'est-à-dire une série de puits quantiques séparés par des barrières suffisamment étroites pour permettre le passage des porteurs par effet tunnel. Cela entraine un couplage des fonctions d'ondes présentes dans les différents puits, une dégénérescence en énergie et l'émergence de minibandes, délocalisant ainsi les porteurs dans toute la structure. Il ne fallut ensuite pas longtemps pour penser à appliquer une tension à ces super-réseaux afin d'amplifier des ondes électromagnétiques [6, 7], et déjà naissait le concept de laser à cascade quantique (couramment nommé « QCL », quantum cascade laser), l'un des principaux représentants des QCS.
- Dans le même temps, la mise au point de techniques de croissance capables d'atteindre une précision de l'ordre de la monocouche atomique, telles que l'épitaxie par jets moléculaires (MBE, *molecular beam epitaxy*) dans les années 70 [8] ou l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE, *metalorganic vapor phase epitaxy*, aussi désignée par d'autres acronymes comme MOCVD ou OMVPE) dont les travaux précurseurs datent de 1968 [9], permettent de fabriquer les premiers échantillons. En 1974, la présence de niveaux d'énergie discrets dans les puits quantiques est établie expérimentalement [10], conduisant rapidement au développement de l'ingénierie de structure de bandes [11]. Dès lors, les propriétés des hétérostructures semi-conductrices furent adaptées à de nombreuses applications, tant pour l'électronique que la photonique.

Le QCL apparut véritablement en 1994, dans la gamme MIR [12], presque dix ans après la démonstration expérimentale de l'effet tunnel résonnant (voir section 1.3.1) dans un super-réseau [13]. La gamme THz attendra son premier QCL jusqu'en 2002 [14]. Côté détection, on retiendra 1987, l'année du premier photodétecteur infrarouge à puits quantique [15] (plus communément appelé « QWIP », quantum well infrared photodetector).

1.2 Les propriétés intrinsèques des structures à cascade quantique

Maintenant que nous avons décrit la naissance, intellectuelle puis historique, des QCS, venons-en à leurs propriétés. En partant de l'inévitable puits quantique, nous allons ici présenter les principaux phénomènes nécessaires à la compréhension de nos structures et de ce que nous en avons tiré.

1.2.1 Les puits quantiques

Les puits quantiques sont les composants primaires des hétérostructures, donc leur physique est essentielle pour comprendre les QCS. Ce sont eux qui, dans notre cas, font apparaître le confinement quantique puisqu'il intervient lorsque la longueur de de Broglie (λ_B) d'un porteur est de l'ordre de

grandeur de la largeur du potentiel de confinement emprisonnant ce porteur.

Le puits quantique unidimensionnel idéal

Considérons tout d'abord un cas très simplifié : l'espace est réduit à une dimension, l'axe z (qui sera l'axe de croissance des QCS dans tout le reste de ce manuscrit). Les porteurs sont des électrons se déplaçant dans de l'arséniure de gallium (GaAs en abrégé, c'est l'un semi-conducteurs classiquement employé dans la réalisation d'hétérostructures), donc dotés d'une masse effective $m_0^* = 0.067m_0$. Le terme « idéal » dans l'énoncé du problème signifie que la masse des porteurs est indépendante de leurs positions et énergies [16]. Définissons maintenant un puits quantique (représenté sur la figure 1.2) d'épaisseur *L* et de profondeur ΔE_c ; son énergie potentielle peut se mettre sous la forme :

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{si } |z| > \frac{L}{2} \\ -\Delta E_{\text{c}} & \text{si } |z| < \frac{L}{2} \end{cases}$$
(1.1)

Puisque nous sommes naturellement dans le cadre de la physique quantique, l'état de nos électrons sera décrit par une fonction d'onde $\psi(z, t)$ solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}_z \psi. \qquad (1.2)$$

L'hamiltonien $\mathscr{H}_z(z, p_z)$ ne dépendant pas explicitement du temps, il est possible de séparer les composantes spatiales et temporelles de la fonction d'onde, qui prend la forme $\psi(z, t) = \chi(z) \exp(-iEt/\hbar)$, où $\chi(z)$ est solution de l'équation aux valeurs propres

$$\mathscr{H}_{z}\chi(z) = E\chi(z), \qquad (1.3)$$

soit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0^*}\frac{d^2}{dz^2} + V(z)\right]\chi(z) = E\chi(z).$$
(1.4)

En plus de cela, $\chi(z)$ doit remplir un certain nombre de conditions aux limites :

- être continue en tout point.
- sa dérivée selon z doit être continue en tout point.
- sa limite lorsque z tend vers l'infini doit être finie.

En cherchant une solution sous la forme d'ondes planes se propageant dans les deux sens (de vecteurs d'onde $\pm k$, donc) à l'intérieur du puits, et sous la forme d'ondes évanescentes à l'extérieur, il apparait que ces conditions aux limites amènent le confinement quantique (on peut s'en convaincre aisément en les appliquant, dans le cadre encore plus simple d'un puits de profondeur infinie, aux points z = -L/2 et z = L/2). Les vecteurs d'ondes, et donc l'énergie, ne peuvent prendre que certaines valeurs discrètes, que l'on indice en général avec la lettre *n*, représentant un réel quelconque.



FIGURE 1.2 – Puits quantique unidimensionnel de longueur L = 200 Å avec 3 niveaux liés. (a) Les niveaux d'énergie sont représentés en rouge et les fonctions d'ondes en bleu. Cette modélisation correspond au couple de matériaux GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As (puits de GaAs pur et barrières du même matériau dopé à 15% d'aluminium, $\Delta E_c = 116$ meV), l'un des standards les plus employés pour la croissance de QCS. La résolution numérique de l'équation de Schrödinger donne $E_1 = -106.2$ meV, $E_2 = -79.6$ meV et $E_3 = -39.5$ meV. (b) Les modules carrés des fonctions d'ondes, ici en vert, sont la forme couramment employée pour représenter les électrons dans un QCS, car ils donnent directement accès à leurs probabilités de présence.

Le calcul peut être résolu analytiquement dans le cas du puits quantique infini, ce qui donne

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n \in \mathbb{N} \tag{1.5}$$

et

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_0^*} - \Delta E_c = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} - \Delta E_c.$$
(1.6)

et nous recourons à une résolution numérique dans les cas plus complexes (voir figure 1.2). E_n est l'énergie de l'état quantique $|n\rangle$, de fonction d'onde $\chi_n(z)$.

Le puits quantique d'une cascade tridimensionnelle

1

Naturellement, les QCS sont volumiques et il nous faut donc réintégrer au problème les deux dimensions spatiales négligées jusqu'ici, que l'on nommera x et y. On obtient ainsi le potentiel représenté figure 1.3a, de la forme d'une tranchée : les porteurs sont confinés selon z mais pas dans les deux autres directions car L_x et L_y , les dimensions de l'échantillon selon x et y, sont beaucoup trop grandes pour provoquer un confinement quantique. Leurs mouvements seront donc indépendants selon z et selon (x, y), ce que l'on retrouve dans les calculs sous la forme d'un hamiltonien à



FIGURE 1.3 – Potentiel « en tranchée » et énergies associées. (a) Les porteurs sont libres de se déplacer dans la direction (x, y) du puits de potentiel. (b) Dans la direction z l'électron est dans un puits quantique comportant 2 niveaux liés d'énergies E_1 et E_2 . (c) Dans le plan des couches (direction (x, y)), chaque niveau lié correspond à une sous-bande avec une dispersion parabolique semblable à celle d'un porteur libre. L'énergie totale est la somme de ces deux contributions (b) et (c).

variables séparées [16]

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_{z} + \frac{p_{x}^{2} + p_{y}^{2}}{2m_{0}^{*}} = -\frac{\hbar^{2}}{2m_{0}^{*}}\frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}} + V(z) - \frac{\hbar^{2}}{2m_{0}^{*}}\left(\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}}\right), \qquad (1.7)$$

de fonctions d'ondes s'écrivant, avec $S = L_x L_y$ la surface de l'échantillon,

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp\left(\mathrm{i}k_x x + \mathrm{i}k_y y\right) \chi_n(z), \qquad (1.8)$$

et également dans la formule des énergies propres :

$$E_n\left(\mathbf{k}_{\parallel}\right) = E_n + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m_0^*}, \quad \text{avec} \quad \mathbf{k}_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2.$$
 (1.9)

Finalement, la séparation intuitive des deux types de mouvements est tout-à-fait valable : il suffit d'ajouter à chaque niveau lié (d'énergie E_n , comme nous l'avons vu dans la section précédente) une sous-bande représentant l'énergie de porteurs libres à deux dimensions (rappelons que l'énergie d'un porteur libre en trois dimensions vaut $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$ avec $\mathbf{k}^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$) pour décrire correctement ceux prisonniers de notre puits en forme de tranchée (voir figure 1.3b,c). La densité d'états vaudra ici [16]

$$\rho(E) = \frac{m_0^* S}{\pi \hbar^2} \sum_n H(E - E_n) , \qquad (1.10)$$



FIGURE 1.4 – Densité d'états associée au mouvement bidimensionnel d'un porteur dont l'énergie selon *z* est quantifiée par un puits quantique. La hauteur des marches vaut $\rho_0 = m^* S / \pi \hbar^2$. Le zéro de l'énergie est pris au fond du puits. Adapté de la référence [16].

où H(x) est la fonction de Heaviside, définie par :

$$H(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}$$
(1.11)

Cela donne une forme en escalier typique des systèmes à deux dimensions (voir figure 1.4). La hauteur des marches $\rho_0 = m_0^* S / \pi \hbar^2$ ne dépend que du matériau et de la surface de l'échantillon, en revanche leurs largeurs dépendent de E_n , donc de la largeur du potentiel de confinement *L*.

1.2.2 Le formalisme des structures à cascade quantique

L'étape suivante, pour arriver enfin à une véritable cascade quantique, est de considérer une succession d'un grand nombre des puits quantiques étudiés précédemment. Les QCS sont, en pratique, constitués d'un empilement de deux matériaux différents formant l'un les puits (GaAs, par exemple) et l'autre les barrières (AlGaAs, par exemple). Nous nous concentrerons en particulier sur les états électroniques de la bande de conduction, que l'on calcule grâce au modèle de Kane dans le cadre du formalisme de la fonction enveloppe (modèle à une bande) [16]. Ce modèle est basé sur deux hypothèses :

- A cause de la périodicité cristalline et de l'accord de paramètre de maille entre les deux matériaux, les fonctions d'onde sont les produits d'une fonction enveloppe lentement variable à l'échelle des distances inter-atomiques et d'une fonction de Bloch qui possède la périodicité du réseau cristallin.
- La fonction périodique de Bloch est considérée indépendante du matériau.

Comme précédemment, il faut résoudre l'équation de Schrödinger, avec cette fois-ci encore un hamiltonien tenant compte de la séparation entre le mouvement selon z et dans le plan (x, y)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\frac{1}{m^*(E,z)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} + V(z) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m^*(E,z)} + V_{\mathrm{C}}(z)\right]\chi_n^{(i)}(z) = E\chi_n^{(i)}(z)$$
(1.12)

mais avec quelques complexités supplémentaires :

La masse effective (m*(E,z) dans l'équation (1.12) ne peut plus être considérée comme une constante du matériau (contrairement à ce que nous avons fait jusque là avec une masse effective idéale m^{*}₀); elle varie en fonction de l'énergie et de la position des porteurs, ce qui nous permet de prendre en compte les effets de la non-parabolicité, et vaut (dans un modèle à trois bandes simplifié) [17]

$$m^*(E,z) = m_0 \frac{E - E_v(z)}{E_p}$$
 avec $E_v(z) = \frac{2E_{\rm lh}(z) + E_{\rm so}(z)}{3}$, (1.13)

avec m_0 la masse de l'électron libre, E l'énergie de l'état considéré dans le puits, E_p l'énergie de Kane, $E_v(z)$ l'énergie du haut de la bande de valence, $E_{\text{lh}}(z)$ l'énergie de la bande de valence de trous légers (*light hole* en anglais) et $E_{\text{so}}(z)$ l'énergie de la bande de valence due au couplage spin-orbite, ou encore (modèle à deux bandes) [17]

$$m^*(E) = m_0^* \left[1 + \frac{E_n}{E_{gap}} \right],$$
 (1.14)

où E_{gap} est l'énergie du gap.

– Les QCS étant très souvent dopés (notamment pour y inclure un nombre satisfaisant de porteurs), il faut prendre en compte le potentiel de Coulomb (noté $V_{\rm C}(z)$), correspondant aux effets de charge résultant du dopage. Cela oblige à résoudre de manière auto-consistante l'équation de Schrödinger (1.12) et l'équation de Poisson unidimensionnelle (1.15) qui nécessite de connaître la densité de charges $\rho(z)$

$$\frac{\mathrm{d}^2 V_{\mathrm{C}}(z)}{\mathrm{d}z^2} = -\frac{e\rho(z)}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\mathrm{r}}}.$$
(1.15)

En pratique, ces corrections peuvent parfois être ignorées, suivant la composition précise des QCS étudiés.

1.3 Les mouvements des porteurs dans les structures à cascade quantique

Maintenant que nous avons vu comment obtenir les fonctions d'ondes des porteurs dans une structure à cascade quantique, intéressons-nous aux divers mécanismes pouvant gouverner le pas-



FIGURE 1.5 – Comportement en tension d'une double barrière quantique. (a) À tension nulle, $E_1 > E_F$ et le courant est nul. (b) À $V_b = V_{res}$, E_1 est résonnant avec l'émetteur, le courant atteint un maximum. (c) À $V_b > V_{res}$, E_1 est inférieur au bas de la bande de conduction et le courant diminue. (d) Allure de la caractéristique I(V) du système. Adapté de la référence [18].

sage des porteurs entre ces différentes fonctions d'ondes, et donc entre les différents puits de la structure.

1.3.1 L'effet tunnel résonnant

Tous les puits quantiques d'un QCS étant séparés les uns des autres par des barrières, il est évident que l'effet tunnel joue un rôle primordial dans le déplacement des porteurs à travers ce type de système. Nous allons ici montrer comment, au moyen d'un cas très simplifié ne mettant en jeu que deux barrières de potentiel.

Prenons un système (représenté figure 1.5) composé d'un puits quantique encadré de deux barrières de potentiel et de deux contacts. Pour les différencier plus aisément, nommons le contact de gauche l'émetteur et celui de droite le collecteur ; tous deux ont une énergie de Fermi E_F et sont représentés par les états occupés de leurs bandes de conduction respectives. Le puits quantique, pour sa part, ne contient qu'un seul état lié d'énergie $E_1 > E_F$. Le comportement du système est observé en appliquant une tension variable V_b entre les deux contacts et en mesurant l'évolution du courant, directement relié aux probabilités de passage des électrons d'un contact vers l'autre. Intuitivement, on s'attendrait à une augmentation du courant tunnel avec la tension, mais la caractéristique I(V)du système (figure 1.5d) n'est pas une fonction monotone. Comme le montrent les figures 1.5a,b et c, si l'augmentation de la tension permet tout d'abord une amélioration de l'alignement entre les niveaux de l'émetteur et celui du puits quantique, facilitant ainsi le passage des porteurs par effet tunnel, au delà d'une certaine tension V_{res}, son augmentation va au contraire désaligner la structure : le bas de la bande de conduction de l'émetteur s'éloignant du niveau lié du puits quantique, la transmission des électrons se fera plus difficilement, ce qui donne la région de la caractéristique I(V) avec une résistance différentielle négative. Retenons que l'effet tunnel résonnant correspond à une forte augmentation de la probabilité de passage des porteurs à travers une barrière de potentiel lorsque les niveaux libres de part et d'autre de cette barrière sont correctement alignés, par exemple sous l'influence d'une tension appliquée à la cascade quantique, car c'est essentiel pour comprendre le fonctionnement des QCS. On peut également noter que l'effet tunnel est un mécanisme élastique conservant le vecteur d'onde dans le plan (x, y).

Quantitativement, ce phénomène s'inscrit aisément dans le cadre de la matrice de transfert [18], où le courant tunnel total *I* est obtenu en sommant les probabilités de transmission $T(E_z)$ sur la distribution électronique de l'émetteur :

$$I = \frac{e}{4\pi^{3}\hbar} \int_{0}^{+\infty} \mathrm{d}k_{x} \mathrm{d}k_{y} \int_{0}^{+\infty} \mathrm{d}k_{z} T\left(E_{z}\right) \left[n_{\mathrm{F}}(E) - n_{\mathrm{F}}\left(E'\right)\right] \left(\frac{\partial E}{\partial k_{z}}\right), \qquad (1.16)$$

avec *e* la charge de l'électron, $n_F(E)$ la distribution de Fermi-Dirac de l'émetteur, $n_F(E')$ celle du collecteur. Le terme $[n_F(E) - n_F(E')]$ correspond au fait qu'un électron ne peut passer par effet tunnel que d'un état occupé vers un état vide.

1.3.2 Les mécanismes de diffusion radiatifs

Après l'effet tunnel viennent naturellement les mécanismes de diffusion radiatifs, qui forment le centre de l'intérêt de ce travail de thèse puisque ce sont eux qui permettent de construire les sources et détecteurs nécessaires à la photonique à partir de QCS. Par interaction entre une onde électromagnétique, définie par une pulsation ω et un vecteur d'onde **q**, et un électron dans une sous-bande, défini par sa fonction d'onde $|\psi_i\rangle$, ce dernier peut subir une transition inter-sous-bande l'amenant dans un autre état $|\psi_f\rangle$. Deux mécanismes (représentés figure 1.6) sont possibles, l'absorption et l'émission ; leurs propriétés sont similaires, et nous allons les détailler maintenant.

Ces mécanismes sont caractérisés par la probabilité de transition par unité de temps $\Gamma_{i \to f}$ (nommée taux de diffusion), ou par l'inverse de cette grandeur, le temps de vie $\tau_{i \to f}$, que l'on calcule



FIGURE 1.6 – Sous-bandes électroniques dans un puits quantique séparées de $\Delta E = E_f - E_i$. Les zones grisées représentent la population électronique de chaque sous-bande. Deux processus radiatifs sont possibles : l'émission inter-sous-bande d'énergie $\Delta E = \hbar \omega$ et l'absorption inter-sous-bande de même énergie. Dans les deux cas, la transition est verticale dans l'espace des \mathbf{k}_{\parallel} et l'onde électromagnétique est polarisée ε_z , dans la direction de croissance.

grâce à la règle d'or de Fermi [16].

$$\Gamma_{i \to f} = \frac{1}{\tau_{i \to f}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f} \left| \left\langle \psi_{i} \right| V_{rad} \left| \psi_{f} \right\rangle \right|^{2} \delta \left(E_{f} - E_{i} \right) \,. \tag{1.17}$$

Le delta de Dirac correspond à la conservation de l'énergie, $|E_f - E_i| = \hbar \omega$ dans ce cas. Il ne reste qu'à exprimer le potentiel d'interaction V_{rad} , donné par

$$V_{\rm rad} = \frac{e}{2m^*} \left(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \right) \tag{1.18}$$

où **A** est le potentiel vecteur et **p** l'impulsion de l'électron. En supposant que l'onde est monochromatique et polarisée linéairement, on peut mettre son champ électrique **F** sous la forme $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = F\boldsymbol{\varepsilon}\cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, où $\boldsymbol{\varepsilon}$ est le vecteur polarisation ($\boldsymbol{\varepsilon} \perp \mathbf{q}$). Dans une jauge où le potentiel électrostatique ϕ associé au champ électrique est nul, le potentiel vecteur **A** est lié au champ électrique par $\mathbf{F} = -\partial \mathbf{A}/\partial t$ et vaut donc [16]

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \frac{\mathrm{i}F}{2\omega} \left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t - \mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t - \mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} \right] \boldsymbol{\varepsilon} \,. \tag{1.19}$$

De plus, on peut simplifier l'équation (1.18) en négligeant le vecteur d'onde **q** du photon car, dans la gamme IR où prend place notre étude, l'amplitude de l'onde (longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q \sim 10 \,\mu$ m) varie sur des distances bien plus grandes que les dimensions d'origine électronique (épaisseur des

puits quantiques ~ 100 Å). Cette approximation, nommée approximation dipolaire électrique, permet de faire commuter **A** et **p**, ce qui donne au final un potentiel d'interaction

$$V_{\rm rad} = \frac{{\rm i}eF}{2m^*\omega} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}\,,\tag{1.20}$$

et la règle d'or de Fermi

$$\Gamma_{i \to f}^{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{i \to f}^{\text{rad}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eF}{2m^*\omega}\right)^2 \left|\left\langle\psi_i\right|\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}\left|\psi_f\right\rangle\right|^2 \delta\left(E_f - E_i \pm \hbar\omega\right).$$
(1.21)

où le signe ± correspond à une émission dans un cas (+) et à une absorption dans l'autre (-). On voit maintenant que les règles de sélection sont gouvernées par l'élément de matrice $\langle \psi_i | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_f \rangle$, que l'on va donc développer. Les fonctions d'ondes sont connues dans le cadre de la fonction enveloppe [16] déjà employée à la section 1.2.2 : on peut les mettre sous les formes $\psi_i = f_i(\mathbf{r}) u_{n_i}(\mathbf{r})$ et $\psi_f = f_f(\mathbf{r}) u_{n_f}(\mathbf{r})$, chacune étant le produit d'une fonction enveloppe et d'une fonction de Bloch. En utilisant leurs propriétés, on peut montrer [16] que

$$\left\langle \psi_{i} \right| \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \left| \psi_{f} \right\rangle = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \left\langle u_{n_{i}} \right| \mathbf{p} \left| u_{n_{f}} \right\rangle \int_{\Omega} f_{i}^{*} f_{f} d^{3} r + \left\langle u_{n_{i}} \right| u_{n_{f}} \right\rangle \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \int_{\Omega} f_{i}^{*} \mathbf{p} f_{f} d^{3} r , \qquad (1.22)$$

où Ω est le volume du système considéré et $\langle u_{n_i} | \mathbf{p} | u_{n_f} \rangle = \int_{\Omega_0} u_{n_i}^* (\mathbf{r}) \mathbf{p} u_{n_f}(\mathbf{r}) d^3 r$ avec Ω_0 le volume d'une maille élémentaire. Pour une transition inter-sous-bande (cas des QCS, donc), l'état initial et l'état final appartiennent à la même sous-bande : $u_{n_i} = u_{n_f}$, $\langle u_{n_i} | \mathbf{p} | u_{n_f} \rangle = 0$ et le premier terme du membre de droite de l'équation (1.22) est nul. Le second terme, qui donc décrit les transitions intersous-bandes, est composé d'une intégrale de recouvrement des fonctions de Bloch $\langle u_{n_i} | u_{n_f} \rangle = \delta_{n_i,n_f}$ et d'un élément de matrice dipolaire portant sur les fonctions enveloppes. Au final, on obtient

$$\langle \psi_{i} | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_{f} \rangle \propto \int_{\Omega} f_{i}^{*} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} f_{f} d^{3} r$$
 (1.23)

$$= \frac{1}{S} \int_{\Omega} \mathrm{d}^{3} r \,\chi_{\mathrm{i}}^{*}(z) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}_{\parallel,\mathrm{i}}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \left(\varepsilon_{x} p_{x} + \varepsilon_{y} p_{y} + \varepsilon_{z} p_{z}\right) \chi_{\mathrm{f}}(z) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}_{\parallel,\mathrm{f}}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \tag{1.24}$$

$$= \left(\varepsilon_{x}\hbar k_{x} + \varepsilon_{y}\hbar k_{y}\right)\delta_{n_{i},n_{f}}\delta_{\mathbf{k}_{\parallel,i},\mathbf{k}_{\parallel,f}} + \varepsilon_{z}\delta_{\mathbf{k}_{\parallel,i},\mathbf{k}_{\parallel,f}}\int \mathrm{d}z\,\chi_{i}^{*}(z)p_{z}\,\chi_{f}(z)$$
(1.25)

Les termes proportionnels à ε_x et ε_y sont nuls, donc l'élément de matrice se réduit à :

$$\langle \psi_{i} | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_{f} \rangle \propto \varepsilon_{z} \delta_{\mathbf{k}_{\parallel,i},\mathbf{k}_{\parallel,f}} \int dz \chi_{i}^{*}(z) p_{z} \chi_{f}(z).$$
 (1.26)

Ainsi, une transition inter-sous-bande radiative aura forcément une polarisation ε_z . L'onde y intervenant se propagera toujours dans le plan des couches, son vecteur champ électrique parallèle à l'axe de croissance du QCS. De plus, le vecteur d'onde dans le plan sera toujours conservé ($\mathbf{k}_{\parallel,f} = \mathbf{k}_{\parallel,i}$),



FIGURE 1.7 – Sous-bandes électroniques dans un puits quantique séparées par une énergie $\Delta E > \hbar \omega_{\rm LO}$. La zone grisée représente la distribution thermique de Fermi-Dirac des électrons et $E_{\rm F}$ est le niveau de Fermi. (a) Émission d'un phonon LO de la sous-bande supérieure vers la sous-bande inférieure. (b) Absorption d'un phonon LO de la sous-bande inférieure vers la sous-bande supérieure. L'interaction électron-phonon LO est inélastique et ne conserve pas \mathbf{k}_{\parallel} .

ce que l'on voit figure 1.6 sous la forme d'une transition verticale dans l'espace des \mathbf{k}_{\parallel} . Les taux de diffusion obtenus sont en général d'ordres de grandeur compris entre 10^6 et 10^9 s⁻¹.

1.3.3 Les mécanismes de diffusion non-radiatifs

Il existe évidemment bien d'autres mécanismes de diffusion, ne nécessitant pas d'interaction avec une onde électromagnétique. S'ils ne sont pas reliés à l'objectif de ce travail de thèse de manière aussi flagrante que les précédents, ils y participent néanmoins tout autant, pour certains d'entre eux : que ce soit pour les utiliser ou pour restreindre leurs effets néfastes, il est impératif de les prendre en compte lors du design d'un QCS. Cette section liste les plus couramment rencontrés et détermine l'importance à leur accorder.

