



HAL
open science

Dispositifs infrarouges à cascade quantique à base de semiconducteurs GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO

Arnaud Jollivet

► **To cite this version:**

Arnaud Jollivet. Dispositifs infrarouges à cascade quantique à base de semiconducteurs GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO. Physique Quantique [quant-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS058 . tel-02114588

HAL Id: tel-02114588

<https://theses.hal.science/tel-02114588>

Submitted on 29 Apr 2019

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.

Dispositifs infrarouges à cascade quantique à base de semiconducteurs GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à L'Université Paris-Sud

École doctorale n°575 : Electrical, optical, bio : Physics and
engineering (EOBE)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 18 Février 2019, par

Arnaud Jollivet

Composition du Jury :

M. Raffaele Colombelli Directeur de recherche, Université Paris-Sud, C2N	Président
M. Carlo Sirtori Professeur, Ecole normale supérieure, LPA	Rapporteur
M. Yvon Cordier Directeur de recherche, Université Côte d'Azur, CRHEA	Rapporteur
Mme Virginie Trinité Ingénieure de recherche, Alcatel-Thalès, 3-5 Lab	Examineur
M. Eric Tournié Professeur, Université de Montpellier, IES	Examineur
M. François Julien DRCE, Université Paris-Sud, C2N	Directeur de thèse



Remerciements

Je tiens à présenter en premier lieu mes sincères remerciements à François Julien pour ses conseils, ses compétences et son expertise acérée, tellement précieux pour la réalisation de cette thèse. Pour son attention, son enthousiasme et son optimisme communicatif, je lui adresse en outre ma profonde gratitude. Je le remercie aussi de m'avoir accordé l'autonomie et la confiance, nécessaires à l'approfondissement de certaines hypothèses et mesures ainsi que la possibilité d'étudier des sujets annexes

Je remercie Yvon Cordier et Carlo Sirtori de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Je veux également exprimer ma gratitude à Virginie Trinité, Eric Tournié et Raffaele Colombelli d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Cette thèse doit beaucoup à l'émulation issue de l'interaction avec les collaborateurs des projets Zoterac et OptoTeraGan que je remercie cordialement.

Ces trois années et demi de thèse furent extrêmement formatrices, pleines de découvertes, d'expériences et de partages qui m'ont permis de vivre le bouillonnement et la pétulance de l'aventure de la Science. Mais ce fut autant une aventure scientifique qu'humaine qui m'a permis de rencontrer des personnes formidables et de vivre des moments qui m'ont construit et resteront dans ma mémoire.

Pour les conseils scientifiques et professionnels toujours d'une incroyable perspicacité et les nombreux emprunts de matériels, j'adresse toute ma sympathie à Maria Tchernycheva, Raffaele Colombelli et Adel Bousseksou.

J'ai une pensée particulière pour Stefano Pirotta et Jean-Michel Manceau pour les discussions scientifiques enthousiastes, spontanées ou stimulées, ainsi que pour le partage des beaux montages expérimentaux qui m'ont naturellement amené à me dépasser. Je joins à ces remerciements François Joint, Valério Piazza, Bruno Paulillo, Mario Malerba, Guillaume Marcaud, Nuno Amador, Pierre Laffaille, Thibault Laurent, Claire Abadie, Laurent Bouley et Pierre-Baptiste Vigneron. Leur humour, nos discussions enflammées, un merveilleux mariage dans les Pouilles, les cafés sur le toit de l'IEF, les croissants de Serge, les bières de Frank/Sylvain au PMU de Bures, la soutenance de thèse démentielle de « Pétard » et nos nombreuses sorties, ont jalonné mon chemin d'authentiques moments de bonheur et m'ont dynamisé. Je me suis éclaté ! Vous avez mon amitié inconditionnelle.

Pour avoir supporté ma folie créatrice, pour les blagues au coin de l'ICP et pour les cours de fabrication en salle blanche, de dessins techniques, de jardinerie et de Dj set et des pique-niques dantesques, je tiens fortement à remercier les artisans de la science Nathalie Isaac, David Bouville, Etienne Hertz, Alexis Poizat, Abdelkader Boukrit, Jean-René Coudeville, Koro Sokhona et Ophélie Bouzid. Vous avez également toute mon amitié.

J'embrasse toutes les personnes que j'ai rencontrées pendant cette thèse Paolo, Pauline, Rodrigo, Elodie, Gaele, Rebeca, Albertino, Federica, Giulia, Lucie, Camille, Jacques, Ludivine, Nora, Hadrien. Quelle aventure !

Enfin je remercie mes parents Sylvie et Patrice et ma famille, notamment Frédérique, Patrice, Benoît et Antoine ainsi que mon frère d'arme de toujours Thomas. Je vous remercie pour votre amour,

l'ouverture d'esprit que vous m'avez insufflée, votre soutien et même les coups de pied au derrière salvateurs dont vous m'avez copieusement gratifié. J'y suis arrivé !

Ringrazio Tea, Chicco, Catherine e Jean-Yves per la grande abbuffata del mio pasto di tesi.

J'ai aussi une pensée émue pour tous les copains/copines d'Aulnay-sous-bois notamment Thomas, Marine, Antoine, Juliette, Florent, Célia, Albin pour nos années de liberté et de délires et pour une soutenance de folie !

Je n'oublierai jamais d'où je viens. A tous, je vous aime.

A Sylvie, Patrice, Frédérique, Thomas, Clémence, Stefano, Léa
et tous ceux qui m'ont permis de grandir en continuant de rêver.

On ne voit bien qu'avec le cœur. L'essentiel est invisible pour les yeux.

Antoine de Saint-Exupéry

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1.....	3
Motivations & contexte	3
1.1 Motivations & contexte	3
1.1.1 Le domaine infrarouge	3
1.1.2 Brève histoire de l'optoélectronique IR	7
1.1.3 Dispositifs bipolaires à semiconducteur pour le MIR	8
1.2 Principe et état de l'art des dispositifs unipolaires de type cascade quantique	12
1.2.1 Dispositifs unipolaires	12
1.2.2 QCL – Laser à cascade quantique	13
1.2.3 QFL – Laser à fontaine quantique	16
1.2.4 QWIP – Photodétecteur infrarouge à puits quantiques	17
1.2.5 QCD – Détecteur à cascade quantique	18
1.2.6 L'alternative des semiconducteurs III-N et II-VI	19
Chapitre 2.....	22
Propriétés des semiconducteurs III-N et II-VI	22
2.1 Propriétés des semiconducteurs III-N et II-VI.....	22
2.1.1 Propriétés cristallographiques : Structures cristallines et polarisation spontanée	22
2.1.2 Propriétés optiques : Phonons optiques, indice optique et bande Reststrahlen	25
2.1.3 Structure de bande	27
2.1.4 Energie de bande interdite	30
2.1.5 Paramètres correctifs pour les alliages ternaires : bowing parameter b	31
2.2 Propriétés des hétérostructures à base de semiconducteurs III-N et II-VI	32
2.2.1 Approximation de la fonction enveloppe	32
2.2.2 Modèle de la masse effective et théorie $k \cdot p$	33
2.2.3 Empilement de couches : Tension et contrainte	36
2.2.4 Polarisation spontanée et piézoélectrique	38
2.2.5 Effet de la polarisation aux interfaces et effet Stark quantique confiné	39
2.3 Transitions inter-sous-bandes dans les semiconducteurs III-N et II-VI	42
2.3.1 Théorie des transitions inter-sous-bandes et règles de sélection	42
2.3.2 Coefficient d'absorption : élargissement spectral, section efficace, force d'oscillateur	43
2.3.3 Dopage et effets à N corps.....	44
2.3.4 Etat de l'art des transitions inter-sous-bandes dans les puits GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO	45
2.4 Conclusion	46

Chapitre 3.....	47
Transition ISB dans des puits quantiques GaN/AlGaN dans la gamme du TéraHertz.....	47
3.1 Spectroscopie d'absorption TéraHertz	48
3.1.1 Introduction	48
3.1.2 Procédure expérimentale	49
3.2 Puits quantiques à marche en GaN/AlGaN polaires.....	51
3.2.1 Conception des structures	51
3.2.2 Caractérisations structurales	53
3.2.3 Absorptions inter-sous-bandes	54
3.2.4 Estimation de la densité de porteurs.....	56
3.2.3 Spectroscopie d'électroluminescence	57
3.3 Puits quantiques GaN/AlGaN semi-polaires.....	61
3.3.1 Introduction	61
3.3.2 Simulation du confinement quantique	62
3.3.3 Conception des structures	64
3.3.4 Absorptions inter-sous-bandes	67
3.4 Puits quantiques ZnO/ZnMgO non polaires	70
3.5 Conclusion	70
Chapitre 4.....	72
Conception de dispositifs à cascade quantique dans la gamme THz à base de GaN/AlGaN.....	72
4.1 Détecteurs à cascade quantique pour le THz.....	72
4.1.1 Introduction	72
4.1.2 Propriétés des détecteurs à cascade quantique	74
4.1.3 Détektivité des QCD	76
4.1.4 Modèle du transport dans les QCD.....	77
4.1.5 Conception des structures des QCD.....	80
4.1.6 Conception des structures des QCD THz.....	82
4.1.7 QCD polaire à base de puits à marche GaN/AlGaN	83
4.1.8 QCD polaire à extracteur alliage GaN/AlGaN.....	84
4.1.9 QCD semi-polaire GaN/AlGaN.....	86
4.2 Lasers à cascade quantique pour le THz.....	88
4.2.1 Fonctionnement à haute température	88
4.2.2 Lasers à cascade quantique GaN/AlGaN.....	89
4.2.3 QCL polaire GaN/AlGaN	91
4.3 Conclusion	94
Chapitre 5.....	95
Etude spectroscopique des transitions ISB des puits quantiques ZnO/ZnMgO plan m dans le MIR.....	95

5.1	Introduction.....	95
5.2	Description des échantillons.....	96
5.3	Caractérisations structurales.....	97
5.4	Mise en évidence de l'absorption inter-sous-bandes des puits quantiques dopés.....	105
5.5	Spectroscopie inter-sous-bandes photo-induite des puits quantiques non-dopés.....	107
5.6	Conclusion.....	112
Chapitre 6.....		113
Détecteur à cascade quantique à courte longueur d'onde infrarouge à base de ZnO/ZnMgO.....		113
6.1	Introduction.....	113
6.2	Structure des QCD ZnO/ZnMgO.....	114
6.3	Croissance et fabrication des dispositifs.....	115
6.4	Spectroscopie d'absorption.....	117
6.5	Caractérisations électriques des dispositifs.....	118
6.6	Spectroscopie de photo-courant et évaluation de l'efficacité de transfert.....	120
6.7	Origine possible à la faible efficacité du QCD.....	124
6.8	Conclusion.....	127
Conclusion.....		128
Annexe A.....		134
Spectroscopie d'électro-modulation.....		134
Bibliographie.....		139

Introduction

Ce mémoire de thèse est consacré à l'étude et au développement des hétérostructures semi-conductrices à base de GaN et ZnO. Ces matériaux sont particulièrement prometteurs pour le développement de composants optoélectroniques inter-sous-bandes infrarouges et notamment pour les dispositifs à cascade quantique. Ces semiconducteurs possèdent en effet plusieurs avantages pour la conception de dispositifs à cascade, tels qu'une grande discontinuité de potentiel en bande de conduction et une énergie du phonon LO très élevée. Ces propriétés se traduisent par la possibilité de développer des dispositifs couvrant une gamme spectrale allant du proche-infrarouge au térahertz et offrent la possibilité de réaliser des lasers à cascade quantique térahertz fonctionnant à température ambiante.

Le mémoire commence par une introduction générale dressant le contexte dans lequel s'inscrit mon travail ainsi que ses objectifs. Je présente une revue des technologies semi-conductrices pour l'optoélectronique infrarouge et plus précisément dans la gamme du moyen-infrarouge et du térahertz. Dans une deuxième partie, je dresse l'état de l'art des dispositifs à cascade quantique et mets en exergue les défis technologiques de cette filière dont certains pourraient être résolus grâce aux matériaux III-nitrides et II-VI.

Je présente ensuite dans le deuxième chapitre, un récapitulatif des propriétés des semiconducteurs massifs III-N et II-VI. Une bonne connaissance de ces propriétés est nécessaire pour mener à bien les simulations mais aussi pour comprendre les résultats expérimentaux et concevoir de façon fiable les dispositifs. Enfin je décris brièvement la théorie des bandes, les modèles ainsi que leurs approximations permettant le calcul de la structure de bande électronique des semiconducteurs.

Le troisième chapitre présente mes travaux de caractérisations optiques relatifs à la maîtrise des transitions inter-sous-bandes dans des hétérostructures de type GaN/AlGa_N et ZnO/ZnMgO épitaxiées selon différents axes de croissance afin d'atteindre la gamme térahertz. Différentes stratégies sont déployées afin d'atteindre des transitions inter-sous-bandes dans la gamme térahertz. Toutes ces stratégies ont pour objectif de minimiser les effets du champ interne sur la structure en bande de conduction dans le cas des hétérostructures polaires.

La première stratégie réside dans l'utilisation d'une marche de potentiel pour les puits GaN/AlGa_N épitaxiés selon l'axe *c* polaire. En effet la marche de potentiel dans des puits polaires permet de contrer les effets du champ interne en créant un profil plat dans le puits.

Une deuxième stratégie consiste à épitaxier les structures selon un axe de croissance semi ou non polaire. Dans ce cadre, j'ai mesuré les transitions inter-sous-bandes de puits quantiques GaN/AlGa_N épitaxiés selon l'axe (11-22) semi-polaire et épitaxiés selon un nouveau procédé développé au CRHEA. La croissance d'hétérostructures GaN/AlGa_N selon l'axe *m* non polaire étant encore freinée par l'absence de substrats monocristallins de GaN de faible coût, le ZnO s'est imposé comme alternative. Matériau possédant des propriétés optiques similaires au GaN, le ZnO est en effet caractérisé par la possibilité d'épitaxier des hétérostructures sur des substrats monocristallins de ZnO selon différentes orientations cristallographiques avec des densités de dislocation inférieures aux croissances GaN/AlGa_N. C'est ainsi que j'ai pu mesurer des hétérostructures de ZnO/ZnMgO épitaxiées selon l'axe *m* non polaire.

Après avoir démontré la possibilité d'utiliser des puits quantiques GaN/AlGa_N dans la gamme térahertz, le quatrième chapitre présente, dans sa première partie, mon travail théorique relatif à la conception des dispositifs à cascade quantique GaN/AlGa_N pour un fonctionnement dans la gamme spectrale du térahertz.

Pour ce faire, j'ai utilisé les logiciels Nextnano³, Nextnano ++ et Nextnano QCL pour résoudre les équations de Schrödinger-Poisson dans l'approximation de la masse effective et du $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ à 8 bandes. Ce chapitre commence par un état de l'art des détecteurs à cascade quantique.

Puis je récapitule brièvement les propriétés de détection et de transport électronique nécessaires pour comprendre la conception des structures de détecteur à cascade quantique afin d'atteindre la gamme térahertz. En suivant ces descriptions, je propose plusieurs structures de détecteur à cascade quantique GaN/AlGaIn utilisant différents axes de croissance mais aussi différentes stratégies pour améliorer les propriétés de transport électronique, principale difficulté pour la détection dans le térahertz.

Dans une quatrième partie, j'expose brièvement l'intérêt du GaN et du ZnO pour développer des lasers à cascade quantique ainsi que les travaux déjà existants afin de réaliser de tels dispositifs dans la gamme térahertz. Puis je propose une structure simplifiée de laser à cascade quantique pour un fonctionnement à 3 térahertz. Le travail développé dans ce chapitre est le prélude à des travaux de recherche et de développement technologique qui ont pour ambition la réalisation de dispositifs laser à cascade émettant dans la gamme térahertz et fonctionnant à température ambiante. Ces travaux se concrétiseront dans un futur proche puisque des épitaxies de structures sont déjà en cours de réalisation.

Dans les deux chapitres suivants je détaille mon travail spécifique sur les oxydes d'éléments II.

Le cinquième chapitre présente mes travaux sur les transitions inter-sous-bandes, dans la gamme du moyen-infrarouge des hétérostructures de type ZnO/ZnMgO épitaxiées sur substrat ZnO orienté selon le plan m non-polaire.

Initialement il s'agissait de démontrer l'existence de ces transitions dans cette nouvelle filière de matériau, ce qui n'avait jamais été obtenu auparavant. Ainsi dans un premier temps mes travaux ont porté sur des puits quantiques dopés n . En collaboration avec l'équipe de A. Hierro de l'ISOM de Madrid dans le cadre du projet européen ZOTERAC, nous avons démontré les premières absorptions inter-sous-bandes dans les puits quantiques ZnO/ZnMgO plan m dans la gamme du moyen-infrarouge [Lebi 17].

Puis pour remonter aux paramètres fondamentaux mal connus comme la discontinuité de potentiel en bande de conduction via la spectroscopie inter-sous-bande, j'ai porté mes efforts vers la spectroscopie d'absorption photo-induite de puits quantiques non-dopés sous pompage optique inter-bande. L'étude menée sur près d'une quarantaine d'échantillons a montré que la résonance inter-sous-bande était systématiquement décalée vers les hautes énergies. Nous avons interprété ce phénomène comme la manifestation de transitions excitoniques $hh_1e_1 \rightarrow hh_1e_2$ induites par l'absorption inter-sous-bande. Cet effet, qui avait été prédit théoriquement mais jamais observé, est rendu possible dans le ZnO par la très forte énergie de liaison de l'exciton.

Le sixième chapitre rapporte la réalisation du premier détecteur à cascade quantique ZnO/ZnMgO. Ce résultat prouve la possibilité du fonctionnement de détecteurs à cascade quantique ZnO/ZnMgO dans la gamme du moyen-infrarouge. Ces travaux sont l'aboutissement de la collaboration de plusieurs équipes scientifiques dans le cadre du projet européen ZOTERAC. Ce dernier chapitre présente aussi les différentes étapes nécessaires à l'obtention de ce dispositif depuis la conception des structures, l'épitaxie, la fabrication de dispositifs en salle blanche jusqu'à la caractérisation électrique, ainsi que les caractérisations électro-optiques des dispositifs.

Le mémoire se conclut par les perspectives que ces travaux laissent entrevoir et par une annexe sur les expériences que j'ai menées sur l'électro-modulation inter-sous-bande dans les puits quantiques ZnO/ZnMgO.

Chapitre 1

Motivations & contexte

1.1	Motivations & contexte	3
1.1.1	Le domaine infrarouge.....	3
1.1.2	Brève histoire de l'optoélectronique IR.....	7
1.1.3	Dispositifs bipolaires à semiconducteur pour le MIR	8
1.2	Principe et état de l'art des dispositifs unipolaires de type cascade quantique	12
1.2.1	Dispositifs unipolaires.....	12
1.2.2	QCL – Quantum Cascade Laser	13
1.2.3	QFL – Quantum Fontaine Laser	16
1.2.4	QWIP – Quantum Well Infrared Photodetector	17
1.2.5	QCD – Quantum Cascade Detector.....	18
1.2.6	L'alternative des semiconducteurs III-N et II-VI.....	19

1.1 Motivations & contexte

1.1.1 Le domaine infrarouge

Le domaine infrarouge (IR) couvre une large bande de radiations électromagnétiques des longueurs d'onde submillimétriques jusqu'au domaine visible présenté en *Figure 1.1*. Du fait de cette large plage de fréquence, ce domaine est divisé en plusieurs régions détaillées dans le *Tableau 1.1* :

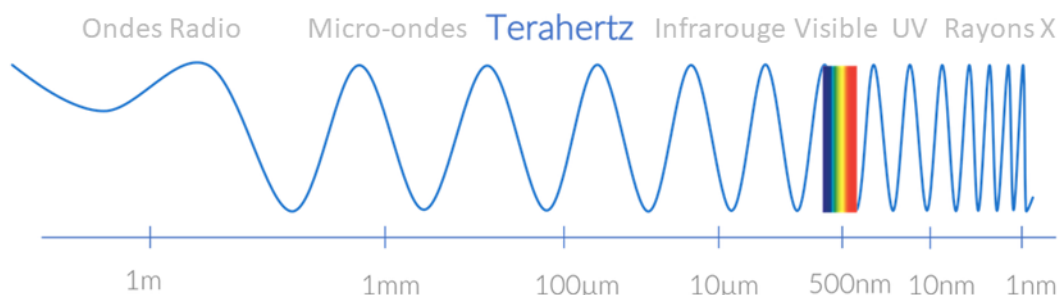


Figure 1.1 - Spectre électromagnétique de la lumière des rayons-X aux micro-ondes.

Le domaine térahertz (THz) est une classification du spectre électromagnétique désignant la plage de 100 GHz à 30 THz, soit la gamme de longueur d'onde de 10 μm à 3 mm, dans sa plus large dénomination. Dans ce manuscrit, j'utiliserai généralement le terme térahertz afin de qualifier le domaine de 1 - 10 THz (équivalent à 30 - 300 μm en longueur d'onde soit à 1 - 40 meV en énergie). Le domaine térahertz réside entre des régions couvertes par des techniques photoniques (le visible, le PIR et le MIR) et par des techniques électroniques (les radiofréquences RF et les micro-ondes).

Classification	Abréviation	Longueur d'onde (μm)	Energie (meV)
Proche - IR	PIR	0,75 – 3	1653 – 413
Moyen - IR	MIR	3 – 50	413 – 25
Lointain – IR	LIR	50 – 1000	25 – 1

Tableau 1.1 - Classification du large domaine spectral infrarouge

Le domaine infrarouge est un sujet de recherche actif et fécond depuis plusieurs décennies en raison de ses nombreuses potentialités d'applications détaillées en *Figure 1.2*.

A l'intérieur du domaine IR, la gamme THz est particulièrement intéressante pour l'imagerie et la spectroscopie [Saeed 13]. En effet beaucoup de matériaux sont transparents dans le domaine térahertz entre 1 - 10 THz ce qui ouvre des perspectives dans le contrôle qualité non-destructif (plastiques, céramiques, bois, papier, tissus, matériaux composites pour l'aéronautique...) ou encore dans les contrôles de sécurité (détection d'armes, de substances dangereuses ou explosives...) [Dean 04]. En outre les tissus vivants sont partiellement transparents dans ce domaine de fréquences ce qui ouvre des possibilités en imagerie médicale (dépistage de cancers, dentisterie...), ce qui inaugure une radiologie médicale non ionisante et inoffensive pour les yeux, un avantage crucial par rapport à la radiologie conventionnelle utilisant les rayons X. Des explications plus détaillées peuvent être trouvées dans la référence [Lee 09]. De nombreuses absorptions rotationnelles de molécules se trouvent dans ce domaine de fréquences. Ces absorptions sont des indices précieux en astrophysique, en spectroscopie mais aussi en biologie (détection de polluants ou de drogues, contrôle qualité alimentaire...). De la même manière la spectroscopie atmosphérique THz permettrait le suivi des gaz présents dans l'atmosphère afin de mieux comprendre des phénomènes liés aux sciences de la Terre comme le réchauffement climatique.

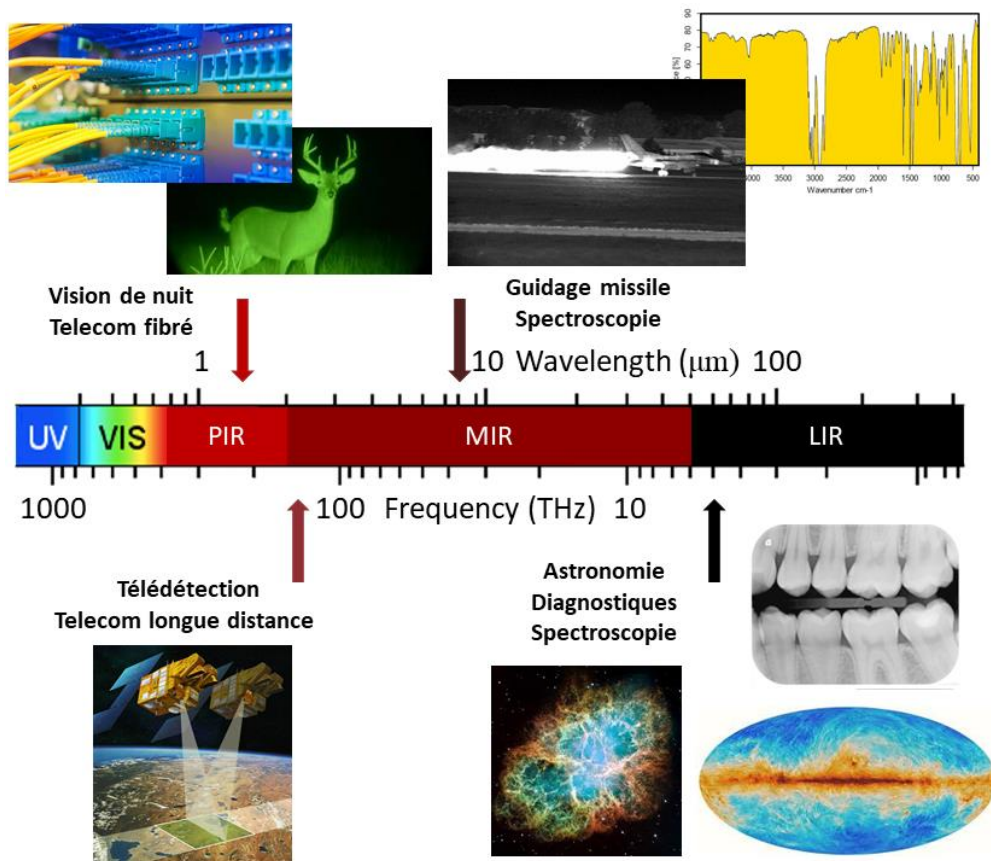


Figure 1.2 - Quelques applications possibles dans le domaine infrarouge

Les communications THz sont aussi une future technologie potentiellement importante [Naga 16]. En effet les communications en espace libre actuelles, fonctionnant entre les bandes du MHz et du GHz, sont facilement utilisées à pleine capacité du fait des énormes flux de données nécessaires au fonctionnement du monde moderne. Les communications THz permettraient d'atteindre de forts débits d'information. Toutefois son utilisation en espace libre empêcherait le signal de se propager sur de longues distances puisque l'atmosphère absorbe fortement les signaux THz. Cependant cette difficulté de propagation sur de longues distances augmente de fait la sécurité

de ces communications. Des travaux plus poussés font état de communications en espace libre dans la gamme du THz [Fede 10].

Cependant le domaine térahertz est une région technologiquement sous-exploitée et est connu comme le « gap THz ». Ceci est lié au manque de dispositifs d'émission comme de détection de ce type de radiations, à la fois compacts, efficaces et économiques [Ferg 02] [Tono 07].

En ce qui concerne les détecteurs, on distingue deux types de fonctionnement : les détecteurs photoniques et les détecteurs thermiques. Les détecteurs thermiques réagissent à un changement d'une propriété physique du matériau actif avec la variation de la température. Cette variation de température provient de l'absorption d'une radiation incidente. Les propriétés physiques qui peuvent être utilisées afin de développer un détecteur thermique sont la résistance électrique (bolomètre), la thermoélectricité (thermocouple, thermopile), la charge de surface-capacité (pyromètre, détecteur DTGS sulfate de triglycine deutéré), l'expansion thermique de gaz (cellule de Golay). En général, le matériau actif est suspendu et relié à un réservoir thermique par des ponts thermiques présentés en *Figure 1.3*. L'effet thermique est généralement indépendant de la longueur d'onde du rayonnement incident mais dépendant de sa puissance.

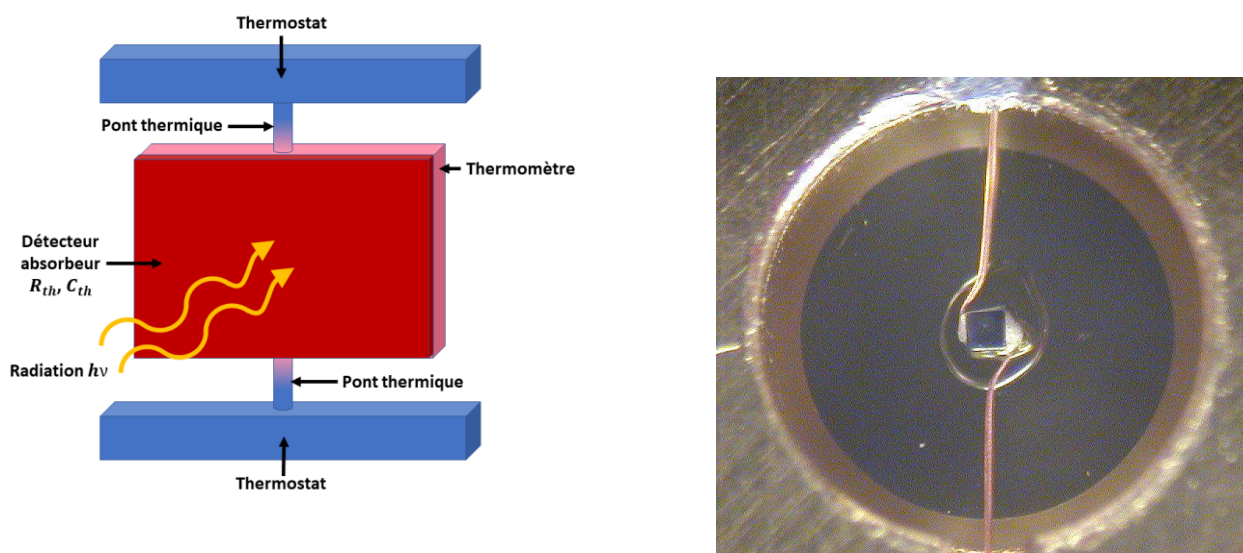


Figure 1.3 - Schéma du dispositif actif d'un détecteur thermique et photographie du dispositif actif du bolomètre en Si suspendu par des fils (ponts thermiques) utilisé dans cette thèse.

Dans les détecteurs photoniques, le matériau actif absorbe le rayonnement par interaction avec les électrons, qu'ils soient liés aux atomes du réseau cristallin ou aux impuretés ou qu'ils soient libres. Ce phénomène crée des porteurs de charge générant un photo-courant mesurable. Ces détecteurs peuvent être photovoltaïques (InSb, MCT, QCD) c'est-à-dire ne nécessitant pas l'application d'une tension ou photoconducteurs (diode Schottky, QWIP, MCT). Les détecteurs photoniques ont, de façon générale, des temps de réponse plus rapides ainsi qu'une meilleure sensibilité que les détecteurs thermiques. Cependant le fonctionnement des détecteurs photoniques nécessite leur refroidissement à des températures cryogéniques.

Parmi tous ces détecteurs, les bolomètres sont les dispositifs les plus intéressants dans la gamme du THz grâce leur haute sensibilité, leur réponse à bas bruit. Ils sont néanmoins relativement lents (<300 Hz), hautement sensibles aux vibrations mécaniques et fonctionnent à des températures cryogéniques nécessitant de l'hélium liquide.

Quant aux dispositifs d'émission, plusieurs solutions électroniques ou optoélectroniques sont disponibles.

Il existe des dispositifs d'émission THz pulsée large bande qui sont les antennes photoconductrices convertissant une impulsion optique ultra-courte en une impulsion THz [Lee 09]. Une impulsion optique est d'abord focalisée sur un matériau actif ce qui génère des paires électrons-trous. Ces paires sont ensuite entraînées par une tension dans une antenne attachée au matériau actif, ce qui a pour effet de créer dans celle-ci un courant, qui finalement génère l'impulsion THz. Ces antennes photoconductrices produisent alors une impulsion large bande ultra-rapide dont la puissance ne dépasse pas quelques μW à cause de la faible efficacité de conversion de l'ordre de 0.1 %. Néanmoins ces antennes trouvent des applications en spectroscopie et notamment pour la spectroscopie temporelle. En effet ces antennes peuvent générer des impulsions de quelques femtosecondes dont la large bande spectrale THz ce qui permet d'atteindre une excellente résolution temporelle. Elles sont produites à partir de techniques de fabrication standard pour les dispositifs à base de semiconducteurs et fonctionnent à température ambiante. Elles peuvent cependant être encombrantes à cause de la source externe qui produit les impulsions optiques ultra-courtes. Une source continue de lumière THz similaire aux antennes photoconductrices existe, il s'agit des photomixeurs. Ici la pompe optique pulsée est remplacée par deux lasers de fréquences ω_1 et ω_2 . Ces faisceaux sont superposés et interfèrent, la résultante est le battement dont la génération non-linéaire par différence de fréquence $\omega_2 - \omega_1$ est dans le domaine THz. De la même façon que pour les antennes photoconductrices, un courant oscillant à la fréquence de battement est généré dans l'antenne produisant un rayonnement continu THz. L'avantage de ces dispositifs est l'accordabilité flexible du rayonnement continu THz, reposant sur les fréquences ω_1 et ω_2 . Cependant leur efficacité est moindre que celle des antennes photoconductrices. En effet elles génèrent des puissances de 1 à 10 μW pour des fréquences dans la gamme 1 à 3 THz avec des efficacités de conversion entre 10^{-5} et 10^{-6} [Tono 07].

Une autre solution électronique est la multiplication d'ondes microondes. Cela consiste à générer initialement un signal GHz via un oscillateur local puis à utiliser des dispositifs électroniques non-linéaires de conversion de fréquence. En multipliant ce signal GHz via l'utilisation de diodes Gunn, de diodes Schottky ou de diodes à effet tunnel, le THz est alors atteignable. Cependant la puissance pour ce type de dispositifs décroît fortement quand la fréquence augmente avec une puissance de 10 à 100 μW au-delà de 1THz [Lee 09]. Ces dispositifs sont néanmoins utilisables à température ambiante.

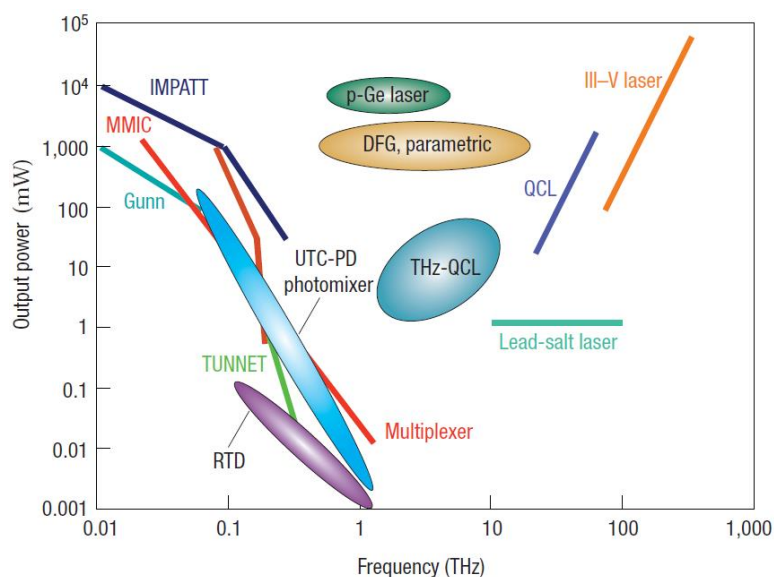


Figure 1.4 – Récapitulatif des dispositifs d'émission existants dans la région térahertz schématisant leur puissance optique en fonction de leur fréquence d'émission extrait de [Ferg 02].

Les solutions photoniques sont elles aussi nombreuses.

Une des meilleures solutions pour produire un rayonnement par voie photonique est le phénomène non-linéaire de la génération par différence de fréquences. Comme le photo-mixeur, deux faisceaux de fréquences ω_1 et ω_2 produisent un troisième faisceau de fréquence $\omega_2 - \omega_1$ via l'utilisation d'un cristal non-linéaire. Cette solution permet d'atteindre des puissances de l'ordre de 1 W à température ambiante. Cependant l'efficacité de conversion est faible puisqu'elle repose sur un effet non-linéaire du second ordre. De plus c'est une solution relativement encombrante.

Les lasers à gaz sont une autre solution. C'est l'utilisation des transitions ro-vibrationnelles d'un gaz, confiné dans une cavité optique et pompé par excitation électrique ou optique, qui donne la fréquence de fonctionnement du laser. Un choix astucieux du gaz permet alors son utilisation dans la gamme du THz. Par exemple le méthanol permet un effet laser à différentes longueurs d'onde dans la gamme du LIR : 37.9, 70.5, 96.5, 118 μm . Ce type de laser permet d'atteindre des puissances de 10 à 100 mW à température ambiante [Lee 09]. Ils sont de plus encombrants mais peuvent être accordés par effet Stark.

Le laser à électrons libres peut quant à lui produire de fortes puissances sur une large gamme de fréquence des micro-ondes aux rayons X grâce au rayonnement synchrotron. Sur tout le domaine THz, il peut produire des rayonnements pulsés accordables avec des puissances pics de l'ordre du MW [Lee 09]. Le laser à électrons libres est cependant un équipement très volumineux et cher.

Ces dispositifs, rassemblés en *Figure 1.4*, permettent d'atteindre des puissances de quelques dizaines de mW jusqu'au MW avec des accordabilités variables. Néanmoins elles restent encombrantes et chères. Des sources d'émission ont été oubliées dans ce paragraphe (laser p-Ge et lasers à cascade quantique) mais seront décrites plus loin dans ce manuscrit.

1.1.2 Brève histoire de l'optoélectronique IR

En 1800, Frederick William Herschel découvre l'existence d'une radiation au-delà du rouge en étudiant le spectre lumineux issu du soleil. À l'aide d'un prisme, il sépare les différentes composantes de la lumière visible et les focalise une par une sur un bulbe noir. En absorbant ces rayonnements, le bulbe chauffe un liquide dont la température est mesurée par un thermomètre de verre [Hers 00]. C'est de cette manière qu'il s'aperçoit que le maximum de température est mesuré au-delà du rouge.

Après la découverte de l'effet thermoélectrique par Thomas Johann Seebeck [Seeb 22] en 1826, Nobili invente le premier thermocouple qui, amélioré par Melloni, permet la détection d'une personne à une distance de trente pieds [Barr 62]. En 1880, Langley fabrique le premier bolomètre utilisant un pont de Wheatstone composé de rubans de platine. C'est un bond en avant spectaculaire puisqu'il permet la détection d'une vache à un quart de mile [Barr 63].

L'effet photoconducteur fut découvert par Smith en 1873 par la variation des propriétés conductrices du sélénium en présence ou non de lumière [Smit 73] mais il faut attendre 1917 pour voir l'apparition du premier photodétecteur utilisant du Ti_2S développé par Case [Case 17]. L'émulation de la communauté scientifique afin de produire ce type de détecteur va se concrétiser par l'essor de cette filière grâce à l'émergence de la spectroscopie infrarouge et de l'imagerie. Plusieurs filières de matériaux se développent pendant cette période notamment le sulfure de plomb dont l'effet photoconducteur autour de $3\mu\text{m}$ est découvert en 1933 par Kutzscher [Kutz 73]. Ceci aboutit à la première large utilisation d'un photodétecteur notamment le Kiel IV, détecteur aéroporté utilisé par les allemands pendant la seconde guerre mondiale. À partir de 1933, d'autres semiconducteurs de la famille des sels de plomb (PbSe et PbTe) sont découverts et utilisés comme photodétecteurs dans la gamme 1-3 μm et 3-5 μm . Mais il faut attendre les années 1950, avec l'amélioration de la compréhension des semiconducteurs, notamment des propriétés de la bande interdite, pour voir l'amélioration de la sensibilité mais aussi l'accordabilité de la fréquence de détection des photodétecteurs. En effet l'apparition de semiconducteurs ternaires comme les alliages III-V ($\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$) ou IV-VI ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$), semiconducteurs à gap étroit possédant des propriétés

d'absorption optique et de mobilité électronique élevées, permet d'ajuster la bande interdite en changeant leur composition et d'adapter la réponse du détecteur à une région spectrale spécifique. En 1959, Lawson, Nelson et Young révélèrent ces propriétés dans l'alliage II-VI ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) puis cette technologie fut développée. Du fait de la large accordabilité de son gap, les photodétecteurs utilisant cet alliage trouvent de nombreuses applications du proche au moyen infrarouge mais restent inutilisables pour le lointain infrarouge. Il reste aujourd'hui l'un des matériaux les plus utilisés dans les dispositifs optoélectroniques.