Interaction électron-phonon LO

La caractérisation de la plupart des mécanismes non-radiatifs, et en particulier de l'interaction électron-phonon LO, est très semblable à celle effectuée pour les mécanismes radiatifs dans la section précédente : l'objectif est toujours d'obtenir le taux de diffusion, cette fois-ci $\Gamma_{i\to f}^{LO}$, correspondant à une transition par interaction avec un phonon LO. Comme précédemment, on part de la règle d'or de Fermi (1.17), contenant par contre cette fois l'hamiltonien d'interaction électron-phonon (hamiltonien de Fröhlich) entre un électron et un phonon LO de vecteur d'onde \mathbf{q} et d'énergie

 $\hbar\omega_{\rm LO}$, donné par [19]

$$V_{\text{Fröhlich}} = \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) \left(e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{q}} \right).$$
(1.27)

 $a_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ est l'opérateur création pour un phonon dans le mode \mathbf{q} et $|\alpha(\mathbf{q})|^2 = 2\pi \hbar \omega_{\mathrm{LO}} e^2 / \varepsilon_{\rho} \Omega q^2$, où Ω est le volume du système considéré, correspond à l'intensité du couplage électron-phonon LO (terme de Fröhlich). Les phonons LO sont supposés monochromatiques, et nous restreignons premièrement ce calcul au cas de l'émission. Cela donne, pour la transition d'un état initial $|\psi_i\rangle = |\mathbf{i}, \mathbf{k}_i\rangle$ vers les états finals $|\psi_f\rangle = |\mathbf{f}, \mathbf{k}_f\rangle$, à température nulle (T = 0 K) :

$$\Gamma_{i \to f}^{\text{LO}} = \frac{1}{\tau_{i \to f}^{\text{LO}}} = \frac{m^* e^2 \omega_{\text{LO}}}{2\hbar^2 \varepsilon_{\rho}} \sum_f \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \, \frac{I^{\text{if}}(Q)}{Q} \,, \tag{1.28}$$

avec $Q = \sqrt{k_i^2 + k_f^2 - 2k_ik_f\cos\theta}$ où

$$k_{\rm f}^2 = k_{\rm i}^2 + \frac{2m^*}{\hbar^2} \left(E_{\rm i} - E_{\rm f} - \hbar\omega_{\rm LO} \right) , \qquad (1.29)$$

et $\varepsilon_{\rho}^{-1} = \varepsilon_{\infty}^{-1} - \varepsilon_{s}^{-1}$. ε_{∞} et ε_{s} sont, respectivement, la permittivité relative à haute fréquence et la permittivité relative statique de l'hétérostructure . $I^{\text{if}}(Q)$, enfin, est défini par

$$I^{\rm if}(Q) = \int dz \int dz' \,\chi_{\rm i}(z) \,\chi_{\rm f}(z) \,e^{-Q|z-z'|} \,\chi_{\rm i}(z') \,\chi_{\rm f}(z'), \qquad (1.30)$$

qui vaut $\delta_{i,f}$ si Q = 0 et qui décroit comme Q^{-1} pour les grandes valeurs de Q. L'hypothèse d'une température nulle étant souvent trop restrictive (nos expériences sont le plus souvent conduites à une température T = 4.2 K, mais peuvent monter jusqu'aux environs de T = 200 K), il est possible de prendre en compte l'effet de la température en multipliant l'équation (1.28) par $(1 + n_{\text{LO}})$, n_{LO} étant la population thermique des phonons optiques :

$$n_{\rm LO} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rm LO}}{k_{\rm B}T}\right) - 1 \right]^{-1}.$$
 (1.31)

Pour finir, remarquons que ce mécanisme ne peut intervenir que si les deux sous-bandes concernées sont séparées par un écart en énergie égal ou supérieur à l'énergie d'un phonon LO, $|E_{\rm f} - E_{\rm i}| \ge \hbar \omega_{\rm LO}$, dépendante du matériau. Le cas de l'absorption d'un phonon LO, très similaire, peut être traité exactement comme celui de l'émission vient de l'être : il suffit de remplacer $-\hbar \omega_{\rm LO}$ par $\hbar \omega_{\rm LO}$ dans l'équation (1.29) et le traitement de la température se fait en multipliant l'équation (1.28) ainsi modifiée par $n_{\rm LO}$. Ces deux mécanismes sont illustrés sur la figure 1.7 ; leurs taux de diffusion sont en général de l'ordre de $10^{12} \, {\rm s}^{-1}$ dans les QCS, et ils y ont été observés : dans des structures émettrices et détectrices pour l'émission [20–22], dans des structures détectrices pour l'absorption [23]. Il est donc évident que nous allons devoir en tenir compte dans la suite de ce travail.

Interaction électron-phonon LA

L'autre interaction avec des phonons pouvant intervenir dans les QCS, concernant cette foisci les phonons LA, obéit à un calcul semblable à celui présenté dans la section précédente [19]. L'hamiltonien reste valable (equation(1.27)), avec toutefois $|\alpha(\mathbf{q})|^2 = c_0 \hbar \omega(\mathbf{q})/\Omega$. Partant une fois encore de la règle d'or de Fermi et considérant les branches acoustiques isotropes (vitesse du son c_s), le calcul donne

$$\Gamma_{i \to f}^{LA} = \frac{1}{\tau_{i \to f}^{LA}} = \frac{c_0}{4\pi^2 \hbar} \sum_{f} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_{\parallel} \left| f\left(q_{\parallel}\right) \right|^2 \int_{0}^{2\pi} d\theta \int_{0}^{+\infty} dk_f k_f \hbar \omega (1 + n_{LA}) \times \delta \left[E_i - E_f - \hbar \omega + \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right) \left(k_i^2 - k_f^2\right) \right], \quad (1.32)$$

où $\omega = c_s \sqrt{q_{\parallel}^2 + |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2}$, $c_0 = D^2/2\rho c_s^2$, et $f(q_{\parallel}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_i(z) e^{-iq_{\parallel}z} \chi_f(z) dz$. *D* est le potentiel de déformation pour les électrons (8.6 eV), ρ la densité et c_s la vitesse longitudinale du son (3700 m.s⁻¹). n_{LA} est de la même forme que n_{LA} , avec simplement la pulsation adéquate (équation (1.31)). A priori, la faible énergie des phonons LA dans les hétérostructures qui nous intéressent (de l'ordre de 3 meV dans le GaAs, par exemple) nous obligerait à les considérer dans chaque échantillon (puisque les sous-bandes considérées sont quasiment toujours séparées les unes des autres par une énergie supérieure à celle des phonons LA), mais les ordres de grandeur obtenus pour les taux de diffusion correspondant à l'interaction électron-phonon LA dans les QCS ($10^{10} - 10^{11} \text{ s}^{-1}$) sont le plus souvent au moins dix fois inférieurs à ceux des mécanismes dominants. Plusieurs études se basant sur des conditions semblables aux nôtres s'accordent sur ce point [19,20,24], et nous n'avons également jamais observé d'effet attribuable aux phonons LA, alors nous les ignorerons dans la suite de ce travail.

Interaction électron-rugosité d'interface

Nous avons jusqu'à présent considéré les QCS de façon théorique, et non comme des échantillons réels, fabriqués expérimentalement. Si dans le premier cas il peut s'agir d'un empilement régulier de plans, tous parfaits à l'atome près, perpendiculaires à l'axe de croissance z, la réalité expérimentale est bien évidemment autre. Malgré les progrès permanents de l'épitaxie par jets moléculaires, il n'est pas encore possible de fabriquer des interfaces rigoureusement parfaites : sur l'épaisseur d'une mono-couche atomique environ (2.83 Å pour du GaAs), les deux matériaux en présence s'interpénètrent et les porteurs peuvent diffuser sur ces défauts d'interface. Les travaux expérimentaux à ce sujet se sont développés dans les années 90 [25, 26] et il est maintenant connu que la rugosité d'interface est l'un des mécanismes incontournables dans l'étude des QCS [27–29]. Le modèle habituel [30] caractérise la qualité de l'interface en associant à ses points $\mathbf{r} = (x, y)$ des fonctions de

corrélation gaussiennes [31]

$$\langle F(\mathbf{r})F(\mathbf{r}')\rangle = \Delta^2 \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{\Lambda^2}\right),$$
 (1.33)

dépendant de la hauteur moyenne de la rugosité Δ et de la longueur de corrélation Λ . Cela donne, en fonction de \mathscr{V}_{b} la hauteur des barrières et de z_{0} la position des interfaces, un potentiel d'interaction [32]

$$V_{\rm rugo}(\mathbf{r}) = \mathscr{V}_{\rm b} \Delta \delta \left(z - z_0 \right) F(\mathbf{r}) , \qquad (1.34)$$

que l'on introduit dans la règle d'or de Fermi (1.17) pour obtenir le taux de diffusion [31,33]

$$\Gamma_{i \to f}^{\text{rugo}} = \frac{1}{\tau_{i \to f}^{\text{rugo}}} = \frac{m^* \Delta^2 \Lambda^2 \, \mathscr{V}_b^2}{\hbar^3} \sum_{f} \sum_{z_0} \left| \chi_i \left(z_0 \right) \chi_f \left(z_0 \right) \right|^2 \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \exp\left(-\frac{Q^2 \Lambda^2}{4}\right), \tag{1.35}$$

où $Q = \sqrt{k_i^2 + k_f^2 - 2k_ik_f \cos \theta}$. La somme sur les z_0 est une somme sur les différentes interfaces du QCS. L'interaction électron-rugosité d'interface est élastique et ne conserve pas \mathbf{k}_{\parallel} , comme représenté figure 1.8a; les taux de diffusion qui y sont associés sont en général de l'ordre de $10^{11} - 10^{12} \,\mathrm{s}^{-1}$.

Le modèle que nous venons de présenter considère que toutes les interfaces d'un QCS sont dotées de la même rugosité ; c'est une approximation très couramment employée, notamment dans les QCS en GaAs/AlGaAs, même si elle ne reflète pas la réalité expérimentale. En effet, le passage, durant la croissance des échantillons, d'un puits à la barrière adjacente donne lieu à la création d'une interface dite « normale » (parfois aussi « top ») tandis que le processus inverse produit une interface « inverse » (ou « bottom »), ces dénominations étant nécessaires à cause de la rugosité supérieure de l'interface inversée [32, 34–36]. Il faut alors, dans le calcul précédent, séparer la somme sur les z_0 en deux sommes différentes, l'une sur les interfaces normales et l'autre sur les interfaces inversées, en prenant pour chacune des valeurs différentes de Δ et Λ [35]. Nous n'aurons toutefois pas besoin d'autant de précision, les cas traités dans ce travail se plaçant soit dans un cadre où l'approximation des interfaces de rugosités identiques est valable, soit dans un cadre où les différences entre interfaces normales et inverses sont flagrantes même sans recours au quantitatif.

Interaction électron-impuretés ionisées

Le principe des QCS étant de manipuler des électrons, la grande majorité des échantillons incluent une zone dopée, pour s'assurer d'un nombre de porteurs satisfaisant. Toutefois, ce dopage implique la présence d'impuretés ionisées, sur lesquelles les électrons peuvent diffuser. Le potentiel d'interaction correspondant est [19,37]

$$V_{\rm imp}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}_{\rm i}\right) = \frac{2\pi e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r S} \sum_{\mathbf{Q}_{\parallel}} \frac{1}{Q_{\parallel}} \exp\left[-Q_{\parallel}\left|z-z_{\rm i}\right| + \mathrm{i}\,\mathbf{Q}_{\parallel}\cdot\left(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}_{\rm i}\right)\right],\qquad(1.36)$$


FIGURE 1.8 – Sous-bandes électroniques dans un puits quantique séparées de ΔE . La zone grisée représente la distribution thermique de Fermi-Dirac des électrons. Illustration des interactions (a) électron-impuretés ionisées (imp), électron-rugosité d'interface (rugo) et (b) électron-électron (e-e), pour un électron (impérativement deux électrons dans le cas (b)) diffusant de la sous-bande supérieure vers la sous-bande inférieure. Ces trois mécanismes sont élastiques et ne conservent pas \mathbf{k}_{\parallel} .

où $S = L_x L_y$ est la surface de l'échantillon, $\mathbf{r}_i = (\boldsymbol{\rho}_i, z_i) = (x_i, y_i, z_i)$ est le vecteur position des impuretés, $\mathbf{r} = (\boldsymbol{\rho}, z) = (x, y, z)$ est le vecteur position de l'électron, ε_r est la constante diélectrique relative dans le GaAs et $\mathbf{Q}_{\parallel} = (Q_x, Q_y, 0)$ est le vecteur d'onde de l'électron dans le plan des couches. Inséré dans la règle d'or de Fermi (1.17), ce potentiel donne un taux de diffusion [19]

$$\Gamma_{i \to f}^{imp} = \frac{1}{\tau_{i \to f}^{imp}} = \frac{4\pi}{\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r} \right)^2 N_{imp_s} \frac{m^*}{\hbar^2 k_i} \sum_{f} \sum_{z_i} \int_0^{+\infty} dQ \frac{\left| \langle \chi_f | e^{-Q|z-z_i|} | \chi_i \rangle \right|^2}{Q^2 \sqrt{1 - \left[\frac{m^*}{\hbar^2 k_i Q} \left(E_i - E_f - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m^*} \right) \right]^2}},$$
(1.37)

où N_{imp_s} est la densité surfacique d'impuretés. La somme sur les z_i correspond à la prise en compte des différents plans atomiques dopés du QCS. L'interaction électron-impuretés ionisées est un mécanisme élastique, qui ne conserve pas \mathbf{k}_{\parallel} (voir figure 1.8a). L'expression du taux de diffusion (équation (1.37)) montre clairement que celui-ci dépend de la distance $|z - z_i|$ entre l'électron considéré et les impuretés ionisées ; l'importance de ce mécanisme va donc grandement varier en fonction du type et du design du QCS. Dans les structures émettrices, le dopage est de préférence positionné hors de la zone active (zone où prend place la transition radiative) [2], alors la diffusion sur les impuretés ionisées y est négligeable (exemple d'une étude sur un QCL MIR [20]). Dans les structures détectrices, en revanche, il a été récemment démontré [37] que l'interaction électron-impuretés ionisées peut être l'interaction dominante. L'estimation des taux de diffusion donne donc une très large gamme, s'étalant entre $10^7 \text{et} 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Mécanisme	taux de diffusion
électron-photon	$10^6 - 10^9 \mathrm{s}^{-1}$
électron-phonon LO	$10^{12}{ m s}^{-1}$
électron-rugosité d'interface	$10^{11} - 10^{12} s^{-1}$
électron-impuretés ionisées	$10^7-10^{14}s^{-1}$

TABLE 1.1 – Ordres de grandeur des taux de diffusion des mécanismes de diffusion à considérer dans les QCS.

Interaction électron-électron

Aucun des QCS étudiés dans ce travail ne présente de conditions suffisamment favorables à une démonstration claire des effets de l'interaction électron-électron, sur laquelle nous n'insisterons donc pas expressément, en revanche ce mécanisme (aussi nommé transition Auger, par référence au phénomène de désexcitation atomique) représente souvent un obstacle majeur à l'inversion de population requise pour obtenir un QCL fonctionnel puisqu'il permet une thermalisation non-radiative des électrons vers les sous-bandes les plus basses. C'est principalement dans cette optique que nous reparlerons de l'interaction électron.

Pour conclure cette section, les ordres de grandeur des taux de diffusion des différents mécanismes d'importance sont rassemblés dans le tableau 1.1.

1.4 Les effets d'un champ magnétique perpendiculaire

Voyons maintenant comment l'ajout d'un champ magnétique statique, notre principal outil de travail, va modifier les propriétés des QCS que nous avons étudiés jusqu'à présent et les possibilités que cela peut nous offrir. Commençons par une brève approche qualitative : en physique classique, un électron (masse m_0 , charge -e) dans un champ magnétique subit une force de Lorentz $\mathbf{F}_{\text{Lorentz}} = -e \mathbf{v} \times \mathbf{B}$. En résolvant l'équation de Newton pour un électron soumis à cette seule force ($\mathbf{F}_{\text{Lorentz}} = m_0 \, d\mathbf{v}/dt$), on montre que sa trajectoire est un cercle de rayon $r_c = m_0 \, v/e B$ dans le plan perpendiculaire à \mathbf{B} , qu'il parcourt à la pulsation cyclotron

$$\omega_{\rm c} = \frac{eB}{m_0} \,. \tag{1.38}$$

Il suffit de prendre r_c de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Broglie λ_B pour voir apparaître, comme nous l'avons décrit à la section 1.2, un confinement quantique : seuls certains rayons particuliers sont autorisés, phénomène que l'on nomme la quantification de Landau [38,39]. Les états énergétiques associés sont appelés niveaux de Landau, leur énergie étant directement liée à ω_c . Comme nous l'avons largement vu dans ce qui précède, les électrons sont libres dans le plan des couches (plan (*x*, *y*)) des QCS mais confinés dans la troisième direction de l'espace, *z*; appliquer



FIGURE 1.9 – Géométrie du dispositif : un champ magnétique statique et uniforme est appliqué perpendiculairement au plan des couches du QCS (soit parallèlement à l'axe de croissance z).

un champ magnétique statique selon cet axe (voir figure 1.9) permet de supprimer les deux degrés de liberté dont disposaient encore les porteurs, transformant ainsi le système à deux dimensions en un système à zéro dimension.

1.4.1 La quantification de Landau

Passons maintenant à l'étude rigoureuse, dans le cadre de la mécanique quantique, du mouvement d'un électron (masse effective m^* , charge -e) dans un système bidimensionnel soumis à un champ magnétique statique, uniforme et orienté selon z (représenté par sa notation vectorielle $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$). L'hamiltonien complet,

$$\mathscr{H} = \frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}{2m^*} + V(z) + g^* \mu_B \,\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}, \qquad (1.39)$$

est composé de trois termes :

- le premier correspond à l'hamiltonien classique d'une particule chargée dans un champ magnétique. Le potentiel vecteur **A** est lié au champ magnétique par l'équation $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$; il n'est pas unique, car une transformation de jauge $\mathbf{A} = \mathbf{A} + \nabla \mathfrak{F}$ (où \mathfrak{F} est une fonction scalaire arbitraire) ne modifie pas le résultat physique. Il est donc possible de nettement simplifier le calcul en utilisant la jauge de Landau [38]

$$\mathbf{A} = [0, B \, x, 0] \,, \tag{1.40}$$

qui donne effectivement $\mathbf{B} = [0, 0, B]$.

- V(z) est toujours le potentiel dû au QCS, faisant apparaître le confinement quantique dans la direction z.
- le troisième terme représente les interactions entre le spin σ de l'électron et le champ magnétique ; g* est le facteur de Landé effectif de l'électron (g* = 2 pour un électron dans le vide),
 μ_B = eħ/2m₀ est le magnéton de Bohr. Un rapide calcul de la différence énergétique entre

deux états de spin, en prenant la valeur maximale autorisée pour le champ magnétique par notre montage expérimental B = 17 T, donne $|\Delta E| = g^* \mu_B B \sim 1$ meV, valeur qui reste faible par rapport à l'élargissement des niveaux de Landau [22] que nous verrons plus loin. Nous ne nous préoccuperons donc plus du spin dans le reste de ce travail, ce qui permet de négliger le troisième terme de l'hamiltonien.

Comme nous l'avons déjà fait plusieurs fois, séparons le calcul dans la direction z de celui dans le plan (x, y). L'hamiltonien est à variables séparées, le mouvement selon z est indépendant de celui dans le plan des couches. $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{x,y} + \mathcal{H}_{z}$, avec

$$\mathscr{H}_{x,y} = \frac{\left(p_y + eBx\right)^2}{2m^*} + \frac{p_x^2}{2m^*}$$
(1.41a)

$$\mathscr{H}_{z} = \frac{p_{z}^{2}}{2m^{*}} + V(z).$$
(1.41b)

Selon les prévisions fournies par l'approche qualitative initiale, nous constatons que le champ magnétique n'a aucun effet sur le mouvement des porteurs dans la direction z, tandis qu'un terme en B apparaît dans l'hamiltonien du plan (x, y). Le mouvement dans le plan des couches est affecté par le champ magnétique, comme attendu. En prenant une fonction d'onde de la forme [16]

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_{y}y}}{\sqrt{L_{y}}} \varphi_{m}(x) \chi_{n}(z), \qquad (1.42)$$

où $\chi_n(z)$ est solution de $\mathscr{H}_z \chi_n(z) = E_n \chi_n(z)$ et où $\Phi(x, y) = e^{ik_y y} \varphi_m(x) / \sqrt{L_y}$ est solution de $\mathscr{H}_{x,y} \Phi(x, y) = E_{x,y} \Phi(x, y)$, le développement de l'hamiltonien (avec $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$) dans l'équation de Schrödinger donne :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} + \frac{\hbar k_y eBx}{m^*} + \frac{e^2 B^2 x^2}{2m^*}\right)\varphi_m(x) = E_{x,y}\varphi_m(x).$$
(1.43)

On reconnait l'équation d'un oscillateur harmonique, que l'on va réécrire avec une pulsation $\omega_c = eB/m^*$ (pulsation cyclotron) et une position d'équilibre $x_0 = -\hbar k_y/eB$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m^*\omega_c(x-x_0)\right]\varphi_m(x) = E_{x,y}\varphi_m(x), \qquad (1.44)$$

On peut retrouver les résultats de l'approche qualitative initiale en définissant la longueur magnétique, $\ell_c = \sqrt{\hbar/eB}$, qui va rappeler le rayon cyclotron. La position d'équilibre

$$x_0 = -\frac{\hbar k_y}{eB} = -\ell_c^2 k_y$$
(1.45)



FIGURE 1.10 – Comparaison des propriétés électroniques d'un système 2D avec et sans champ magnétique. (a) Potentiel dû à l'hétérostructure et mouvement des électrons dans l'espace réel pour B = 0 T. Les électrons sont libres dans le plan des couches et confinés selon z. (b) Énergie des électrons dans l'espace des **k** pour B = 0 T. (c) Principales propriétés du système pour B = 0 T. (d) Potentiel dû à l'hétérostructure et mouvement des électrons dans l'espace réel pour $B \neq 0$ T. Les électrons sont confinés dans les trois directions. (e) Énergie des électrons dans l'espace des **k** pour $B \neq 0$ T. Il n'y a que des niveaux discrets, les niveaux de Landau, équidistants en énergie, écartés les uns des autres de $\hbar\omega_c = \hbar e B/m^*$. (f) Principales propriétés du système pour $B \neq 0$ T.



FIGURE 1.11 – Niveaux de Landau idéaux et réels. (a) Densité d'états des niveaux de Landau idéaux (deltas de Dirac). (b) Densité d'états des niveaux de Landau réels, prenant en compte le désordre et les imperfections. L'élargissement est modélisé par une gaussienne de paramètre δ . La largeur à mi-hauteur d'un niveau de Landau vaut $2\sqrt{2 \ln 2} \delta \sim 2.3 \delta$.

correspondra dans cette comparaison au centre du cercle décrit par la mécanique classique. Les valeurs propres de cet oscillateur harmonique, données par

$$E_{x,y} = E_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c \quad m \in \mathbb{N}.$$
(1.46)

sont indépendantes de k_y et équidistantes en énergie, séparées les unes des autres par $\hbar\omega_c$. Les fonctions d'ondes correspondantes $\varphi_m(x)$ s'expriment en fonction des polynômes de Hermite centrés en x_0 :

$$\varphi_m(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \ell_c \sqrt{\pi}}} \exp\left[-\frac{\left(x - x_0\right)^2}{2\ell_c^2}\right] H_i\left(\frac{x - x_0}{\ell_c}\right), \qquad (1.47)$$

où

$$H_i(X) = (-1)^i e^{X^2} \frac{d^i}{dX^i} \left(e^{-X^2} \right).$$
 (1.48)

Pour récapituler, les états propres de l'électron sont décrits par une échelle de niveaux de Landau (d'indice *m*) séparés les uns des autres par une énergie $\hbar\omega_c$. Il y a une telle échelle pour chaque état lié du QCS à champ nul (d'indice *n*). Chaque niveau est dégénéré du fait de la présence de k_y (ou x_0), dans la fonction d'onde. Ainsi, puisque nous négligeons le spin, un état $|v\rangle$ est décrit par trois nombres

$$\left|v\right\rangle = \left|n,m,k_{y}\right\rangle,\tag{1.49}$$

et a une énergie

$$E_{n,m} = E_n + \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\rm c} \,. \tag{1.50}$$

L'indice k_y n'ayant pas d'importance directe pour nos travaux (il n'a pas d'influence sur l'énergie de l'état considéré), nous désignerons désormais le plus souvent les niveaux de Landau par la notation $|n, m\rangle$. La figure 1.10 propose une synthèse des changements induits dans les propriétés électroniques d'un QCS par un champ magnétique perpendiculaire aux couches. La dégénérescence en énergie due aux x_0/k_y , infinie dans un plan (x, y) infini, devient finie dans le cas d'un échantillon de surface $S = L_x L_y$. La dégénérescence d'un niveau de Landau, notée ζ , vaut alors [39]

$$\zeta = \frac{eBL_x L_y}{2\pi\hbar} = \frac{S}{2\pi\ell_c^2},\tag{1.51}$$

ce qui peut se comprendre intuitivement comme le rapport des surfaces de l'échantillon et du cercle prévu comme trajectoire classique. La densité d'états peut être décomposée en une somme des contributions de chaque sous-bande *n*, contributions valant chacune [16]

$$\rho_n(E) = \zeta \sum_m \delta\left(E - E_{n,m}\right). \tag{1.52}$$

Comme le montre clairement la figure 1.11a, la densité d'états est nulle partout à l'exception de certaines énergies discrètes, $E_{n,m}$, où elle est infinie. Ceci est la marque d'un cas idéal : en effet, dans le cas d'un véritable échantillon, la présence d'imperfections (impuretés, rugosité d'interface, etc) va élargir la répartition de la densité d'états autour de chaque niveau de Landau. Même s'il a été proposé d'en tenir compte en remplaçant le delta de Dirac par des semi-ellipses [40], le modèle le plus répandu est l'emploi empirique d'une gaussienne de paramètre δ (voir figure 1.11b),

$$\delta\left(E - E_{n,m}\right) \rightarrow \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(E - E_{n,m}\right)^2}{2\delta^2}\right].$$
 (1.53)

à laquelle on peut rajouter, en se basant sur l'approximation de Born auto-cohérente [40], une dépendance en \sqrt{B} . Nous nous contenterons toutefois le plus souvent, dans la suite de ce travail, de l'élargissement gaussien, qui suffit amplement pour expliquer la plupart de nos résultats expérimentaux. Naturellement, il convient d'intégrer aux calculs que nous venons de réaliser les effets de la non-parabolicité, dont nous avons parlé avant d'introduire le champ magnétique, dans la section 1.2.2. En reprenant les formules d'alors (équation (1.14)) et en les insérant dans celles que nous venons d'obtenir (équation 1.50), nous calculons l'énergie des niveaux de Landau en tenant compte de la non-parabolicité [22,41] :

$$E_{n,m}(B) = \frac{E_n - E_{gap}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(E_{gap} - E_n\right)^2 + 4E_{gap} \left[E_n + \left(m + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar eB}{m_0^*}\right]}.$$
 (1.54)

Un autre traitement de ce problème a été proposé [42], avec des résultats similaires pour les gammes d'énergie qui nous intéressent. Comme le souligne la figure 1.12, la non-parabolicité prend une importance croissante avec l'intensité du champ magnétique et l'indice des niveaux de Landau. Tous les calculs que nous utiliserons, dans la suite de cette thèse, pour interpréter nos résultats, tiennent compte de la non-parabolicité, bien qu'elle ne soit pas d'un intérêt majeur pour les QCS



FIGURE 1.12 – Évolution des quatre premiers niveaux de Landau en fonction du champ magnétique, sans prendre en compte la non-parabolicité (trait noir, masse effective $m_0^* = 0,067 m_0$) et en la prenant en compte (rouge, masse effective m^* telle que décrite section 1.2.2). $E_n = 0$ meV et $E_{gap} = 1.519$ eV (valeurs correspondant au GaAs).

étudiés. Elle pourrait se révéler nettement plus importante dans le cadre d'un design de QCS conçu avec des matériaux à forte non-parabolicité, tel que l'arséniure d'indium, cherchant à exploiter cette brisure de l'équidistance en énergie des niveaux de Landau.