En 1947, Golay développe des détecteurs infrarouges pneumatiques (cellules de Golay) basés sur l'expansion thermique de gaz [Gola 47].

L'histoire des lasers débute en 1916, lorsque le principe de l'émission stimulée est énoncé par Einstein. En 1952, Brossel et Winter valident expérimentalement le procédé de pompage optique proposé par Kastler en 1950. En 1953, le premier maser à l'ammoniac gazeux est conçu par Gordon, Zeiger et Townes. En 1957, Townes et Schawlow au Bell Laboratory commencent à travailler sur les lasers infrarouges. Cependant le premier effet laser est obtenu dans le visible à 694 nm par Maiman en 1960, utilisant un cristal de rubis pompé par un stroboscope. Quelques mois plus tard, Ali Javan, Bennett et Herriott mettent au point le premier laser au gaz hélium-néon. Hall développe en 1966 la première diode laser proposée par Basov et Javan, basée sur un semiconducteur, l'arséniure de gallium GaAs, dont l'émission est dans le proche-infrarouge à 850 nm.

1.1.3 Dispositifs bipolaires à semiconducteur pour le MIR

Les semiconducteurs sont une famille de matériaux dont les propriétés électroniques, décrites par la théorie des bandes, les classent entre les métaux et les isolants. Ils possèdent deux bandes dites de valence et de conduction dans lesquelles les électrons peuvent se localiser, séparées par une bande interdite ou gap. Les électrons peuvent néanmoins être déplacés d'une bande à l'autre en absorbant ou en relaxant de l'énergie correspondant à l'énergie de la bande interdite. Dans le cas des métaux cette bande interdite est inexistante. A l'inverse l'énergie de la bande interdite est supérieure à 6 eV pour les isolants. Les semiconducteurs sont les matériaux qui font le lien entre les métaux et les isolants. Dans le cas idéal, les électrons remplissent totalement la bande de valence alors que la bande de conduction reste vide, on parle de matériau intrinsèque. Il est possible d'injecter des porteurs de charge dans chaque bande en dopant ces matériaux, on parle alors de matériau extrinsèque. En dopant n (négativement) on injecte des électrons en bande de conduction et en dopant p (positivement) on injecte des quasi-particules dénommées des trous en bande de valence.

Pour la réalisation de dispositifs, les hétérostructures sont fortement employées notamment les puits quantiques. Les hétérostructures sont une alternance de couches de différents semiconducteurs dont les épaisseurs sont inférieures à la longueur d'onde de de Broglie. Les porteurs de charge peuvent alors être confinés selon certaines dimensions. Les puits quantiques correspondent à un minimum local d'énergie confiné selon une dimension. On réalise ce genre de structure en associant deux semiconducteurs dont l'un possède un gap plus faible en énergie que l'autre. Le premier correspond au puits, l'autre est nommé barrière. Ce confinement mène à la séparation des bandes de conduction et de valence et à l'apparition de niveaux d'énergie. Toutes ces caractéristiques des semiconducteurs massifs et des hétérostructures à puits quantique sont illustrées en *Figure 1.5*.

La majorité des dispositifs d'émission et de détection à semi-conducteur sont de type bipolaire. On parle de bipolarité pour qualifier des dispositifs utilisant deux types de porteurs de charge de signe opposé, les électrons et les trous. Le principe de ces dispositifs est alors basé sur la génération ou la recombinaison radiative inter-bande de ces porteurs.

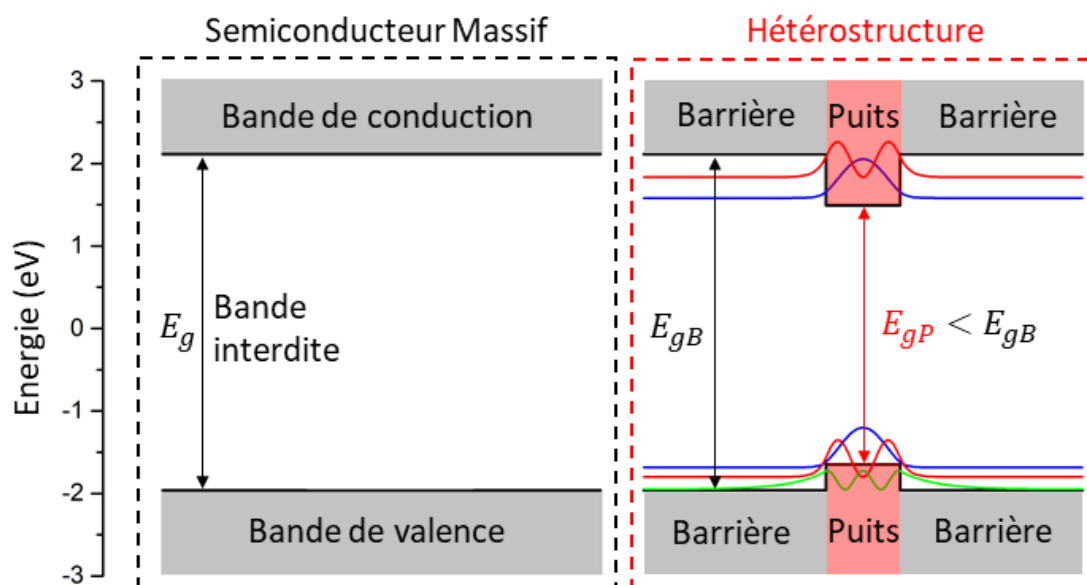


Figure 1.5 - Schéma de la structure de bande électronique d'un semiconducteur massif et d'une hétérostructure composée d'un puits quantique

Dans ces dispositifs bipolaires, les états impliqués sont séparés par la bande interdite. La courbure de bande de ces états est inverse pour les deux types de porteurs de charge. Ces dispositifs sont donc sensibles à des longueurs d'onde correspondant à l'énergie de la bande interdite du matériau.

De façon générale, les dispositifs ont plusieurs modes de fonctionnement. Le premier est le mode photovoltaïque ne nécessitant aucun ajout d'une tension externe ; l'absorption ou l'émission de photons va néanmoins légèrement polariser les structures. Le second est le mode photoconducteur où une tension externe polarise la structure.

Les dispositifs utilisant des matériaux massifs font majoritairement appel aux semiconducteurs IV-IV des sels de plomb binaires (PbS, PbTe, PbSe), les ternaires (PbSnTe, PbSnSe, PbCdSe, PbSSe) et quaternaires (PbEuSnTe, ...) et aussi les III-V avec l'antimoniure d'indium InSb mais surtout les II-VI avec les alliages ternaires de mercure cadmium tellure (MCT) $\text{HgxCd}_{1-x}\text{Te}$.

Ce matériau dont l'énergie de bande interdite varie de 0 à 1.6 eV à 4 K, possède de nombreuses applications. Les dispositifs bipolaires à semiconducteurs massifs dans ces types de matériaux permettent la détection ainsi que la génération de rayonnements dans la gamme 3 – 30 μm . L'accès aux longueurs d'onde plus élevées est défavorisé par l'effet des recombinaisons électron-trou de type Auger, ce qui inhibe leur fonctionnement dans le LIR. Ainsi tandis que les détecteurs fonctionnent à température ambiante dans le proche-infrarouge, plus la longueur d'onde augmente plus les performances des dispositifs diminuent nécessitant des températures cryogéniques.

Dans les hétérostructures de type I, les deux types de porteurs de charge sont confinés dans le même matériau. La gamme de fonctionnement de ces dispositifs s'étale entre les énergies de bande interdite des deux matériaux. On peut noter la réalisation de lasers en $\text{InAsSb}/\text{InAsSbP}/\text{AlAsSb}$ émettant à 3.4 μm [Wu 99] qui ont pour avantage un meilleur confinement du gain (épaisseur des puits quantiques) comparé à un laser en semiconducteur massif (longueur caractéristique de l'hétérojonction p-n).

Dans les hétérostructures de type II, les deux types de porteurs de charge sont confinés dans des matériaux différents. Ici la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs n'est plus restreinte à l'énergie de bande interdite d'un matériau mais par l'alignement des bandes ainsi que par l'énergie de confinement des états. Cependant ce type de dispositif souffre de la diminution de la génération et de la recombinaison des porteurs de charge qui est liée aux transitions diagonales

(séparation spatiale des fonctions d'onde des trous et des électrons). Ce désavantage peut être contourné en créant des superréseaux alternant des couches de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur substrat GaSb utilisant des structures de type W.

Les hétérostructures de type III sont en réalité un cas particulier des hétérostructures de type II. On désigne par hétérostructure de type III une hétérostructure dont le bas de la bande de conduction d'un premier matériau est inférieur en énergie au haut de la bande valence d'un second matériau. Ce type de structure a pour caractéristique de supprimer les transitions interbandes. Néanmoins des effets tunnels résonants peuvent apparaître entre trous et électrons lorsque leur fonction d'onde se recouvre.

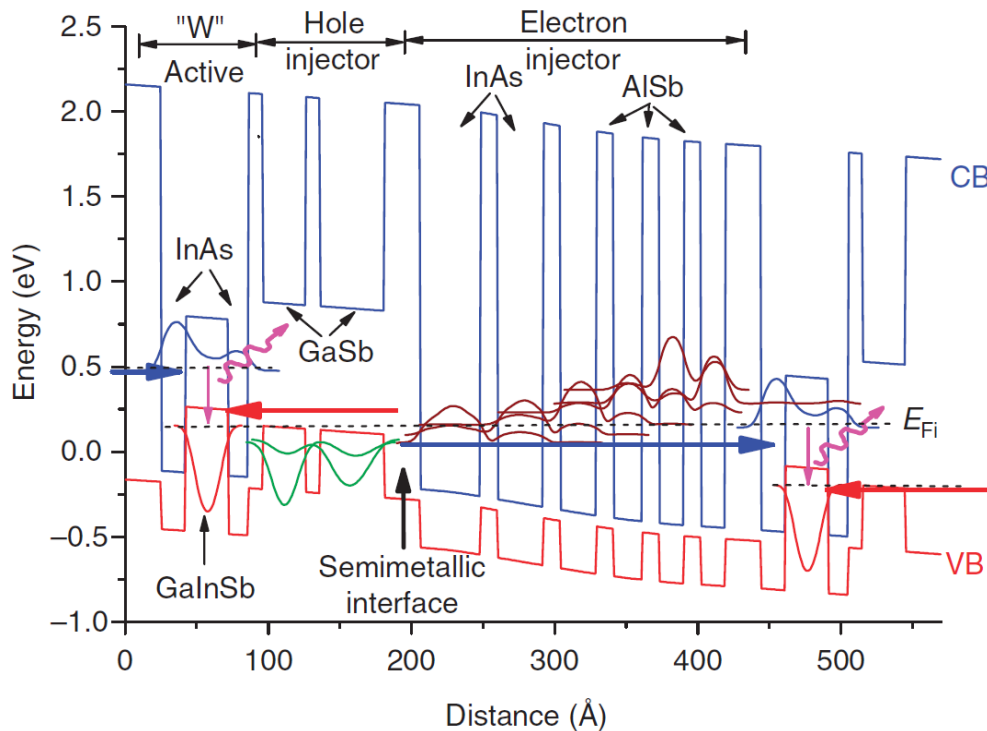


Figure 1.6 - Illustration d'une structure de bande d'un laser ICL extrait de [Vurg 11].

Ce type de structure a notamment pour application les lasers interbandes à cascade (ICL), présenté en *Figure 1.6*. Ces lasers dont le principe de fonctionnement a été proposé par Yang en 1994 [Yang 95] émettent à des longueurs d'onde comprises entre 2.7 et 11.2 μm grâce à l'utilisation de refroidisseurs thermoélectriques. Ils peuvent toutefois atteindre la température ambiante dans la gamme 2.9 – 5.6 μm [Bewl 12].

La conservation de l'alignement de bande de la structure est le principal défi de ces dispositifs. Cependant le seuil laser est atteint pour de faibles valeurs de courant, notamment à température ambiante, ce qui de fait rend les ICL intéressants par rapport aux autres types de laser dans cette gamme de longueurs d'onde [Vurg 11].

Un laser ICL a notamment été installé par le Jet Propulsion Laboratory sur le Rover de la mission CURIOSITY commanditée par la NASA afin d'explorer l'environnement de Mars [Ref 01].

Les dispositifs bipolaires à semiconducteur sont désormais une technologie bien maîtrisée avec de forts avantages qui leur offrent une large gamme d'applications sociétales, industrielles et dans la recherche. Ils ont cependant le désavantage d'être restreints à des longueurs d'onde inférieures à la gamme du LIR détaillés en *Figure 1.7*.

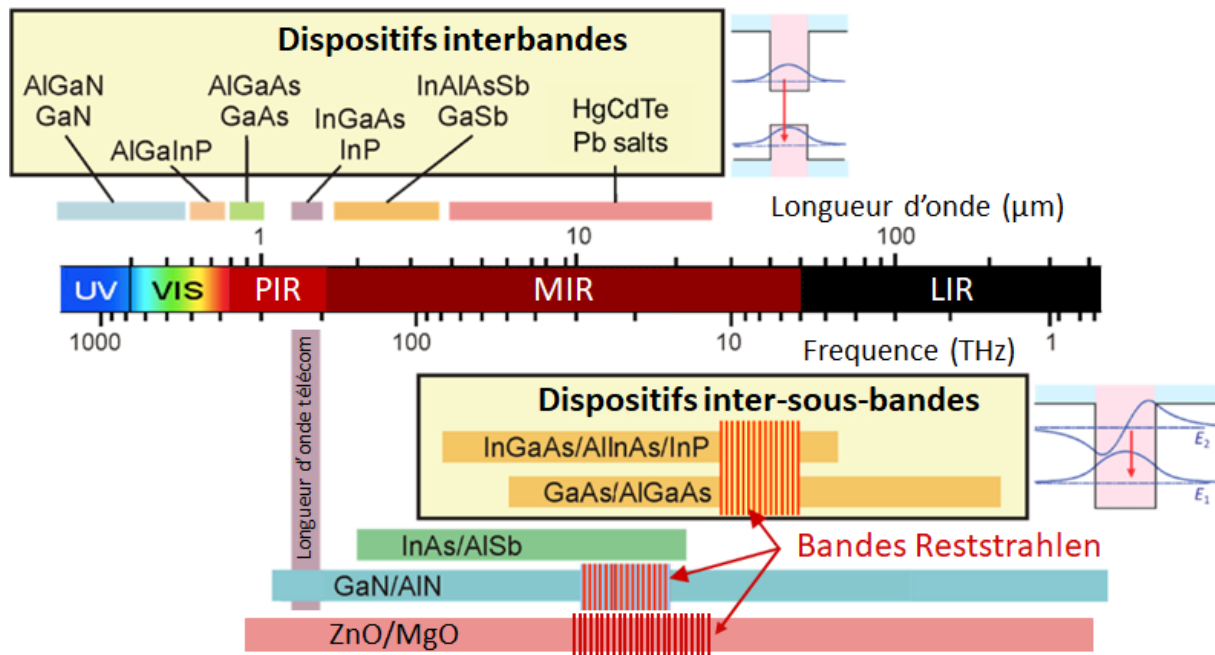


Figure 1.7 – Domaine spectral d'utilisation des dispositifs inter-bandes et inter-sous-bandes de différentes hétérostructures semiconductrices.

La longueur d'onde de fonctionnement de ces dispositifs est fortement corrélée à l'énergie de la bande interdite des semiconducteurs utilisés. Ainsi même avec l'utilisation de semiconducteurs à faible gap comme InAs (0.354 eV) et InSb (0.17 eV), la gamme térahertz (1 à 40 meV) est inatteignable. La détection ou la génération de photons de hautes fréquences impose donc l'utilisation de semi-conducteurs exotiques à faible bande interdite tels que les sels de plomb ou les semiconducteurs II-VI quaternaires. Cependant ces matériaux sont mal maîtrisés et chers. Ainsi la gamme du THz reste inatteignable pour ce type de dispositifs inter-bandes. Les dispositifs basés sur un fonctionnement inter-sous-bande présentés en figure 7, peuvent remédier à cette difficulté et sont accordables sur une large gamme de fréquence du PIR au LIR.

1.2 Principe et état de l'art des dispositifs unipolaires de type cascade quantique

1.2.1 Dispositifs unipolaires

Il est alors nécessaire de développer des principes alternatifs afin d'atteindre le domaine THz. Une solution a été trouvée grâce au développement des dispositifs unipolaires. Ces dispositifs exploitent des transitions requérant seulement un seul type de porteur de charge (trous ou électrons) dans une unique bande (respectivement de valence ou de conduction).

Le premier dispositif existant apparait au début des années 1980, il s'agit du laser p-Ge [Andr 82] [Andr 85]. Ce laser unipolaire utilise un semiconducteur massif, le germanium faiblement dopé p ($n \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) sous des champs électrique et magnétique croisés. Les trous initialement dans la bande des trous lourds (HH) sont accélérés jusqu'à l'orbite cyclotron de la bande par l'effet des champs électrique et magnétique. Cette orbite cyclotron ayant une énergie supérieure à celle du phonon LO, les trous lourds vont alors rapidement relaxer par interaction électron-phonon LO. Les trous sont alors transférés vers le centre de zone de la bande des trous légers (LH) par une transition diagonale dans l'espace réciproque. Puis les champs accélèrent de nouveau les trous jusqu'à ce qu'ils atteignent l'orbite cyclotron de la bande des trous légers dont l'énergie est cette fois-ci inférieure à celle du phonon LO. L'impossibilité d'activer les phonons LO impose des relaxations lentes par interaction électron-phonon acoustique uniquement. L'inversion de population locale dans l'espace réciproque des trous entre les bandes des trous légers (LH) et des trous lourds (HH) via les différences d'orbites cyclotron s'opère alors. Le laser p-Ge a pour avantage son accordabilité dans la gamme 70 – 200 μm en émission multimode [Andr 86] et permet une émission monomode avec l'utilisation d'une cavité externe [Unte 88]. En revanche son fonctionnement nécessite de forts champs magnétiques avec un refroidissement à l'hélium liquide, ce qui limite fortement son utilisation.

Une seconde option réside dans les hétérostructures à confinement quantique utilisant des puits quantiques. Ces dispositifs exploitent les transitions inter-sous-bandes (ISB) par opposition aux transitions interbandes du laser p-Ge et des dispositifs bipolaires. L'avantage de ces structures est leur accordabilité permise par l'ingénierie des profils de structures de bandes et la maîtrise de l'épitaxie des semiconducteurs.

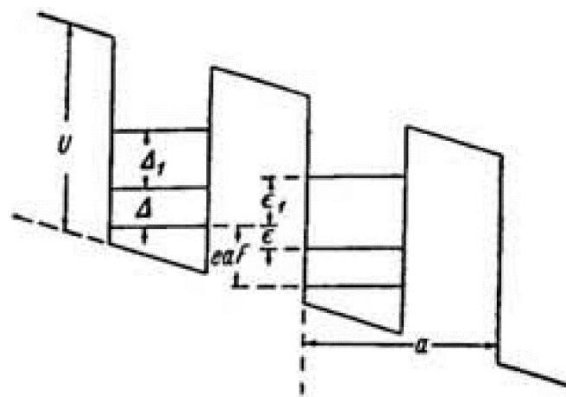


Figure 1.8 - Schéma de principe d'un émetteur unipolaire à superréseau proposé par Karazinov et Suris extrait de [Kaza 71].