1.4.2 Les transitions entre niveaux de Landau

Il nous faut maintenant reprendre les résultats de la section 1.3 en champ magnétique. En effet, nous venons de voir que l'application d'un champ magnétique statique, uniforme et perpendiculaire aux couches d'un QCS modifie grandement le spectre énergétique de ses porteurs, ce qui influe forcément sur les mécanismes de diffusion participant au transport électronique dans l'échantillon. Le principal effet du champ est de supprimer la liberté de mouvement des électrons dans le plan des couches, ce qui va forcer toutes les transitions éventuelles à se produire entre des niveaux de Landau ; l'énergie de ces derniers étant dépendante du champ magnétique, les mécanismes de diffusion vont avoir un comportement caractéristique en fonction du champ, ce qui permet de les étudier. Cette méthode a été largement employée pour observer les contributions des différents mécanismes de diffusion dans des cas complexes, pour de nombreux QCS [20–23, 27, 28, 41, 43–48], et nous allons faire de même dans le chapitre suivant. Une autre application du confinement du mouvement électronique dans le plan des couches est d'affaiblir des mécanismes de diffusion indésirables (notamment l'interaction électron-électron), pour par exemple augmenter les performances optiques d'un QCL [49, 50], comme nous le verrons également dans nos propre travaux.

Comme nous l'avons fait sans champ magnétique, nous allons maintenant passer en revue les

différents mécanismes de diffusion à considérer dans les QCS, en tenant naturellement compte des conclusions obtenues précédemment (nous ne reviendrons ainsi notamment pas sur le cas du phonon LA ou de l'interaction électron-électron).

Effet tunnel résonnant

Nous avons montré à la section 1.3.1 que, sans champ magnétique, l'effet tunnel résonnant est un mécanisme élastique conservant le vecteur d'onde dans le plan des couches, \mathbf{k}_{\parallel} . Or nous venons de démontrer, avec l'exemple de la transition radiative inter-sous-bande, que la conservation de \mathbf{k}_{\parallel} se transformait, sous un champ magnétique perpendiculaire au plan des couches, en une conservation de l'indice de Landau *m*. L'effet tunnel résonnant n'est donc possible, en champ, qu'entre des niveaux de Landau ayant un indice identique [51].

Interaction électron-phonon LO

Notre précédente étude de ce mécanisme (section 1.3.3) a montré que l'interaction électronphonon LO pouvait être très efficace, si l'énergie entre les niveaux intervenant dans la transition inter-sous-bande est supérieure à l'énergie du phonon, $\hbar\omega_{\rm LO}$. Si nous rajoutons maintenant à cela la présence du champ magnétique, détruisant ainsi la possibilité d'opérer un changement de \mathbf{k}_{\parallel} , l'émission (absorption) de phonon ne peut plus se produire que dans des circonstances particulières, que nous allons présenter tout d'abord de façon simplifiée. Intéressons-nous à la diffusion d'un électron depuis le niveau de Landau fondamental de la sous-bande supérieure (nommée 2) vers un niveau quelconque de la sous-bande inférieure (nommée 1), ce qui est résumé par la notation $|2, 0\rangle \rightarrow |1, m'\rangle$. La conservation de l'énergie, tenant compte des effets du champ magnétique décrits à la section 1.4.1, va donner

$$(E_2 - E_1) = \hbar\omega_{\rm LO} + m'\hbar\omega_{\rm c}. \tag{1.55}$$

L'électron ne peut diffuser que lorsque cette condition de résonance sur l'énergie est vérifiée, ce qui va dépendre du champ magnétique, comme le montre clairement la figure 1.13 : dans l'exemple qui y est présenté, il n'y a que cinq champs présentant une possibilité de diffusion par émission de phonon LO.

Pour généraliser, en reprenant les notations introduites dans la section 1.4.1, la conservation de l'énergie correspondant à la transition d'un état $|n,m\rangle$ d'énergie $E_i = E_n + (m+1/2)\hbar\omega_c$ vers un état $|n',m'\rangle$ d'énergie $E_f = E_{n'} + (m'+1/2)\hbar\omega_c$ par émission d'un phonon LO, imposant toujours $E_i - \hbar\omega_{\rm LO} = E_f$, s'écrit [52,53]

$$E_n + \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c - \hbar\omega_{\rm LO} = E_{n'} + \left(m' + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c.$$
(1.56)

Le calcul du taux de diffusion correspondant à la diffusion par émission de phonon LO d'un électron depuis un niveau de Landau $|n, m = 0, k_y\rangle$ vers des niveaux de Landau $|n', m', k'_y\rangle$ (n' < n)



FIGURE 1.13 – (a) Evolution des niveaux de Landau $|1, m'\rangle$ en fonction du champ magnétique. A champ magnétique nul, $E_2 - E_1 = 50$ meV. Le niveau virtuel $|2, 0\rangle - \hbar\omega_{\rm LO}$ est représenté en vert. Les échelles de niveaux de Landau sont représentées en (b) et (c) pour deux champs particuliers, $B_{\rm hors\ rés.} = 6.3$ T et $B_{\rm rés.} = 8.2$ T, respectivement. (b) Pour $B_{\rm hors\ rés.}$, le niveau de Landau virtuel $|2, 0\rangle - \hbar\omega_{\rm LO}$ n'est pas résonnant avec un niveau $|1, m'\rangle$, de sorte que la diffusion par émission de phonon LO n'est pas possible. (c) Pour $B_{\rm rés.}$, le niveau de Landau virtuel $|2, 0\rangle - \hbar\omega_{\rm LO}$ est résonnant avec le niveau $|1, 1\rangle$, donc la diffusion par émission de phonon LO est possible.

vaut [46]

$$\left\langle \Gamma_{n,0,k_{y}}^{\text{LO}} \right\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m',k_{y}'} \left| \left\langle n,m=0,k_{y} \right| V_{\text{Fröhlich}} \left| n',m',k_{y}' \right\rangle \right|^{2} \\ \times \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(E_{2}-E_{1}-\hbar\omega_{\text{LO}}-m'\hbar\omega_{\text{c}}\right)^{2}}{2\delta^{2}} \right], \quad (1.57)$$

où $V_{\text{Fröhlich}}$ est exactement semblable à celui employé à la section 1.3.3. Les nombres quantiques k_y sont présents dans cette équation pour indiquer l'obligation de sommer sur tous les états possibles, mais nous verrons rapidement que le taux de diffusion n'en dépendra pas, ce qui rejoint la conclusion obtenue à ce propos à la section 1.4.1. Ce calcul donne en réalité un taux de diffusion moyen, à cause du modèle de l'élargissement inhomogène des niveaux de Landau [46], qui découpe l'échantillon en zones de différentes largeurs contribuant toutes à la création d'un élargissement inhomogène, ce qui se traduit au final par une gaussienne de paramètre δ . En explicitant $V_{\text{Fröhlich}}$, on obtient

$$\left\langle \frac{1}{\tau_{n,0,k_y}^{\rm LO}} \right\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \left(1 + n_{\rm LO} \right) \frac{e^2 \hbar \omega_{\rm LO}}{8\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \int_0^\infty f(Q) S(Q) \, \mathrm{d}Q \,, \tag{1.58}$$

avec f(Q) le facteur de forme

$$f(Q) = \iint dz \, dz' \, \chi_{n'}^*(z) \, \chi_{n'}(z') \, \chi_n(z) \, \chi_n^*(z') \, \exp\left(-Q \left|z - z'\right|\right), \tag{1.59}$$

et S(Q) valant

$$S(Q) = \frac{e^{-\ell_c^2 Q^2/2}}{\delta \sqrt{2\pi}} \sum_{m'} \frac{1}{m'!} \left(\frac{\ell_c^2 Q^2}{2}\right)^{m'} \exp\left[-\frac{\left(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\rm LO} - m'\hbar\omega_c\right)^2}{2\delta^2}\right],$$
 (1.60)

où $\mathbf{Q} = (q_x, q_y)$ est la composante dans le plan du vecteur d'onde tridimensionnel $\mathbf{q} = (\mathbf{Q}, q_z)$ définissant chaque mode de phonons.

Expérimentalement, plusieurs études en champ magnétique ont identifié une influence de l'interaction électron-phonon LO sur des puits quantiques et différents types de QCS [20, 28, 45, 53–55]. Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous y intéresser au chapitre 2, traitant d'une étude en champ magnétique d'un échantillon dont la cascade quantique a été conçue en pensant que le transport électronique y serait principalement gouverné par la diffusion sur les phonons LO.

Interaction électron-rugosité d'interface

Nous avons vu au début de cette section, dans les paragraphes sur les transitions cyclotron puis sur l'effet tunnel résonnant, que le passage d'électrons entre deux niveaux de Landau (de deux sousbandes différentes) ne peut s'effectuer qu'avec conservation de l'indice de Landau m, ce que nous avons également écrit $\Delta m = 0$. Naturellement, cela correspond à un modèle idéal : dans un échan-



FIGURE 1.14 – Evolution des niveaux de Landau $|1, m'\rangle$ en fonction du champ magnétique. A champ magnétique nul, $E_2 - E_1 = 50$ meV. La condition de résonance obtenue à l'équation (1.62) est vérifiée quand un niveau $|1, m'\rangle$ croise le niveau $|2, 0\rangle$ (indiqué sur la figure par les lignes pointillées verticales et les ellipses). Il y a alors possibilité de diffusion sur la rugosité d'interface (ou les impuretés ionisées, dont le mécanisme impose la même contrainte).

tillon réel, la présence de désordre brise cette règle en permettant, au moyen de mécanismes de diffusion, aux électrons de passer d'un niveau de Landau à un autre niveau d'indice de Landau différent, soit $\Delta m \neq 0$. Une telle violation de la conservation de l'indice de Landau a été observée pour différents mécanismes élastiques [43, 44, 56], parmi lesquels la diffusion sur la rugosité d'interface est l'un des plus efficaces, comme nous l'avons vu à la section 1.3.3.

Selon le raisonnement déjà employé pour l'interaction électron-phonon LO (et avec les notations alors mises en place), la conservation de l'énergie $E_i = E_f$ du mécanisme de diffusion sur la rugosité d'interface va s'écrire, en champ magnétique :

$$E_n + \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c = E_{n'} + \left(m' + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c.$$
(1.61)

Dans le cas d'une transition du niveau $|2,0\rangle$ vers les niveaux $|1,m'\rangle$, cela se simplifie en

$$(E_2 - E_1) = m'\hbar\omega_c, \qquad (1.62)$$

ce qui signifie qu'une telle diffusion est possible pour les champs magnétiques où les niveaux $|2,0\rangle$ et $|1,m'\rangle$ sont à la même énergie (voir figure 1.14).

Le calcul du taux de diffusion en fonction du champ magnétique correspondant à la diffusion par interaction avec la rugosité d'interface d'un électron transitant de l'état $|2,0,0\rangle$ vers un état

$$\left|1, m', k'_{y}\right\rangle \text{ vaut } [20]$$

$$\left\langle \Gamma^{\text{rugo}}_{|2,0\rangle \to |1,m'\rangle} \right\rangle = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \sum_{z_{0}} \left[F_{21}\left(z_{0}\right) \Lambda \Delta \right]^{2} \sum_{m'} \frac{\ell_{c}^{2p}}{2^{p} \left(\frac{\Lambda^{2}}{4} + \frac{\ell_{c}^{2}}{2}\right)^{p+1}} \times \exp\left[-\frac{\left(E_{2} - E_{1} - m'\hbar\omega_{c}\right)^{2}}{2\delta^{2}}\right], \quad (1.63)$$

où $F_{21} = \mathscr{V}_b \chi_2(z_0) \chi_1(z_0)$. Les autres notations (en particulier Λ la longueur de corrélation et Δ la hauteur moyenne de la rugosité, qui caractérisent la rugosité d'interface dans un échantillon donné) ont été définies précédemment et ne changent pas. Ce mécanisme de diffusion sera pris en compte dans les deux QCS que nous étudions dans cette thèse.

Interaction électron-impuretés ionisées

La conservation de l'énergie est exactement semblable à celle de l'interaction électron-rugosité d'interface, et va donc autoriser les transitions selon les mêmes conditions. Le calcul du taux de diffusion, en revanche, est différent. Le potentiel d'interaction est identique à celui employé à la section 1.3.3

$$V_{\rm imp}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}_{\rm i}\right) = \frac{2\pi e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r S} \sum_{\mathbf{Q}_{\parallel}} \frac{1}{Q_{\parallel}} \exp\left[-Q_{\parallel}\left|z-z_{\rm i}\right| + \mathrm{i}\,\mathbf{Q}_{\parallel}\cdot\left(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}_{\rm i}\right)\right],\qquad(1.64)$$

avec toutes les notations définies alors. En prenant des fonctions d'ondes tenant compte du champ magnétique, selon les résultats de la section 1.4.1,

$$\psi_{n,m,k_y}(x,y,z) = \left| n,m,k_y \right\rangle = \chi_n(z)\varphi_m\left(x + \ell_c^2 k_y\right) \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_y y}}{\sqrt{L_y}} \tag{1.65}$$

où $\chi_n(z)$ est la fonction enveloppe de l'hétérostructure correspondant à la n^e sous-bande, φ_m est le m^e polynôme de Hermite associé au m^e niveau de Landau et $\ell_c^2 = \hbar/eB$ est la longueur magnétique, le calcul du taux de diffusion par impuretés ionisées, pour un électron allant d'un niveau $|2,0\rangle$ vers un niveau $|1,m\rangle$, donne [57] :

$$\left\langle \Gamma_{2,m=0,k_{y}}^{\mathrm{imp}} \right\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathrm{i}} \sum_{m'} \sum_{k_{y}'} \left| \left\langle 1, m', k_{y}' \right| V_{\mathrm{imp}} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{\mathrm{i}}\right) \left| 2, m = 0, k_{y} \right\rangle \right|^{2} \times \frac{1}{\delta \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(E_{2} - E_{1} - m' \hbar \omega_{c}\right)^{2}}{2\delta^{2}} \right], \quad (1.66)$$

où δ est le paramètre d'élargissement des niveaux de Landau, comme décrit à la section 1.4.1. Le calcul de l'élément de matrice amène à

$$\left\langle \Gamma_{2,m=0,k_{y}}^{\mathrm{imp}} \right\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{r}} \right)^{2} N_{\mathrm{imp}_{s}} \sum_{z_{i}} \sum_{m'} \iint \frac{\mathrm{d}Q_{x}\mathrm{d}Q_{y}}{Q_{x}^{2} + Q_{y}^{2}} \left| \langle 1| e^{-\sqrt{Q_{x}^{2} + Q_{y}^{2}}} |z-z_{i}| |2\rangle \right|^{2} \\ \times \left| \left\langle m', k_{y} + Q_{y} \right| e^{\mathrm{i}Q_{x}x} \left| m = 0, k_{y} \right\rangle \right|^{2} \\ \times \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(E_{2} - E_{1} - m'\hbar\omega_{c}\right)^{2}}{2\delta^{2}} \right], \quad (1.67)$$

où N_{imp_s} est la densité surfacique d'impuretés. Le changement de variable $\tilde{x} = x + \ell_c^2 k_y$ donne [58]

$$\left\langle m', k_{y} + Q_{y} \right| e^{iQ_{x}x} \left| m = 0, k_{y} \right\rangle = e^{-iQ_{x}\ell_{c}^{2}k_{y}} \frac{1}{\sqrt{m'!}} \exp\left(-\frac{i}{2}\ell_{c}^{2}Q_{x}Q_{y}\right) \left(\frac{\ell_{c}}{\sqrt{2}}\right)^{m'} \left(Q_{y} + iQ_{x}\right)^{m'} \times \exp\left[-\frac{1}{4}\ell_{c}^{2}\left(Q_{x}^{2} + Q_{y}^{2}\right)\right], \quad (1.68)$$

ce que l'on ramène dans l'équation (1.67) pour obtenir :

$$\left\langle \Gamma_{2,m=0,k_{y}}^{\mathrm{imp}} \right\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{r}} \right)^{2} N_{\mathrm{imp}_{s}} \sum_{z_{i}} \sum_{m'} \frac{1}{m'!} \left(\frac{\ell_{c}^{2}}{2} \right)^{m'} \iint dQ_{x} dQ_{y} \left(Q_{x}^{2} + Q_{y}^{2} \right)^{m'-1} \\ \times \exp\left[-\frac{\ell_{c}^{2}}{2} \left(Q_{x}^{2} + Q_{y}^{2} \right) \right] \left| \langle 1| e^{-\sqrt{Q_{x}^{2} + Q_{y}^{2}} |z-z_{i}|} |2\rangle \right|^{2} \\ \times \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(E_{2} - E_{1} - m'\hbar\omega_{c} \right)^{2}}{2\delta^{2}} \right]. \quad (1.69)$$

L'emploi de coordonnées polaires $dQ_x dQ_y = Q_\perp dQ_\perp d\theta$ et le changement de variable $X = \ell_c^2 Q_\perp^2/2$ amènent à l'expression finale

$$\left\langle \Gamma_{2,m=0,k_{y}}^{\mathrm{imp}} \right\rangle = \frac{2\pi^{2}}{\hbar} \left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{r}} \right)^{2} N_{\mathrm{imp}_{s}} \sum_{z_{i}} \sum_{m'} \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(E_{2}-E_{1}-m'\hbar\omega_{c}\right)^{2}}{2\delta^{2}} \right] \frac{1}{m'!} \\ \times \int_{0}^{+\infty} X^{m'-1} \mathrm{e}^{-X} \left| \langle 1| \exp\left(-\frac{\sqrt{2X}}{\ell_{c}} \left| z-z_{i} \right| \right) |2\rangle \right|^{2} \mathrm{d}X \,. \tag{1.70}$$

Ce mécanisme de diffusion sera d'une importance capitale pour notre étude en champ magnétique d'un QCS de détection, au chapitre 2.

Mécanisme	Type de diffusion	Taux de diffusion	Paramètres ajustables dans la modélisation	Condition énergétique
électron- photon	inélastique	$10^6 - 10^9 \mathrm{s}^{-1}$	aucun	$E_{\rm f} - E_{\rm i} = \pm \hbar \omega$
électron- phonon LO	inélastique	$10^{12} s^{-1}$	δ élargissement des niveaux de Landau	$ (E_2 - E_1) = \hbar \omega_{\rm LO} + m' \hbar \omega_{\rm c} $
électron- rugosité d'interface	élastique	$10^{11} - 10^{12} s^{-1}$	Λ longueur de corrélation, Δ hauteur moyenne de la rugosité et δ	$(E_2 - E_1) = m'\hbar\omega_{\rm c}$
électron- impuretés ionisées	élastique	$10^7 - 10^{14} s^{-1}$	$N_{ ext{imp}_S}$ concentration surfacique d'impuretés et δ	$(E_2 - E_1) = m'\hbar\omega_{\rm c}$

TABLE 1.2 – Résumé des principales propriétés des différents mécanismes de diffusion électronique dans des QCS en champ magnétique.

1.5 Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis d'introduire les structures à cascade quantiques, objet d'étude de la première moitié de ce travail de thèse, ainsi que leur formalisme habituel. Nous avons ensuite détaillé les différents mécanismes, radiatifs ou non, gouvernant les transitions des porteurs dans ces structures, puis étudié les changements induits par la présence d'un champ magnétique statique orienté perpendiculairement au plan des couches. L'essentiel de ces résultats est synthétisé dans le tableau 1.2.

Nous retiendrons principalement deux emplois du champ magnétique :

- Permettre une discrimination entre différents mécanismes de diffusion, tant parce que tous n'ont pas les mêmes règles de conservation de l'énergie qu'au moyen de modélisations numériques des taux de diffusion, pour comprendre le comportement des électrons dans les QCS.
- Favoriser ou bloquer certains mécanismes en alignant les niveaux de Landau grâce à leurs énergies fonction du champ magnétique, pour optimiser le fonctionnement d'un QCS.

Nous nous appuierons largement sur les connaissances détaillées dans ce chapitre lors des deux suivants.

Chapitre 2

Détecteur VLWIR à cascade quantique sous champ magnétique

Sommaire

2.1	Introduction	37
2.2	L'échantillon : un QCD 14.3 µm	40
	2.2.1 Structure de bandes	40
	2.2.2 Géométrie de l'échantillon et couplage avec le rayonnement MIR	43
2.3	Dispositif expérimental	45
	2.3.1 Mesure du courant d'obscurité	45
	2.3.2 Mesure du photocourant	50
2.4	Etude du QCD dans l'obscurité	50
2.5	Etude du QCD illuminé	54
	2.5.1 Modélisation du photocourant	55
	2.5.2 Résultats expérimentaux et interprétation	60
2.6	Conclusion	61

2.1 Introduction

Comme il a été brièvement rapporté dans le chapitre précédent, le premier détecteur à base de puits quantiques fut le QWIP [15,59], le photodétecteur infrarouge à puits quantique, en français. Tout d'abord conçu autour d'une transition « lié vers lié », soit une transition entre deux niveaux d'un puits quantique, le QWIP va rapidement être amélioré en employant plutôt une transition « lié vers continuum », c'est-à-dire une transition depuis un niveau d'un puits vers un continuum d'états situé plus haut en énergie. Une telle structure, dont le principe de fonctionnement est représenté figure 2.1, est composée de N périodes chacune constituée d'un puits quantique fin, dopé n pour que son niveau fondamental contienne beaucoup d'électrons, et d'une barrière très épaisse. L'application d'une tension V permet de soumettre l'ensemble de la structure à un champ électrique.



FIGURE 2.1 – Schéma (pas à l'échelle) de la structure de la bande de conduction d'un QWIP de type « lié vers continuum ». Les électrons sur le niveau lié des puits sont excités chacun par absorption d'un photon et créent un photocourant dans l'ensemble de la structure. D'après la référence [59].

En absorbant un photon, les électrons peuvent quitter l'état fondamental de leur puits pour gagner un état du continuum le surplombant, où ils vont se déplacer sous l'effet du champ électrique : le courant macroscopique ainsi généré dépend du flux de photons incidents, et est donc nommé « photocourant ». Les QWIP, soutenus par la forte croissance des technologies du GaAs, sont pourvus d'excellentes propriétés d'uniformité et de stabilité [60], malgré quoi ils souffrent d'un inconvénient majeur inhérent à leur principe de fonctionnement : un fort courant d'obscurité. On nomme ainsi (ou encore « courant noir ») le courant mesuré lorsque le détecteur n'est pas illuminé, et il s'agit évidemment d'une composante parasite qui doit être réduite le plus possible. Ce courant noir peut avoir plusieurs causes :

- La tension de polarisation, qui permet l'extraction des électrons ;
- L'activation thermique des électrons dans le détecteur, d'autant plus importante à haute température;
- Le propre rayonnement de corps noir du détecteur [22].

Pour un QWIP, la première de ces causes est la principale, mais elle est inévitable du fait de son principe de fonctionnement. Le détecteur à cascade quantique (en abrégé QCD, pour *quantum cascade detector*) a été inventé pour remédier à cet inconvénient : capable de remplir la même fonction qu'un QWIP, convertir l'absorption de photons en photocourant, le QCD est par contre photovoltaïque, c'est-à-dire fonctionnant à tension nulle. Son principe, forcément différent de celui du QWIP, est illustré sur la figure 2.2, représentant les structures de bandes des deux premiers QCD, datant de 2004 [61,62]. Dans ces détecteurs, le transport des porteurs n'est plus assuré par un champ électrique, mais directement par une cascade de niveaux quantiques. Les électrons, au départ dans le niveau fondamental (d'énergie E_1 et représenté en rouge sur les figures) du puits optiquement actif, dopé n, sont transférés vers un niveau nettement plus haut en énergie (E_6 , en bleu sur les figures) en absorbant un photon, puis doivent ensuite redescendre vers le niveau fondamental d'un autre



FIGURE 2.2 – (a) et (c) Structure de bandes et module carré des fonctions d'ondes d'une période d'un QCD MIR en GaAs/AlGaAs, détectant à 155 meV (8 μ m), et d'une période d'un QCD THz en GaAs/AlGaAs, détectant à 15 meV (84 μ m). Tous deux fonctionnent à tension nulle. (b) et (d) Schéma du principe de fonctionnement : la flèche ondulée représente l'absorption inter-sous-bande d'un photon, les flèches rectilignes indiquent la relaxation des électrons à travers la cascade. D'après les références [61,62].

puits optiquement actif, une période de la structure plus loin, en passant par les différents niveaux de la cascade ($E_5 \ a \ E_2$) soigneusement alignés pour faciliter ce transfert. En se produisant dans toutes les périodes du QCD, ce trajet des électrons génère un photocourant significatif sans théoriquement nécessiter de tension. Les premiers échantillons avaient des défauts de monochromaticité (des transitions entre le niveau fondamental du puits optiquement actif et différents niveaux de la cascade entrainaient des absorptions à plusieurs fréquences), qui n'empêchèrent cependant pas le développement du nouveau type de détecteur [63–68].

Le QCD étudié dans ce chapitre détecte une longueur d'onde de $14.3 \,\mu$ m, dans la gamme VLWIR. Cette gamme spectrale ($12 - 20 \,\mu$ m) est d'un grand intérêt pour nombre d'applications météorologiques, astronomiques ou encore militaires [65, 69-72], mais le bruit des détecteurs adaptés à cette gamme est généralement élevé car elle correspond à des énergies assez faibles. L'emploi d'un QCD dans cette gamme est donc parfaitement justifié. Après avoir décrit plus précisément l'échantillon, nous présenterons le dispositif expérimental employé avant de passer aux résultats obtenus : une investigation du courant noir puis du photocourant, comprenant une réflexion théorique et des données obtenues par l'expérience.

2.2 L'échantillon : un QCD $14.3 \,\mu$ m

Cette section a pour but de présenter l'échantillon sur lequel nous travaillons dans ce chapitre, fabriqué par épitaxie par jets moléculaires dans les laboratoires Thalès. Nous verrons tout d'abord en détail sa structure de bandes, puis le procédé technologique nécessaire pour le coupler efficacement au rayonnement MIR qu'il doit détecter.

2.2.1 Structure de bandes

Le QCD au cœur de ce chapitre est une hétérostructure en GaAs/AlGaAs composée de trente périodes identiques, comprenant chacune quatre puits quantiques couplés. La structure de bandes en résultant est tracée figure 2.3 pour un peu plus d'une période, avec le module carré des fonctions d'onde. L'épaisseur exacte de chaque couche est donnée dans la légende de la figure. Le puits optiquement actif (le seul puits représenté deux fois sur la figure) est dopé *n*, de sorte que les électrons et les atomes donneurs (Si) sont tous localisés dans son niveau fondamental, ce qui nous permet de négliger les effets des charges d'espace [66]. Le calcul des fonctions d'onde a donc été réalisé avec uniquement l'équation de Schrödinger. Le dopage nominal est de 2.2×10^{11} cm⁻². Les barrières sont en Al_{0.27}Ga_{0.73}As, ce qui donne une hauteur de barrière de 222 meV.

La figure 2.3 permet également d'expliciter le principe de fonctionnement du QCD : représentée par une flèche ondulée, l'absorption de photons excite les électrons confinés dans le niveau fondamental du puits principal (en rouge sur la figure, annoté $|1'\rangle$ et $|1\rangle$) pour les amener dans le niveau $|5\rangle$. L'énergie de cette transition est déterminée par l'écartement entre les niveaux $|1'\rangle$ et $|5\rangle$ et vaut donc environ 87 meV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 14.3 μ m. Une fois dans le niveau $|5\rangle$, les électrons doivent descendre jusqu'au niveau $|1\rangle$, niveau fondamental du puits principal de



FIGURE 2.3 – Diagramme de la bande de conduction et module carré des fonctions d'ondes pour un peu plus d'une période du QCD étudié. L'absorption optique (flèche ondulée) a lieu entre le niveau $|1'\rangle$ et le niveau $|5\rangle$, ce qui correspond à une longueur d'onde de 14.3 µm. Les flèches rectilignes indiquent le chemin électronique dans la structure après excitation par un photon MIR. L'empilement des couches en partant du premier puits quantique est le suivant (en angström) : 99/60/37/41/47.5/50/50/58 (les barrières en Al_{0.27}Ga_{0.73}As sont en gras). Le premier puits est dopé *n* avec une densité de porteurs 2.2 × 10¹¹ cm⁻².