Cette solution fut pour la première fois investiguée en 1971, quand R. Karazinov et R. Suris proposent l'amplification d'une onde électromagnétique par un milieu de gain composé par un superréseau de puits quantiques en situation d'inversion de population afin de réaliser des sources MIR [Kaza 71]. L'utilisation de ce superréseau permet de prendre avantage de la force d'oscillateur géante existante dans les transitions ISB. Le principe illustré en Figure 1.8 permettant l'inversion de population dans ces superréseaux consiste à utiliser les niveaux confinés e_1 et e_2 en bande de conduction dans une

série de puits quantiques couplés. Pour cela une tension est appliquée à la structure afin que les électrons présents dans l'état e_1 d'un puits puissent passer par effet tunnel vers l'état e_2 du puits suivant. Cette injection est possible lorsque eaF (décalage de bandes lié à la tension appliquée, voir *Figure 1.9*) est supérieur à Δ , avec Δ l'écart en énergie entre les états e_1 et e_2 des puits quantiques. Cette transition diagonale lente est ensuite accompagnée d'une seconde relaxation rapide de l'état e_2 vers e_1 d'un même puits permettant l'inversion de population.

L'émission spontanée inter-sous-bande a cependant fait l'objet de recherches infructueuses pendant près de 20 ans en raison de la durée de vie extrêmement courte des électrons dans les sous-bandes excitées. La désexcitation de ces électrons vers la sous-bande fondamentale varie entre une picoseconde et quelques centaines de picosecondes. De plus la compétition entre mécanismes de relaxation radiatif et non-radiatif est défavorable à un effet d'émission spontanée. La possibilité d'utiliser des structures de type multiples puits quantiques avec une alternance GaAs/AlGaAs afin de détecter des rayonnements infrarouges a été suggérée la première fois par L. Esaki en 1977 [Esak 77]. Cette suggestion fut à la base d'investigations plus poussées menant aux résultats expérimentaux de J. Smith en 1983 [Smit 83] et théorique de D. Coon en 1984 [Coon 84]. L. West et S. Eglash rapportent la première observation expérimentale d'une transition ISB en 1985 [West 85].

1.2.2 QCL – Laser à cascade quantique

En 1989, la première émission spontanée est rapportée. M. Helm utilise un superréseau de type GaAs-AlGaAs dont le dopage est assuré par les impuretés résiduelles de type n [Helm 89].

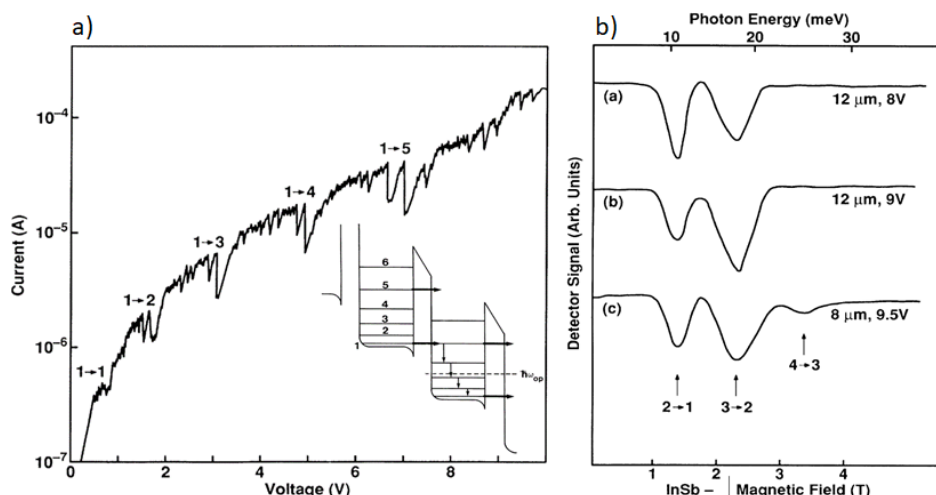


Figure 1.9 – Caractéristiques courant-tension (a) et spectre d'émission mesuré avec un filtre InSb accordable sous champ magnétique (b) modifié de [Helm 89]. En encart sur (a), la structure en bande de conduction sous une tension de 8 V représentant l'effet tunnel 1-5, résonnant avec le niveau fondamental du puits et le quatrième niveau excité du puits suivant. Sur la figure (b), la luminescence est induite à 11, 15 et 18 meV par une tension appliquée sur le superréseau et l'utilisation d'un réseau de diffraction dont la période et la tension appliquée sont indiquées sur la figure.

Ce superréseau est pompé électriquement et montre alors une émission spontanée unipolaire dans le LIR à 62 μm. Cette émission correspond à des transitions entre niveaux confinés en bande de conduction du superréseau décomposés en échelle de Wannier-Stark sous l'effet de la pompe électrique. La *Figure 1.9a* présente les caractéristiques courant-tension ainsi que la luminescence du superréseau, effectuées à 4K. La présence de pics de résistance différentielle négative est distinctement remarquable avec pour origine l'effet tunnel entre le niveau fondamental d'une période vers un des niveaux excités de la période suivante. Cependant la situation d'inversion de population ne fut pas

atteinte au regard des rapports d'intensité des pics d'émission et du calcul des forces d'oscillateur des transitions associées aux différents pics [Helm 89].

La première émission spontanée ISB dans le MIR a été observée par J. Faist dans l'équipe de F. Capasso au Bell laboratory en 1993 [Fais 93]. Cette fois-ci le superréseau est une alternance de AlInAs/GaInAs crû sur InP et de type cascade quantique. Ce dispositif émet un rayonnement à $5 \mu\text{m}$ dont l'élargissement à mi-hauteur est de 50 meV débitant à 100 K une puissance de 3 nW et à température ambiante 0.36 nW . L'année suivante, le premier laser à cascade quantique unipolaire voit le jour [Fais 94]. Il est développé par J. Faist toujours dans l'équipe de F. Capasso du Bell Laboratory. Le schéma expliquant le fonctionnement de leur laser à cascade quantique est donné sur la *Figure 1.10* modifié de la référence [Fais 94]. Contrairement à l'idée de Karazinov et Suris, la structure utilisée ici n'est pas un superréseau. En effet les puits quantiques dans un superréseau sont identiques mais ce n'est pas le cas pour une structure de type cascade quantique.

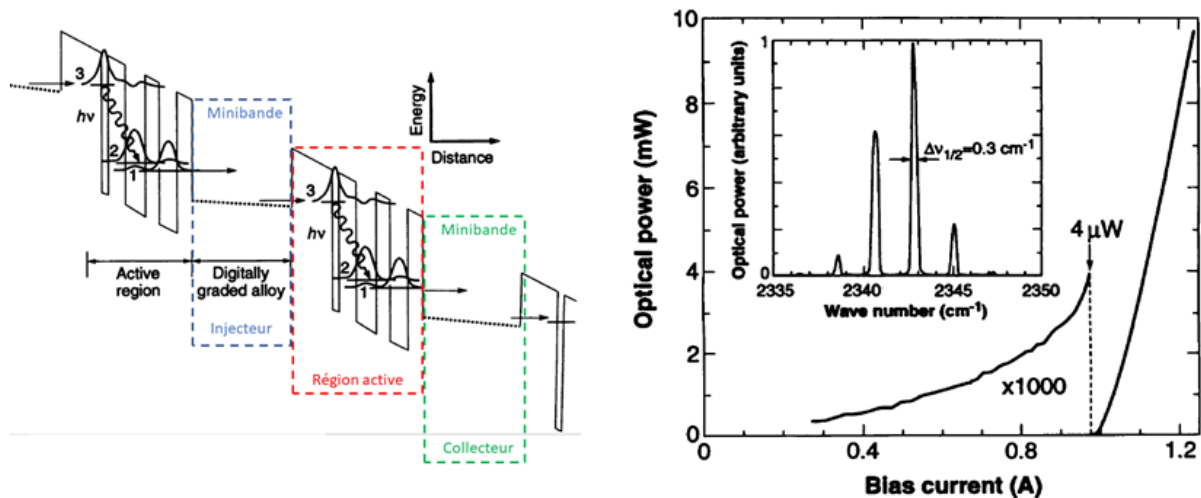


Figure 1.10 – Structure de bande de conduction proposée par J. Faist modifiée de [Fais 94]. Un QCL est composé d'une répétition de différentes structures dénommées injecteur (bleu), région active (rouge) et collecteur (vert). Puissance optique en fonction du courant du QCL refroidi à 10 K et en encart l'émission spectrale du laser à 1.05 A extrait de [Fais 94].

Le processus d'inversion de population débute dans une région de la structure que l'on nomme l'injecteur. L'injecteur a une structure composée des puits quantiques à gradient d'épaisseur afin de générer une minibande de conduction. Les électrons initialement dans l'injecteur, transitent à travers l'injecteur en relaxant, de façon non-radiative, entre états de cette minibande. Les électrons sont ensuite injectés sélectivement par effet tunnel résonnant dans l'état e_3 de la région active. La relaxation radiative intervient entre les états e_3 et e_2 , l'inversion de population réside entre ces deux niveaux. Puis des relaxations non-radiatives, généralement gouvernées par l'interaction électron – phonon LO, permettent aux électrons de transiter de l'état e_2 vers e_1 , puis de e_1 vers le collecteur et finalement du collecteur vers la prochaine région active. Le collecteur ayant la même structure que l'injecteur, les deux ont la même utilité, à savoir collecter les électrons de l'état e_1 empêchant leur fuite dans le continuum et injecter les électrons dans l'état e_3 . Une période d'un QCL est donc composée d'un injecteur et d'une région active et l'augmentation du nombre de périodes maximise le recouvrement du mode optique guidé avec la zone de gain. Une particularité des QCL réside dans le fait que le rendement quantique différentiel, c'est-à-dire le nombre de photons émis par électron injecté au-dessus du seuil, avec un rendement énergétique évidemment inférieur à 1, est en théorie supérieur à 1, si on ne tient pas compte des recombinaisons non-radiatives entre l'état e_3 et e_2 .

La structure particulière des QCLs leur offre une grande flexibilité quant à leur conception. Les premiers lasers utilisaient des transitions d'émission diagonales dans l'espace réel comme celles décrites précédemment en *Figure 1.10*. Cette configuration augmente l'inversion de population des électrons dans la région active et permet d'augmenter la durée de vie non-radiative tout en minimisant la fuite

électronique dans le continuum. Cependant le recouvrement des fonctions d'onde des deux états est faible, ce qui diminue la force d'oscillateur entre ces états. Il est à noter aussi que l'inversion de population peut être réalisée avec seulement deux niveaux dans la région active [Fais 96].

Une deuxième configuration permet de mettre à profit la force d'oscillateur géante des transitions inter-sous-bandes en utilisant une transition d'émission verticale dans l'espace réel. Cette configuration est plus délicate puisque qu'elle nécessite l'utilisation de réflexions de Bragg pour les électrons entre chaque paire puits-barrière. L'intérêt des transitions verticales par rapport aux transitions diagonales est une structure plus robuste aux fluctuations de dopage et aux rugosités d'interface se traduisant par des seuils plus faibles et des spectres d'émission plus étroits observés par J. Faist [Fais 95].

Il est aussi possible d'utiliser des transitions inter-minibandes dans un superréseau [Tred 98] [Stra 99]. L'inversion de population a lieu entre la minibande excitée et la minibande fondamentale. La région active est constituée d'une série de puits et barrières dont les épaisseurs sont ajustées de manière à obtenir un profil de bande plan sous l'effet d'un champ électrique. Cette configuration favorise les fortes densités de courant et donc l'obtention de fortes puissances. Cette configuration permet à la région active de jouer aussi le rôle de l'injecteur [Wanc 01] et est aussi caractérisée par des courants de seuil encore plus faibles [Fais 01]. Ce type de conception a notamment permis la réalisation de QCLs émettant jusqu'à 16 μm en régime continu jusqu'à -35°C .

Le dernier type de configuration utilise l'effet tunnel assisté par phonon. Son fonctionnement utilise une émission d'une transition diagonale depuis l'état fondamental de l'injecteur vers l'état excité de la région active constituée d'un unique puits quantique [Fais 00]. La forte accordabilité de ce type de QCL est fonction du champ électrique appliqué.

En 2002, R. Köhler publie ces résultats concernant le premier QCL dans le LIR [Köhl 02]. Ce laser émet un rayonnement THz à 4.4 THz, sa puissance optique atteint 2 mW avec une densité de courant au seuil de quelques centaines de A/cm^2 jusqu'à 50K. Puis différentes équipes ont démontré des QCLs délivrant une puissance de quelques dizaines de mW en régime impulsif entre 1.2 THz et 4.6 THz en 2005 [Will 05], 2006 [Will 06] et 2007 [Walt 07] [Luo 07]. La configuration utilisant l'émission de phonons afin de peupler l'état excité et de dépeupler l'état fondamental s'impose actuellement car elle permet l'augmentation de la température de fonctionnement.

Tandis que les QCLs MIR fonctionnent à des températures supérieures à 400 K avec des puissances en mode continu supérieures à 1 W, le maximum de puissance optique qui a été atteint par les QCLs THz est de 1 W en mode pulsé et 100 mW en mode continu pour des températures cryogéniques [Belk 15]. Concernant l'accordabilité de ces dispositifs, elle offre théoriquement la possibilité de couvrir tout le domaine THz. Cette accordabilité est liée à la construction flexible de la région active et de l'injecteur, cependant la conception des structures se complique lorsque l'on cherche à atteindre 1 THz [Belk 15].

De surcroît des recherches ont permis la minimisation de la divergence du faisceau laser en sortie du QCL. Dans la gamme THz, l'utilisation de cristaux photoniques émettant par la surface, développée par Y. Chassagneux dans l'équipe de R. Colombelli [Chas 09], limite la divergence qui provient de la géométrie sub-longueur d'onde des dispositifs. Puis C. Sirtori, S. Barbieri et R. Colombelli ont été capables de confiner un faisceau THz à l'aide de cristaux photoniques dont la divergence n'excède pas $10^\circ \times 10^\circ$ [Sirt 13].

Cependant le défi le plus stimulant depuis l'apparition des dispositifs à cascade quantique THz en 2002 [Köhl 02] est leur performance en température récapitulée en *Figure 1.11*. Le record de la plus haute température de fonctionnement pour les QCLs est 200 K en mode pulsé [Fath 12] atteint en 2012 et 129 K en mode continu [Wien 14] atteint en 2014. La puissance de ces dispositifs à ces températures est d'environ 1 mW en mode pulsé [Fath 12] et 0.1 mW en mode continu [Wien 14] alors qu'aux températures cryogéniques leur puissance peut dépasser 1 W. Ces dispositifs doivent être refroidis à des températures cryogéniques afin de pouvoir fonctionner. Cependant la limite qui peut être atteinte par des refroidisseurs thermoélectriques compacts, de type Peltier par exemple, est proche de 220 K. Ce qui

limite l'utilisation des QCLs THz dans de nombreuses applications. Les facteurs limitants qui compliquent l'augmentation des températures de fonctionnement ont été identifiés [Chas 12] notamment la valeur faible du phonon LO dans le GaAs (36 meV).

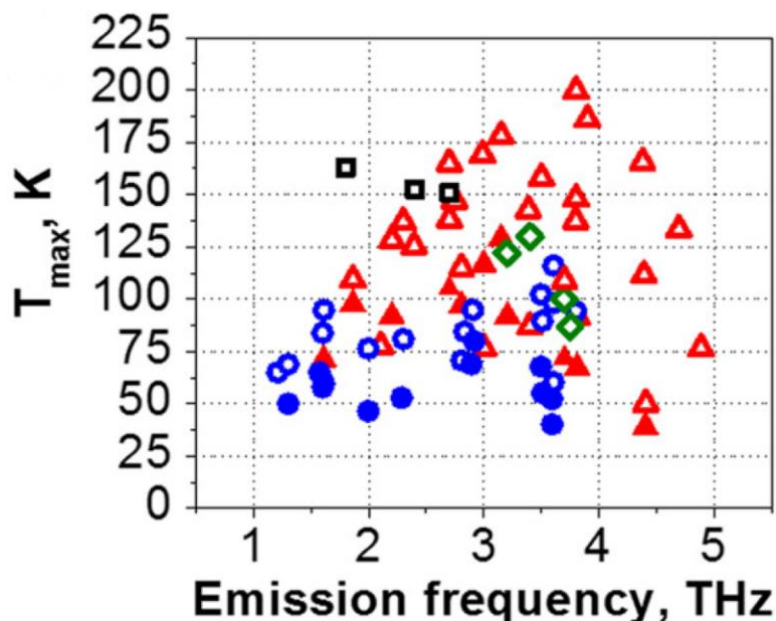


Figure 1.11 – Résumé des températures maximales de fonctionnement des QCLs THz en fonction de la fréquence d'émission rapporté par [Belk 15] en 2015.

Depuis quelques années, on peut noter l'apparition de dispositifs QCL utilisant l'effet de génération par différence de fréquences. Une partie de l'hétérostructure est consacrée à un QCL qui injecte un rayonnement MIR dans une seconde partie dans laquelle l'effet non-linéaire de génération par différence de fréquence prend place. Ces lasers ont l'avantage de produire quelques mW de lumière THz à température ambiante tout en étant compacts [Belk 15]. De bonnes efficacités de conversion ont été rapportées de l'ordre d'une centaine de $\mu\text{W}/\text{W}^2$ [Fuji 15].

1.2.3 QFL – Laser à fontaine quantique

Une variante des QCLs a été proposée en 1995 [Juli 95] par F. H. Julien avec un laser unipolaire inter-sous-bande pompé optiquement, dénommé laser à fontaine quantique. Le pompage optique a pour avantage de faciliter la conception des structures en supprimant l'injecteur et l'absorption par les porteurs libres dans les couches dopées. De surcroît cette technique a aussi pour avantage de pomper sélectivement les sous-bandes des puits quantiques couplés impliquées dans l'inversion de population. Les premières observations de luminescence ISB pompées optiquement ont lieu en 1995 avec un laser CO_2 [Mous 93] et avec un laser visible en 1997 [Sauv 97].

Dans un système de puits quantiques asymétriques, la transition $e_1 - e_3$ n'est pas interdite par les règles de sélection. Ainsi l'excitation optique de la pompe permet la promotion des électrons dans l'état e_1 vers l'état e_3 dans ce système avec un dopage de type n. Cette transition est rendue possible par l'utilisation du laser CO_2 dont la raie d'émission est en résonance avec l'énergie de la transition $e_1 - e_3$ alors que la transition $e_2 - e_1$ est accordée avec l'énergie du phonon LO. De cette manière la relaxation $e_2 - e_1$ est extrêmement rapide ($\tau_{21} = 110$ fs) alors que la relaxation $e_3 - e_2$ est plus lente ($\tau_{32} = 0,67$ ps) ce qui permet l'inversion de population. La luminescence ISB de cette structure a été observée à $14,1 \mu\text{m}$ à la température de l'hélium liquide avec une puissance de 60 nW.

Le premier laser à fontaine quantique est rapportée en 1997 par O. Gauthier-Lafaye dans l'équipe de F. H. Julien [Gaut 97], présenté en *Figure 1.12*. Dans une structure similaire à celle de la référence [Mous 93] et selon le même principe de fonctionnement, une émission pulsée à $15,5 \mu\text{m}$ avec une largeur spectrale très étroite ($< 1 \text{ meV}$) est mesurée de 30K à 110K. La puissance crête est proche de $0,6 \text{ W}$ atteinte à basse température avec un seuil de 500 kW/cm^2 .