FIGURE 2.4 – Illustration du compromis pour le bon fonctionnement d'un QCD. La flèche ondulée représente l'absorption inter-sous-bande d'un photon, les flèches rectilignes indiquent le cheminement des électrons. Les flèches pointillées représentent des transitions faibles, celles en traits pleins des transitions efficaces. (a) Une fine barrière entre le puits principal et le reste de la cascade permet un couplage efficace entre le niveau |haut⟩ et la cascade, mais autorise également des transitions diagonales qui contribuent à l'augmentation du courant noir. (b) Une large barrière élimine les transitions diagonales mais nuit au couplage entre le niveau |haut⟩ et la cascade.

la période suivante, en passant par tous les autres niveaux de la cascade au moyen de mécanismes de diffusion. Cet échantillon a été conçu pour que l'extraction des électrons à travers la cascade se produise efficacement par diffusion sur des phonons LO, d'abord entre les couples de niveaux $|5\rangle$ / $|4\rangle$ et $|3\rangle$ / $|2\rangle$ puis entre le couple de niveaux $|3\rangle$ / $|2\rangle$ et le niveau $|1\rangle$. Le design d'une telle cascade quantique est les résultat d'un ensemble de compromis [60], que nous allons maintenant introduire :

- Les électrons doivent pouvoir passer, dans le puits optiquement actif, du niveau fondamental au niveau excité le plus facilement possible, ce qui implique un grand élément de matrice optique entre ces deux niveaux, et surtout les électrons doivent ensuite pouvoir aisément diffuser vers les états de la cascade, ce qui demanderait une barrière fine entre le puits principal et le reste de la cascade.
- A l'inverse, il faut éviter que les électrons ne puissent, par le biais de transitions diagonales, passer directement du niveau fondamental aux niveaux de la cascade, ce qui induirait un manque de monochromaticité et une augmentation du courant noir. Pareillement, les électrons ne doivent pas pouvoir retourner dans l'état fondamental de départ depuis les niveaux de la cascade. Ces deux exigences imposeraient une large barrière entre le puits principal et le reste de la cascade.

Le design de la structure d'un QCD est donc forcément un compromis entre ces deux exigences de fonctionnement antagonistes, illustrées figure 2.4. L'échantillon sur lequel nous avons travaillé avait déjà été testé avec succès [73] : la figure 2.5 montre la réponse spectrale du QCD à 25 K, qui est effectivement centrée sur la valeur attendue de 14.3μ .



FIGURE 2.5 – Réponse spectrale du QCD à 25 K. Le maximum de réponse est observé pour 14.3μ , soit une transition à une énergie de 87 meV. D'après la référence [73].

2.2.2 Géométrie de l'échantillon et couplage avec le rayonnement MIR

Si l'empilement des couches de GaAs et de AlGaAs suffit à caractériser les propriétés quantiques intrinsèques de l'échantillon, il faut néanmoins aussi s'intéresser à son inclusion dans un environnement macroscopique, qui peut se résumer à deux choses : des contacts électriques, pour pouvoir mesurer le photocourant, et une illumination MIR satisfaisante. Contacter électriquement un tel échantillon impliquant des technologies déjà maîtrisées (évaporation de contacts métalliques, micro-soudure...), la principale difficulté est l'optimisation de l'absorption des photons MIR. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent (équation (1.26) que la règle de sélection de l'absorption inter-sous-bande impose une polarisation ε_z de l'onde incidente. Ceci serait aisément obtenu en irradiant l'échantillon par la tranche, toutefois cette solution est irrecevable pour deux raisons : à cause de la géométrie du montage expérimental, qui sera présentée à la section 2.3, mais surtout à cause de la géométrie nécessaire à de possibles applications.

Puisqu'il n'existe pas encore de caméra fonctionnant avec des QCD, nous prenons ici l'exemple du QWIP (figure 2.6) pour montrer qu'une irradiation par la tranche n'est pas viable. Une caméra nécessite une matrice de pixels (figure 2.6c), ce qui implique forcément une onde incidente arrivant selon l'axe de croissance *z*, donc dotée d'une polarisation orientée dans le plan des couches. Pour remédier à cela et permettre malgré tout une absorption inter-sous-bande, il faut intégrer un réseau de diffraction à l'échantillon. Ainsi, même si la lumière arrive perpendiculairement au plan des couches, il y aura une composante non nulle du champ électrique dans la direction *z* après réflexion sur le réseau. La géométrie de l'échantillon est représentée figure 2.7 et le calcul s'effectue à l'aide de la formule des réseaux en réflexion (le réseau est au sommet du pixel et l'illumination se fait par en-dessous) : pour un angle d'incidence $\theta_i = 0^\circ$ et un angle de réflexion θ_r , cela donne, au premier



FIGURE 2.6 – (a) Image de la cathédrale Notre-Dame de Paris prise avec une caméra infrarouge fonctionnant avec des QWIP 8 μ m. (b) Vue en coupe d'un pixel QWIP. (c) Image en microscopie électronique à balayage d'une matrice de pixels de surface $37 \times 37 \,\mu$ m². Chaque pixel est muni d'un réseau et détecte vers 8 - 9 μ m. D'après la référence [69].



FIGURE 2.7 – Schéma de propagation de l'onde électromagnétique MIR au travers du QCD. Après réflexion sur le réseau de diffraction de pas $4.4 \mu m$ la composante F_z du champ électrique dans la direction z est non nulle, rendant possible une absorption inter-sous-bande.

ordre :

$$n_{\text{GaAs}}\left(\sin\theta_{\text{r}} + \sin\theta_{\text{i}}\right) = n_{\text{GaAs}}\sin\theta_{\text{r}} = \frac{\lambda}{d},$$
 (2.1)

où n_{GaAs} est l'indice de réfraction du GaAs ($n_{\text{GaAs}} = 3.3$) et λ la longueur d'onde de l'onde incidente. Le pas du réseau, d, vaut 4.4 μ m, ce qui donne un angle de réflexion de 80°. L'absorption inter-sousbande, et ainsi la détection, est alors possible.

2.3 Dispositif expérimental

1

Après l'échantillon, présentons maintenant les moyens employés pour l'étudier. Le montage expérimental de notre laboratoire (voir figure 2.8) permet de réaliser des mesures électriques et optiques, dans les gammes infrarouge et térahertz, en champ magnétique et à des températures cryogéniques (1.5 < T < 220 K). Nous allons décrire dans cette section tout le matériel nécessaire au travail effectué sur le QCD 14.3 μ m, soit la mesure en champ magnétique de courant noir et de photocourant.

2.3.1 Mesure du courant d'obscurité

Le principal élément de notre dispositif expérimental est un cryostat d'Oxford Instruments, dont le schéma est reporté figure 2.9a. Il nous permet de travailler à la fois à basse température et sous fort champ magnétique. Le dewar a un volume de 85 L mais contient également une bobine supraconductrice et un insert à température variable (qui sera désormais nommé « VTI », acronyme de *variable temperature insert*), ce qui ramène le volume utilisable d'hélium liquide à 46 L. Le VTI est séparé de l'enceinte principale par un second vide d'isolement (le dewar étant naturellement ainsi séparé de l'extérieur), ce qui permet de faire varier la température de l'échantillon s'y trouvant : il est



FIGURE 2.8 – Photographie du dispositif expérimental. Le cryostat de la bobine supraconductrice est employé dans toutes nos expériences, tandis que le reste du dispositif s'adapte à l'échantillon et aux objectifs poursuivis.



FIGURE 2.9 – (a) Schéma général du cryostat et de la bobine supraconductrice. L'ouverture du pointeau permet de faire passer de l'hélium du bain principal au VTI. Les niveaux minimum et maximum de remplissage sont indiqués. (b) Agrandissement centré sur la bobine supraconductrice et le bas de la canne. L'échange thermique entre la canne et le VTI se fait via un gaz d'échange (Hélium).



FIGURE 2.10 – Photographie du porte-échantillon et vue schématique montrant les différentes parties le constituant. Les fils coaxiaux sont reliés à ceux de la canne via des connecteurs coaxiaux. L'échantillon est irradié par la base, comme sur le schéma figure 2.7.

possible de l'abaisser jusqu'à 1.5 K en y faisant entrer de l'hélium liquide depuis l'enceinte principale au moyen du pointeau puis en pompant dessus, ou au contraire l'augmenter grâce à un contrôleur de température automatisé ITC 503 d'Oxford Instruments. L'échantillon est placé au centre de la bobine supraconductrice, au fond du VTI, grâce à une canne dotée d'un porte-échantillon adapté. De plus, cette canne est entourée d'un étui étanche pour éviter tout contact direct entre l'échantillon et l'hélium liquide : cette troisième enceinte est remplie (à température ambiante), après avoir été pompée jusqu'à un vide primaire, d'hélium gaz sous une pression comprise entre 80 mbar et 800 mbar. C'est par ce gaz d'échange que va s'effectuer la thermalisation de l'échantillon à la température souhaitée, donc il faut ajuster sa pression en fonction par exemple de la dissipation thermique de l'échantillon. Outre le maintien physique de l'échantillon à l'emplacement idoine, le porte-échantillon (voir figure 2.10) permet également de le relier électriquement, par des micro-soudures puis par les câbles coaxiaux de la canne, à l'appareil chargé de mesurer le courant, un Keithley 2601 System SourceMeter permettant d'appliquer une tension continue V tout en mesurant le courant I et inversement. La tension peut être fournie entre 1 μ V et 40V tandis que le courant peut être mesuré entre 1 pA et 3A. La caractéristique la plus importante pour des mesures de courant noir est évidemment la capacité de l'appareil à mesurer des courants très faibles. La bobine supraconductrice installée au fond de l'enceinte principale, qui reste donc en permanence à 4.2K dans l'hélium liquide, nous permet de créer un champ magnétique vertical pouvant aller jusqu'à 15T (17T à l'aide d'une procédure particulière, plus complexe). L'échantillon étant situé au centre de la bobine, il est en plein dans le champ

(a)



FIGURE 2.11 – Schéma du dispositif expérimental pour l'étude des QCD. Les appareils représentés en rouge ne sont utilisés que pour la mesure du photocourant. (a) Vue de profil. (b) Vue de dessus.

magnétique, en revanche il faut impérativement le placer horizontalement pour que le champ soit orienté correctement, à savoir perpendiculairement à l'axe de croissance du QCD. L'alimentation et le contrôle de la bobine sont assurés par une source IPS 120-10 d'Oxford Instruments (IPS venant de *intelligent superconducting magnet power supply*), permettant aussi bien de travailler à un champ fixé qu'en balayage, avec une vitesse maximale de 1 T/min. Ainsi, en associant cryostat et Keithley, nous pouvons enregistrer l'évolution des paramètres électriques en fonction du champ magnétique et de la température. La mesure du courant noir est un enregistrement de type I(B), c'est-à-dire que nous enregistrons l'évolution du courant dans le QCD non-illuminé en fonction du champ magnétique, et ce pour différentes températures.

2.3.2 Mesure du photocourant

La seule chose à ajouter au dispositif décrit dans la section précédente, pour pouvoir mesurer le photocourant, est naturellement une source de lumière MIR. Puisque nous disposons d'un interféromètre IR à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier transform infra-red spectrometer*) et du matériel pour le coupler au cryostat, nous nous en servons de source optique. Le principal intérêt du FTIR est normalement de fournir une analyse spectrale mais, cela ne nous étant d'aucun intérêt dans ce chapitre, nous ne le décrirons complètement que dans le prochain. Pour l'étude du QCD 14.3 μ m, nous n'employons le FTIR que pour sa source MIR, une source globar (terme provenant de la contraction de *glow bar*, signifiant barre incandescente en anglais) composée de carbure de silicium chauffé électriquement pour émettre dans la gamme MIR. Cette lumière est envoyée, par l'intermédiaire d'un coupleur contenant un miroir parabolique, verticalement dans la canne (constituée d'un guide d'onde surdimensionné tubulaire précisément dans ce but) au bout de laquelle se trouve l'échantillon. Nous pouvons ainsi, exactement comme pour la mesure de courant noir, procéder à un enregistrement *I*(*B*) sous illumination, la seule différence dans le circuit de mesure étant l'emploi d'un appareil encore plus sensible, un Keithley 6430 Sub-Femtoamp Remote SourceMeter, capable de fournir une tension entre 5 μ V et 210V et de mesure le courant entre 10 aA et 105.5 mA.

L'ensemble du montage expérimental est représenté figure 2.11. L'échantillon, trop petit pour y être clairement visible, est positionné horizontalement, face vers le bas, comme indiqué dans la figure 2.10. Le champ magnétique créé par la bobine supraconductrice est obligatoirement vertical et la lumière MIR arrive sur l'échantillon depuis la canne également verticale, d'où la contrainte expérimentale mentionnée à la section 2.2.2 et la nécessité d'un réseau de diffraction au sommet de l'échantillon.

Maintenant que nous avons passé en revue tous les aspects matériels de cette étude d'un QCD $14.3 \,\mu$ m, nous pouvons en arriver aux résultats obtenus. Commençons par le cas sans illumination.

2.4 Etude du QCD dans l'obscurité

Le fonctionnement des QCD non-illuminés, en plus de dépendre largement de la température, implique plusieurs chemins électroniques de diffusion se produisant parallèlement entre deux cascades voisines [23, 66, 74]. Or l'utilisation d'un champ magnétique perpendiculaire au plan des couches du QCD peut permettre de distinguer les chemins électroniques contribuant efficacement au courant dans la structure. Nous nous proposons donc d'identifier, pour différentes températures, les transitions impliquées dans le courant noir du QCD étudié.

Pour cela, nous enregistrons le courant noir I_{noir} dans notre échantillon, le QCD 14.3 μ m présenté à la section 2.2, en imposant une tension fixe et en balayant le champ magnétique entre 0 et 15 T, ceci pour sept températures différentes : 4.5, 20, 40, 60, 80, 100 et 120 K. La tension imposée est faible, -0.1V, ce qui nous place dans le cadre du modèle de la cascade thermalisée [22, 23, 60]. Les résultats obtenus pour 20, 60 et 100 K sont présentés figure 2.12. Nous observons de faibles oscillations en fonction du champ magnétique *B*, superposées à un fond continu décroissant de façon approximativement quadratique, attribué à la magnéto-résistance des contacts [75]. Nous retirons ce fond continu en soustrayant à chaque courbe expérimentale un polynôme du second ordre en *B* pour avoir la variation du courant noir ΔI_{noir} causée par les transitions électroniques dans le QCD, puis nous interprétons ces résultats à l'aide d'une méthode basée sur la transformée de Fourier.

Nous avons vu au chapitre précédent comment un champ magnétique perpendiculaire au plan des couches affecte les transitions électronique dans un QCS, entre autres pour le mécanisme de diffusion dominant dans le cas de ce QCD, l'interaction électron-phonon LO. Avec une structure moins complexe, nous pourrions calculer l'évolution des énergies des différents niveaux de Landau impliqués dans le transport en fonction du champ magnétique, puis comparer les courbes expérimentales et ces données pour repérer les croisements de niveaux de Landau influant effectivement sur le courant noir. Toutefois, même en supposant que les électrons sont principalement localisés dans la sous-bande $|1'\rangle$ (et donc, en champ magnétique, se répartissent sur les différents niveaux de Landau $|1', p\rangle$ de cette sous-bande selon la distribution de Fermi-Dirac), il y a beaucoup trop de possibilités envisageables pour que cette méthode soit efficace. En effet, pour une température donnée, plusieurs transitions $|1', p\rangle \rightarrow |j, 0\rangle$ peuvent participer simultanément au courant noir, et chaque transition efficace va générer une série d'oscillations en champ magnétique, ce qui rend une observation directe très délicate. Il est cependant possible de contourner ce problème ; pour une transition $|1', p\rangle \rightarrow |j, 0\rangle$ possible à un champ particulier $B_{rés}$, la conservation de l'énergie (voir équation (1.55)) donne

$$\left(E_j - E_{1'}\right) = \hbar\omega_{\rm LO} + p \frac{\hbar e B_{\rm rés}}{m^*}.$$
(2.2)

En notant $\Delta E_j^0 = E_j - E_{1'}$ la différence d'énergie entre les sous-bandes $|j\rangle$ et $|1'\rangle$ à champ magnétique nul, cette équation peut se mettre sous la forme

$$\frac{1}{B_{\rm rés}} = p \frac{\hbar e}{m^* \left(\Delta E_j^0 - \hbar \omega_{\rm LO}\right)},\tag{2.3}$$

montrant clairement que le courant noir induit par la transition $|1', p\rangle \rightarrow |j, 0\rangle$ est une fonction périodique de l'inverse du champ magnétique, de période $(\hbar e) / \left[m^* \left(\Delta E_j^0 - \hbar \omega_{\text{LO}} \right) \right]$. Ainsi, obtenir



FIGURE 2.12 – Evolution du courant noir I_{noir} en fonction du champ magnétique, pour une tension imposée V = -0.1 V à (a) T = 20 K, (b) T = 60 K et (c) T = 100 K. L'échelle verticale varie grandement entre ces trois températures.



FIGURE 2.13 – (a) Amplitude de la transformée de Fourier des courbes expérimentales ΔI_{noir} en fonction de $\Delta E = \hbar e B / m^* + \hbar \omega_{\text{LO}}$ à T = 4.5, 20, 40, 60, 80, 100 et 120 K. (b), (c) et (d) Interprétation schématique du comportement des électrons causant le courant noir en fonction de la température. Les points symbolisent les électrons, les flèches leurs trajets.

les périodes caractéristiques de $I_{\text{noir}}(B^{-1})$ permet de déterminer les ΔE_j^0 des transitions impliquées dans le courant noir, et donc d'identifier les transitions elles-mêmes. Pour séparer les différentes séries d'oscillations et obtenir leurs périodes, une bonne méthode est d'appliquer une transformée de Fourier (TF) à la courbe expérimentale, tracée en fonction de l'inverse du champ magnétique. La courbe ainsi obtenue, l'amplitude de la TF en fonction du champ magnétique, présentera des pics pour les champs permettant des transitions, d'où nous déduirons facilement les énergies des transitions. Pour plus de simplicité, les courbes présentées figure 2.13a sont tracées en fonction de $\Delta E = \hbar eB/m^* + \hbar \omega_{\text{LO}}$ et non en fonction de *B*, ce qui permet de lire directement l'énergie des transitions électroniques ΔE_i^0 en abscisse.

Ce traitement a été appliqué à toutes nos données expérimentales, ce qui nous donne une courbe pour chaque température où nous avons enregistré le courant noir. La figure 2.13a comporte également, sous la forme de pointillés verticaux, les valeurs obtenues lors du calcul de la structure

TABLE 2.1 – Taux de diffusion par absorption de phonons LO $\Gamma_{1',i}^{\text{LO phonon}}$ pour $i \in \{2,...,5\}$, en s⁻¹, à 20, 60 et 100 K pour le QCD 14.3 μ m sous une tension V = -0.1 V. Les valeurs indiquées en gras sont celles qui dominent à la température considérée.

$\Gamma_{1',i}^{\text{LO phonon}}$	20 K	60 K	100 K
$ 1'\rangle \rightarrow 2\rangle$	$4.1 imes10^{-3}$	$2.2 imes 10^4$	5.0×10^{5}
1' angle ightarrow 3 angle	$5.6 imes 10^{-4}$	$3.3 imes10^4$	$1.2 imes 10^6$
1' angle ightarrow 4 angle	$2.2 imes 10^{-8}$	$2.3 imes 10^{4}$	$5.7 imes 10^7$
$ 1'\rangle \rightarrow 5\rangle$	$1.9 imes 10^{-10}$	$4.7 imes 10^4$	$3.5 imes 10^7$

de bande (voir section 2.2.1) pour les énergies $\Delta E_{j,1'}$ des différentes transitions envisageables $|1',p\rangle \rightarrow |j,0\rangle$, où $j \in \{2,3,4,5\}$. Grâce à tout ceci, nous pouvons identifier trois comportements électroniques différents, correspondant chacun à une gamme de température :

- pour *T* = 4.5 et 20 K, les courbes montrent un pic à basse énergie, vers 45 meV, que nous attribuons aux transitions $|1'\rangle \rightarrow |2\rangle$ et $|1'\rangle \rightarrow |3\rangle$.
- − pour *T* = 40 et 60 K, le pic observé à *T* = 4.5 et 20 K décroit tandis qu'un large pic apparaît à plus haute énergie, vers 80 meV, ce qui correspond aux transitions $|1'\rangle \rightarrow |4\rangle$ et $|1'\rangle \rightarrow |5\rangle$.
- pour T = 80, 100 et 120 K, l'évolution observée entre les deux comportements que nous venons de décrire se poursuit : le pic à basse énergie finit de disparaître, celui à haute énergie se décale vers les hautes énergies (85 meV), ce qui coïncide bien avec la transition |1'⟩ → |5⟩. Par ailleurs, un petit pic large attribué aux transitions intra-cascade ou aux mécanismes de diffusion élastique [23] apparaît à basse énergie.

Ces déductions sont schématisées figure 2.13b,c,d, et appuyées par le calcul des taux de diffusion (comme décrit section 1.3.3) par absorption de phonons LO $\Gamma_{1',i}^{\text{LO phonon}}$ pour les quatre transitions considérées et les trois gammes de température, rassemblés dans le tableau 2.1. Nous démontrons ainsi, outre le fait que toutes les transitions considérées peuvent intervenir dans le courant noir, que l'importance des différentes transitions varie avec la température. A basse température seuls les niveaux $|2\rangle$ et $|3\rangle$ contribuent au courant noir, tandis que les niveaux $|4\rangle$ et $|5\rangle$ causent l'essentiel du courant noir à haute température. Entre ces deux domaines, un régime intermédiaire voit l'implication de tous les niveaux. Au final, calculs et mesures confirment tous deux que, selon une idée assez intuitive, l'augmentation de la température fait dominer des transitions d'énergies de plus en plus grandes. La conception d'un QCD optimal devrait donc prendre en compte la température de fonctionnement prévue.

2.5 Etude du QCD illuminé

Maintenant que nous avons compris le bruit inhérent au détecteur, intéressons-nous à son fonctionnement. Les expériences sont très semblables à celles réalisées dans la section précédente, avec le simple ajout de lumière MIR, en revanche l'interprétation nécessite des outils différents, que nous



FIGURE 2.14 – Schéma d'un peu plus d'une période du QCD (voir figure 2.3), montrant les transitions électroniques prises en compte dans notre modèle de photocourant et les taux de diffusion associés. Les électrons ne peuvent diffuser qu'entre deux niveaux consécutifs de la cascade $|i\rangle \rightarrow |i-1\rangle$, ou vers l'état fondamental $|i\rangle \rightarrow |1'\rangle$ de la cascade précédente.

allons donc développer tout d'abord.

2.5.1 Modélisation du photocourant

Le dispositif expérimental ne change pas beaucoup pour passer de l'étude du courant noir à celle du photocourant, et la forme des résultats est logiquement aussi peu variable : nous obtenons toujours des oscillations en fonction du champ magnétique *B*, superposées à un fond décroissant que nous soustrayons. Leur interprétation, toutefois, est très différente pour deux raisons. Premièrement, le photocourant résulte du déplacement d'électrons après une absorption de photon, donc il nous faut nous intéresser uniquement à ces photo-électrons, ce qui nous place loin de l'équilibre thermodynamique. Deuxièmement, l'approximation permettant de ne s'intéresser qu'au mécanisme de diffusion faisant intervenir les phonons LO n'est plus valable. Nous avons donc développé un modèle pour décrire le photocourant en fonction du champ magnétique, à partir d'un précédent modèle moins complet [37].

Ce modèle est basé sur une approche de type équations bilan appliquée à une cascade du QCD. Appelons n_i la densité surfacique d'électrons dans le niveau $|i\rangle$, puis décomposons-la en n_i^{eq} , la densité surfacique d'électrons à l'équilibre (c'est-à-dire sans tension appliquée et sans illumination), et x_i , la densité surfacique d'électrons due à l'absorption de photons. Dans une unique cascade de cinq états ($i \in \{1, 2, 3, 4, 5\}$), ces grandeurs respectent les contraintes

$$\sum_{i=1}^{5} x_i = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{5} n_i = N_e, \qquad (2.4)$$

où $N_{\rm e}$ est le dopage nominal du QCD. Nous nous intéressons à la situation sous illumination, donc hors équilibre, de sorte que les $n_i^{\rm eq}$ n'interviendront pas. Supposons maintenant que les électrons peuvent diffuser seulement soit entre deux niveaux consécutifs de la cascade (transition $|i\rangle \rightarrow |i-1\rangle$) soit vers le niveau fondamental de la cascade précédente (transition $|i\rangle \rightarrow |1'\rangle$), comme le montre le schéma figure 2.14. Dans ce cas, les équations bilan liant les x_i , leurs dérivées temporelles, et le taux d'absorption *G* (supposé constant) sont

$$\int \frac{dx_5}{dt} = N_e G - x_5 \Gamma_5$$

$$\frac{dx_k}{dt} = x_{k+1} \Gamma_{k+1,k} - x_k \Gamma_k \quad \text{pour } k = 2, 3, 4$$

$$\frac{dx_{1'}}{dt} = -N_e G + \sum_{i=2}^5 x_i \Gamma_{i,1'}$$

(2.5)

où $\forall i \in \{2, \dots, 5\}, \, \Gamma_i = \Gamma_{i,1'} + \Gamma_{i,i-1} \text{ et}$

$$\Gamma_{k,l} = \Gamma_{k,l}^{\text{LO phonon-e}} + \Gamma_{k,l}^{\text{roughness}} + \Gamma_{k,l}^{\text{impurities}}$$
(2.6)

c'est-à-dire que $\Gamma_{k,l}$ est le taux de diffusion global d'un électron diffusant du niveau $|k\rangle$ vers le niveau $|l\rangle$, prenant en compte les mécanismes électron-phonon LO, électron-rugosité d'interface et électron-impuretés ionisées (tous décrits à la section 1.3.3). Le courant que nous mesurons avec notre dispositif macroscopique est directement relié au nombre d'électrons transitant du niveau $|2\rangle$ vers le niveau $|l\rangle$, et vaut donc

$$\frac{J}{q} = x_2 \Gamma_{2,1} \,, \tag{2.7}$$

où J est la densité de courant et q la charge de l'électron. En combinant cette équation avec les équations bilan (équations 2.5), nous obtenons :

$$\frac{J}{q} = N_{\rm e} G \eta_{\rm tot} \,, \tag{2.8}$$

avec

$$\eta_{\text{tot}} = \prod_{i=2}^{5} \eta_i = \frac{\Gamma_{5,4} \Gamma_{4,3} \Gamma_{3,2} \Gamma_{2,1}}{\Gamma_5 \Gamma_4 \Gamma_3 \Gamma_2}, \qquad (2.9)$$

où

$$\forall i \in \{2, \dots, 5\}, \eta_i = 1 - \frac{\Gamma_{i,1'}}{\Gamma_i} = \frac{\Gamma_{i,i-1}}{\Gamma_i}.$$
 (2.10)

Dans ces équations, η_i représente la probabilité, pour un électron sur le niveau $|i\rangle$, de descendre la cascade (de transiter vers le niveau $|i-1\rangle$, donc) au lieu de retourner sur le niveau fondamental de la cascade précédente $|l'\rangle$, et ainsi le coefficient η_{tot} est la probabilité pour un électron sur le niveau $|5\rangle$ de diffuser jusqu'à l'état $|1\rangle$, ce qui nous donne la fraction des électrons parvenant à passer d'un puits optiquement actif à celui de la période suivante grâce à l'absorption de photons. Ce coefficient est donc un bon indicateur pour évaluer l'efficacité du QCD.

Le choix des processus de diffusion inclus dans notre modèle est justifié par différentes études précédentes [20, 37, 46], mais nous en avons néanmoins vérifié la pertinence en calculant les taux

$ k\rangle \rightarrow l\rangle$	$\Gamma_{k,l}^{\text{phonon LO}}$	$\Gamma_{k,l}^{ m rugosit\acute{e}}$	$\Gamma_{k,l}^{ ext{impurit}\acute{es}}$
$ 5\rangle \rightarrow 1'\rangle$	$1.6 imes 10^{12}$	$2.4 imes 10^{12}$	$2.0 imes10^{13}$
4 angle ightarrow 1' angle	$6.6 imes 10^{10}$	$9.1 imes 10^{10}$	$7.4 imes10^{11}$
3 angle ightarrow 1' angle	$8.2 imes 10^8$	$7.5 imes 10^8$	$8.4 imes 10^9$
2 angle ightarrow 1' angle	$2.3 imes 10^8$	$1.6 imes 10^{8}$	$2.2 imes 10^9$
5 angle ightarrow 4 angle	6.1×10^{4}	$5.7 imes10^{11}$	$2.7 imes 10^{13}$
4 angle ightarrow 3 angle	7.8×10^{9}	$5.4 imes 10^{11}$	$9.9 imes 10^{11}$
3 angle ightarrow 2 angle	$2.3 imes 10^0$	$8.2 imes 10^{12}$	$1.7 imes10^{13}$
2 angle ightarrow 1 angle	$1.7 imes10^{10}$	$1.7 imes10^{10}$	$8.1 imes 10^4$

TABLE 2.2 – Taux de diffusion en s⁻¹ pour différents mécanismes, entre les niveaux $|k\rangle$ et $|l\rangle$ at B = 0 T. Les mécansimes dominants sont indiqués en gras.

TABLE 2.3 – Valeurs extrapolées pour η_i à B = 0 T.

η_i	η_5	η_4	η_3	η_2
(%)	55	64	100	93

de diffusion associés aux transitions qui nous intéressent, pour une tension nulle, B = 0 T et T = 0 K. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 2.2. Le taux de diffusion par phonon LO a été calculé grâce à l'équation (1.28). Pour la rugosité d'interface, nous avons employé l'équation (1.35) avec une hauteur moyenne $\Delta = 2.8$ Å et une longueur de corrélation $\Lambda = 60$ Å, qui sont des valeurs typiques pour les systèmes en GaAs/AlGaAs [20, 31, 33, 46]. Pour la rugosité d'interface enfin, nous avons utilisé l'équation (1.37). Ces taux de diffusion mettent en lumière un autre aspect du compromis qu'est le design de la structure d'un QCD (voir section 2.2.1), concernant cette fois-ci la position du dopage : d'un côté les impuretés ionisées limitent l'efficacité du détecteur en permettant aux électrons de rétro-diffuser depuis la cascade vers le niveau fondamental de la cascade précédente, de l'autre elles améliorent également la diffusion des électrons depuis le niveau |5> vers le niveau |4), ce qui améliore les performances du QCD. De plus, ces résultats montrent que la diffusion sur les impuretés ionisées est presque toujours dominante, même par rapport à la diffusion impliquant les phonons LO, pourtant supposée contrôler le flux des électrons dans la cascade lors de sa conception. Jugeant qu'une possible cause de cet étonnant phénomène était la limitation de notre modèle aux transitions $|i\rangle \rightarrow |i-1\rangle$, qui ne permettraient éventuellement pas des écarts énergétiques suffisamment amples pour la diffusion sur les phonons LO, nous avons développé un modèle plus complexe, autorisant également les transitions $|i\rangle \rightarrow |i-2\rangle$, et recommencé tous ces calculs sans constater de changement important : le trajet des électrons est déterminé principalement par la diffusion sur les impuretés ionisées.


FIGURE 2.15 – (a) Courbe expérimentale montrant l'évolution du photocourant I_{photo} en fonction du champ magnétique. (b)-(e) Valeurs calculées des coefficients (b) η_5 , (c) η_4 , (d) η_3 et (e) η_2 en fonction du champ magnétique. η_i représente, dans notre modèle, la probabilité pour un électron sur le niveau $|i\rangle$ de transiter vers le niveau $|i-1\rangle$ au lieu de retourner sur le niveau $|1'\rangle$ de départ.



FIGURE 2.16 – (a) Courbe expérimentale montrant l'évolution du photocourant I_{photo} en fonction du champ magnétique. (b) Opposé de la dérivée seconde du photocourant I_{photo} en fonction du champ magnétique. (c) Valeurs calculées du coefficient η_{tot} en fonction du champ magnétique. η_{tot} est la probabilité pour un électron sur le niveau $|5\rangle$ de diffuser jusqu'à l'état $|1\rangle$.

2.5.2 Résultats expérimentaux et interprétation

Nous pouvons maintenant comparer nos résultats expérimentaux avec les calculs effectués avec notre modèle de photocourant. Les données expérimentales ont été obtenues selon le protocole décrit section 2.3.2, pour un échantillon sous tension nulle, à T = 20 K (température à laquelle le QCD étudié à montré des performances maximales [73]), et sont montrées figure2.15a et figure2.16a. Sur la première de ces deux figures, nous avons également reporté les valeurs calculées pour les coefficients η_i en fonction du champ magnétique, calculs que nous avons effectués avec les taux de diffusion décrits dans la section1.4.2, avec les paramètres déjà choisis dans la section précédente pour les calculs à champ nul et en plus un élargissement des niveaux de Landau valant $\delta = 4 \text{ meV} [46]$. Les courbes obtenues grâce à ces calculs sont ensuite extrapolées, ce qui nous donne les valeurs des coefficients η_i pour B = 0 T, rassemblées dans le tableau 2.3. Nous constatons ainsi que, dans notre QCD, seulement 55 % des électrons étant parvenus dans l'état |5> en absorbant un photon vont diffuser vers le niveau |4); seulement 64 % de ceux-ci vont ensuite poursuivre jusqu'au niveau 3). Ces fractions sont la conséquence de la diffusion sur les impuretés ionisées, qui permet aux électrons de retourner vers le niveau fondamental de la cascade précédente, $|1'\rangle$, depuis les niveaux |5) et |4). D'un autre côté, une fois dans le niveau |3), les électrons vont finir de parcourir la cascade avec une très bonne efficacité (100 % and 93 %). En conséquence, les oscillations en fonction du champ magnétique du photocourant I_{photo} sont gouvernées par le coefficient η_i de l'état $|5\rangle$, celui dont les oscillations ont le plus d'amplitude et qui va le plus limiter l'efficacité du QCD : cela se vérifie aisément sur la figure2.15, où les extrema des courbes I_{photo} et η_5 se trouvent aux mêmes valeurs du champ magnétique.

La seconde figure de comparaison entre le calcul et l'expérience, la figure2.16, comprend l'opposé de la dérivée seconde du photocourant en fonction du champ magnétique (figure2.16b), qui permet de localiser plus aisément les extrema du photocourant, ainsi que les valeurs calculées pour le coefficient η_{tot} en fonction du champ magnétique (figure2.16c). Comme nous venons de le voir, η_5 est le principal composant de η_{tot} , donc il n'est pas surprenant que les positions en champ magnétique des extrema du photocourant coïncident avec les positions de ceux de η_{tot} . η_4 , η_3 et η_2 ne font que moduler légèrement le comportement imposé par η_5 et réduire le nombre d'électrons qui traversent effectivement la cascade. Dans notre gamme de champ magnétique, η_{tot} oscille entre 7 % et 45 % et sa valeur à B = 0 T, obtenue par extrapolation, est $\eta_{tot} = 33$ %. Pour améliorer cette valeur, et donc l'efficacité du détecteur, notre étude montre qu'il faut largement optimiser l'extraction depuis l'état [5] lors du design de la structure de bande.

La version plus complexe de notre modèle, autorisant également les transitions $|i\rangle \rightarrow |i-2\rangle$, donne des résultats très similaires à ceux que nous venons d'exposer : le qualitatif est identique, et le quantitatif change de moins de 7 % ($\eta_{tot} = 35\%$ pour B = 0 T).

2.6 Conclusion

Le courant, dans le QCD 14.3 μ m que nous avons étudié, est la somme de différents chemins électroniques dus à différents mécanismes de diffusion aussi bien sous illumination que dans l'obscurité, ce qui les rend difficile à analyser. Le champ magnétique (et la quantification de Landau qu'il entraine) nous permet de séparer tous les trajets électroniques impliqués dans la physique du détecteur considéré, illustrant son intérêt en tant qu'outil spectroscopique.

L'étude dans l'obscurité a montré trois régimes de transport : le courant noir est causé majoritairement par des transitions de faible énergie à basse température mais par des transitions de plus hautes énergies à haute température ($T \ge 80$ K) générées par l'activation thermique. Un régime intermédiaire, faisant intervenir toutes les transitions envisagées, se place entre ces deux cas. Ces résultats concordent avec le fait que ce QCD montre ses meilleures performances à une température de 20 K.

Pour comprendre les résultats obtenus sous illumination, nous avons développé un modèle capable de décrire les oscillations du photocourant en fonction du champ magnétique en prenant en compte tous les niveaux de la cascade. Cela nous a permis de constater que, contrairement à ce qui avait été pensé lors de la conception de la structure, le passage des électrons à travers la cascade n'est pas gouverné exclusivement par des interactions avec des phonons LO mais par un mélange de trois types de diffusion principalement dominé par l'interaction électron-impuretés ionisées. De plus, l'extraction des électrons depuis le niveau $|5\rangle$ vers le niveau $|4\rangle$ (et, dans une moindre mesure, leur passage ensuite vers le niveau $|3\rangle$) est ce qui limite l'efficacité de ce QCD, ce qui confirme la difficulté des compromis régissant le design de tels détecteurs. L'emplacement du dopage dans la structure est très important, tout comme le dessin de la structure de bandes : ce sont les points à optimiser dans les prochaines générations de dispositifs.

Chapitre 3

Etude sous champ magnétique d'un QCL THz InGaAs/GaAsSb

Sommaire

3.1	Introd	luction	63
3.2	L'échantillon : un QCL THz en InGaAs/GaAsSb		65
	3.2.1	Structure de bandes	65
	3.2.2	Géométrie de l'échantillon	68
3.3	Dispo	sitif expérimental	69
	3.3.1	Mesures $I(V)$ et de puissance lumineuse	69
	3.3.2	Spectres d'émission	71
3.4	Résult	tats et interprétations	72
	3.4.1	Caractéristiques I(V)	72
	3.4.2	Spectres d'émission en champ	74
	3.4.3	Spectres d'émission en température	78
3.5	Concl	usion	78

3.1 Introduction

Le laser à cascade quantique (QCL) est un émetteur basé sur les cascades quantiques. Il en existe de nombreux types [12, 76–79], dans les gammes MIR et FIR, mais tous fonctionnent sur le même principe, illustré figure 3.1. Ce principe repose sur une période répétée un grand nombre de fois et comprenant toujours trois parties :

- Une région active ; constituée d'un ou plusieurs puits, c'est la zone où se produit la transition radiative, qui peut être verticale ou diagonale.
- Un injecteur, prévu pour amener les électrons dans l'état haut de la région active.



FIGURE 3.1 – Schéma de la structure de bandes d'un QCL. Une période est constituée d'un injecteur, d'une région active et d'un extracteur. Les minibandes sont représentées par des zones grisées.

 Un extracteur, qui doit extraire efficacement les électrons de l'état bas de la région active. Il peut s'agir d'une minibande ou d'un étage à phonon [80] (dans le cas d'un QCL à dépopulation par phonon LO).

L'injecteur et l'extracteur doivent, ensemble, assurer l'inversion de population électronique entre le niveau haut et le niveau bas de la zone active. La période ainsi constituée est répétée N fois (typiquement de l'ordre de cent fois pour un QCL THz) et l'ensemble de la structure est soumis à un champ électrique prévu pour aligner correctement les différentes minibandes impliquées dans le transport des électrons; ainsi, un seul électron traversant l'ensemble du QCL peut émettre N photons, ce qui donne une grande efficacité à la structure.

Toutefois, l'usage appliqué des QCL dans la gamme terahertz est encore restreint par leurs performances en température, car il est difficile de maintenir l'inversion de population entre deux niveaux électroniques peu espacés (1 THz \sim 4 meV) : même en optimisant les structures en GaAs/AlGaAs, les températures de fonctionnement ne montent pas au-delà de 200 K [81]. Plus récemment, des QCL en InGaAs/AlInAs ont été étudiés [82, 83] pour tenter de profiter de la faible masse effective des électrons dans InGaAs (le gain d'un QCL est proportionnel à la masse effective des électrons à la puissance -3/2 [84]), mais ces QCL présentaient une trop grande sensibilité aux défauts de croissance à cause des trop faibles épaisseurs des barrières nécessaires. Pour continuer dans cette voie, des QCL fabriqués avec des hétérostructures en InGaAs/GaAsSb ont ensuite été proposés [85], pour exploiter la faible masse effective des électrons dans InGaAs [84, 86] et de barrières de potentiel moins hautes que dans les QCL en InGaAs/AlInAs (ce qui permet d'en employer des plus épaisses, donc moins sensibles aux imperfections de croissance). Ces hétérostructures, dont les puits et les barrières sont formés avec différents éléments du groupe V (As et Sb), ont cependant un autre inconvénient : les asymétries entre les deux types d'interfaces, dont nous avons parlé à la section 1.3.3, y sont particulièrement importantes [35, 36] et doivent être prises en compte.

Nous rapportons, dans ce chapitre, notre étude en température et sous champ magnétique d'un tel QCL : son empilement de couches a été épitaxié par MBE puis les lasers THz ont été fabriqués à la Technische Universität de Vienne. Nous présenterons tout d'abord l'échantillon puis le dispositif expérimental avant de passer aux résultats obtenus. Nous discuterons des effets de la polarisation de la structure et de ceux du champ magnétique, que nous exploiterons ensuite pour améliorer les performances du QCL à haute température.

3.2 L'échantillon : un QCL THz en InGaAs/GaAsSb

3.2.1 Structure de bandes

Notre échantillon est constitué de 170 périodes de trois puits quantiques chacune, ce qui donne la structure de bandes représentée figure 3.2 lorsqu'on applique un champ électrique de 9.8 kV/cm (soit 55 meV par période). Les matériaux employés sont $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ pour les puits et $GaAs_{0.51}Sb_{0.49}$ pour les barrières et leur empilement est symétrique, de telle sorte que la tension de polarisation peut être positive ou négative. Ces deux alliages sont en accord de paramètre de maille pour ces concentrations. Le centre du puits correspondant à l'injecteur et à l'extracteur est dopé Si avec une densité de porteurs $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Le calcul des fonctions d'onde a été effectué avec des masses effectives (en bas de bande) valant respectivement $0.043m_0$ et $0.045m_0$ pour $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ et $GaAs_{0.51}Sb_{0.49}$, et une profondeur des puits quantiques de 360 meV [86]. La transition laser se produit entre les niveaux $|3\rangle$ et $|2\rangle$ séparés par une énergie de 15.6 meV. Nous attendons donc une émission laser vers cette énergie, soit 3.8 THz. Les électrons du niveau $|2\rangle$ sont ensuite extraits vers le niveau $|1\rangle$ par diffusion électron-phonons LO (l'énergie des phonons LO vaut $\hbar\omega_{LO} = 34 \text{ meV}$ dans l'InGaAs), et ces deux étapes recommencent pour chacune des périodes suivantes du QCS. Ce type de structure, avec seulement trois puits et à dépopulation par phonon LO, a été choisi pour son bon comportement en température [81,87].

La région active du QCL étant parfaitement symétrique, les résultats obtenus en le polarisant avec une tension positive devraient être identiques à ceux obtenus avec une tension négative, si les effets des différences de rugosité entre les deux types d'interfaces étaient négligeables, ce qui n'est cependant pas vrai dans notre cas. Lors de la croissance, le passage du matériau-puits (InGaAs) au matériau-barrière (GaAsSb) donne une interface de bien meilleure qualité par rapport au passage du matériau-barrière au matériau-puits ; on nomme ces interfaces respectivement les interfaces nor-



FIGURE 3.2 – Diagramme de la bande de conduction et module carré des fonctions d'ondes pour deux périodes du QCL étudié sous un champ électrique de 9.8 kV/cm. L'émission a lieu entre le niveau $|3\rangle$ et le niveau $|2\rangle$, ce qui correspond à une énergie de 15.6 meV. Le cadre en pointillés indique la période pour laquelle nous avons tracé les modules carré des fonctions d'ondes. L'empilement des couches en partant du premier puits quantique est le suivant (en angström) : 30/133/10/133/30/228 (les barrières sont en gras et la partie centrale du puits souligné est dopé Si avec une densité de porteurs de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

66



FIGURE 3.3 – (a) Image TEM d'une coupe d'un échantillon en InGaAs/GaAsSb. (b) Polarisation positive. Les fonctions d'onde sont plaquées contre les interfaces inversée (représentées par des lignes rugueuses) par le champ électrique. (c) Polarisation négative. Les fonctions d'onde sont plaquées contre les interfaces normales (lignes droites) par le champ électrique. Adapté de la référence [35].





males et les interfaces inversées. La figure 3.3a est une image obtenue par microscopie électronique en transmission (TEM, *transmission electron microscopy* en anglais) permettant de comparer deux de ces interfaces : l'interface inversée est visiblement moins bien définie que l'interface normale, et aura donc une rugosité supérieure. De ce fait, la structure ne répondra pas de la même façon à une tension positive et à une tension négative, comme l'illustre la figure 3.3b,c. Dans le cas d'une polarisation positive le champ électrique pousse les fonctions d'onde contre les interfaces inversées, tandis que les fonctions d'onde vont être plus proches des interfaces normales pour une polarisation négative. Nous pouvons ainsi étudier les effets de la rugosité d'interface en changeant de polarisation.

3.2.2 Géométrie de l'échantillon

La région active que nous avons décrite dans la section précédente est ensuite adaptée en laser au moyen d'un guide d'onde double métal (c'est-à-dire que la région active est entre deux fines couches de métal) et de lithographie/gravure sèche. Le résultat est une série de ridges (terme anglais couramment employé par la communauté pour désigner la géométrie standard des QCL, en forme de ruban, représentée sur les schémas figure 3.3b,c) de longueurs valant soit 1 mm soit 0.5 mm pour diverses largeurs comprises entre $30 \,\mu\text{m}$ et $120 \,\mu\text{m}$, que l'on peut voir figure 3.4. Le ridge que nous avons ensuite contacté fait $50 \,\mu\text{m} \times 1 \,\text{mm}$. Comme nous l'avons vu à la section 1.3.2, l'onde laser produite par un tel système aura une polarisation ε_z (parallèle à la direction de croissance) et sera



FIGURE 3.5 – Photographies de l'échantillon monté sur le porte-échantillon (a) sans miroir métallique (b) avec un miroir métallique redirigeant l'émission laser vers le haut.

donc émise par la tranche du ridge.

3.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental employé dans notre étude du QCL THz est naturellement assez similaire à celui décrit à la section 2.3, avec néanmoins nombre de différences dans l'appareillage et son emploi, que nous allons donc parcourir ici.

3.3.1 Mesures I(V) et de puissance lumineuse

Le QCL est soudé à l'indium sur une embase de cuivre électrolytique (afin d'assurer une bonne conduction thermique) près de plots d'alumine recouverts d'or que l'on contacte, par micro-soudure, à l'échantillon. Ces plots sont ensuite reliés par contact aux fils coaxiaux de la canne et donc aux appareils de contrôle électrique du laboratoire. L'émission laser s'effectuant par la tranche de l'échantillon, nous plaçons un miroir de cuivre poli incliné à 45° face à l'extrémité du ridge pour réfléchir l'onde soit vers le haut soit vers le bas, suivant notre objectif. La dissipation thermique d'un QCL étant importante, contrôler la température de l'échantillon est plus difficile que dans le cas d'un QCD, ce qui nous a obligés à ajouter une sonde de température près de l'échantillon, sous la forme d'une résistance Allen Bradley amincie connectée aux fils coaxiaux de la canne. La mesure de la résistance dans ce simple circuit électrique, associée à une courbe d'étalonnage, nous donne la température aux alentours du QCL bien mieux que le contrôleur de température automatisé (qui ne fournit que la température du VTI) de notre cryostat. Le porte-échantillon complet est visible figure 3.5.

Les premières mesures effectuées sur ce QCL ont eu pour but de déterminer ses caractéristiques I(V) et $\mathcal{L}(I)$, c'est-à-dire de mesurer le courant traversant l'échantillon en fonction de la tension



FIGURE 3.6 – Schéma du dispositif expérimental pour les mesures I(V) et $\mathcal{L}(I)$.

imposée et la puissance lumineuse \mathscr{L} correspondant à chaque point de cette caractéristique. Tout ceci peut s'obtenir avec un seul dispositif expérimental, représenté figure 3.6, et composé de :

- Un bolomètre en silicium composite, placé sous le porte-échantillon (le porte-échantillon contient donc naturellement un miroir renvoyant l'onde laser vers le bas). Ce détecteur mesure la quantité d'énergie électromagnétique reçue en convertissant l'énergie de ce rayonnement en signal électrique : son fonctionnement repose sur l'échauffement, dû au rayonnement incident, d'un fil de silicium composite. Nous avons employé un bolomètre d'Infrared Laboratories à fenêtre diamant. La tension fournie par le bolomètre, transmise à l'extérieur du cryostat par les fils coaxiaux de la canne, est ensuite amplifiée (l'amplificateur, alimenté par une batterie ±18 V, propose trois valeurs de gain : 200, 2000 et 5000) avant d'être enregistrée.
- L'enregistrement de la tension représentant la puissance lumineuse se fait grâce à une détection synchrone modèle 7270 DSP Signal Recovery, couplée à un ordinateur.
- L'emploi d'une détection synchrone nécessite une surmodulation de l'alimentation du QCL à une fréquence *f* (ordinairement comprise entre 70 et 470 Hz), que nous obtenons à l'aide d'un générateur de fonction HM8030-3 de chez Hameg Instruments et d'un générateur d'impulsions Agilent 8114A capable de générer des impulsions positives ou négatives d'une tension pouvant monter jusqu'à 100V pour un courant allant jusqu'à 2A. La largeur des pulses *w* est ajustable entre 10 ns et 150 ms, le taux de répétition $v_{rép}$ pouvant monter jusqu'à 15 MHz.
- Courant et tension sont mesurés avec un oscilloscope LeCroy WaveSurfer 424 de 200 MHz.
- La canne contenant le porte-échantillon et le bolomètre, protégée par son étui rempli d'hélium gaz sous une pression de 800 mbar, est insérée dans le VTI du cryostat, ce qui nous donne accès aux gammes de température et de champ magnétique décrites à la section 2.3.

Ce montage expérimental nous permet d'obtenir la caractéristique I(V) de l'échantillon, et simultanément la puissance lumineuse émise. Nous pouvons ainsi vérifier le bon fonctionnement du laser et vérifier dans quelles gammes de courant/tension sa structure est correctement alignée.

3.3.2 Spectres d'émission

Le montage que nous venons de décrire à la section précédente, toutefois, ne donne aucune information sur le spectre d'émission du laser. Pour obtenir ce type de données, il faut le modifier de sorte à faire passer la lumière émise par le laser à travers un FTIR, interféromètre à transformée de Fourier dont nous avons brièvement parlé à la section 2.3. Cet appareil (dont le schéma est présenté figure 3.7), un interféromètre à deux ondes, divise le rayonnement en deux parties, les déphase puis les recombine pour obtenir l'information spectrale. Il comprend deux miroirs plans, orientés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, l'un fixe et l'autre se déplaçant à vitesse constante perpendiculairement à son propre plan. Le rayonnement provenant du QCL est redirigé (par un miroir métallique) vers le haut, guidé par la canne puis par un miroir parabolique et une lentille convergente en picarin (plastique d'indice de réfraction n = 1.52 transparent dans la gamme IR) de focale 20 cm jusqu'à l'entrée du FTIR. Les miroirs de l'interféromètre prennent alors le relai pour guider l'onde jusqu'à la séparatrice, qui va en transmettre une partie vers le miroir mobile et



FIGURE 3.7 – Schéma de fonctionnement du FTIR Vertex 80v de chez Bruker.

réfléchir le reste vers le miroir fixe. Ces deux faisceaux vont ensuite se retrouver sur la séparatrice et être partiellement transmis (via d'autres miroirs propres à l'interféromètre, qui prévoit nombre de trajets optiques différents adaptés à diverses applications) vers un détecteur. Nous employons deux séparatrices différentes : une multicouche de mylar pour la gamme FIR/térahertz ($700 - 40 \text{ cm}^{-1}$) et une séparatrice KBr pour la gamme MIR ($7000 - 700 \text{ cm}^{-1}$). Pour la détection, nous employons un bolomètre externe en silicium composite refroidi à 4.2 K.

Le FTIR que nous employons, un Vertex 80v Bruker, a une résolution maximale de 0.2 cm^{-1} , et permet de mettre l'ensemble du chemin optique, jusqu'à l'intérieur du coupleur, sous un vide primaire pour éviter la présence d'eau (qui absorbe fortement dans l'infrarouge). L'onde émise par le laser traverse donc le gaz d'échange remplissant la canne puis un vide primaire avant de parvenir au détecteur, qui envoie directement sa mesure de l'intensité lumineuse à l'électronique du FTIR. L'ensemble du montage expérimental est schématisé figure 3.8.

3.4 Résultats et interprétations

Maintenant que nous avons décrit en détail le matériel employé dans nos expériences, passons aux résultats obtenus et aux conclusions à en tirer.

3.4.1 Caractéristiques I(V)

Comme nous l'avons annoncé à la section 3.3, les premières expériences que nous avons menées sur l'échantillon QCL THz ont concerné ses caractéristiques I(V) et la vérification de sa capacité à émettre de la lumière laser. Les résultats sont présentés figure 3.9a pour la polarisation négative



FIGURE 3.8 – Schéma du dispositif expérimental pour l'enregistrement de spectres d'émission. (a) Vue de profil. (b) Vue de dessus.



FIGURE 3.9 – Evolution de la tension en fonction de la densité de courant dans le QCL THz (ridge de $50 \,\mu\text{m} \times 1 \,\text{mm}$) pour une polarisation (a) négative (b) positive de l'échantillon. Les zones en trait gras des courbes sont celles où le laser émet.

et figure 3.9b pour la polarisation positive, dans les deux cas pour un échantillon à la température de l'hélium liquide (4.2K) et plusieurs valeurs de champ magnétique. Les courbes représentent l'évolution de la tension dans le QCL en fonction de la densité de courant *J*, et sont en trait gras pour la zone où le laser émet (nommée « zone d'alignement », puisque cela correspond à un alignement correct des niveaux des différents puits quantiques de la structure). Le laser a été alimenté avec des impulsions de 2 μ s de large pour un taux de répétition de 10 kHz (ce qui correspond à un rapport cyclique de 2%), avec une surmodulation de 70 Hz.