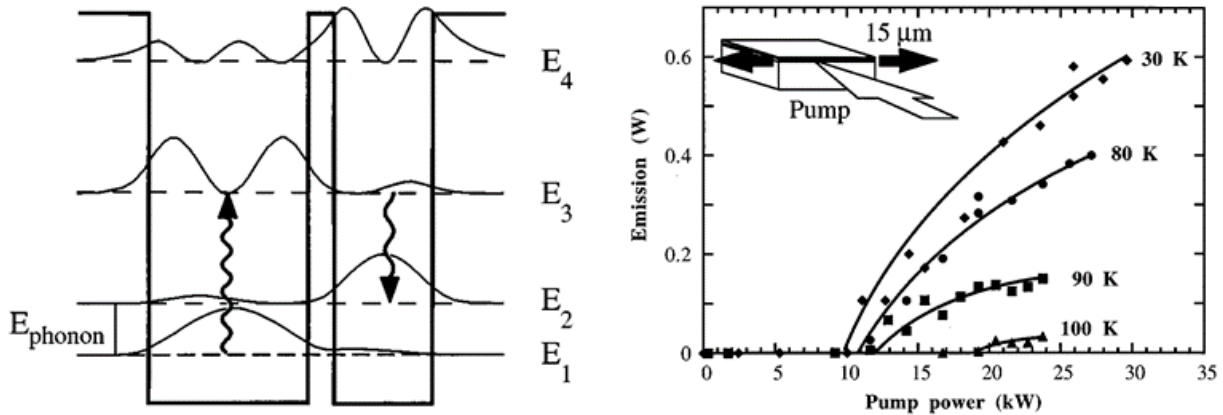


Figure 1.12 – Principe de fonctionnement d'un laser à fontaine quantique mesuré par O. Gauthier avec absorption ISB entre les niveaux e_1 - e_3 , relaxation radiative (inversion de population) des électrons entre e_3 - e_2 et relaxation rapide par interaction électron-phonon LO entre e_2 - e_1 extrait de [Gaut 97]. Puissances optiques émises (mise en valeur par des traits pleins) en fonction de la puissance optique incidente de la pompe à différentes températures avec en encart la géométrie d'injection et d'émission de l'échantillon extrait de [Gaut 97].

L'équipe de H. C. Liu a ensuite prouvé que les lasers à fontaine quantique sont en réalité des lasers Raman [Liu 01].

1.2.4 QWIP – Photodétecteur infrarouge à puits quantiques

Le premier détecteur unipolaire de type cascade quantique est développé au Bell Laboratory par B. Levine en 1987 dans l'équipe de R. J. Malik [Levi 87]. Ce détecteur est composé uniquement d'une répétition de puits quantiques possédant les mêmes épaisseurs séparées par de fines barrières. Le principe de fonctionnement de ce détecteur photoconducteur repose sur l'absorption d'un rayonnement par une transition ISB d'un puits dont les électrons photoexcités de l'état e_2 sont alors transférés en dehors du puits par effet tunnel vers le continuum. C'est l'application d'une tension qui rend possible cet effet tunnel. Ce détecteur détecte les rayonnements de $10,8 \mu\text{m}$ sur une bande spectrale de 10 % et avec une photosensibilité de $0,52 \text{ A/W}$ et une rapidité de 30 ps. Ce type de détecteur prend le nom de quantum well infrared photodetector (QWIP). Le désavantage majeur de ce détecteur est son mode d'utilisation en photoconducteur qui engendre un courant d'obscurité, c'est-à-dire un signal parasite. L'année suivante, B. Levine [Levi 88] augmente drastiquement la détectivité du QWIP précédemment développé en utilisant non-plus une transition ISB lié-lié mais une transition ISB lié-continuum. Ce changement de nature de cette transition est permis par la diminution de l'épaisseur des puits quantiques. Cela permet d'augmenter la réponse. Cela permet aussi l'augmentation de l'épaisseur des barrières en AlGaAs lors de la conception de la structure, diminuant le courant d'obscurité et amplifiant de fait la détectivité du détecteur.

Le premier QWIP THz apparaît en 2004 rapporté par H. C. Liu [Liu 04], la structure de ce QWIP est une répétition de 50 puits quantiques d'une épaisseur de 12 nm de GaAs séparés par des barrières de $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ épaisses de 40 nm. Sur une épaisseur de 10 nm au centre des puits, un dopage Si d'une

concentration de 10^{17} cm^{-3} . Liu a mesuré une réponse à $42 \mu\text{m}$ (7.1 THz) de 5 à 20 K. Ce résultat fut rapidement suivi par celui de M. Graf [Graf 04] avec un pic de réponse à 3.5 THz.

Depuis la première démonstration du QWIP THz [Liu 04], de nombreuses avancées ont été rapportées concernant l'optimisation de ces dispositifs, de leur détectivité et de leur rapidité [Luo 05] [Patr 06] [Liu 07b] [Guo 09] [Schn 09] [Zhan 13] [Jia 14] [Paul 17]. Néanmoins le principal défaut des QWIPs reste leur température de fonctionnement qui ne dépasse pas 20 K dans la gamme THz.

1.2.5 QCD – Détecteur à cascade quantique

A l'inverse des QWIPs, les détecteurs à cascade quantique (QCD) sont des détecteurs unipolaires photovoltaïques. Le concept des détecteurs à cascade quantique (QCD) a été développé par Vincent Berger en 2001 [Berg 01]. La première référence à un QCD est mentionnée en 2002 par D. Hofstetter qui détourne une structure de QCL en InGaAs/InAlAs pour l'utiliser comme détecteur photovoltaïque [Hofs 02]. L. Gendron dans l'équipe de V. Berger optimise la structure de bande présentée en Figure 1.13 et réalise le premier détecteur de ce type en GaAs/AlGaAs en 2004 [Gend 04]. La réponse est de 35 mA/W à $\lambda = 9.2 \mu\text{m}$ à la température de 50K pour une méso de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Depuis leur fonctionnement a été étendu aux longueurs d'onde entre 1 à $16.5 \mu\text{m}$ [Gend 05] [Graf 06] [Hofs 06a] [Gior 07a] [Gior 07b] [Hofs 08] [Buff 10a] et de 2.1 à $84 \mu\text{m}$ [Gior 09] en utilisant de nombreux semiconducteurs GaAs/AlGaAs, InGaAs/AlAsSb et InGaAs/InAlAs.

La filière QCD THz est quant à elle toujours en maturation avec un seul dispositif recensé en 2009 [Gior 09]. Des recherches sont toujours en cours dans le MIR utilisant différentes conceptions comme des transitions diagonales [Rein 14] ou des puits couplés [Doug 16] qui ont montré une détectivité de $1.1 \times 10^8 \text{ cm.W}^{-1}.\text{Hz}^{1/2}$ à température ambiante à $5.4 \mu\text{m}$. Des travaux théoriques cherchent encore à comprendre leur fonctionnement dans la gamme du THz [Lhui 10] et pointent leur limite [Schw 17].

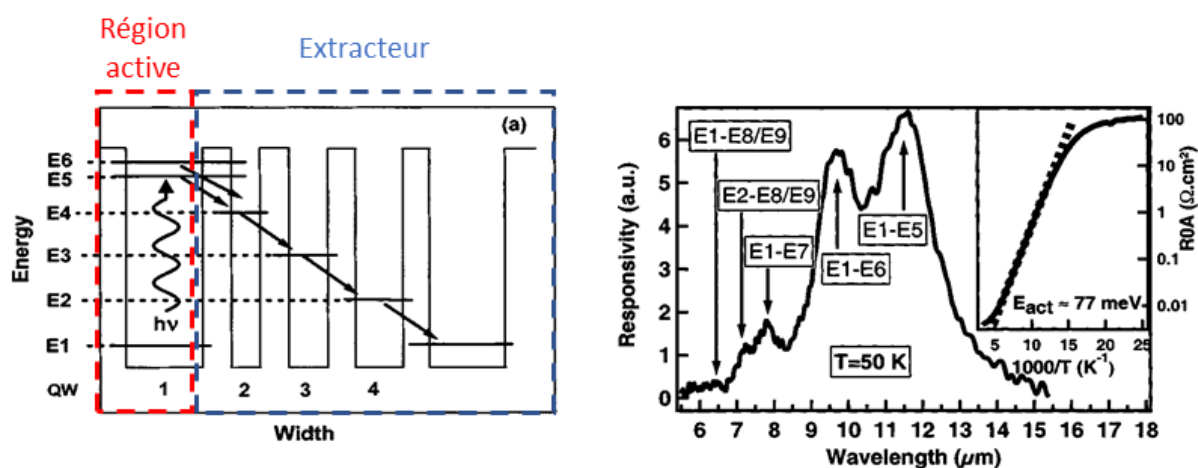


Figure 1.13 – Principe général de fonctionnement d'un QCD avec absorption ISB (flèche ondulée) dans la région active puis relaxation (flèches droites) des électrons à travers l'extracteur modifié de [Gend 04]. Responsivité spectrale du QCD à 50K et en encart la valeur de R_0A en fonction de $1000/T$ extrait de [Gend 04].

La structure d'un QCD est relativement proche d'un QCL, la période de répétition est composée d'une région active suivie d'un extracteur. La région active est généralement un unique puits quantique dont la transition ISB e1-e2 donne lieu à l'absorption des photons incidents. Puis l'extracteur permet de transférer les électrons photoexcités d'une période à une autre. Dans la gamme du PIR ou du MIR, l'extracteur est une succession de puits quantiques dont l'épaisseur augmente crescendo et qui sont le

siège de relaxations non-radiatives des électrons entre chaque puits favorisées par l'interaction électron-phonon LO. Ce phénomène donne alors naissance à un photo-voltage dans une configuration de circuit ouvert ou à un photo-courant dans une configuration de circuit fermé. L'avantage comparé du QCD par rapport au QWIP est l'absence de courant d'obscurité liée à son mode de fonctionnement photovoltaïque. Cela a pour effet d'augmenter le rapport signal sur bruit et d'améliorer les temps d'intégration des détecteurs. De plus les QCDs bénéficient d'une capacité intrinsèquement faible, ce qui rend possible leur fonctionnement à haute fréquence.

1.2.6 L'alternative des semiconducteurs III-N et II-VI

La principale difficulté limitant l'augmentation des températures de fonctionnement des différents dispositifs de type cascade quantique est intrinsèquement liée aux matériaux utilisés. En effet il est à noter que la majorité de ces dispositifs utilise le semiconducteur GaAs dont l'énergie du phonon optique est de 36 meV soit 8.2 THz.

Pour les QCLs, lorsque la température augmente, les électrons concernés par l'inversion de population peuvent avoir suffisamment d'énergie thermique pour relaxer de façon non-radiative via l'interaction électron – phonon LO. Cette relaxation entre l'état à haute énergie vers l'état bas de l'inversion de population est alors extrêmement rapide (<1 ps) représentée en *Figure 1.14*, ce qui a pour effet de détruire l'inversion de population et supprimer l'effet laser. Pour les QCDs, leur détectivité est limitée par le bruit de Johnson, c'est-à-dire par la résistance du dispositif sans champ. Cette résistance est gouvernée par le transport des électrons d'une période à l'autre mais est limitée par le transport parasite des électrons à travers la structure par absorption de phonon LO de l'état fondamental vers les états de l'extracteur [Buff 10b].

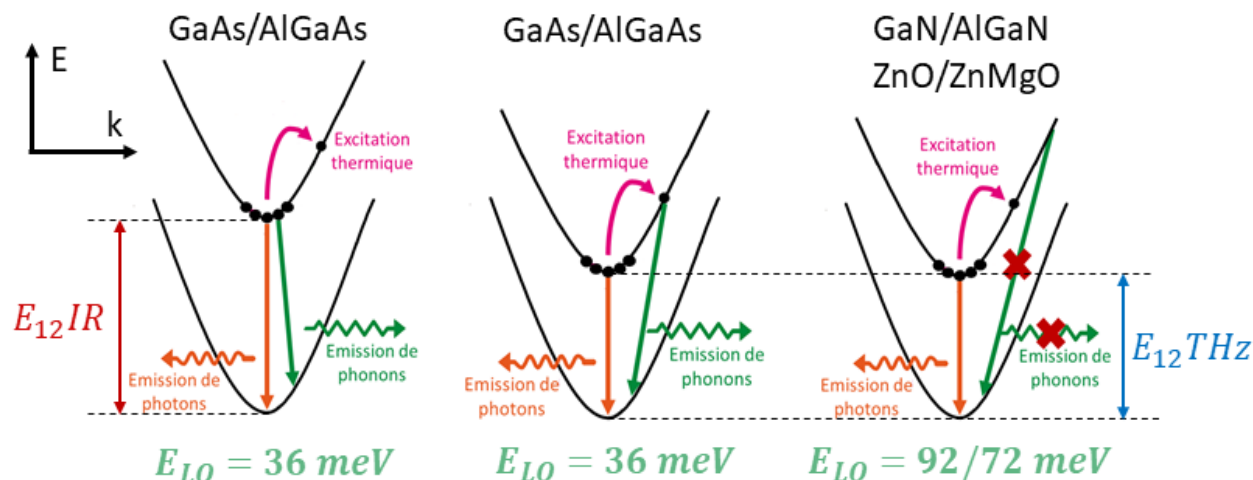


Figure 1.14 – Processus de relaxation par émission de photons ou de phonons dans différentes hétérostructures semiconductrices dans la gamme infrarouge et dans la gamme THz.

Puisque la densité des phonons LO à température fixe décroît exponentiellement en fonction de l'énergie du phonon LO, une solution permettant l'accroissement des performances des QCLs et des QCDs est l'utilisation de matériaux possédant une large énergie de phonon LO comme le GaN (92 meV soit 22.3 THz) ou le ZnO (72 meV soit 17.4 THz). L'utilisation de ces semiconducteurs devrait permettre d'augmenter drastiquement la résistance des QCDs et donc leur détectivité à plus hautes températures. Des estimations prévoient que l'utilisation du GaN ou du ZnO pour les QCDs sensibles à 5 THz devraient permettre leur fonctionnement à 77K alors que les QWIP GaAs ne dépassent pas 20 K. Pour les QCLs des prédictions [Jova 04] [Belo 08] [Belo 09] présentées en *Figure 1.15*, supputent leur fonctionnement à

haute température jusqu'à 450 K. De surcroît la faible largeur spectrale de la bande Reststrahlen du GaN permet son utilisation sur tout le domaine THz notamment la gamme 5 à 15 THz qui ne peut pas être couverte par d'autres semiconducteurs III-V comme le GaAs comme présenté en *Figure 1.7*.

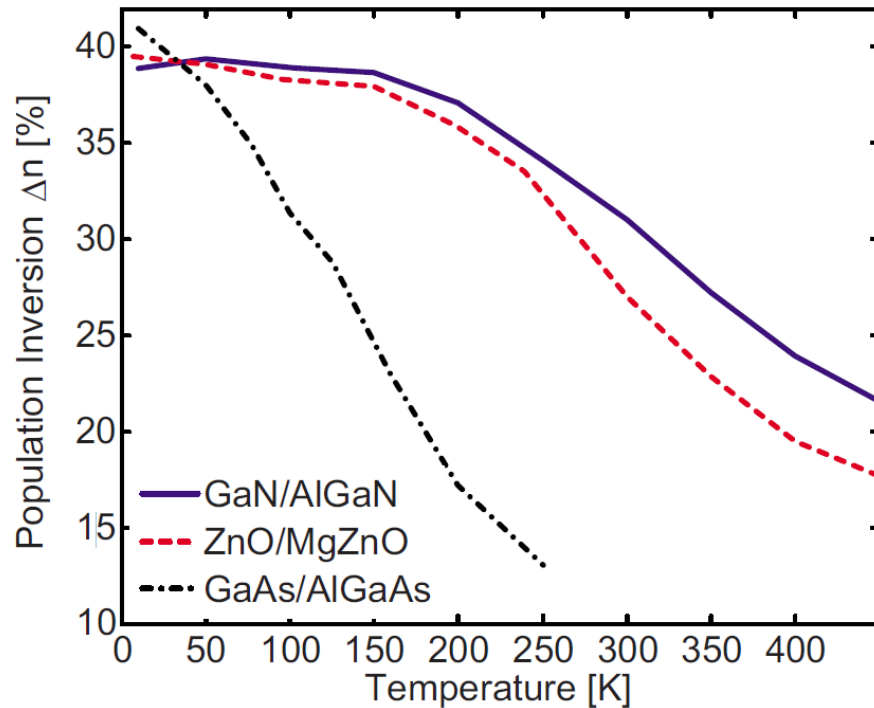


Figure 1.15 – Simulation de l'inversion de population pour un QCL en fonction de la température pour différents matériaux extrait de [Khan 08].

L'émission inter-sous-bande dans des dispositifs GaN/AlGaN a été rapportée par L. Nevo [Nevo 06a] à 1 μm en utilisant la génération inter-bande de second harmonique et à 1.48 μm en utilisant un processus Raman résonnant dans des boîtes quantiques [Nevo 08].

La première luminescence ISB est mentionnée par L. Nevo [Nevo 06b] [Nevo 07] autour de 2 μm à température ambiante dans l'équipe de F. H. Julien puis confirmée par K. Driscoll [Dris 09] dans l'équipe de R. Paiella. H. Macchadani mesure des absorptions ISB dans la gamme THz dans des puits à marche $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ [Mach 10] dans l'équipe de F. H. Julien, puis S. Sakr montre que ces puits quantiques donnent lieu à une électroluminescence à 2.1 THz à température ambiante en utilisant un transport horizontal des électrons [Juli 11]. Cependant aucun QCL GaN/AlGaN n'est répertorié dans quelque gamme infrarouge que ce soit. Une tentative de QCL THz est néanmoins à noter. W. Terashima et H. Hirayama en utilisant d'abord des structures GaN/InAlGaN [Tera 09] puis GaN/ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ [Tera 10] afin de produire un rayonnement à 7.5 THz. Ces résultats sont cependant très controversés par la communauté QCL. Une troisième tentative de W. Terashima et H. Hirayama utilisant une structure similaire GaN/ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ homo-épitaxié sur un substrat à faible densité de dislocations a montré de l'électroluminescence à 1.37 THz [Tera 11]. Tous ces dispositifs utilisaient le phonon LO afin de dépeupler rapidement et de façon résonnante le niveau bas de l'inversion de population. Cependant H. Yashida montre que le gain laser pourrait être amélioré en utilisant d'autres moyens de dépopulation à cause de l'élargissement des niveaux par interaction électron – phonon LO [Yasu 12]. Très récemment, des travaux théoriques du groupe de W. Terashima et de H. Hirayama cherchent à diminuer la fréquence plasmon afin d'atteindre $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ de perte dans le guide d'onde en contrôlant précisément le dopage dans la structure [Wang 18a] et montrent la possibilité d'un effet laser au-delà de 280 K avec une structure à trois puits [Wang 18b].

Le premier QWIP en III-N a été démontré en 2003 caractérisé par l'équipe de D. Hofstetter [Hofs 03] avec une photo-réponse centrée à 1.76 μm . La réponse est de 0.1 mA/W à 10K et le photocourant persiste jusqu'à 170K. Puis des travaux suivants de H. Ushida ont fait état de QWIP ayant une photo-réponse aux longueurs d'onde télécoms et à température ambiante [Uchi 05]. L'équipe de D. Hofstetter démontre la possibilité de faire fonctionner en mode photovoltaïque les QWIP [Hofs 06b], fonctionnement induit par un potentiel asymétrique utilisant les discontinuités de polarisation spontanée et piézo-électrique aux interfaces GaN/AlN [Nevo 06a]. Un QWIP en III-nitride dans le LIR est rapporté par F. Sudrajat avec une photo-réponse centrée à 23 μm (13 THz) dont la réponse de 7 mA/W est mesurée jusqu'à 50 K [Sudr 12].

Le premier QCD en III-nitride est rapporté par A. Vardi [Vard 08] avec une photo-réponse mesurée à 1.7 μm et une réponse évaluée à 10 mA/W à température ambiante. Puis Sakr rapporte le fonctionnement d'un QCD aux longueurs télécoms à température ambiante [Sakr 10] avant de rapporter la mesure d'un QCD GaN/AlGaIn bicolore à 1 et 1.7 correspondant aux transitions $e1e2$ et $e1e3$ respectivement [Sakr 12b]. S. Sakr rapporte aussi le fonctionnement d'un QCD avec un extracteur qualifié d'alliage dont la conception est simplifiée [Sakr 12c]. Sakr reporte encore le détecteur unipolaire le plus rapide, tout matériau confondu, à 42 GHz en GaN/AlGaIn [Sakr 13]. Malgré tous ces travaux encourageants, aucun travail ne rapporte le fonctionnement d'un QCD GaN/AlGaIn dans la gamme du terahertz.