Pour la polarisation négative, le début de la zone d'alignement se déplace continument de J = 0.8 à 0.45 kA/cm^2 lorsque le champ magnétique *B* varie de 0 à 15 T. De plus, nous constatons que l'alignement de la structure est préservé à $J = 0.8 \text{ kA/cm}^2$ pour la totalité de notre gamme de champ magnétique. La polarisation positive donne des résultats très différents ; le début de la zone d'alignement se déplace également, de 1.6 à 0.7 kA/cm^2 , mais surtout la taille de la zone d'alignement diminue beaucoup dès B = 4T. De ce fait, il n'est pas possible de choisir une densité de courant fixe où le QCL fonctionnerait pour tous les champs compris entre 0 et 15 T.

3.4.2 Spectres d'émission en champ

Nous nous plaçons maintenant dans les conditions optimales déterminées à la section précédente pour étudier l'émission laser en fonction du champ magnétique : polarisation négative et densité de courant $J = 0.8 \text{ kA/cm}^2$ (tous les autres paramètres d'alimentation électrique sont inchangés



FIGURE 3.10 – Evolution des raies d'émission du QCL en fonction du champ magnétique (en teslas), pour une polarisation négative et à une température de 4.2K. L'échelle verticale entre les fenêtres (a), (b) et (c) change à chaque fois d'un facteur dix.

et la température est toujours 4.2K). Les spectres d'émission sont enregistrés, selon la méthode décrite section 3.3.2, à champ fixe, tous les teslas entre 0 et 15T ainsi que pour d'autres champs intermédiaires particulièrement intéressants. Les spectres sont rassemblés sur trois figures voisines, les figures 3.10a,b et c, dont les échelles progressent à chaque fois respectivement d'un facteur 10 (c'est-à-dire que l'échelle de la figure 3.10c est cent fois plus grande que celle de la figure 3.10a). Deux choses sont particulièrement flagrantes sur ces résultats :

- Une forte augmentation avec le champ magnétique de la raie laser principale, observée à 3.8 THz (15.6 meV), ce qui concorde avec les calculs effectués à la section 3.2.1.
- Une extinction du laser entre 6 et 7.5 T.

L'augmentation de l'émission laser avec le champ magnétique est en bon accord avec la caractéristique I(V) de la figure 3.9a : pour B = 0, à $J = 0.8 \text{ kA/cm}^2$, le laser fonctionne près du début de la zone d'alignement tandis qu'à plus fort champ magnétique, il fonctionne vers le milieu de la zone d'alignement. Pour expliquer l'extinction, en revanche, il nous faut étudier l'évolution en champ magnétique des niveaux de Landau des sous-bandes impliquées dans le fonctionnement du QCL. Ces calculs, effectués pour les niveaux $|1, m\rangle$, $|2, m\rangle$ et $|3, m\rangle$ (avec $m \in \{0, ..., 10\}$), nous ont montré



FIGURE 3.11 – (a) Evolution des niveaux de Landau $|2, m\rangle$ et $|3, 0\rangle$ en fonction du champ magnétique. Les niveaux $|2, 1\rangle$ et $|3, 0\rangle$ se croisent vers 6.4T. Les losanges rouge et violet représentent l'étendue du croisement en tenant compte de la largeur finie des niveaux de Landau, respectivement pour les polarisations négative et positive. (b) Evolution de la densité de courant seuil J_{seuil} en fonction du champ magnétique, à 4.2K, pour la polarisation négative (courbe rouge) et positive (courbe violette).

que l'extinction du laser entre 6 et 7.5 T est due à un croisement des niveaux de Landau $|2,1\rangle$ et $|3,0\rangle$ se produisant vers 6.4T, comme le montre la figure 3.11a. Au voisinage de ce croisement, le temps de vie (l'inverse du taux de diffusion) du niveau haut du laser (le niveau $|3,0\rangle$) diminue de façon significative parce que des mécanismes de diffusion non-radiatifs peuvent prendre le pas sur l'émission laser. La largeur du domaine de champ magnétique où se produit l'extinction est donc directement liée à la largeur des niveaux de Landau, ce que nous avons représenté figure 3.11a sous la forme d'un losange, résultant de l'intersection de deux niveaux de Landau de largeur 4 meV [88]. Pour vérifier la pertinence de cette modélisation, nous avons tracé l'évolution de la densité de courant seuil J_{seuil} en fonction du champ magnétique (voir figure 3.11b), toujours à 4.2 K, pour les deux polarisations. La densité de courant seuil obtenue pour la polarisation négative est aux alentours de 750 A/cm^2 pour B < 5 T, mais descend vers 450 A/cm^2 à haut champ. Cette large amélioration du fonctionnement du laser, qui a déjà été observée dans les QCL THz [50,89], s'explique dans notre cas par le fait que, pour B > 8 T, il n'y a plus aucune possibilité de croisement entre les niveaux de Landau $|2,m\rangle$ et $|3,0\rangle$, quel que soit m : le temps de vie du niveau $|3,0\rangle$ augmente donc, ainsi que l'efficacité du laser. Pour l'extinction aux alentours de 6.4T, la comparaison entre les figures 3.11a et 3.11b montre que la zone d'interruption en fonction du champ magnétique correspond bien à l'étendue du losange rouge représentant le croisement des niveaux de Landau.

Nous avons réalisé des mesures similaires en polarisation positive, qui ont donné de nettement moins bons résultats. Les raies laser observées sont similaires à celles observées précédemment, aux alentours de 3.8 THz, en revanche il n'est pas possible de mesurer l'émission laser en fonction du champ avec une densité de courant constante (voir figure 3.9b) et la densité de courant seuil est approximativement le double de celle mesurée en polarisation négative pour l'entière gamme de champ magnétique (voir figure 3.11b). Ainsi, le point permettant la meilleure comparaison entre les deux polarisations est l'extinction aux environs de 6.4T, qui pour la polarisation positive s'étend de 5 à 8.5 T. Comme pour la polarisation négative, cette extinction est due au croisement des niveaux de Landau $|2,1\rangle$ et $|3,0\rangle$, et sa taille supérieure en fonction du champ magnétique (3.5T, au lieu de 1.5 T pour la polarisation négative) s'explique par la plus grande largeur des niveaux de Landau, davantage élargis par la plus grande rugosité des interfaces inverses contre lesquels sont poussées les fonctions d'onde en polarisation positive. La densité de courant seuil J_{seuil} est proportionnelle au taux de diffusion total $1/\tau$ du niveau haut du laser [88], or les résultats de la figure 3.11b montrent que J_{seuil} est approximativement deux fois plus grand pour la polarisation positive que pour la négative. En se basant sur une dépendance de la largeur des niveaux de Landau δ de la forme $\delta \propto \sqrt{B/\tau}$ [40], on déduit que les niveaux de Landau sont plus larges d'un facteur $\sqrt{2}$ en polarisation positive. Nous avons représenté cela figure 3.11b, où le croisement de deux niveaux de Landau de largeur $4\sqrt{2}$ meV donne le losange violet, dont l'étendue correspond bien au domaine de champ magnétique où le laser s'éteint en polarisation positive. Ceci démontre donc clairement l'influence de la rugosité d'interface sur l'élargissement des niveaux de Landau.

3.4.3 Spectres d'émission en température

Nous avons ensuite réalisé une étude en température de l'émission de notre QCL, en essayant d'optimiser ses performances à haute température. Nous avons donc travaillé uniquement en polarisation négative, qui donne de nettement meilleurs résultats, et avec un champ magnétique car il a déjà été démontré qu'un fort champ magnétique peut améliorer l'émission d'un QCL à haute température (par exemple, un QCL en GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As émettant à 3 THz a fonctionné jusqu'à 225 K à B = 19.3 T [89]). Les spectres d'émission de la figure 3.12 ont été obtenus selon la méthode décrite précédemment, dans des conditions d'alimentation électrique identiques à l'exception de la densité de courant, choisie pour optimiser les résultats à haute température. La densité de courant diffère donc entre les figures 3.12a et 3.12b car la première correspond à l'émission du QCL à champ nul (optimale avec $J = 1.3 \text{ kA/cm}^2$) tandis que la seconde montre les spectres d'émission du QCL pour B = 11 T (optimale pour $J = 1 \text{ kA/cm}^2$). Tous les autres paramètres restant constants, il est possible de comparer les deux cas : pour B = 0 T, la raie principale du laser s'éteint pour T > 100 K tandis que pour B = 11 T, une faible émission laser est toujours détectée à T = 190 K et ne disparaît complètement qu'à T = 195 K. L'emploi d'un confinement à zéro dimension, par le biais des niveaux de Landau dus au champ magnétique, est donc un outil efficace pour améliorer les performances en température d'un QCL.

3.5 Conclusion

Le QCL que nous avons étudié dans ce chapitre, malgré sa structure symétrique, donne des résultats très différents suivant la polarisation qui lui est imposée. Ceci est dû à la différence de rugosité entre les interfaces normales et inversées : en polarisation positive, le champ électrique pousse les fonctions d'onde vers les interfaces inversées, plus rugueuses, alors qu'une polarisation négative les entraîne vers les interfaces normales, plus lisses. Notre étude montre les importantes conséquences de cette asymétrie :

- Sans champ magnétique, la principale différence entre les deux polarisations est la densité de courant nécessaire au fonctionnement du QCL, nettement supérieure pour la polarisation positive.
- En faisant varier le champ magnétique entre 0 et 15 T, nous avons pu constater que l'alignement de la structure se comporte très différemment dans les deux cas en fonction du champ magnétique. La taille de la zone d'alignement est nettement réduite dans le cas d'une polarisation positive, et il n'est pas possible de conserver l'alignement pour notre gamme de champ magnétique à une densité de courant constante.
- Enfin, nous avons démontré que la différence entre les deux types d'interfaces affectait notablement (d'un facteur environ $\sqrt{2}$, pour le QCL étudié) l'élargissement des niveaux de Landau.

Notre étude préliminaire dans ce système a montré que la faible masse effective de InGaAs associée à des barrières d'épaisseurs raisonnables moins sensibles à des imperfections de croissance est une voie prometteuse pour le fonctionnement à haute température des QCL THz. De fait, les



FIGURE 3.12 – Evolution des raies d'émission du QCL en fonction de la température (en kelvins), pour une polarisation négative et à un champ magnétique de (a) 0T et (b) 11T. La densité de courant est choisie pour optimiser les résultats à haute température : $J = 1.3 \text{ kA/cm}^2$ pour le cas (a), où le QCL émet jusqu'à environ 100 K, et $J = 1 \text{ kA/cm}^2$ pour le cas (b), où le QCL émet jusqu'à environ 190 K. Par souci de clarté, la courbe à 190 K est amplifiée d'un facteur 10.

performances obtenues pour cet échantillon dans les conditions optimales (en polarisation négative et sous fort champ magnétique) sont très encourageantes : une température de fonctionnement allant jusqu'à 190K et une densité de courant seuil pouvant descendre jusqu'à 450 A/cm². Ces performances, déjà satisfaisantes, pourront être améliorées grâce à la compréhension de l'importance de la maîtrise de la rugosité des interfaces de l'hétérostructure, ce qui permet d'envisager que les QCL en InGaAs/GaAsSb puissent concurrencer les QCL THz en GaAs/AlGaAs.

Chapitre 4

Magnéto-spectroscopie du graphène épitaxié

Sommaire

4.1	Le gra	phène et ses propriétés électroniques	81
	4.1.1	Structure de bandes du graphène idéal	82
	4.1.2	Les différents types d'empilements	85
4.2	Les m	éthodes de fabrication du graphène	87
	4.2.1	L'exfoliation mécanique	87
	4.2.2	L'exfoliation chimique et la synthèse par plasma	88
	4.2.3	Le dépôt par voie chimique en phase gazeuse (CVD)	88
	4.2.4	L'épitaxie par décomposition thermique de SiC	88
4.3	La ma	gnéto-spectroscopie du graphène	89
	4.3.1	Graphène idéal	89
	4.3.2	Graphène bicouche	93
4.4	Résultats expérimentaux		93
	4.4.1	Nos échantillons	93
	4.4.2	Le dispositif expérimental	94
	4.4.3	Les résultats obtenus	96
4.5	Concl	usion	103

4.1 Le graphène et ses propriétés électroniques

Nous présentons dans ce chapitre notre étude du graphène épitaxié, matériau très différent des hétérostructures dont nous avons parlé dans les trois chapitres précédents. Meilleur exemple d'un cristal bidimensionnel, le graphène est à la fois particulièrement intéressant du point de vue de la physique fondamentale et très prometteur pour nombre d'applications [90, 91]. Etudié théoriquement depuis plus de soixante ans [92], ce matériau n'est véritablement au centre de l'attention



FIGURE 4.1 – (a) Structure hexagonale du graphène. \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs unitaires du réseau direct, et le motif est constitué de deux atomes (nommés A et B et représenté respectivement en bleu et en orange). (b) Première zone de Brillouin correspondante. \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 sont les vecteurs unitaires du réseau réciproque.

scientifique que depuis 2004, suite à l'identification claire de morceaux de graphène, déposés sur des substrats de Si/SiO_2 [93] ou décomposé thermiquement à partir de carbure de silicium [94,95]. Depuis lors, le graphène et ses dérivés se sont rapidement placés au centre d'un très large champ d'intenses recherches [96] et les bases de la physique du graphène sont maintenant solidement établies.

La magnéto-spectroscopie dans l'infrarouge proche et lointain est une des méthodes expérimentales les plus performantes pour caractériser les propriétés électroniques de ces matériaux.

4.1.1 Structure de bandes du graphène idéal

Le graphène est composé d'atomes de carbone uniquement, rangés selon une structure hexagonale « en nid d'abeille » (voir figure 4.1) qui se décrit, au niveau cristallographique, par un réseau de Bravais trigonal doté de deux atomes (A et B) par maille élémentaire. La distance entre deux atomes de carbone premiers voisins est a = 1.42 Å et la norme des vecteurs unitaires du réseau direct (aussi nommé paramètre de maille) vaut $a_0 = a\sqrt{3} = 2.46$ [97].

En employant une approche par liaisons fortes [92] prenant en compte un couplage uniquement entre atomes premiers voisins (d'intégrale de recouvrement $\gamma_0 = 3.2 \text{ eV}$ [99]), on obtient une structure de bande formée de deux bandes π dont les énergies valent [91,100] :

$$E_{\pi^*}(\mathbf{k}) = -E_{\pi}(\mathbf{k}) = \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{k_y a_0}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{k_x \sqrt{3}a_0}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a_0}{2}\right)}.$$
 (4.1)

Ces deux bandes, représentées figure 4.2 se touchent en deux points non équivalents de la première



FIGURE 4.2 – Schéma de la structure de bande du graphène idéal, incluant les très caractéristiques cônes de Dirac aux points K et K'. D'après la référence [98].



FIGURE 4.3 – Schéma des trois positionnements possibles pour un empilement de couches de graphène.

zone de Brillouin, K et K' (voir figure 4.1b). Dans le graphène idéal, le niveau de Fermi se situe exactement à l'énergie où se rencontrent ces deux bandes, de sorte que le graphène possède les propriétés d'un semi-conducteur de gap nul (ou semi-métal sans recouvrement). Aux environs de l'un de ces points, les bandes électroniques sont pratiquement linéaires et dotées d'une symétrie de rotation. La relation de dispersion des porteurs peut être approximée sous la forme :

$$E_{\pi^*}(\mathbf{k}) = -E_{\pi}(\mathbf{k}) \approx \nu_F \hbar |\mathbf{k}|, \qquad (4.2)$$

où **k** est le vecteur d'onde pris à partir du point K ou K' au voisinage duquel on se place. v_F , appelé la vitesse de Fermi, est directement relié à la force du couplage entre premiers voisins [91] :

$$v_F = \frac{\sqrt{3}a_0\gamma_0}{2\hbar}.\tag{4.3}$$

Le calcul, effectué avec les valeurs données précédemment pour les différentes grandeurs, donne $v_F \approx 10^6 \,\mathrm{m.s^{-1}}$, soit deux ordres de grandeur sous la vitesse de la lumière dans le vide. L'équation (4.2) est associée par analogie au résultat de l'équation de Dirac dans le cas de fermions de masse nulle. On parle alors de « points de Dirac » pour désigner K et K', de « cône de Dirac » pour décrire la structure de bande aux alentours de ces points et de « fermions de Dirac » à propos des porteurs s'y trouvant. Cette relation de dispersion linéaire est l'une des principales causes de l'intérêt du graphène, associée à la haute mobilité de ses porteurs.

4.1.2 Les différents types d'empilements

Les propriétés présentées à la section précédente correspondent à une couche de graphène isolée (graphène mono-couche), cas assez difficile à obtenir expérimentalement. En réalité, le graphène est le plus souvent composé de plusieurs couches interagissant les unes avec les autres en fonction de la façon dont elles sont empilées. Normalement, deux couches consécutives de graphène vont se positionner de façon à ce que trois des atomes d'un hexagone de la couche supérieure soient au-dessus des atomes de la couche inférieure et que les trois autres atomes soient au-dessus des centres (vides) des hexagones de la couche inférieure. Ce positionnement relatif de deux couches permet deux alignements pour une troisième couche : des atomes exactement au-dessus de ceux de la première couche (empilement dit « ABA ») ou encore décalés, avec pour un hexagone trois atomes au-dessus des atomes de la première couche et les trois autres au-dessus des atomes de la seconde couche (empilement dit « ABC »). Ces trois positionnements sont représentés figure 4.3. Nous allons maintenant présenter l'influence que peut avoir l'empilement des couches de graphène sur la structure de bande de l'échantillon.

Le graphène bicouche

Le graphène bicouche (empilement ABA, ou encore « Bernal ») est caractérisé par des porteurs dotés de masses finies mais néanmoins semblables à ceux du graphène idéal [101]. On parle de fermions de Dirac massifs. La structure de bande s'obtient à l'aide du modèle SWM [102–104], ainsi nommé d'après les initiales de ses créateurs, qui donne la structure de bande du graphite, dont le graphène bicouche est la brique de base. Ce modèle fait intervenir une intégrale de recouvrement dans le plan (le γ_0 vu à la section précédente) et trois intégrales de recouvrement extra-planaires, γ_1 , γ_3 et γ_4 , schématisées figure 4.4a, mais nous ne nous intéresserons qu'à γ_0 et γ_1 , qui affectent le plus la structure électronique. Dans ces conditions, cette dernière est constituée de quatre bandes électroniques de la forme :

$$E_{1,2}(\mathbf{k}) = -E_{4,3}(\mathbf{k}) = -\left(\frac{\gamma_1}{2} \pm \sqrt{\frac{\gamma_1^2}{4} + (\hbar v_F |\mathbf{k}|)^2}\right).$$
(4.4)

Cette structure de bandes est (de façon similaire au cas du graphène idéal) symétrique par rapport au point où les bandes E_2 et E_3 se touchent, comme le montre la figure 4.4b. Le paramètre γ_0 est toujours directement lié à la vitesse de Fermi et le paramètre γ_1 , dont la valeur est aux alentours de 0.4 eV [99], est le principal paramètre à influer sur la structure de bandes.

Le graphite

Puisqu'il s'agit d'un cristal tridimensionnel (empilement Bernal, du type ABA), le graphite a un degré de complexité supérieur à celui du graphène, avec lequel il partage pourtant nombre de propriétés, de sorte que la physique du graphite est revenue au centre de l'intérêt scientifique suite



FIGURE 4.4 – (a) Schéma de la structure cristalline d'un empilement de type Bernal (graphène bicouche). Les flèches rouges indiquent les intégrales de recouvrement prises en compte dans le modèle SWM. (b) Schéma de la structure de bandes du graphène bicouche, au alentours du point K (ou K').

à l'engouement de la communauté pour le graphène.

La structure de bande du graphite s'obtient, comme nous l'avons vu dans la section précédente, grâce au modèle SWM; ce modèle décrit la structure de bande le long de la ligne H-K-H de la zone de Brillouin tridimensionnelle (voir figure 4.5b en considérant deux intégrales de recouvrement supplémentaires par rapport au cas du graphène bicouche (voir figure 4.5a). Comme précédemment, nous nous contentons des intégrales de recouvrement dominantes, γ_0 et γ_1 , de sorte que nous obtenons une structure de bande très semblable à celle du graphène bicouche :

$$E_{1,2}(\mathbf{k}) = -E_{4,3}(\mathbf{k}) = -\left(\frac{\lambda\gamma_1}{2} \pm \sqrt{\frac{(\lambda\gamma_1)^2}{4} + (\hbar\nu_F |\mathbf{k}|)^2}\right).$$
 (4.5)

La seule différence est l'apparition du couplage effectif $\lambda \gamma_1$, avec $\lambda = 2\cos(\pi k_z)$, à cause duquel le graphite possède des propriétés du graphène idéal et du graphène bicouche : autour du point K $(k_z = 0, \lambda = 2)$, les électrons se comportent comme des fermions de Dirac massifs de masse effective deux fois supérieure à celle du graphène bicouche, tandis qu'autour du point H $(k_z = 0.5, \lambda = 0)$, le couplage entre les couches disparaît et la dispersion redevient celle du graphène idéal.

Le graphène multicouche

La méthode de fabrication du graphène par épitaxie (que nous allons présenter à la section suivante) produit des échantillons comprenant entre une et cent couches de graphène, que l'on nomme graphène multicouche ou encore « MEG » d'après l'acronyme anglais *multilayer epitaxial graphene* [105]. Ces couches de graphène sont ordinairement composées de petits domaines (grains), dans lesquels le nombre de couche et le type d'empilement peut varier [106]. Les propriétés électroniques de ces échantillons sont majoritairement similaires à celles du graphène idéal aux alentours



FIGURE 4.5 – (a) Schéma de la structure cristalline du graphite. Les flèches rouges indiquent les intégrales de recouvrement prises en compte par le modèle SWM dans le cas du graphène bi-couche, les flèches vertes indiquent celles qu'il faut rajouter dans le cas du graphite. (b) Zone de Brillouin du graphite. Les électrons aux alentours du point K se comportent comme des fermions de Dirac massifs, tandis que ceux proches du point H ont une dispersion quasiment linéaire.

du point de Dirac [107, 108], avec parfois une faible contribution d'un empilement de type bicouche [109]. Ceci est le plus souvent expliqué par des rotations introduisant un découplage entre les différentes couches d'atomes de carbone [107, 110]. Les couches de graphène découplées ont pour la plupart un niveau de Fermi proche du point de Dirac : seules quelques couches proches du substrat sont plus fortement dopées [111].

4.2 Les méthodes de fabrication du graphène

Cette section a pour but de présenter les différentes méthodes de fabrication du graphène, avec leurs avantages et leurs inconvénients.

4.2.1 L'exfoliation mécanique

Historiquement la première méthode à avoir permis la production de monocouches de graphène, l'exfoliation mécanique vise à obtenir du graphène à partir de graphite naturel en utilisant sa friabilité naturelle (due à sa structure en feuillets) au moyen de clivages successifs [93]. Le protocole, illustré figure 4.6, repose sur un morceau d'adhésif sur lequel on place quelques grains de graphite naturel puis qu'on replie sur lui-même un grand nombre de fois selon différents axes. On obtient ainsi sur la surface de l'adhésif une répartition quasi homogène de micro-grains de graphite, que l'on va ensuite transférer sur un substrat par contact. Le résultat, sur la surface du substrat, est une distribution de grains de graphène monocouche, bicouche et multicouche, ainsi que de micro-grains de graphite. Les étendues de graphène sont petites et aléatoirement réparties.



FIGURE 4.6 – Illustration du procédé d'exfoliation mécanique, d'après la référence [112] (a) Grains de graphite naturel sur un morceau d'adhésif. (b) Résultat obtenu après avoir replié et déplié successivement l'adhésif un grand nombre de fois.

4.2.2 L'exfoliation chimique et la synthèse par plasma

Le clivage de grains de graphite peut également être obtenu par voie chimique, à l'aide de procédés d'intercalation [113, 114]. Il est ainsi possible d'insérer des molécules entre les plans de graphène, pour ensuite provoquer le délaminage du graphite grâce à une expansion chimique. On obtient par ce moyen une exfoliation du graphite en solution. Le graphène ainsi obtenu est donc libre de tout substrat, ce qui présente des avantages (pas d'interactions coulombiennes ou de transferts de charge, aisance d'intégration dans d'autres matériaux...) mais également des risques de repliement des feuillets de graphène. Le graphène en solution peut aussi être produit en faisant traverser un plasma d'argon à de l'éthanol [115].

4.2.3 Le dépôt par voie chimique en phase gazeuse (CVD)

Il est aussi possible de fabriquer du graphène à partir de précurseurs gazeux (méthane et éventuellement hydrogène) mis en présence d'un catalyseur métallique plan à haute température [116– 118]. Cette technique est appelée CVD, acronyme de *chemical vapor deposition*. Elle permet d'obtenir de larges surfaces de graphène (de l'ordre du centimètre carré) avec un très petit nombre de couches (principalement du graphène monocouche, avec quelques domaines comportant deux voire trois couches) qui de plus peuvent être transférées vers un substrat autre que le métal ayant servi à la croissance, en revanche il est encore difficile d'obtenir des échantillons dotés d'une bonne mobilité électronique.

4.2.4 L'épitaxie par décomposition thermique de SiC

Les échantillons sur lesquels nous avons travaillé ont été fabriqués par épitaxie sur carbure de silicium, aussi parfois appelée graphitisation. Son principe repose sur l'utilisation d'un substrat



FIGURE 4.7 – Evolution en champ magnétique des niveaux de Landau dans le graphène idéal. Calcul effectué selon l'équation (4.6), avec une vitesse de Fermi de $1.03 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$.

contenant des atomes de carbone, le carbure de silicium SiC : lorsqu'il est porté à haute température, les atomes de silicium de ses premières couches atomiques sont extraits et les atomes de carbone restants forment des plans de graphène [94, 95, 110]. Le contrôle de la température, du temps de chauffage et de l'atmosphère entourant l'échantillon sont des paramètres pouvant influer grandement sur la qualité du résultat. De plus, l'épitaxie se produit différemment sur les deux faces de l'échantillon : pour la face où les atomes de la surface sont les atomes de carbone (dite « face carbone »), elle va donner un plus grand nombre de couches que pour la « face silicium ». Dans les deux cas, cette méthode permet d'obtenir de larges surfaces de graphène (de l'ordre du centimètre carré), solidaires du substrat de SiC.