En plus des avancées dans le domaine des dispositifs de type cascade quantique THz que pourrait fournir l'utilisation des semiconducteurs de type III-N et II-VI, ces matériaux font l'objet d'une attention particulière pour d'autres disciplines. En effet leur large bande interdite directe et leurs capacités en termes de dopage leur ouvrent une vaste gamme d'applications. Les matériaux III-N servent déjà à la fabrication de diodes électro-luminescentes (LED) qui ont permis l'apparition de dispositifs d'émission de lumière blanche à forte efficacité donnant lieu au Prix Nobel de 2014 [Ref 02]. Ce prix reçu par Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura récompense cette invention pour son caractère écologique puisqu'elle permet l'apparition de solutions d'éclairage haute efficacité pour la société. Toujours dans un contexte de génération d'énergie verte et de protection de l'environnement, le groupe des III-N sert pour la fabrication de piezo-générateurs [Gogn 16] ainsi que de cellules solaires pouvant absorber dans toute la gamme spectrale du soleil [Wu 09].

En outre les dispositifs en III-nitride sont la seule alternative solide à la lampe de mercure afin de produire un rayonnement ultraviolet (UV) [Khan 08]. Ce matériau est aussi utilisé comme diode laser bleue pour le stockage de données (lecteurs Blu-ray) mais aussi pour l'électronique de puissance. En effet ce matériau possède une robustesse mécanique et thermique forte ainsi qu'une haute mobilité électronique et de hauts champs électriques de claquage.

L'utilisation du semiconducteur II-VI ZnO a aussi pour vocation d'être utile pour ces différentes disciplines cependant la maîtrise de ce matériau, notamment l'impossibilité actuelle de le doper positivement, ne lui offre que peu d'application à ce jour.

Chapitre 2

Propriétés des semiconducteurs III-N et II-VI

2.1	Propriétés des semiconducteurs III-N et II-VI.....	22
2.1.1	Propriétés cristallographiques : Structures cristallines et polarisation spontanée.....	22
2.1.2	Propriétés optiques : Phonons optiques, indice optique et bande Reststrahlen.....	25
2.1.3	Structure de bande	27
2.1.4	Energie de bande interdite	30
2.1.5	Paramètres correctifs pour les alliages ternaires : bowing parameter b	31
2.2	Propriétés des hétérostructures à base de semiconducteurs III-N et II-VI	32
2.2.1	Approximation de la fonction enveloppe	32
2.2.2	Modèle de la masse effective et théorie $k \cdot p$	33
2.2.3	Empilement de couches : Tension et contrainte	36
2.2.4	Polarisation spontanée et piézoélectrique	38
2.2.5	Effet de la polarisation aux interfaces et effet Stark quantique confiné.....	39
2.3	Transitions inter-sous-bandes dans les semiconducteurs III-N et II-VI	42
2.3.1	Théorie des transitions inter-sous-bandes et règles de sélection	42
2.3.2	Coefficient d'absorption : élargissement spectral, section efficace, force d'oscillateur	43
2.3.3	Dopage et effets à N corps.....	44
2.3.4	Etat de l'art des transitions inter-sous-bandes dans les puits GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO	45
2.4	Conclusion.....	46

Je présente dans ce chapitre les généralités concernant les propriétés des semiconducteurs massifs III-N et II-VI. Toutes ces propriétés sont nécessaires afin d'effectuer des simulations mais aussi afin de comprendre les résultats expérimentaux et pour la conception de structure de dispositifs à cascade. La valeur des paramètres utilisés dans ce manuscrit est présentée et s'appuie sur un travail bibliographique. Puis je décris brièvement la théorie des bandes, les modèles ainsi que leurs approximations permettant le calcul de la structure de bande électronique des semiconducteurs. La physique des transitions inter-sous-bandes dans les puits quantiques est développée et l'avancement des travaux relatif à la maîtrise de ces transitions dans les puits GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO est rapporté.

2.1 Propriétés des semiconducteurs III-N et II-VI

2.1.1 Propriétés cristallographiques : Structures cristallines et polarisation spontanée

Les semiconducteurs III-N et II-VI cristallisent naturellement selon des structures de type wurtzite et cubique. Tandis que les cristaux GaN, AlN, AlGaIn et ZnO se structurent selon l'arrangement wurtzite, le cristal de MgO cristallise naturellement selon la structure cubique ce qui est une difficulté majeure pour la croissance sans dislocation d'alliages ternaires ZnMgO à haute concentration de Mg.

Les cristaux de type wurtzite appartiennent selon la théorie des groupes à la symétrie hexagonale D_{6h} selon la notation Schoenflies (ou $P6/m\bar{m}$ dans la notation Hermann Mauguin) et plus précisément au sous-groupe C_{6v}^4 ($P63mm$).

La wurtzite est caractérisée par deux paramètres nommés a selon la direction (100) correspondant à la base de l'hexagone et c selon la direction (001) qui est la hauteur de l'hexagone présentées dans la Figure 2.1

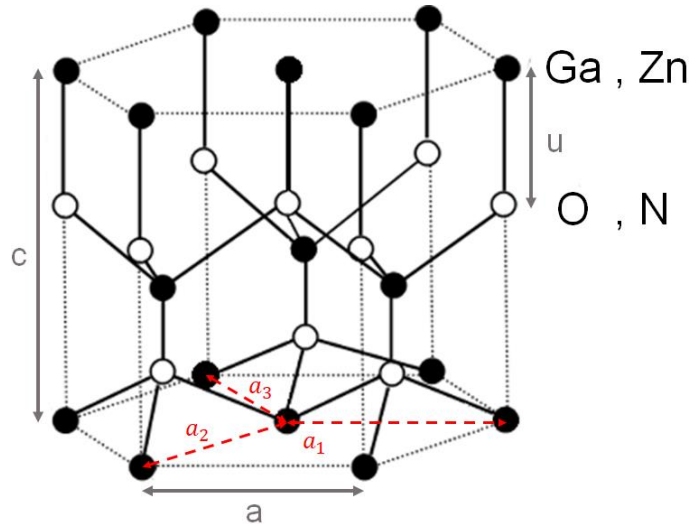


Figure 2.1– Arrangement cristallographique de la wurtzite pour des cristaux de GaN et ZnO.

La maille élémentaire de la wurtzite contient deux types d'atomes. Pris indépendamment, chaque type d'ion forme un sous-réseau hexagonal compact composé soit d'un atome de métal (cation) soit d'un atome N pour les III-N ou O, S, Se ou Te pour les II-VI (anion). Ces deux réseaux sont traduits par la distance u . Le paramètre u est défini comme la longueur de la liaison anion-cation selon l'axe c de la wurtzite. Sa valeur dans un réseau réel donne sa divergence par rapport à un réseau idéal [Vurg 03] qui est $u_0 = 3/8 c_0$.

Le cation X est positionné aux coordonnées (000) et $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2})$ avec X correspondant à Al, Ga ou In pour les III-nitrides et Zn, Cd ou Hg pour les II-VI. Les coordonnées de l'anion sont $(00u)$ et $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} + u)$ dans la maille élémentaire.

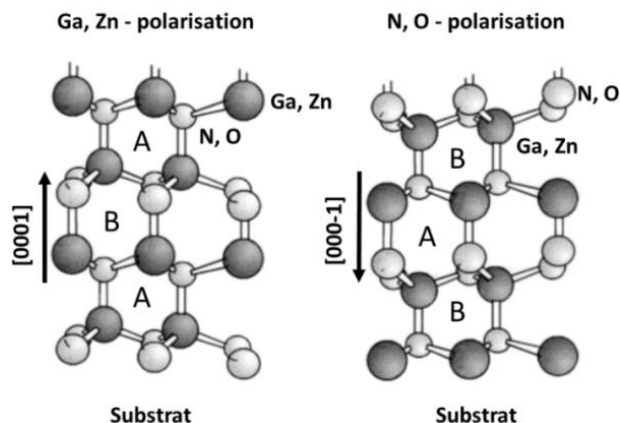


Figure 2.2– Arrangement cristallographique Ga/Zn et N/O et l'orientation de la polarisation spontanée pour les structures GaN et ZnO (figure modifiée de [Amba 98]).

Ces deux sous-réseaux sont empilés selon la séquence ABAB selon l'axe c et représentés dans la *Figure 2.2*. Les paramètres cristallins à température ambiante des structures de GaN, AlN et ZnO sont rassemblés dans le *Tableau 2.1*.

	a_0 (Å)	c_0 (Å)
<i>GaN</i>	3.189	5.186
<i>AlN</i>	3.112	4.982
<i>ZnO</i>	3.246	5.213

Tableau 2.1 – Paramètres cristallins de type wurtzite des semiconducteurs massifs GaN, AlN et ZnO à température ambiante extraits de [Vurg 03] et [Laum 13].

Néanmoins la structure wurtzite est conventionnellement décrite par quatre indices $hkil$ dits de Miller-Bravais. Ils sont associés aux vecteurs a_1 , a_2 , a_3 and c présentés dans la *Figure 2.1*. Les vecteurs a_1 , a_2 , a_3 sont des vecteurs unitaires pivotés de 120° donnant lieu à la relation suivante $i = -(h + k)$. Ainsi les longueurs a et c sont respectivement orientées selon les directions $[11-20]$ et $[0001]$.

Concernant les alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ et $Zn_{1-x}Mg_xO$, le paramètre cristallographique a varie selon une interpolation linéaire en fonction de la concentration Al entre les valeurs des deux binaires. Cette interpolation est appelée la loi de Vegard [Vega 21] :

$$a(Al_xGa_{1-x}N / Zn_{1-x}Mg_xO) = x \cdot a(AlN / MgO) + (1 - x) \cdot a(GaN / ZnO)$$

Dans l'arrangement wurtzite, les plans cristallographiques sont définis en utilisant les indices de Bravais $\{h\ k\ i\ l\}$. Ces plans $\{h\ k\ i\ l\}$ sont orthogonaux aux directions $\langle h\ k\ i\ l \rangle$. Ces conventions sont avant tout utilisées pour indiquer la direction de croissance des cristaux. Par convention $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11-20 \rangle$ et $\langle 1-100 \rangle$ sont les axes c , a et m orthogonaux aux plans $\{0001\}$, $\{11-20\}$ and $\{1-100\}$ aussi dénommés c , a et m .

Ce travail se focalise uniquement sur l'arrangement cristallographique de la wurtzite puisque cette phase est plus stable thermodynamiquement que la phase cubique pour la plupart des matériaux considérés.

De surcroît, la structure wurtzite possède la caractéristique de ne pas être centro-symétrique ce qui a pour conséquence la non-équivalence des directions $[0001]$ et $[000-1]$. La direction $[0001]$ pointant du cation à l'anion est appelée l'orientation métal (Ga ou Zn). A l'inverse, la direction $[000-1]$ pointant de l'anion au cation est appelée l'orientation N ou O. Les structures fabriquées selon $[0001]$ sont d'une polarité Ga ou Zn et selon $[000-1]$ sont d'une polarité N ou O.

Le choix de la polarité du matériau affecte fortement la structure de bande, la stabilité thermique ainsi que la morphologie chimique de la surface. Néanmoins il est à noter que la polarité ne donne aucune indication sur la nature des atomes à la surface du matériau gouvernée par la minimisation de l'énergie de surface. L'importance de ce choix impose la maîtrise des conditions de croissance ainsi que le choix judicieux des substrats [Hell 98].

Dans ce travail, je concentre mon attention sur la polarité métal pour les hétérostructures GaN/AlGaN. En effet, pour ces structures la polarité métal est généralement caractérisée par des croissances plus facilement contrôlables et plus stables chimiquement [Sun 94] [Kang 06] [Sun 08].

2.1.2 Propriétés optiques : Phonons optiques, indice optique et bande Reststrahlen

Dans un cristal, les atomes sont liés et peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. La vibration d'un atome va influencer le mouvement des atomes voisins. Afin de décrire ce mouvement, on peut modéliser ce comportement par une chaîne unidimensionnelle contenant deux types d'atomes par maille élémentaire, séparés d'une distance a et liés par un ressort de constante de raideur K . Ce mouvement est décrit par la loi de Hooke :

$$m_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = -K [(u_{2n} - u_{2n-1}) + (u_{2n} - u_{2n+1})]$$

$$m_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = -K [(u_{2n+1} - u_{2n}) + (u_{2n+1} - u_{2n+2})]$$

m_1, u_{2n} et m_2, u_{2n+1} sont les masses et les coordonnées des atomes aux positions $2n$ and $2n+1$. Les coordonnées u_{2n} et u_{2n+1} peuvent être écrites comme suit :

$$u_{2n} = A_{2n} e^{i(2nkr - \omega t)}$$

$$u_{2n+1} = A_{2n+1} e^{i((2n+1)kr - \omega t)}$$

où k correspond au vecteur d'onde d'un atome et r à la distance entre deux atomes.

Dans ce système simplifié d'une chaîne unidimensionnelle, les solutions de ce système d'équations différentielles couplées sont appelées phonons acoustiques et optiques. Les phonons acoustiques et optiques correspondent alors à des mouvements collectifs des atomes dans le réseau cristallin. Tandis que les phonons acoustiques sont des oscillations en phase à basses fréquences entre les deux sous-réseaux d'atomes, les phonons optiques correspondent à des oscillations en antiphase entre les deux sous-réseaux d'atomes. De plus les phonons optiques sont des oscillations à hautes fréquences du réseau qui peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques.

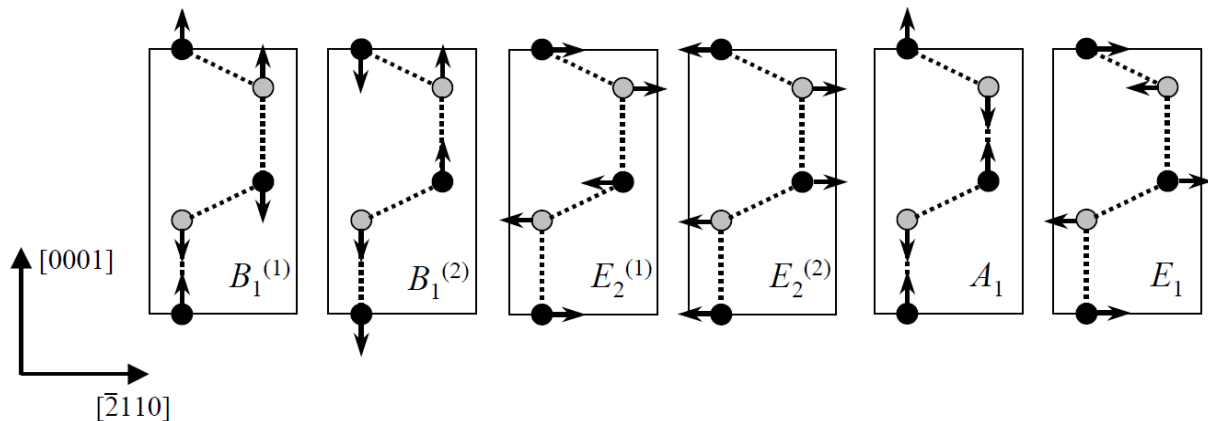


Figure 2.3 -- Schéma du déplacement des atomes correspondant aux phonons optiques sur la maille d'un cristal de wurtzite extrait de [Bund 08]

En appliquant ce modèle unidimensionnel simple à la structure complexe de la wurtzite, la théorie des groupes prévoit pour la symétrie hexagonale 8 types de phonons : 2 A_1 , 2 B_1 , 2 E_1 et 2 E_2 [Argu 69] représentés en Figure 2.3. Les modes B_2 et E_2 sont optiques mais indétectables par spectroscopie infrarouge ou « inactifs ». Les modes A_1 et E_1 sont respectivement parallèles (||) et

orthogonaux (\perp) à l'axe c et possèdent des phonons acoustiques et optiques. De plus chaque phonon acoustique et optique possède 2 modes : Transverse (LO) et Longitudinal (LO).

Dans ce travail, on ne prendra pas en compte les phonons acoustiques dont les longueurs d'onde sont en dehors de notre domaine d'intérêt, l'infrarouge. Le *Tableau 2.2* résume les différentes valeurs des fréquences des phonons optiques TO, \parallel ; TO, \perp ; LO, \parallel ; LO, \perp .

	$\omega_{LO,\parallel} (cm^{-1})$	$\omega_{LO,\perp} (cm^{-1})$	$\omega_{TO,\parallel} (cm^{-1})$	$\omega_{TO,\perp} (cm^{-1})$
<i>GaN</i>	744	746	533	559
<i>AlN</i>	894	917	613	673
<i>ZnO</i>	592	577	408	380

Tableau 2.2 – Valeur des fréquences des phonons TO et LO parallèles et orthogonaux à l'axe c pour GaN, AlN [Davy 98] [Lee 97] et ZnO [Argu 69] [Chen 14] en structure wurtzite.

On peut noter la faible anisotropie des phonons TO et LO qui permet de moyenniser leur valeur en nombre d'onde listés dans le *Tableau 2.3*.

	$\hbar\omega_{LO} (meV)$	$\hbar\omega_{TO} (meV)$
<i>GaN</i>	91.6	68.3
<i>AlN</i>	112.6	81.1
<i>ZnO</i>	72.8	51

Tableau 2.3 – Valeur moyenne des fréquences des phonons TO et LO pour GaN, AlN [Kim 97] et ZnO [Dame 66] en structure wurtzite.

La détermination de la valeur des fréquences des phonons permet l'obtention du tenseur diélectrique appliqué à la géométrie de la wurtzite. Ce dernier est solution de l'équation de Maxwell [Iban 08] de la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \begin{pmatrix} n_{\perp}^2(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & n_{\perp}^2(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & n_{\parallel}^2(\omega) \end{pmatrix}$$

avec $n_{\perp}(\omega)$ l'indice optique orthogonal à l'axe c :

$$n_{\perp}^2(\omega) = \varepsilon_{\perp}(\infty) + \varepsilon_{\perp}(\infty) \frac{\omega_{LO,\perp}^2 - \omega_{TO,\perp}^2}{\omega_{TO,\perp}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\perp}}$$

et $n_{\parallel}(\omega)$ l'indice optique parallèle à l'axe c :

$$n_{\parallel}^2(\omega) = \varepsilon_{\parallel}(\infty) + \varepsilon_{\parallel}(\infty) \frac{\omega_{LO,\parallel}^2 - \omega_{TO,\parallel}^2}{\omega_{TO,\parallel}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\parallel}}$$

Ainsi l'indice optique $n(\omega)$ du GaN, AlN et ZnO est donné par la relation suivante :

$$n(\omega) = \varepsilon(\infty) + \varepsilon(\infty) \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}$$

avec $\varepsilon(0)$ et $\varepsilon(\infty)$ les constantes diélectriques statiques et à hautes fréquences, listées dans le *Tableau 2.4*, ainsi que $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ le coefficient d'amortissement du phonon pour la structure wurtzite de GaN et de ZnO.

	$\epsilon_{\parallel}(0)$	$\epsilon_{\perp}(0)$	$\epsilon_{\parallel}(\infty)$	$\epsilon_{\perp}(\infty)$
GaN	10.01	9.28	5.29	5.29
AlN	8.57	8.67	4.68	4.68
ZnO	7.76 (8.91)	6.98 (7.77)	3.14 (3.78)	3.08 (3.7)

Tableau 2.4 – Valeur des constantes diélectriques statiques et optiques, et coefficient d’amortissement du phonon pour les matériaux en structure wurtzite de GaN, AlN [Komi 99] et ZnO [Calz 13] ([Ashk 03]). Les valeurs utilisées sont libres mais les différentes valeurs trouvées dans la littérature sont mises entre parenthèses.

Dans certaines gammes spectrales, la lumière interagit fortement avec les phonons optiques dont l’énergie est localisée dans l’infrarouge. En effet, dans les gammes $[\omega_{LO}; \omega_{TO}]$ et $[2\omega_{LO}; 2\omega_{TO}]$ représentées sur la *Figure 2.4*, la lumière est absorbée ce qui a pour effet la génération de phonons optiques. Le matériau est alors totalement opaque dans ces intervalles même pour des fines couches [Yang 05]. On nomme ces domaines la bande Reststrahlen.