4.3 La magnéto-spectroscopie du graphène

4.3.1 Graphène idéal

Comme nous l'avons vu à la section 1.4.1, l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à un gaz d'électrons bidimensionnel confine les porteurs dans le plan, remplaçant la dispersion parabolique des sous-bandes par une échelle de niveaux d'énergie discrets, les niveaux de Landau, formant ainsi l'équivalent d'un système à zéro dimension. Dans les QCS, l'énergie des niveaux de Landau évolue linéairement avec le champ magnétique, et ils sont séparés les uns des autres par un pas énergétique constant (voir équation (1.50)). Dans le graphène, les niveaux de Landau se comportent différemment à cause du caractère relativiste des électrons : leurs énergies n'évoluent pas linéairement en champ magnétique et sont données par [111]

$$E_n = \operatorname{sign}(n)v_F \sqrt{2e\hbar B|n|} = \operatorname{sign}(n)E_1 \sqrt{|n|}, \quad \text{où n vaut } 0, \pm 1, \pm 2...$$
 (4.6)

Le seul paramètre est la vitesse de Fermi, v_F , habituellement de l'ordre de $1 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. Les niveaux de Landau évoluent en \sqrt{B} , et ne sont donc pas équidistants les uns des autres, comme le montre la figure 4.7. Les expériences de magnéto-spectroscopie consistent à envoyer de la lumière à travers un échantillon de graphène soumis à un champ magnétique perpendiculaire pour observer l'évolution des raies d'absorption dues à des transitions entre niveaux de Landau en fonction du champ. Les règles de sélection qui régissent ces transitions ont déjà été explicitées à la section 1.4.2 dans le cas des QCS, et doivent ici simplement être adaptées à la présence de niveaux de Landau d'indice *n* négatif. Les transitions doivent ainsi respecter $|n| = |n'| \pm 1$, où *n* et *n'* sont les indices des niveaux de Landau entre lesquels se produit la transition. Cette règle de sélection autorise deux types de transitions :

- Les transitions inter-bandes, entre un niveau de Landau d'indice positif et un d'indice négatif, comme par exemple |-2⟩ → |3⟩. Notre montage expérimental ne permettant pas de travailler sélectivement avec de la lumière polarisée circulairement dans une direction, nous ne pouvons pas faire de différence entre les transitions |-n⟩ → |n+1⟩ et |-(n+1)⟩ → |n⟩ (n positif), qui ont la même énergie.
- Les transitions intra-bandes (aussi appelées « résonances cyclotron »), entre deux niveaux de Landau d'indices positifs (ou négatifs), comme par exemple |2⟩ → |3⟩.

Ces deux types de transitions sont schématisés figure 4.8. On peut noter que les transitions impliquant le niveau $|0\rangle$, qui appartient aux deux bandes du cône de Dirac, peuvent être considérées autant comme des transitions intra-bandes que comme des transitions inter-bandes (le terme de résonance cyclotron est ainsi souvent étendu, dans la littérature du domaine, au delà de sa signification première pour englober toutes les transitions entre niveaux de Landau). Naturellement, toutes ces transitions ne peuvent se produire que si le niveau de départ contient des électrons et si celui d'arrivée est au moins partiellement vide ; ces conditions sont le plus souvent remplies dans le cas des transitions inter-bandes, sauf lorsque le champ magnétique *B* et les indices de Landau *n* sont trop faibles, en revanche les transitions intra-bandes vont de ce fait être sensibles à la position du niveau de Fermi. Ainsi, observer quelles transitions intra-bandes sont disponibles à quelles valeurs du champ magnétique permet de déduire le niveau de Fermi, comme le montre l'exemple figure 4.8 : le fait que la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ ne puisse être observée qu'entre 3.7 et 7.2T indique un niveau de Fermi aux alentours de 100 meV. En effet, sous 3.7T, le niveau de Landau $|2\rangle$ est sous le niveau de Fermi, donc rempli d'électrons, tandis qu'au-delà de 7.2T, le niveau $|1\rangle$ est au-dessus du niveau de Fermi et ne contient donc plus d'électrons.

Ce sont des expériences de magnéto-spectroscopie qui ont démontré que la structure électronique du MEG (graphène multicouche) obtenu par épitaxie sur la face carbone de SiC est très



FIGURE 4.8 – Exemple de transitions intra-bandes (en rouge) et inter-bandes (en bleu) pouvant se produire entre les niveaux de Landau dans du graphène idéal, pour un niveau de Fermi de 100 meV. Le calcul des niveaux de Landau est effectué selon l'équation (4.6) avec une vitesse de Fermi de $1.03 \times 10^6 \,\mathrm{m.s^{-1}}$.



FIGURE 4.9 – Evolution en champ magnétique des énergies de transition pour différents types de transitions pouvant se produire dans le graphène : transitions inter-bandes du graphène idéal (en noir), transitions intra-bandes du graphène idéal (en vert), transition mixte $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ du graphène idéal (en bleu), et enfin transitions inter-bandes du graphène bicouche (en rouge). Le calcul des niveaux de Landau est effectué selon l'équation (4.6) pour le graphène idéal et selon l'équation (4.7) avec $\gamma_1 = 0.4 \text{ eV}$ pour le graphène bicouche. La vitesse de Fermi est de $1.03 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ dans les deux cas.

semblable à celle du graphène idéal [111, 119], ce qui a été confirmé depuis par d'autres méthodes [108, 120]. D'autres types d'échantillons ont ensuite été également étudiés par magnétospectroscopie [121–123], car cette technique permet d'obtenir nombre d'informations importantes sur les propriétés électroniques du graphène, comme l'évolution en champ magnétique des niveaux de Landau, la vitesse de Fermi, la mobilité des porteurs...

4.3.2 Graphène bicouche

Nous avons vu à la section 4.1.2 que la structure de bande du graphène idéal n'est pas la seule à prendre en compte : le graphite et le graphène multicouche (MEG) peuvent aussi présenter des caractéristiques de la structure de bande du graphène bicouche, dont il convient donc d'étudier les propriétés en champ magnétique. Le calcul des énergie des niveaux de Landau donne, dans ce cas [124, 125] :

$$E_{n,\mu} = \operatorname{sign}(n) \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\gamma_1^2 + (2|n|+1)E_1^2 + \mu \sqrt{\gamma_1^4 + 2(2|n|+1)E_1^2 \gamma_1^2 + E_1^4}}, \quad (4.7)$$

où γ_1 a été défini à la section 4.1.2, E_1 dans l'équation (4.6), et où μ correspond au choix de la bande électronique : nous nous intéresserons principalement au cas $\mu = -1$, donnant le calcul pour la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, qui se touchent au point K. Les règles de sélection sont exactement telles que décrites à la section précédente, de sorte que la principale différence est la quasi-linéarité de l'évolution des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique. Contrairement au cas du graphène idéal, nous ne nous intéressons qu'aux transitions inter-bandes du graphène bi-couche, car les absorptions causées par les transitions du graphène bi-couche sont nettement plus faibles que celles du graphène idéal, de sorte que nous les observons principalement dans la gamme MIR.

La figure 4.9 présente l'évolution en champ des diverses transitions que nous attendons lors d'une étude d'un échantillon de graphène par magnéto-spectroscopie, ce qui montre clairement la différence de comportement entre les transitions inter-bandes du graphène bicouche (en rouge) et les différentes transitions du graphène idéal. Le graphène bicouche a été nettement moins étudié par magnéto-spectroscopie que le graphène idéal [126].

4.4 Résultats expérimentaux

Passons maintenant à nos travaux expérimentaux avec, dans l'ordre, la présentation de nos échantillons, de notre matériel expérimental puis enfin de nos résultats.

4.4.1 Nos échantillons

Nos échantillons ont été fabriqués au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN), dans l'équipe d'Abdelkarim Ouerghi, par épitaxie sur la face carbone de substrats de SiC 4H orientés


FIGURE 4.10 – Image TEM de la coupe de l'un de nos échantillons. Huit couches de graphène sont clairement visibles.

(0001). Nous avons étudié de nombreux échantillons et n'allons donc pas donner le descriptif précis de chacun ; ceux qui ont donné les résultats les plus intéressants ont été fabriqués à partir de substrats gravés quinze minutes sous flux d'hydrogène à 1500 °C et 200 mbar, pour enlever d'éventuels défauts dus au polissage de la surface. La croissance a été effectuée dans un four à induction radiofréquence à une température d'environ 1550 °C à 10^{-5} mbar, ce qui donne entre cinq et dix couches de graphène pour les temps de croissance utilisés (comme le montre l'image TEM figure 4.10). La quasi-totalité de nos échantillons subissent ensuite un recuit sous hydrogène à 820 °C, mais nous avons étudié aussi des échantillons sans recuit pour caractériser les effets de ce processus. Nous clivons les échantillons en carrés de 5 mm de côté pour les installer dans notre dispositif expérimental, que nous allons maintenant décrire dans la prochaine section.

4.4.2 Le dispositif expérimental

Le matériel que nous employons pour effectuer une étude magnéto-spectroscopique du graphène (schématisé figure 4.11) est très semblable à celui décrit dans les chapitres précédents, en particulier à la section 3.3.2, avec pour principale différence que le FTIR est employé à la fois comme source de lumière et comme outil d'analyse spectrale. Sa source interne (MIR) permet d'accéder à la gamme d'énergie correspondant aux transitions inter-bandes du graphène idéal, et sa source externe (FIR) fait de même pour les énergies des transitions intra-bandes. La lumière ainsi obtenue passe par



FIGURE 4.11 – Schéma du dispositif expérimental pour la magnéto-spectroscopie du graphène. (a) Vue de profil. (b) Vue de dessus.



FIGURE 4.12 – Spectres de transmission dans la gamme FIR, typiques de la majorité de nos échantillons de MEG. L'absorption principale observé dans la gamme FIR correspond à la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ du graphène idéal. Au delà de 4.5 T, cette absorption n'est plus observable à cause de la bande d'absorption reststrahlen du substrat SiC.

la séparatrice et le système de miroirs associés puis est guidée jusqu'à l'échantillon de graphène, positionné horizontalement au centre de la bobine supraconductrice, juste au-dessus du bolomètre. Cette géométrie, déjà discutée précédemment, permet d'avoir un champ magnétique orienté perpendiculairement au plan des couches de graphène et donc de produire les effets décrits à la section 4.3. Le bolomètre mesure l'intensité lumineuse restant après la traversée de l'échantillon et renvoie cette information (après amplification) au FTIR, qui en tire un interférogramme et donc un spectre. En normalisant les spectres obtenus en champ par rapport à ceux obtenus pour un champ nul, nous pouvons observer clairement les absorptions dues aux transitions entre niveaux de Landau, et ainsi accéder aux propriétés électroniques de l'échantillon étudié.

4.4.3 Les résultats obtenus

Les résultats obtenus se présentent sous la forme de spectres d'absorption, chacun à un champ magnétique fixé, normalisés par rapport aux spectres d'absorption en champ nul. La figure 4.13 regroupe de tels spectres dans la gamme MIR pour tout notre domaine de champ magnétique avec un pas de 1 T, ce qui est représentatif des résultats obtenus sur la plupart de nos échantillons. La



FIGURE 4.13 – Spectres de transmission dans la gamme MIR, typiques de la majorité de nos échantillons de MEG. Les absorptions principales observées dans la gamme MIR correspondent aux transitions inter-bandes du graphène idéal.

figure 4.12 présente des résultats similaires dans la gamme FIR. Entre le MIR et le FIR s'étend une gamme où la bande d'absorption reststrahlen du substrat SiC coupe totalement la transmission, nous empêchant d'obtenir un spectre exploitable.

Ces spectres peuvent fournir un grand nombre d'informations sur les propriétés électroniques des échantillons étudiés, si l'on parvient à identifier les causes des différentes absorptions que l'on y observe. Comme nous l'avons vu à la section 4.3, les pics d'absorption sont causés par des transitions entre niveaux de Landau ; parmi celles-ci, la plus prononcée, et donc la plus aisée à reconnaitre, est la transition mixte $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ du graphène idéal. L'évolution en champ magnétique de cette transition s'observe aisément dans la gamme FIR, entre 0 et 4.5 T, en revanche elle n'est pas mesurable pour des valeurs du champ magnétique supérieures à 5 T car elle est alors dans la bande d'absorption reststrahlen du substrat SiC . La comparaison entre l'évolution en champ de cette transition et celle prévue par les calculs présentés à la section 4.3 est donnée par la figure 4.14 : les points bleus correspondent aux pics d'absorption observés expérimentalement aux différents champs étudiés tandis que la ligne bleue continue, déjà visible figure 4.8, représente l'évolution en champ de la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ calculée avec une vitesse de Fermi de 1.03 × 10⁶ m.s⁻¹. La valeur de v_F peut être déterminée avec une très bonne précision, comme cela est illustré sur les figures 4.14 et 4.15 pour les transitions $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ et $|-3\rangle \rightarrow |2\rangle$ respectivement.

De plus, la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ est visible jusqu'à de très petites valeurs de champ : elle ne disparaît que pour des champs inférieurs à 0.08 T. On peut en déduire que le niveau de Fermi est assez proche du point de Dirac. La méthode détaillée à la section 4.3 permet de montrer que la disparition de la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ aux champs inférieurs à 0.08 T implique un niveau de Fermi inférieur à 10 meV. Enfin, il est possible de comparer la largeur des pics d'absorption causés par cette transition, observée à plusieurs reprises dans la littérature du domaine, aux largeurs de pics similaires observés avec d'autres échantillons pour en déduire un ordre de grandeur de la mobilité des porteurs. Nous obtenons sur ce point des résultats proches de ceux obtenus par d'autres équipes sur des échantillons similaires [127], ce qui indique une mobilité aux alentours de $250.000 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$. On peut noter que cette valeur est largement supérieure aux valeurs obtenues par magnéto-transport, car celles-ci sont moyennées sur toutes les couches du MEG et sont perturbées par les couches les plus proches du substrat, fortement dopées et ayant une mobilité beaucoup plus faible. La magnéto-spectroscopie, par contre, permet d'obtenir des informations sur les propriétés des différentes couches de graphène de l'échantillon. Ainsi, les absorptions correspondant à la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, visibles sur les spectres des champs compris entre 0.5 et 5 T (à des énergies allant de 10 meV à 40 meV) indiquent la présence d'autres couches de graphène dotées de niveaux de Fermi plus élevés que celle que nous venons de caractériser. Cette transition et les points correspondant aux pics expérimentaux sont indiqués en vert sur la figure 4.17; son observation sur une telle gamme de champs implique la présence de plusieurs autres couches de graphène, dont les niveaux de Fermi sont situés entre 25 et 85 meV. Les absorptions correspondant à ces transitions sont nettement moins marquées que celles causées par la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, car elles concernent des couches proches du substrat de moins haute mobilité. Les résultats FIR à haut champ magnétique, non présentés dans ce manuscrit, sont beaucoup



FIGURE 4.14 – Evolution en champ magnétique de l'énergie de transition pour la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ du graphène idéal. Les points correspondent aux emplacements des pics d'absorption relevés sur les spectres expérimentaux et les lignes au calcul des niveaux de Landau effectué selon l'équation (4.6) avec différentes vitesses de Fermi : $1.03 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour la ligne continue, $1.01 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ et $1.05 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour les deux lignes pointillées. Ceci montre la précision de notre détermination de la vitesse de Fermi.



FIGURE 4.15 – Evolution en champ magnétique de l'énergie de transition pour la transition $|-2\rangle \rightarrow$ |3) du graphène idéal. Les points correspondent aux emplacements des pics d'absorption relevés sur les spectres expérimentaux et les lignes au calcul des niveaux de Landau effectué selon l'équation (4.6) avec différentes vitesses de Fermi : $1.03 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour la ligne continue, $1.01 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ et $1.05 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour les deux lignes pointillées. La précision de la vitesse de Fermi ainsi obtenue est encore meilleure que dans la gamme FIR (voir figure 4.14).



FIGURE 4.16 – Spectre de transmission dans la gamme MIR, pour un champ magnétique fixé à 15 T. Les flèches noires indiquent les absorptions dues aux transitions inter-bandes du graphène idéal, les flèches rouges celles dues aux transitions inter-bandes du graphène bi-couche. Les transitions supplémentaires sont indiquées par des flèches oranges.

plus difficiles à interpréter et suggèrent la présence d'autres couches, de niveaux de Fermi encore supérieurs, mais de mobilité électronique trop faible pour avoir une signature claire en magnétospectroscopie. Finalement, nos échantillons montrent des propriétés électroniques caractéristiques du graphène idéal, à l'exception des premières couches situées au voisinage du substrat.

En plus de cela, nous observons d'autres absorptions, que la théorie du graphène idéal n'explique pas. Ces transitions sont particulièrement visibles dans la gamme MIR, par exemple sur le spectre obtenu à 15 T (voir figure 4.16). Les absorptions dues au graphène idéal sont repérées par des flèches noires. Sur ce spectre, les deux premières absorptions que les transitions entre niveaux de Landau du graphène idéal ne peuvent expliquer, indiquées par des flèches rouges, sont dues aux transitions inter-bandes du graphène bi-couche, comme le montre la comparaison (figure 4.17, lignes et points rouges) avec les calculs effectués section 4.3. Ce type d'absorptions est observable dans les gammes FIR et MIR mais donne lieu à des absorptions de très faibles amplitudes. Il se voit le plus aisément à haut champ magnétique dans la gamme MIR, de 11 à 15 T entre 225 et 325 meV. Ces absorptions, et nous permettent d'estimer à environ 10 % le pourcentage de graphène bicouche dans nos échantillons. Ce résultat est en accord avec d'autres mesures [109] effectuées sur des échantillons d'autres provenances.

Enfin, un troisième type de transitions, indiquées par les flèches orange sur la figure 4.16, a



FIGURE 4.17 – Comparaison entre la théorie et les observations expérimentales. Les lignes correspondent à l'évolution en champ des énergies de transition pour les différentes transitions présentées à la section 4.3 et les points correspondent aux emplacements des pics d'absorption relevés sur les spectres expérimentaux. Le calcul des niveaux de Landau est effectué selon l'équation (4.6) pour le graphène idéal et selon l'équation (4.7) avec $\gamma_1 = 0.4 \text{ eV}$ pour le graphène bicouche. La vitesse de Fermi est de $1.03 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ dans les deux cas. La zone hachurée indique la gamme d'énergie inaccessible à cause de la bande d'absorption reststrahlen du substrat SiC.

été observé dans la plupart de nos échantillons, mais avec des intensités variables d'un échantillon à l'autre. Ces absorptions ne peuvent être interprétées ni par la théorie du graphène idéal, ni par celle du graphène bicouche : nous les avons attribuées au désordre, ce que nous détaillerons dans le prochain chapitre.

La figure 4.17 résume tous ces résultats : les points y représentent les pics d'absorption relevés sur les différents spectres obtenus expérimentalement et les lignes les calculs des différents types de transitions (équation (4.6) pour le graphène idéal, en noir, et équation (4.7) pour le graphène bicouche, en rouge). Le bon accord entre points expérimentaux et calculs visible sur la figure s'obtient pour une vitesse de Fermi de $1.03 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$, aussi bien pour les transitions dues au graphène idéal (inter-bandes et intra-bandes) que pour celles dues au graphène bicouche, et pour $\gamma_1 = 0.4 \text{ eV}$. Les absorptions supplémentaires seront analysées au chapitre prochain, et ne sont donc représentées que par des points (orange) sur cette figure.

4.5 Conclusion

Notre étude magnéto-spectroscopique de nombreux échantillons de graphène épitaxié (SiC face carbone) a donné deux importants résultats :

- Une mise en évidence claire des transitions entre les niveaux de Landau du graphène idéal et entre ceux du graphène bicouche, ceci permettant de vérifier la grande qualité de nos échantillons qui présentent une vitesse de Fermi de $1.03 \times 10^6 \,\mathrm{m.s^{-1}}$ et une mobilité aux alentours de $250.000 \,\mathrm{cm^2(Vs)^{-1}}$ pour les couches de graphène impliquées.
- L'observation d'absorptions supplémentaires, d'intensité diminuant avec le temps et avec un recuit dans le protocole de fabrication. Nous attribuons ces absorptions à des défauts structurels.

La graphène épitaxié se comporte donc comme du graphène idéal de bonne qualité, avec en plus des absorptions plus faibles dues au graphène bicouche et à des défauts de structure atomique, qui seront étudiés au chapitre suivant.

Chapitre 5

Effet du désordre sur les transitions magnéto-optiques

Sommaire

5.1	Introduction
5.2	Observations expérimentales 105
	5.2.1 Absorptions supplémentaires 105
	5.2.2 Evolution temporelle 108
5.3	Modélisation
5.4	Comparaison modèle/observations expérimentales
5.5	Conclusion

5.1 Introduction

Nous avons montré au chapitre précédent que les propriétés électroniques du graphène épitaxié peuvent être déterminées avec précision. Il est connu que les défauts de structure, localisés (impuretés, lacunes) ou étendus (dislocations, bordures des grains), présents dans le graphène modifient significativement ses propriétés électroniques [91]. L'étude des défauts dans ce matériau est de ce fait très importante, et plusieurs études théoriques ont été proposées [128–130]. Toutefois, très peu d'informations expérimentales ont jusqu'à présent été obtenues. Nous nous sommes donc intéressés à la perturbation des niveaux de Landau par le désordre.

5.2 Observations expérimentales

5.2.1 Absorptions supplémentaires

Les absorptions supplémentaires observées lors de notre étude magnéto-spectroscopique du graphène épitaxié (chapitre précédent, symboles orange sur les figures 4.16 et 4.17) ne sont expliquées



FIGURE 5.1 – Spectres de transmission dans la gamme MIR pour un échantillon de MEG n'ayant pas subi de recuit sous hydrogène, obtenus peu de temps après son épitaxie. Les absorptions observées sont très semblables à celles observées pour les autres échantillons avec toutefois une plus grande intensité des absorptions supplémentaires, que nous attribuons donc à des défauts structurels du graphène.

106



FIGURE 5.2 – Spectres de transmission dans la gamme MIR, pour un champ magnétique fixé à 15 T, dans le cas d'un échantillon recuit sous hydrogène (courbe noire) et d'un échantillon non recuit (courbe bleue). Les absorptions dues aux transitions inter-bande du graphène idéal (flèches noires) et celles dues aux transitions inter-bande du graphène bi-couche (flèches rouges) sont inchangées, en revanche les absorptions supplémentaires (flèches oranges) sont nettement plus intenses dans le cas de l'échantillon non recuit.

ni par les propriétés du graphène idéal ni par celles du graphène bicouche.

Comme nous l'avons montré au chapitre précédent (figure 4.17), ces absorptions supplémentaires sont observées à toutes valeurs du champ magnétique : chaque point orange sur la figure indique la position en énergie de l'une de ces absorptions supplémentaires. Comme les absorptions dues aux transitions entre les niveaux de Landau du graphène idéal, ces absorptions évoluent sensiblement en \sqrt{B} ; nous avons donc vérifié qu'elles ne s'expliquaient pas par une hypothétique présence, sur l'autre face de l'échantillon (la face silicium), de couches de graphène idéal dotées d'une vitesse de Fermi différente, en étudiant des échantillons avant et après gravure de leur face arrière. Ce procédé n'a pas changé les résultats obtenus, de sorte que ces absorptions supplémentaires ont effectivement leur cause sur la face carbone de nos échantillons. De plus, la largeur des absorptions supplémentaires est comparable, voire inférieure, à celle des transitions principales, ce qui indique que les couches impliquées dans ces deux types d'absorptions sont les mêmes.

Nous avons observé ces absorptions supplémentaires dans la plupart des échantillons. Leurs intensités varient largement d'un échantillon à l'autre mais elles restent toujours plus faibles que celles des transitions principales. Leurs intensités sont maximales dans le cas d'un échantillon sans recuit sous hydrogène étudié juste après sa croissance. Cet échantillon a été, après l'épitaxie, clivé en deux morceaux : l'un a subi le recuit habituel, l'autre non. L'étude de l'échantillon recuit a montré des résultats identiques à ceux présentés précédemment, en revanche les spectres de l'échantillon non recuit (présentés pour différents champs magnétiques sur la figure 5.1) diffèrent sensiblement. Les absorptions dues au graphène idéal et celles dues au graphène bicouche sont similaires à celles observées pour les autres échantillons (la comparaison détaillée est présentée pour les spectres à 15 T figure 5.2) mais les absorptions supplémentaires sont nettement plus intenses pour l'échantillon non recuit. Nous interprétons donc ces absorptions supplémentaires comme la marque de défauts structurels du graphène, une « guérison » de ces défauts pouvant être obtenue par recuit.

5.2.2 Evolution temporelle

Cette hypothèse est confortée par le fait que l'échantillon non recuit, étudié à nouveau plusieurs mois après sa fabrication, donne des spectres privés d'absorptions supplémentaires (voir figure 5.3) : les défauts impliqués migrent avec le temps vers les bords des domaines de graphène, où ils ne perturbent plus les propriétés électroniques, et le recuit accélère ce processus, ce qui explique pourquoi ces défauts ne produisent des absorptions supplémentaires intenses que dans des échantillons non recuits étudiés rapidement après l'épitaxie. Les défauts impliqués sont probablement des lacunes de carbone ou des défauts isoélectriques (Si) et influent peu sur la mobilité électronique des couches de graphène, qui reste toujours élevée.

5.3 Modélisation

En collaboration avec le groupe de théoriciens du laboratoire, nous avons élaboré un modèle pour étudier l'effet de tels défauts du graphène en prenant, dans le cadre du modèle **k.p**, un potentiel



FIGURE 5.3 – Spectres de transmission dans la gamme MIR, pour un champ magnétique fixé à 15 T, dans le cas d'un échantillon recuit sous hydrogène (courbe noire) et d'un échantillon non recuit (courbe bleue) étudiés juste après l'épitaxie. La courbe rouge correspond à la même étude de l'échantillon non recuit, effectuée à nouveau quatre mois après l'étude ayant donné la courbe bleue. On observe une disparition complète des absorptions attribuées au désordre (indiquées par les pointillés verticaux), tandis que celles étudiées au chapitre précédent ne varient pas.

à courte portée (distribution de Dirac) dans l'espace réel. Nous avons considéré un potentiel delta de la forme $V(\mathbf{r}) = W_0 \delta(\mathbf{r})$ dont l'origine $\mathbf{r} = 0$ est situé arbitrairement sur l'un des sites de l'un des sousréseaux, par exemple le sous-réseau A. W₀, correspondant à la la force de la perturbation localisée, est homogène au produit d'une énergie par une surface [128] et est considéré comme un paramètre à ajuster pour reproduire les résultats expérimentaux. Pour $W_0 = 20 \text{ eV} \text{.nm}^2$, la diagonalisation de l'hamiltonien $H_0 + V(\mathbf{r})$ dans une base tronquée de niveaux de Landau non perturbés donne les niveaux de Landau présentés figure 5.5. La base de niveaux de Landau non perturbés est tronquée de façon à négliger tous les niveaux de Landau d'indice $|n| > n_{max}$ avec $n_{max} = 10$, ce qui revient à considérer uniquement 21 niveaux de Landau. Cette coupure est nécessaire pour effectuer le calcul qui sinon diverge lorsque n tend vers l'infini. Elle est justifiée à cause de l'élargissement des niveaux de Landau Γ : leurs énergies étant en \sqrt{n} , ils se recouvrent pour les grandes valeurs de |n|, où $|E_{n+1} - E_n| < \Gamma$ comme le montre la figure 5.4. Enfin, le champ magnétique est décrit par la jauge symétrique, qui permet de simplifier les calculs. En effet, dans le cas d'un potentiel delta, les règles de sélection impliquent que, pour un niveau de Landau n, un seul état $\Psi_{n,m}$ donne un élément de matrice non nul (m étant l'indice correspondant à la dégénérescence) [100]. Cela conduit à une matrice à diagonaliser de dimension $4n_{max} + 1$.