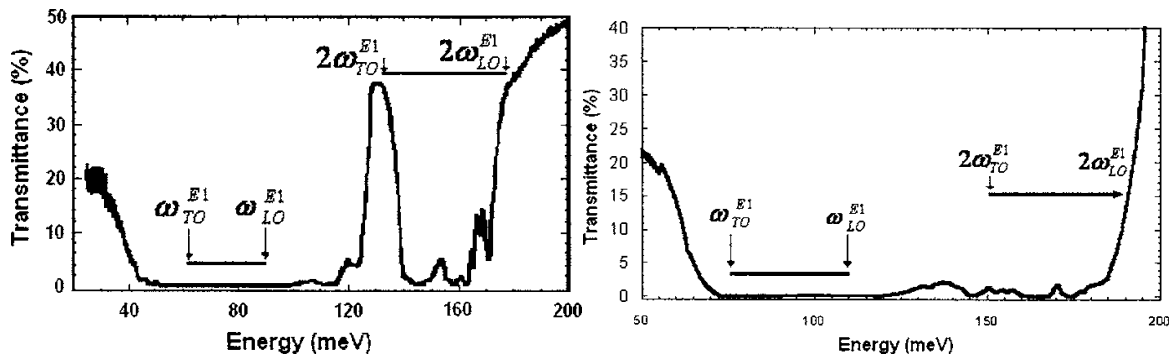


Figure 2.4 – Spectre de transmission du GaN et de l’AlN montrant de fortes absorptions dans les intervalles $[\omega_{LO}; \omega_{TO}]$ et $[2\omega_{LO}; 2\omega_{TO}]$ du phonon E_1 extrait de [Yang 05].

2.1.3 Structure de bande

La structure de bande des semiconducteurs est déterminée par la théorie des bandes. Cette théorie est basée sur la structure électronique des atomes constituant le cristal du semiconducteur considéré ainsi que sur leur position dans le réseau cristallin. Les noyaux atomiques périodiquement espacés dans ce réseau cristallin créent un potentiel Coulombien périodique tridimensionnel dans lequel les électrons peuvent se déplacer. C’est cette présence électronique qui nous intéresse ici.

Dans un atome, la probabilité de présence des électrons obéit à des solutions que l’on nomme les fonctions d’onde qui pour un atome isolé sont des harmoniques sphériques. Ces solutions donnent aux électrons leur probabilité de présence dans une certaine région de l’espace ainsi que leur énergie. Certaines fonctions d’onde dites de valence peuvent interagir avec une autre fonction d’onde de valence d’un autre atome créant de ce fait un lien entre atomes. La nature de ce lien va dépendre des électrons dits de valence présents dans ces fonctions d’onde. Ce phénomène est à la base de la formation des cristaux.

Cependant les propriétés électroniques du cristal ne peuvent pas être considérées comme uniquement l’addition des propriétés électroniques des atomes. Effectivement la forte quantité d’atomes liés a pour effet de créer des états d’énergie discrets qui se rassemblent engendrant l’apparition des bandes d’énergie permises pour les électrons et les trous.

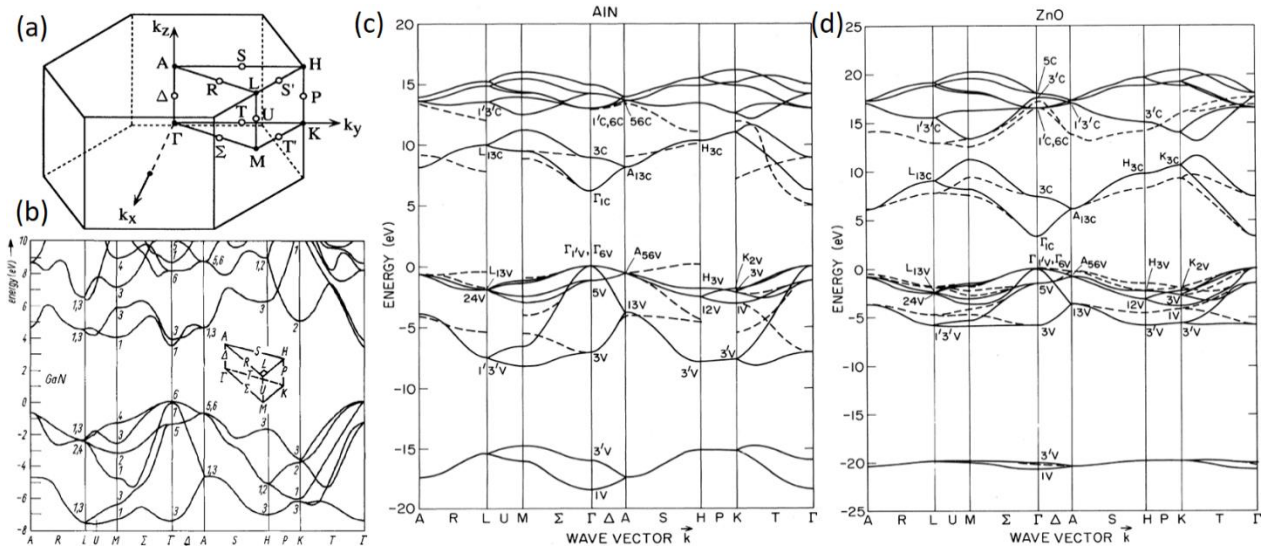


Figure 2.5 : (a) Première zone de Brillouin pour un cristal de type wurtzite. Les structures de bande de la wurtzite de (b) GaN, (c) AlN et (d) ZnO extraites de [Suzu95] et [Koba 83].

On cherche à décrire ce phénomène par l'équation de Schrödinger :

$$H \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r})$$

où $\varphi(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde, E l'énergie propre et H l'hamiltonien d'un électron. L'hamiltonien régit le comportement de cet électron dans le réseau cristallin et est défini comme suit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r})$$

avec m la masse de l'électron, c la célérité de la lumière, U l'énergie potentielle du réseau cristallin, p le moment de l'électron. Du fait du caractère périodique du problème, Bloch imagine une solution $u_{nk}(\mathbf{r})$ ayant la même périodicité modulée par une onde plane constituant la base de l'espace vectoriel :

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

avec n le nombre de la bande et k un vecteur d'onde d'un électron dans la première zone de Brillouin. Les fonctions $u_{nk}(\mathbf{r})$ sont des fonctions orthogonales entre elles. Cette solution a pour caractéristique :

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \Phi_{nk}(\mathbf{r})$$

où L est la périodicité de la solution Φ_{nk} .

En insérant cette fonction de Bloch dans l'équation de Schrödinger, on obtient la relation suivante :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) u_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk} u_{nk}(\mathbf{r})$$

On peut alors séparer cet hamiltonien en deux parties, H_0 est dépendante de k et l'autre W indépendante :

$$H = H_0(\mathbf{r}) + W(\mathbf{k})$$

avec

$$H_0(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r})$$

et

$$W(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

La résolution de cette équation est cependant particulièrement complexe et nécessite l'utilisation d'approximations. Plusieurs modèles théoriques ont été suggérés afin de calculer les états propres des semiconducteurs massifs et des hétérostructures. Des modèles microscopiques empiriques ou *ab-initio* donnent accès à la relation de dispersion sur toute la zone de Brillouin de la wurtzite présentée sur la *Figure 2.5* et utilisent seulement des hypothèses sur les propriétés électroniques des atomes. Parmi ces modèles on peut distinguer le modèle des pseudo-potentiels [Bloo 73], l'approximation de la densité locale [Suzu 95] ou des liaisons fortes [Koba 83] permettant d'accéder à la structure de bande du GaN, AlN et ZnO présentée en *Figure 2.5*.

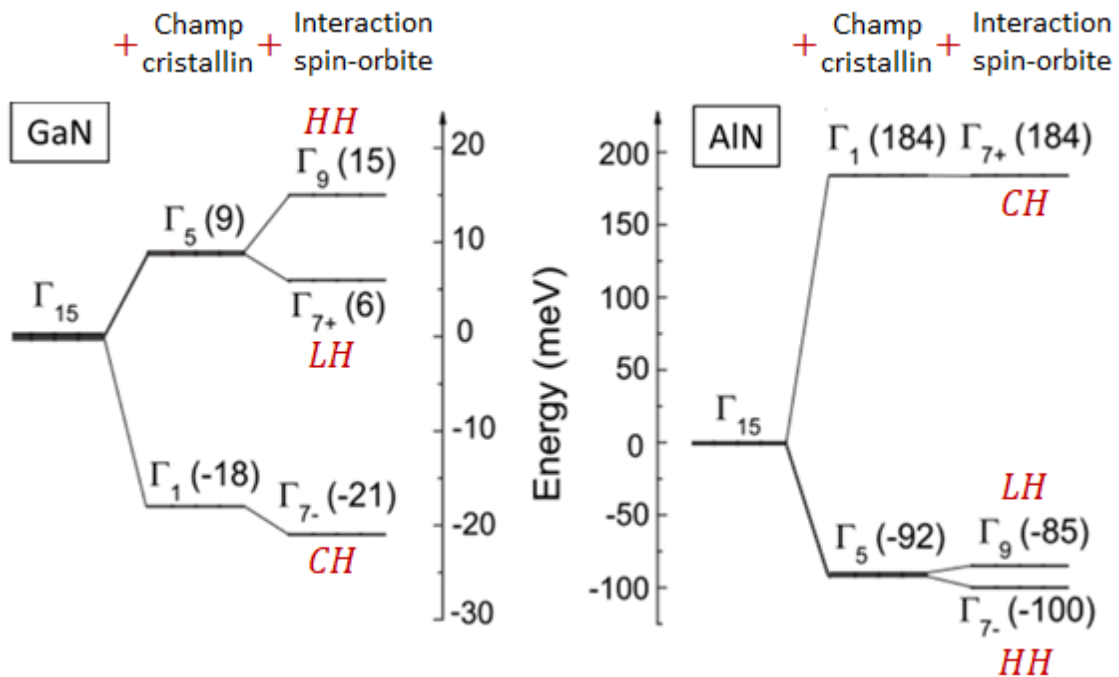


Figure 2.6 – Structures des bandes de valence en centre de zone par addition successive de l'interaction avec le champ cristallin et le couplage spin-orbite à partir de l'énergie initiale non-dégénérée Γ_{15} pour la structure wurtzite de GaN, AlN modifiées de [Clau 10].

Dans le cas de la structure de bande de la wurtzite du GaN, il y a en centre de zone l'existence d'une bande de conduction possédant la symétrie Γ_6 et d'une bande de valence. La bande de conduction est construite à partir des orbitales atomiques s , elle a pour moment cinétique total $J = 1/2$ donné uniquement par le moment cinétique de spin. La bande de conduction est donc dégénérée deux fois. La bande de valence est quant à elle construite par des orbitales p (p_x, p_y, p_z) chacune dégénérée deux fois par leur nombre quantique de spin. La bande de valence est alors six fois dégénérée. Une première levée de dégénérescence de la bande de valence intervient par interaction avec le champ cristallin. La

bande de valence se divise alors en une branche de symétrie Γ_5 (dégénérescence de 4) et en une branche (CH) de symétrie Γ_1 (dégénérescence de 2) écartées de l'énergie du champ cristallin Δ_{cr} . Une deuxième levée de dégénérescence prenant en compte le couplage spin-orbite d'énergie Δ_{SO} permet l'apparition d'une troisième bande de valence. En effet la bande Γ_5 se découple en une bande de trous lourds (HH) Γ_9 et une bande de trous légers Γ_7 . De plus sous l'effet de l'interaction spin-orbite, la bande CH devient de symétrie Γ_7 .

	$\Delta_{cr}(meV)$	$\Delta_{SO}(meV)$
<i>GaN</i>	10	17
<i>AlN</i>	-169	19
<i>ZnO</i>	43 (40.8 ; 43 ; 39.4 ; 42 ; 45 ; 49)	16 (-4.7 ; 19 ; -3.5 ; -5 ; 27 ; -19)

Tableau 2.5 - Valeurs des énergies de couplage champ cristallin Δ_{cr} et spin-orbite Δ_{SO} pour la structure wurtzite de GaN, AlN [Vurg 03] et ZnO [Reyn 99] ([Lian 68] ; [Lang 70] ; [Mang 95] ; [Srik 97] ; [Ozak 03] ; [Ozak 03]). Les valeurs utilisées sont libres mais les différentes valeurs trouvées dans la littérature sont mises entre parenthèses.

Dans AlN, $\Delta_{cr} < 0$ ce qui a pour effet d'inverser l'ordre des bandes de valence. Les structures de bandes de valence pour la structure wurtzite de GaN et AlN sont présentées en *Figure 2.6*. Le *Tableau 2.5* rassemble les valeurs des énergies de couplage liées au champ cristallin Δ_{cr} et spin-orbite Δ_{SO} .

2.1.4 Energie de bande interdite

Les matériaux considérés dans cette thèse sont des matériaux à large bande interdite dont l'énergie couvre le domaine UV. Leur énergie à 0 K est rapportée dans le *Tableau 2.6*. La dépendance en température de leur bande interdite varie selon la loi de Varshni :

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

α et β correspondent aux coefficients de Varshni qui sont des constantes déterminées par ellipsométrie, photoluminescence ou absorption. La valeur des coefficients de Varshni est rassemblée dans le *Tableau 2.6* pour GaN, AlN et ZnO.

	$E_g(0) (eV)$	$\alpha (meV/K)$	$\beta (K)$	$b_{E_g} (eV)$
<i>GaN</i>	3.43	0.909	830	1
<i>AlN</i>	6.2	1.799	1462	1
<i>ZnO</i>	3.4407 (3.441 - 3.44)	0.67 (0.65 - 0.82)	672 (660 - 700)	1

Tableau 2.6 - Valeur des énergies de bande interdite, des coefficients de Varshni et du b_{E_g} bowing parameter pour les énergies de bande interdite des ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ et $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour la structure wurtzite de GaN, AlN [Vurg 03] et ZnO [Boem 01] ([Ozak 03] - [Wang 03]), [Yin 16]. Les valeurs utilisées sont libres mais les différentes valeurs trouvées dans la littérature sont mises entre parenthèses.

Afin d'obtenir la valeur de bande interdite pour un alliage $Al_xGa_{1-x}N$ et $Zn_{1-x}Mg_xO$, on utilise la loi quadratique d'interpolation entre les deux binaires utilisant b le *bowing parameter* développé au paragraphe précédent. Les valeurs publiées dans la littérature varient de 0.53 à 1.5 eV [Vurg 03] pour $Al_xGa_{1-x}N$ et sont méconnues pour $Zn_{1-x}Mg_xO$ mais évaluées à 1 eV dans la référence [Yin 16]. Dans mon travail, j'ai choisi 1 eV comme valeur de *bowing parameter* pour les énergies de bande interdite des ternaires.

2.1.5 Paramètres correctifs pour les alliages ternaires : bowing parameter b

Concernant les alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ et $Zn_{1-x}Mg_xO$, leur énergie de bande interdite est déterminée par une interpolation quadratique utilisant un *bowing parameter* b . Ce paramètre b prend en compte la déviation par rapport à l'interpolation linéaire entre les deux binaires GaN/ZnO et AlN/MgO. L'interpolation quadratique a la formule suivante :

$$E_g(Al_xGa_{1-x}N) = x \cdot E_g(Al) + (1 - x) \cdot E_g(Ga) - x(1 - x) \cdot b$$

$$E_g(Mg_xZn_{1-x}O) = x \cdot E_g(Mg) + (1 - x) \cdot E_g(Zn) - x(1 - x) \cdot b$$

Ce concept d'interpolation quadratique utilisant un *bowing parameter* b est généralisé à d'autres paramètres que l'énergie de bande interdite afin d'obtenir la valeur des propriétés des alliages ternaires variant avec leur concentration de Al/Mg.

2.2 Propriétés des hétérostructures à base de semiconducteurs III-N et II-VI

2.2.1 Approximation de la fonction enveloppe

Cette approximation est une alternative simple, transparente et souple pour la résolution de la structure de bande des matériaux massifs ainsi que des hétérostructures. De ce fait cette approximation est largement utilisée. Elle constitue cependant une description moins générale que celle obtenue par les modèles *ab-initio* puisque son domaine de validité est limité au voisinage du point de symétrie Γ de la zone de Brillouin [Bast 81] [Bast 82] [Whit 81]. Le modèle de la masse effective est développé dans cette approximation. L'idée fondamentale est de considérer que chaque sous-bande possède une masse effective donnée par la masse électronique au point Γ soit $k = 0$.

L'approximation de la fonction enveloppe constitue une approche macroscopique puisqu'elle sépare les grandeurs lentement et rapidement variables à l'échelle de la maille cristalline. L'approximation considère que le potentiel du réseau cristallin $U(\mathbf{r})$ évolue lentement à l'échelle de la maille cristalline. Les solutions de Bloch deviennent :

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_n u_{n,k=0}(\mathbf{r}) F_n(\mathbf{r})$$

avec $F_n(\mathbf{r})$ la fonction enveloppe et $u_n(\mathbf{r})$ la partie périodique de la fonction enveloppe pour la bande n .

Dans l'approximation de la fonction enveloppe, le potentiel d'un puits quantique ne dépend que de la variable z selon l'axe de croissance de l'hétérostructure, l'invariance cristalline étant conservée dans le plan orthogonal (Oxy). La fonction enveloppe prend la forme suivante :

$$F_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i k_{\parallel} \cdot r_{\parallel}) \psi_n(z)$$

avec S la surface de normalisation, k_{\parallel} et r_{\parallel} les vecteurs d'onde et de position dans le plan des couches. En insérant les solutions de Bloch dans l'approximation de la fonction enveloppe dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\sum_l D_{nl} \psi_{nl}(z) = E_n \psi_n(z)$$

avec D_{nl} l'opérateur tel que :

$$D_{nl} = \left(E_n - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_0} + U_H(z) \right) \delta_{nl} - \frac{i\hbar}{m_0} \langle l | p_z | n \rangle \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\hbar k_{\parallel}}{m_0} \langle l | p_{\parallel} | n \rangle$$

avec $U_H(z)$ le potentiel de l'hétérostructure.

2.2.2 Modèle de la masse effective et théorie $k \cdot p$

Le développement le plus simple de l'approximation de la fonction enveloppe est limité à la bande de conduction et est appelé le modèle de Ben Daniel – Duke ou de la masse effective [BenD 66].

Ce modèle considère que toutes les bandes à l'exception de la bande de conduction sont éloignées en énergie. L'équation de Schrödinger prend alors la forme suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m^*(z)} \frac{d}{dz} + U_H(z) \right) \psi_n(z) = \left(E'_n - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*(z)} \right) \psi_n(z) = E_n(z) \psi_n(z)$$

avec $m^*(z)$ la masse effective qui correspond à la courbure des sous-bandes et est définie, dans le cas isotrope, par la relation :

$$m^*(z) = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E(z)}{\partial^2 k}}$$

Les énergies E_n sont définies comme étant indépendantes de la dispersion dans le plan (Oxy), il est supposé que $E'_n - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*(z)}$ et la masse effective sont constantes dans les puits et les barrières. On remarque donc que la dispersion de l'énergie E_n est gérée par k_{\parallel}^2 et possède donc une dispersion parabolique. La valeur des masses effectives des différents matériaux utilisés dans ce travail est récapitulée dans le *Tableau 2.7*.

	$m_{e,\parallel}^*$	$m_{e,\perp}^*$	$m_{hh,\parallel}^*$	$m_{hh,\perp}^*$	$m_{lh,\parallel}^*$	$m_{lh,\perp}^*$	$m_{so,\parallel}^*$	$m_{so,\perp}^*$
<i>GaN</i>	0.206 (0.2)	0.202 (0.18)	1.1	1.65	1.1	0.15	0.15	1.1
<i>AlN</i>	0.32 (0.33)	0.3 (0.25)	3.53 (0.25)	10.42 (3.68)	3.53 (3.68)	0.24 (6.33)	0.25 (3.65)	3.81 (0.25)
<i>ZnO</i>	0.28 (0.23)	0.24 (0.21)	2.74	0.54	3.03	0.55	0.27	1.12

Tableau 2.7- Valeur des masses effectives pour la structure wurtzite de GaN, AlN [Vurg 03] [Suzu 96] ([Suzu 95]) et ZnO [Lamb 02] [Bret 07] ([Lamb 02]). Les valeurs utilisées sont libres mais les différentes valeurs trouvées dans la littérature sont mises entre parenthèses.