Ces calculs donnent deux types de niveaux de Landau perturbés : certains (représentés en noir sur la figure 5.5) sont aux mêmes énergies que ceux du graphène pur (nous les nommerons « niveaux de Landau inchangés » dans la suite) et d'autres (en orange sur la figure 5.5) se placent entre ces niveaux. Le défaut considéré introduit de nouvelles orbites avec de nouvelles énergies pour les électrons, ce qui crée les niveaux perturbés. Les niveaux inchangés résultent de deux spécificités d'une perturbation localisée des états de Landau dans le graphène : premièrement la possibilité de mixer autant des états d'un même cône de Dirac que de deux cônes différents (un tel couplage intervallées disparait pour des potentiels étendus) et deuxièmement une force de couplage identique pour les couplages inter- et intra-vallées, valant $\eta = W_0/\lambda_C^2$, où λ_C est le rayon cyclotron.

Si l'on considère le problème au plus bas ordre de la perturbation (c'est-à-dire en ne conservant que les deux états non perturbés de même $n \neq 0$ provenant de deux vallées différentes), l'équation aux valeurs propres à résoudre est

$$(E_n + \eta) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \eta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$
(5.1)

qui a pour solutions $E_{\pm} = E_n + \eta \pm |\eta|$. On obtient bien un état à l'énergie E_n du niveau de Landau du graphène pur et un autre au-dessus ou en-dessous de lui suivant le signe de W_0 . Le calcul incluant tous les couplages (inter- et intra-vallées, pour des *n* identiques et différents) donne un comportement identique, représenté figure 5.5.



FIGURE 5.4 – Schéma de la densité d'états des niveaux de Landau dans le graphène. Pour les hautes valeurs de |n|, on revient à un continuum.



FIGURE 5.5 – Evolution en champ magnétique des niveaux de Landau dans le graphène incluant des défauts. Les niveaux de Landau représentés en noir sont identiques à ceux du graphène idéal, et ceux en orange sont spécifiques au calcul incluant des défauts. La vitesse de Fermi est toujours $1.03 \times 10^6 \,\mathrm{m.s^{-1}}$ et $W_0 = 20 \,\mathrm{eV.nm^2}$.

5.4 Comparaison modèle/observations expérimentales

Pour démontrer que les absorptions supplémentaires observées en magnéto-spectroscopie peuvent être expliquées par la présence des niveaux de Landau perturbés décrits à la section précédente, nous avons calculé les énergies des différentes transitions envisageables entre tous les niveaux de Landau disponibles, puis la transmission attendue en fonction de l'énergie pour diverses valeurs de champ magnétique. Nous avons pour cela utilisé la forme suivante

$$T(E) = C - \frac{1}{E} \left[\sum_{E_{pur}} \frac{A}{\Gamma_{pur}} e^{\left(-\frac{(E-E_{pur})^2}{2\Gamma_{pur}}\right)} + N_{\text{def}} \sum_{E_{perturb}} \frac{A'(E_{perturb})}{\Gamma_{perturb}} e^{\left(-\frac{(E-E_{perturb})^2}{2\Gamma_{perturb}}\right)} \right]$$
(5.2)

où la première somme concerne les transitions entre les niveaux de Landau du graphène pur uniquement et la seconde somme les transitions entre un niveau de Landau du graphène pur et un niveau de Landau perturbé. Le paramètre C est introduit pour ajuster la courbe par rapport au fond résiduel. Il est à noter que les transitions entre niveaux de Landau perturbés uniquement donnent des éléments de matrice nuls. A et A' représentent les amplitudes des différentes transitions considérées, et sont obtenus avec la règle d'or de Fermi. Les autres grandeurs sont considérées comme des paramètres à ajuster pour obtenir le meilleur accord possible avec les spectres expérimentaux :

- Les positions en énergie des absorptions supplémentaires dépendent principalement de W_0 , la force de la perturbation localisée, présentée à la section précédente. Elle peut s'écrire $W_0 = V_0 S_{CU}$, avec $S_{CU} = 0.052 \,\mathrm{nm}^2$ la surface de la cellule unitaire du graphène, ce qui donne $V_0 = 385 \,\mathrm{eV}$. Il a été montré théoriquement qu'une telle valeur de potentiel peut être associée à des lacunes de carbone [131–133].
- Les intensités relatives (par rapport aux intensités des absorptions principales) des absorptions supplémentaires dépendent principalement de la densité de défauts. En effet, les spectres sont le résultat des contributions optiques des transitions ne faisant intervenir que des niveaux de Landau non perturbés et des transitions faisant intervenir les deux types de niveaux de Landau. Les intensités des absorptions liées aux défauts sont proportionnelles au nombre de défauts dans l'échantillon, tandis que les intensités des autres absorptions sont proportionnelles à la surface de l'échantillon. Les amplitudes relatives entre les absorptions associées aux défauts et les autres sont ainsi proportionnelles à la densité surfacique de défauts, N_{def} , que nous considérons également comme un paramètre ajustable. Il est à noter que les deux types de transitions contribuent aux pics d'absorption se situant aux énergies des transitions du graphène idéal, puisque certains des niveaux de Landau perturbés ont les mêmes énergies que les niveaux de Landau non perturbés (voir figure 5.5). Le meilleur accord théorie-expérience obtenu, présenté figure 5.7, donne une valeur de $N_{\rm def} = 4.5 \times 10^{11} \, {\rm cm}^{-2}$ pour l'échantillon non recuit. Une comparaison similaire effectuée pour les spectres d'échantillons recuits donne $N_{\rm def} = 1 \times 10^{11} \, {\rm cm}^{-2}$. En se servant de $N_C = 2/S_{CU}$, la densité surfacique d'atomes de carbones, on obtient les proportions de défauts dans nos échantillons : $N_{\rm def}/N_C \approx 10^{-4}$ pour l'échantillon non recuit juste après sa croissance et $N_{\rm def}/N_C \approx 2.10^{-5}$ pour les autres (échan-

5.5. CONCLUSION

tillons recuits ou un mois après croissance). Ces valeurs correspondent à une très faible concentration de défauts, ce qui est cohérent avec la haute mobilité électronique observée au chapitre précédent.

– Les largeurs des pics d'absorption dépendent de la largeur des niveaux de Landau impliqués : étant donné que, dans les spectres expérimentaux, les pics d'absorption associés aux défauts sont plus étroits que ceux associés au graphène pur, nous les avons modélisés par des gaussiennes de largeurs différentes, respectivement notées Γ_{pur} et $\Gamma_{perturb}$. La comparaison avec les résultats expérimentaux a donné les meilleurs résultats pour des valeurs de $\Gamma_{pur} = 10 \text{ meV}$ et $\Gamma_{perturb} = 5 \text{ meV}$. Ce résultat s'explique par le fait que les pics d'absorption associés au graphène idéal résultent de la convolution entre deux niveaux d'élargissements identiques tandis que nous n'attendons pas un élargissement important pour l'état de défauts localisé. Cette différence justifie le facteur deux que nous observons entre les élargissements des deux types de pics d'absorption.

La comparaison entre les spectres calculés avec les paramètres que nous venons de discuter et les spectres expérimentaux est présentée figure 5.6 pour deux valeurs du champ magnétique, 9 et 15 T, et montre un très bon accord. De même, la figure 5.7 montre que les énergies des transitions supplémentaires obtenues par le calcul correspondent assez bien à celles relevées sur les spectres expérimentaux dans toute notre gamme de champs magnétiques.

Enfin, tous ces résultats sont confortés par les spectres obtenus dans la gamme FIR pour un échantillon non recuit étudié juste après son épitaxie (présentés figure 5.8 pour des champs de 1, 2, 3 et 4T), où l'on peut voir, pour chaque pic d'absorption dû à la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ non perturbée, un second pic d'absorption, légèrement plus haut en énergie. L'écart énergétique entre ces deux pics d'absorption, vers B = 3 T, est de l'ordre de 3 meV, ce qui correspond à la différence d'énergie entre les niveaux de Landau $|1\rangle$ perturbés et non perturbés que donnent nos calculs (voir figure 5.5). Là encore, ces absorptions supplémentaires disparaissent avec le temps.

5.5 Conclusion

Nous avons donc mis en évidence pour la première fois la signature magnéto-optique d'impuretés à courte portée dans des échantillons de graphène MEG à haute mobilité électronique. Le modèle développé en utilisant un potentiel delta dans le cadre du modèle **k.p** rend bien compte de nos résultats expérimentaux. Ceci démontre que la présence d'impuretés dans le graphène MEG, même à des concentrations très faibles, doit être prise en compte dans l'analyse des données obtenues par magnéto-spectroscopie. Nous observons de tels défauts avec une densité de l'ordre de 10^{11} cm⁻² même dans des échantillons de haute mobilité. Notre étude confirme en particulier que les défauts localisés dans le graphène sous champ magnétique induisent des états électroniques pour certains situés aux mêmes énergies que les niveaux de Landau du graphène idéal et pour d'autres entre ces énergies. Une faible concentration de tels défauts peut être caractérisée par la magnétospectroscopie. Nous avons ainsi montré qu'une densité aussi faible que 5×10^{10} cm⁻² peut être



FIGURE 5.6 – Comparaison entre les spectres d'absorption obtenus par calcul (rouge) et ceux de l'échantillon non recuit (noir), pour B = 15 T (a) et (c) et B = 9 T (b) et (d). Pour cette comparaison, le fond continu a été retiré des données expérimentales.



FIGURE 5.7 – Comparaison entre le calcul effectué pour le graphène incluant des défauts et les observations expérimentales. Les lignes orange correspondent à l'évolution en champ des énergies de transition pour les transitions supplémentaires introduites par ce calcul et les points correspondent aux emplacements des pics d'absorption relevés sur les spectres expérimentaux. La zone hachurée indique la gamme d'énergie inaccessible à cause de la bande d'absorption reststrahlen du substrat SiC.



FIGURE 5.8 – Spectres d'absorption dans la gamme FIR pour des champs magnétiques de 1, 2, 3 et 4T, dans le cas d'un échantillon recuit sous hydrogène (courbes rouges) et d'un échantillon non recuit (courbes bleues) étudiés juste après l'épitaxie.

5.5. CONCLUSION

détectée dans nos échantillons, compte tenu de la largeur des niveaux de Landau.

Conclusion et perspectives

La quantification de Landau, mise en place par l'application d'un champ magnétique, nous a permis d'étudier les propriétés électroniques remarquables de plusieurs structures quantiques optiquement actives dans l'infrarouge et la gamme térahertz.

Parmi les trois systèmes principalement étudiés durant ce travail de thèse, deux étaient basés sur des cascades quantiques. Le premier était un QCD, conçu pour détecter la lumière de longueur d'onde 14.3 μ m (21 THz), et le second un QCL émettant à une longueur d'onde de 79 μ m (3.8 THz). Dans ces deux études, nous avons employé un champ magnétique perpendiculaire au plan des couches de l'échantillon pour supprimer les deux degrés de liberté dont disposent les électrons dans une structure à cascade quantique, afin d'obtenir des renseignements sur leur comportement.

Le QCD a été étudié dans l'obscurité puis sous illumination. Le champ magnétique nous a permis de montrer que le courant noir, principalement dû aux interactions des électrons avec des phonons LO, dépend fortement de la température : nous avons mis en évidence trois régimes de transport, allant d'un courant noir majoritairement causé par des transitions de faible énergie, à basse température, à un courant noir dominé par des transitions à de hautes énergies pour de hautes températures ($T \ge 80$ K). Pour comprendre les résultats, plus complexes, obtenus sous illumination, nous avons développé un modèle capable de décrire les oscillations du photocourant en fonction du champ magnétique. Ce modèle, prenant en compte tous les niveaux de la cascade quantique et divers mécanismes de diffusion, a permis de montrer que le passage des électrons à travers la cascade est gouverné par un mélange de trois types de diffusion, dont principalement l'interaction électronimpuretés ionisées, et que le facteur limitant l'efficacité du QCD est l'extraction des électrons depuis le niveau où les amène l'excitation optique. L'emplacement du dopage dans la structure à cascade est donc essentiel et l'optimiser, ainsi que la structure de bande, sera la suite logique de ce travail.

Le QCL sujet de notre étude est en InGaAs/GaAsSb, l'un des systèmes testés dans l'idée d'obtenir des températures de fonctionnement élevées puisque cela n'a pas encore été obtenu avec le système le mieux maîtrisé (GaAs/AlGaAs). Grâce à la structure nominalement symétrique de notre échantillon, nous avons pu étudier l'impact de la rugosité d'interface sur le fonctionnement du laser en comparant ses performances sous polarisation positive et négative. La seule différence entre ces deux configurations étant la dissymétrie des interfaces vers lesquelles les fonctions d'onde sont préférentiellement localisées (ce qui cause une rugosité plus forte pour la polarisation positive), nous avons pu mettre en évidence les effets de la rugosité d'interface :

- Sans champ magnétique, le QCL nécessite une densité de courant plus faible pour fonctionner

en polarisation négative.

- Sous champ magnétique, l'alignement de la structure se comporte très différemment dans les deux polarisations. La taille de la zone d'alignement est nettement réduite dans le cas d'une polarisation positive, et ne se conserve pas pour notre entière gamme de champ magnétique à une densité de courant constante.
- L'élargissement des niveaux de Landau est nettement supérieur (d'un facteur environ $\sqrt{2}$) pour la polarisation positive.

Par ailleurs, les performances obtenues pour cet échantillon dans les conditions optimales (en polarisation négative, sous fort champ magnétique) sont très encourageantes : une température de fonctionnement allant jusqu'à 190 K et une densité de courant seuil pouvant descendre jusqu'à 450 A/cm². Il sera possible d'améliorer ces performances grâce à la compréhension de l'importance de la maîtrise de la rugosité des interfaces de l'hétérostructure. Nous avons ainsi montré que le système InGaAs/GaAsSb est une voie prometteuse pour le fonctionnement à haute température des QCL THz.

Le troisième système étudié lors de cette thèse est le graphène, principalement le graphène épitaxié (SiC face carbone). Notre étude magnéto-spectroscopique de nombreux échantillons de ce matériau a permis, tout d'abord, de mettre en évidence les transitions entre les niveaux de Landau du graphène idéal (propriétés électroniques du carbone monocouche) et du graphène bicouche. Ces transitions, bien connues, nous ont servi à déterminer la vitesse de Fermi $(1.03 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1})$ et la mobilité des électrons $(250.000 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1})$ dans les couches de graphène que nous observons, démontrant la grande qualité de nos échantillons. Par ailleurs, nous avons relevé des absorptions supplémentaires, causées par des impuretés à courte portée que nous avons modélisées par un potentiel de type distribution de Dirac dans le cadre du modèle **k.p**. Nous confirmons donc l'importance de prendre en compte la présence d'impuretés dans le graphène épitaxié, même si leur concentration est faible et la qualité de l'échantillon élevée, pour exploiter les données obtenues par magnétospectroscopie. Pour poursuivre cette étude, d'autres modélisations (notamment un potentiel gaussien) des impuretés sont à envisager pour affiner l'analyse de leur signature magnéto-optique. Ces résultats constituent la première mise en évidence expérimentale des effets des défauts localisés (lacunes, défauts isoélectriques) sur les propriétés électroniques du graphène.

Finalement, notre travail montre la puissance de la magnéto-spectroscopie infrarouge et térahertz pour caractériser les propriétés électroniques de matériaux nouveaux et de structures complexes très variées. Par exemple, les isolants topologiques (Bi₂Se₃, Bi₂Te₃...) sont un autre type de système à fermions de Dirac qui pourraient donner d'intéressants résultats en magnéto-spectroscopie infrarouge et térahertz.

Bibliographie

- [1] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, Phys. Rev. Lett. 45, 494 (1980).
- [2] H. Liu and F. Capasso, *Intersubband Transitions in Quantum Wells : Physics and Device Applications II*, Semiconductors and semimetals, Academic Press **66**, (2000).
- [3] G. Bloom, Ph.D. thesis, 2012.
- [4] B. Lax, Proceedings of the International Symposium on Quantum Electronics, Columbia Univ. Press., New York p. 428 (1960).
- [5] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970).
- [6] R. Kazarinov and R. Suris, Sov. Phys. Semicond. 5, 707 (1971).
- [7] R. Kazarinov and R. Suris, Sov. Phys. Semicond. 6, 120 (1972).
- [8] A. Y. Cho, J. of Vac. Science and Tech. 8, S31 (1971).
- [9] H. M. Manasevit, Appl. Phys. Lett. 12, (1968).
- [10] R. Dingle, W. Wiegmann, and C. H. Henry, Phys. Rev. Lett. 33, 827 (1974).
- [11] F. Capasso, K. Mohammed, and A. Y. Cho, Science 235, 172 (1987).
- [12] J. Faist et al., Science 264, 553 (1994).
- [13] F. Capasso, Appl. Phys. Lett. 48, 476 (1986).
- [14] R. Köhler et al., Nature 417, 156 (2002).
- [15] F. Levine et al., Appl. Phys. Lett. 50, 1092 (1987).
- [16] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Les éditions de la physique (1988).
- [17] C. Sirtori, F. Capasso, J. Faist, and S. Scandolo, Phys. Rev. B 50, 11 (1994).
- [18] P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties, Fourth Edition, Springer (2010).
- [19] R. Ferreira and G. Bastard, Phys. Rev. B 40, 1074 (1989).
- [20] A. Leuliet et al., Phys. Rev. B 73, 085311 (2006).
- [21] O. Drachenko, Ph.D. thesis, 2004.
- [22] N. Péré-Laperne, Ph.D. thesis, 2008.

- [23] A. Gomez et al., Phys. Rev. B 77, 085307 (2008).
- [24] J. H. Smet, C. G. Fonstad, and Q. Hu, J. Appl. Phys. 79, 9305 (1996).
- [25] C. Warwick and R. F. Kopft, Appl. Phys. Lett. 60, 386 (1992).
- [26] J. B. B. de Oliveira, E. A. Meneses, and E. C. F. da Silva, Phys. Rev. B 60, 1519 (1999).
- [27] G. Scalari et al., Phys. Rev. B 76, 115305 (2007).
- [28] N. Péré-Laperne et al., Appl. Phys. Lett. 91, 062102 (2007).
- [29] Y. Chiu et al., Appl. Phys. Lett. 101, (2012).
- [30] T. Ando, A. B. Fowler, and F. Stern, Rev. Mod. Phys. 54, 437 (1982).
- [31] T. Unuma et al., Appl. Phys. Lett. 93, 1586 (2003).
- [32] F. Chevoir, Ph.D. thesis, 1992.
- [33] T. Unuma et al., Appl. Phys. Lett. 78, 3448 (2001).
- [34] M. Tanaka, H. Sakaki, and J. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 25, (1986).
- [35] C. Deutsch et al., Optics Express 21, 2749 (2013).
- [36] R. M. Feenstra et al., Phys. Rev. Lett. 72, 2749 (1994).
- [37] F.-R. Jasnot et al., Phys. Rev. B 82, 125447 (2010).
- [38] L. D. Landau, Zeit. Phys. 64, 629 (1930).
- [39] L. D. Landau and E. Lifchitz, Mécanique quantique, Éditions MIR, Moscou (1967).
- [40] T. Ando and Y. Uemura, J. Phys. Soc. Japan 86, 959 (1974).
- [41] G. Scalari, Ph.D. thesis, 2005.
- [42] U. Ekenberg, Phys. Rev. B 40, 7714 (1989).
- [43] J. Ulrich et al., Appl. Phys. Lett. 76, 19 (2000).
- [44] S. Blaser et al., Appl. Phys. Lett. 81, 67 (2002).
- [45] D. Smirnov et al., Phys. Rev. B 66, 125317 (2002).
- [46] C. Becker, A. Vasanelli, C. Sirtori, and G. Bastard, Phys. Rev. B 69, 115328 (2004).
- [47] G. Scalari et al., Semicond. Sci. Technol. 21, 1743 (2006).
- [48] A. Vasanelli et al., Appl. Phys. Lett. 89, 172120 (2006).
- [49] V. Tamosiunas et al., Applied Physics Letters 83, (2003).
- [50] G. Scalari et al., Phys. Rev. Lett. 93, 237403 (2004).
- [51] E. E. Mendez, L. Esaki, and W. I. Wang, Phys. Rev. B 33, 2893 (1986).
- [52] U. Bockelmann and G. Bastard, Phys. Rev. B 42, 8947 (1990).
- [53] J. H. Smet, C. G. Fonstad, and Q. Hu, Appl. Phys. Lett. 63, 2225 (1993).
- [54] C. Becker *et al.*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2941 (2002).

- [55] D. Smirnov et al., Phys. Rev. B 66, 121305 (2002).
- [56] S. Blaser et al., Phys. Rev. B 61, 8369 (2000).
- [57] F.-R. Jasnot, Ph.D. thesis, 2011.
- [58] J. Mycielski, G. Bastard, and C. Rigaux, Phys. Rev. B 16, 1675 (1977).
- [59] B. F. Levine, J. Appl. Phys. 74, (1993).
- [60] A. Gomez, Ph.D. thesis, 2008.
- [61] L. Gendron et al., Appl. Phys. Lett. 85, 2824 (2004).
- [62] M. Graf et al., Appl. Phys. Lett. 84, 475 (2004).
- [63] L. Gendron, C. Koeniguer, V. Berger, and X. Marcadet, Appl. Phys. Lett. 86, 121116 (2005).
- [64] M. Graf et al., Appl. Phys. Lett. 88, 241118 (2006).
- [65] F. Giorgetta et al., Appl. Phys. Lett. 90, 231111 (2007).
- [66] C. Koeniguer, G. Dubois, A. Gomez, and V. Berger, Phys. Rev. B 74, 235325 (2006).
- [67] D. Hofstetter, M. Beck, and J. Faist, Appl. Phys. Lett. 81, 2683 (2002).
- [68] A. Vardi et al., Appl. Phys. Lett. 92, 011112 (2008).
- [69] H. Schneider and H. C. Liu, *Quantum well infrared photodetectors. Physics and applications*, Springer (2007).
- [70] G. Sarusi, S. D. Gunapala, J. S. Park, and B. F. Levine, Journal of Applied Physics 76, (1994).
- [71] A. Nedelcu et al., "Infrared Phys. Technol. 52, 412 (2009).
- [72] P.-O. Lagage et al., Science 314, 621 (2006).
- [73] A. Buffaz et al., Appl. Phys. Lett. 96, 172101 (2010).
- [74] A. Buffaz et al., Appl. Phys. Lett. 96, 162103 (2010).
- [75] H. M. Swartjes, A. G. M. Jansen, and P. Wyder, Phys. Rev. B 38, 8114 (1988).
- [76] M. Beck et al., Science 295, 301 (2002).
- [77] J. Devenson, R. Teissier, O. Cathabard, and A. N. Baranov, Appl. Phys. Lett. 90, 111118 (2007).
- [78] J. S. Yu et al., Appl. Phys. Lett. 88, 251118 (2006).
- [79] B. S. Williams, Nature Photon. 1, 517 (2007).
- [80] B. S. Williams et al., Appl. Phys. Lett. 82, 1015 (2003).
- [81] S. Fathololoumi et al., Opt. Express 20, 3866 (2012).
- [82] L. Ajili et al., Appl. Phys. Lett. 87, (2005).
- [83] M. Fischer, G. Scalari, C. Walther, and J. Faist, J. Cryst. Growth 311, 1939 (2009).
- [84] E. Benveniste *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, (2008).
- [85] C. Deutsch et al., Appl. Phys. Lett. 97, (2010).

- [86] M. Nobile et al., Appl. Phys. Lett. 95, (2009).
- [87] H. Luo et al., Appl. Phys. Lett. 90, (2007).
- [88] J. Alton et al., Phys. Rev. B 68, 081303 (2003).
- [89] A. Wade et al., Nature Photon. 1, 251 (2008).
- [90] A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Mater. 6, (2007).
- [91] A. H. Castro Neto *et al.*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [92] P. R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947).
- [93] K. S. Novoselov et al., Science **306**, 666 (2004).
- [94] C. Berger et al., J. Phys. Chem. B 108, 19912 (2004).
- [95] C. Berger et al., Science **312**, 1191 (2006).
- [96] A. K. Geim, Science **324**, 1530 (2009).
- [97] D. Chung, J. Mater. Sci. 37, 1475 (2002).
- [98] M. Orlita and M. Potemski, Semicond. Sci. Technol. 25, 063001 (2010).
- [99] N. B. Brandt, S. M. Chudinov, and Y. G. Ponomarev, Semimetals 1 : Graphite and its Compounds (Modern Problems in Condensed Matter Science) vol 20.1 (1988).
- [100] M. O. Goerbig, Rev. Mod. Phys. 83, 1193 (2011).
- [101] K. S. Novoselov et al., Nature Phys. 2, 177 (2006).
- [102] J. W. McClure, Phys. Rev. 108, 612 (1957).
- [103] J. W. McClure, Phys. Rev. 119, 606 (1960).
- [104] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, Phys. Rev. 109, 272 (1958).
- [105] E. Pallecchi et al., Sci. Rep. 4, 4558 (2014).
- [106] L. I. Johansson et al., Phys. Rev. B 84, 125405 (2011).
- [107] J. Hass et al., Phys. Rev. Lett. 100, 125504 (2008).
- [108] M. Sprinkle et al., Phys. Rev. Lett. 103, 226803 (2009).
- [109] M. Orlita et al., Phys. Rev. B 83, 125302 (2011).
- [110] W. A. de Heer et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 108, 16900 (2011).
- [111] M. L. Sadowski et al., Phys. Rev. Lett. 97, 266405 (2006).
- [112] J. Guignard, Ph.D. thesis, 2011.
- [113] S. Stankovich et al., Carbon 45, 1558 (2007).
- [114] D. Li et al., Nature Nano. 3, 101 (2008).
- [115] A. Dato *et al.*, Nano Letters **8**, 2012 (2008).
- [116] W. Li et al., Phys. Rev. Lett. 102, 216801 (2009).

- [117] P. W. Sutter, J. Fledge, and E. A. Sutter, Nature Mater. 7, 406 (2008).
- [118] A. Reina et al., Nano Letters 9, 30 (2009).
- [119] M. L. Sadowski et al., Solid State Commun. 143, 123 (2007).
- [120] D. L. Miller et al., Science **324**, 924 (2009).
- [121] R. S. Deacon et al., Phys. Rev. B 76, 081406 (2007).
- [122] P. Neugebauer et al., Phys. Rev. Lett. 103, 136403 (2009).
- [123] Z. Jiang et al., Phys. Rev. Lett. 98, 197403 (2007).
- [124] M. Koshino and T. Ando, Phys. Rev. B 77, 115313 (2008).
- [125] D. S. L. Abergel and V. I. Fal'ko, Phys. Rev. B 75, 155430 (2007).
- [126] E. A. Henriksen et al., Phys. Rev. Lett. 100, 087403 (2008).
- [127] M. Orlita et al., Phys. Rev. Lett. 101, 267601 (2008).
- [128] T. Ando and T. Nakanishi, Journal of the Physical Society of Japan 67, 1704 (1998).
- [129] N. Shon and T. Ando, Journal of the Physical Society of Japan 67, 2421 (1998).
- [130] N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. B 73, 125411 (2006).
- [131] D. M. Basko, Phys. Rev. B 78, 115432 (2008).
- [132] A. M. Fischer, R. A. Römer, and A. B. Dzyubenko, Phys. Rev. B 84, 165431 (2011).
- [133] A. M. Fischer, Ph.D. thesis, 2011.