L'équation de Schrödinger se simplifie alors de la façon suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + U_H(z) \right) \psi_n(z) = E_n \psi_n(z)$$

Afin de conserver la continuité de la structure de bande d'une hétérostructure, G. Bastard a proposé d'utiliser la condition de continuité aux interfaces des grandeurs $\psi_n(z)$ et $\frac{1}{m^*(z)} \psi_n(z)$.

Le potentiel cristallin $U_H(z)$ est quant à lui défini par une fonction en dents de scie discontinue aux interfaces puisque le champ interne peut atteindre quelques MV/cm selon l'axe c polaire et être de signe opposé entre le puits et la barrière. Le potentiel est défini par la fonction en morceaux ayant des discontinuités aux interfaces par :

$$U_H(z) = \begin{cases} eF_p(z - z_1) & \text{dans le puits} \\ eF_b(z - z_2) + cst & \text{dans la barrière} \end{cases}$$

avec z_1 et z_2 des constantes définies par la géométrie de l'hétérostructure.

Contrairement au modèle de la masse effective, le modèle $k \cdot p$ prend en compte la dispersion de l'énergie autour du point Γ . De plus le modèle $k \cdot p$ dans ces développements sophistiqués à 6 bandes (6x6) et 8 bandes (8x8) voire avec un nombre de bandes plus élevé permet la prise en compte de l'interaction entre les bandes de valence et du couplage entre bandes de valence et bande de conduction. Ces modèles sophistiqués permettent la simulation précise de structures compliquées et sont particulièrement adaptés aux semiconducteurs à petite bande interdite où les interactions entre bandes sont fortes. Néanmoins dans le cas des semiconducteurs à large bande interdite où les interactions entre bandes sont plus faibles, le modèle moins complexe et moins chronophage de la masse effective est tout à fait suffisant à l'obtention de simulations précises. Cependant en raison de la discontinuité de potentiel élevé entre l'interface GaN/AlN ou ZnO/MgO, les états excités peuvent atteindre des énergies importantes où l'effet de la non-parabolicité devient sensible. Cet effet est présent essentiellement dans les gammes du PIR et du MIR, il faut alors tenir compte de l'augmentation de la masse effective avec l'énergie. Il est cependant possible de prendre en compte le décalage vers le rouge à cause des effets non-paraboliques dans le modèle de la masse effective en y intégrant un coefficient de non-parabolicité a , défini par :

$$E_n^p = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} = E_n^{np} (1 + a E_n^{np})$$

avec E_n^p , E_n^{np} les énergies dans le modèle parabolique et non-parabolique. Ce coefficient a été évalué à 0.613 eV^{-1} pour le système des puits quantiques GaN/AlN dans la référence [Tche 06] et inconnu dans le système ZnO/MgO. Il est à noter l'existence d'autres modèles tenant compte de la non-parabolicité dans l'approximation de la masse effective notamment celui introduit par Nelson [Nels 87] par l'utilisation d'un second terme en k^4 .

Le modèle $k \cdot p$ utilise les solutions exactes de l'équation de Schrödinger à $k = 0$ qui sont déterminées par l'expérience puis utilise ces solutions comme bases afin de déterminer la dispersion de leur fonction d'onde et de leur énergie à des valeurs finies de k . Dans ce modèle, le terme $\hbar \frac{k \cdot p}{m}$, n'est plus ignoré mais est traité comme une perturbation de l'hamiltonien. Les solutions de ce modèle sont alors du type :

$$E_{n,k}(z) = E'_n - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(z)} = E_{n,0} + \sum_i \varepsilon_n^i$$

Avec ε_n^i les solutions de la perturbation à l'ordre i .

Le premier terme ε_n^1 est nul à cause de la symétrie des fonctions périodique $u_{n,0}$ de Bloch. En revanche, le second terme prend la forme suivante :

$$\varepsilon_n^2 = \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n,0} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n',0} \rangle|^2}{E_{n,0} - E_{n',0}}$$

Les ordres plus élevés sont en général négligés.

La masse effective se développe alors comme suit :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2 k^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n,0} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n',0} \rangle|^2}{E_{n,0} - E_{n',0}}$$

Le terme ε_n^2 contient le terme de couplage inter-bande donnant lieu à la non-parabolicité.

Il existe plusieurs degrés de sophistication du modèle $k \cdot p$ qui permettent de prendre en compte le couplage entre les différentes bandes. Le modèle 8 bandes (8x8) est un bon intermédiaire entre précision et temps d'exécution des simulations et traite le couplage entre les bandes les plus proches de la bande interdite qui sont la bande de conduction avec les trois bandes de valence (HH, LH, SO). Ces modèles $k \cdot p$ à plusieurs bandes nécessitent l'utilisation des paramètres de Luttinger dont l'intérêt est seulement théorique puisque leur valeur n'a pas de signification physique. Leur valeur est récapitulée dans le *Tableau 2.8*.

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	E_p^{\parallel} (eV)	E_p^{\perp} (eV)
<i>GaN</i>	- 5.947	- 0.528	5.414	- 2.512	- 2.510	- 3.202	0	14	14
<i>AlN</i>	- 3.991	- 0.311	3.671	- 1.147	- 1.329	- 1.952	0	17.3	16.3
<i>ZnO</i>	- 2.743	- 0.393	2.377	- 2.069	- 2.051	- 2.099	0.001	13.042	9.604

Tableau 2.8 - Valeur des paramètres de Luttinger pour la structure wurtzite de GaN, AlN [Rink 08] et ZnO [Yan 12].

Dans le cas d'hétérostructures dopées n ou p, les charges vont peupler les différents états électroniques inter-sous-bandes. Cette distribution spatiale des charges de potentiel $U_{SC}(z)$ perturbe le profil de bande en s'additionnant au potentiel préexistant :

$$U(z) = U_H(z) + U_{SC}$$

Le potentiel induit par les porteurs $U_{SC}(z)$ se calcule à partir de l'équation de Poisson :

$$\frac{d}{dz} \left(\varepsilon(z) \frac{d}{dz} U_{SC}(z) \right) = -\rho(z)$$

Avec $\varepsilon(z)$ la permittivité et $\rho(z)$ la densité de charge qui est reliée aux fonctions enveloppes par :

$$\rho(z) = -e \left(\sum_i n_i(z) |\psi_i(z)|^2 - N_D(z) \right)$$

Avec $n_i(z)$ la densité d'état classique multipliée par la probabilité de présence $|\psi_i(z)|^2$ d'un état i . Le second terme $N_D(z)$ est la densité volumique des charges ionisées.

Les densités électroniques doivent vérifier la condition de neutralité électrique :

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

Dans un puits quantique dopé n, la densité surfacique d'électrons par niveau d'énergie s'écrit :

$$n_i(E_i) = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{E_F - E_i}{k_B T} \right) \right)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann et E_F le niveau de Fermi.

2.2.3 Empilement de couches : Tension et contrainte

Les matériaux GaN, AlN et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ sont principalement synthétisés par hétéroépitaxie. Cette caractéristique des matériaux III-N est liée au manque de substrats de monocristaux de GaN massif, par ailleurs très coûteux dont l'élaboration nécessite de hautes températures (1800 K) et de hautes pressions (1.5 GPa) [Karp 82]. Des substrats autosupportés de GaN à faible densité de dislocations ($\leq 10^6 \text{ cm}^{-2}$) sont désormais disponibles mais à des prix élevés. Les substrats les plus fréquemment utilisés sont le saphir et le silicium. Ces substrats possèdent de forts désaccords de maille et des différences de coefficients de dilatation thermique avec le GaN. Ces propriétés induisent la formation de fortes densités de dislocations dégradant de fait la qualité des propriétés électroniques et optiques des matériaux. Ils sont cependant attractifs en raison de leur faible coût.

Les matériaux ZnO, MgO et $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ont pour avantage de pouvoir être homoépitaxié sur substrat à faible densité de dislocations. Cet avantage par rapport aux nitrures est l'une des raisons de l'émergence de cette filière pour la réalisation de dispositifs de type cascade quantique.

Le *Tableau 2.9* énumère quelques substrats possibles pour l'épitaxie des matériaux III-N et II-VI.

<i>Substrat</i>	<i>Symétrie</i>	<i>a</i> (Å)	$\frac{\Delta a}{a}$ (10^{-6} K^{-1})
<i>GaN</i>	<i>hexagonale</i>	3.189	5.59
<i>AlN</i>	<i>hexagonale</i>	3.104	4.2
<i>Saphir</i>	<i>hexagonale</i>	4.758	7.5
<i>6H - SiC</i>	<i>hexagonale</i>	3.081	4.2
<i>Si</i>	<i>cubique</i>	5.4301	3.59
<i>GaAs</i>	<i>cubique</i>	5.653	6
<i>ZnO</i>	<i>hexagonale</i>	3.246	4.75
<i>MgO</i>	<i>cubique</i>	4.216	10.5

Tableau 2.9 – Paramètres de maille et coefficient de dilatation thermique de certains substrats utilisés pour l'épitaxie des matériaux III-N et II-VI extraits de [Mork 08].

En outre l'empilement de différentes couches pour la réalisation d'hétérostructures génère aussi des désaccords de maille et des différences de coefficients de dilatation thermique. Toutes ces différences structurales impliquent l'accumulation d'énergie élastique dans la couche épitaxiée pouvant aboutir à des défauts ou à des dislocations dans cette couche.

Afin de quantifier cette énergie élastique on utilise la contrainte σ et la déformation ε qui sont reliées par la loi de Hooke :

$$\sigma_{i,j} = \sum_{k,l} C_{i,j,k,l} \varepsilon_{k,l}$$

Avec $C_{i,j,k,l}$ le tenseur élastique d'ordre 4.

Afin de simplifier l'utilisation des tenseurs de contrainte et de déformation, ils sont présentés sous forme d'un vecteur de dimension 6.

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yx} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} + \sigma_{zy} \\ \sigma_{zx} + \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} + \sigma_{yx} \end{pmatrix}$$

Dans le cas de la wurtzite, à cause de sa géométrie hexagonale, le tenseur élastique se décompose dans cette nouvelle base à l'aide de cinq coefficients comme suit :

$$C_{i,j} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}$$

La valeur de ces coefficients est rassemblée dans le *Tableau 2.10*.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
<i>GaN</i>	390	145	106	398	105
<i>AlN</i>	396	137	108	373	116
<i>ZnO</i>	238	106	84	176	58

Tableau 2.10 - Valeur des coefficients élastiques pour la structure wurtzite de GaN, AlN [Vurg 03] et ZnO [Jang 12].

Dans le cas d'une croissance selon l'axe c polaire (direction $\langle 0001 \rangle$), la contrainte est nulle selon cet axe alors que la contrainte dans le plan est uniforme. Cela se traduit en équation par les relations suivantes :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{a - a(x)}{a(x)}$$

$$\varepsilon_3 = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_1 = \frac{c - c(x)}{c(x)}$$

Avec $a(x)$ et $c(x)$ les paramètres de mailles des matériaux respectivement dans plan et orthogonal au substrat et a et c leur valeur à l'équilibre du matériau relaxé.

2.2.4 Polarisation spontanée et piézoélectrique

Le lien anion-cation induit une polarisation qui affecte la structure de bandes. Il est donc important de prendre en compte ce phénomène. La polarisation prend naissance de la différence d'électronégativité entre les deux atomes. Les atomes N ou O sont plus électronégatifs que les atomes de métal. Les atomes N ou O attirent les électrons créant une charge négative $-\delta$ alors que les atomes de métal portent une charge positive $+\delta$. Cette séparation du barycentre des charges positives et négatives dans la maille élémentaire de la wurtzite induit un dipôle électronique microscopique P . L'association de ces dipôles microscopiques donne naissance à une polarisation macroscopique spontanée P_{sp} selon l'axe c [0001] dite polarisation spontanée. La valeur de cette polarisation spontanée P_{sp} est rassemblée pour la structure wurtzite de GaN, AlN et ZnO dans le *Tableau 2.11*.

	$P_{sp} (C/m^2)$
GaN	- 0.029
AlN	- 0.081
ZnO	- 0.05 (-0.057)

Tableau 2.11 : Polarisation spontanée de la structure wurtzite de GaN, AlN [Vurg 03] [Bern 97] et ZnO [Park05] ([Bern 97]). Les valeurs utilisées sont libres mais les différentes valeurs trouvées dans la littérature sont mises entre parenthèses.

Cette polarisation apparaissant sans l'aide d'aucune contrainte est qualifiée de spontanée. A l'opposé, une polarisation peut apparaître suite à la déformation de l'arrangement cristallographique, on parle de polarisation piézoélectrique P_{pe} . En effet par l'application d'une contrainte, la distance entre les barycentres de charge positive et négative varie donnant naissance à une polarisation macroscopique proportionnelle à la déformation :

$$P_{pe} = \sum_{ij} e_{ij} \varepsilon_{ij}$$

avec e_{ij} le tenseur piézoélectrique, dont les valeurs sont récapitulées dans le *Tableau 2.12*, qui dans la géométrie hexagonale de la wurtzite se simplifie par l'expression suivante :

$$P_{pe} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'une croissance selon l'axe c polaire (Oz selon direction $\langle 0001 \rangle$) l'application d'une tension biaxiale dans le plan (Oxy) orthogonal à la croissance (0001), seule la composante P_{pe}^z , selon l'axe c, est non nulle et prend la forme suivante :

$$P_{pe}^z = e_{31} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + e_{33} \varepsilon_3 = 2 \frac{a - a(x)}{a(x)} \left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right)$$

Dans le cas des alliages, l'interpolation quadratique employant le *bowing parameter* est utilisée pour la polarisation spontanée qui est de - 0.021 C/m² pour l'interpolation GaN/AlN [Vurg 03].

Contrairement à la polarisation spontanée, il a été démontré que la polarisation piézoélectrique suit une interpolation linéaire de type loi de Vegard.

	$e_{31} (C/m^2)$	$e_{33} (C/m^2)$	$e_{15} (C/m^2)$
GaN	- 0.49	0.73	- 0.3
AlN	- 0.6	1.46	- 0.48
ZnO	- 0.51	0.89	- 0.45

Tableau 2.12 – Valeur des coefficients piézoélectriques pour la structure wurtzite de GaN, AlN [Vurg 03] [Amba 20] [Bern 07] et ZnO [Bern 07] [Carl 87].

2.2.5 Effet de la polarisation aux interfaces et effet Stark quantique confiné

Dans le cristal les charges sont compensées. Le cristal est donc de charge neutre mais ce n'est pas le cas à la surface de celui-ci. A la surface, les charges ne sont pas compensées ce qui donne lieu à une densité de charges σ décrit par :

$$\sigma = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$$

avec \mathbf{n} le vecteur unitaire orthogonal à la surface.

En empilant deux couches de matériaux différents l'une sur l'autre, une densité de charge surfacique liée à l'interface est alors définie par :

$$\sigma = \Delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$$

avec

$$\Delta \mathbf{P} = (\mathbf{P}_{sur-couche} - \mathbf{P}_{sous-couche})$$

Cette charge surfacique est négative aux interfaces AlN/GaN et AlGaIn/GaN (MgO/ZnO et ZnMgO/ZnO) et positive aux interfaces GaN/AlN et GaN/AlGaIn (ZnO/MgO et ZnO/ZnMgO) [Amba 99]. La *Figure 2.7* présente l'orientation des polarisations dans quatre cas différents. Dans le cas (a), la couche de GaN/ZnO et de AlN/MgO (ou AlGaIn/ZnMgO) sont toutes les deux non contraintes. Dans le cas (b), la couche de GaN/ZnO et de AlN/MgO (ou AlGaIn/ZnMgO) sont dans une situation de contraintes compensées. Dans le cas (c), la couche de GaN/ZnO est relaxée et la couches de AlN/MgO (ou AlGaIn/ZnMgO) est en tension. Dans le cas (d), la couche de GaN/ZnO est en compression et la couche de AlN/MgO (ou AlGaIn/ZnMgO) est relaxée.

Si la charge surfacique est positive $+\sigma$ à l'interface, les électrons libres attirés par la charge surfacique forment un gaz électronique bidimensionnel à l'interface. A l'opposé si la charge surfacique est négative $-\sigma$ à l'interface, les trous sont attirés

Ce phénomène est utile pour la conception de dispositifs. En effet la présence de ce gaz électronique bidimensionnel permet la réalisation de transistors à haute mobilité électronique (HEMT) intrinsèque dont la concentration en charges surfaciques peut être comparable aux HEMTs extrinsèques [Amba 20] cependant sans être dégradés par l'incorporation de donneurs ionisés due au dopage.

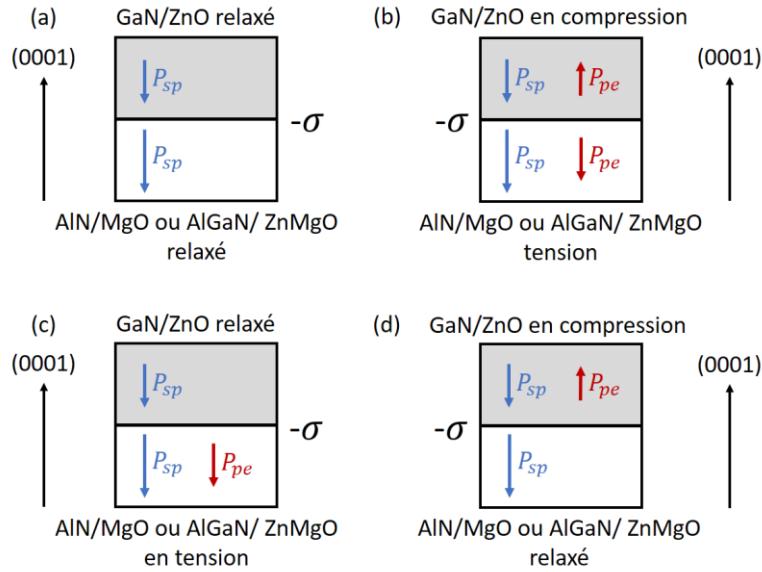


Figure 2.7 – Orientation des polarisations spontanées et piézoélectriques dans une hétérojonction AIN/GaN, AlGaIn/GaN, MgO/ZnO et ZnMgO dans quatre différents cas de contraintes.

Néanmoins dans notre cas, ce phénomène est considéré comme parasite puisqu'il complexifie la conception de structures. En effet cette concentration de charges aux différentes interfaces a pour effet de créer des champs électriques internes qui perturbent le potentiel coulombien de la structure. Il en résulte une courbure des bandes de conduction et de valence qui fait dévier par effet Stark quantique confiné les propriétés électroniques de l'hétérostructure.

Dans le cas d'un puits quantique (prenons pour exemple une hétérostructure GaN/AlN), la présence de ces charges aux interfaces produit un champ électrique dans les puits F_{GaN} et dans les barrières F_{AlN} . La continuité du champ électrique selon l'axe de croissance de l'hétérostructure impose la condition :

$$l_{GaN} F_{GaN} + l_{AlN} F_{AlN} = 0$$

Les champs électriques s'expriment alors par les relations suivantes :

$$F_{GaN} = \frac{\Delta P}{\epsilon_0} \frac{l_{AlN}}{l_{GaN} \epsilon_r^{AlN} + l_{AlN} \epsilon_r^{GaN}}$$

et

$$F_{AlN} = \frac{\Delta P}{\epsilon_0} \frac{l_{GaN}}{l_{AlN} \epsilon_r^{GaN} + l_{GaN} \epsilon_r^{AlN}}$$

avec l_{GaN} et l_{AlN} l'épaisseur des puits et des barrières, ϵ_{GaN} et ϵ_{AlN} leur constante diélectrique.

La présence de ce champ fait apparaître un effet Stark quantique confiné représenté sur la structure de bande d'un puits de 4 nm d'épaisseur entouré de barrières AlN de 4 nm d'épaisseur sur la *Figure 2.8*. Cet effet peut avoir pour conséquence de réduire l'écart en énergie entre l'état fondamental et excité en bande de conduction et de valence. La deuxième conséquence est le rapprochement en énergie des niveaux fondamentaux entre les bandes de conduction et de valence [Im 97]. La troisième conséquence est la séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et des trous ce qui diminue la force d'oscillateur interbande et donc augmente la durée de vie radiative des transitions interbandes.

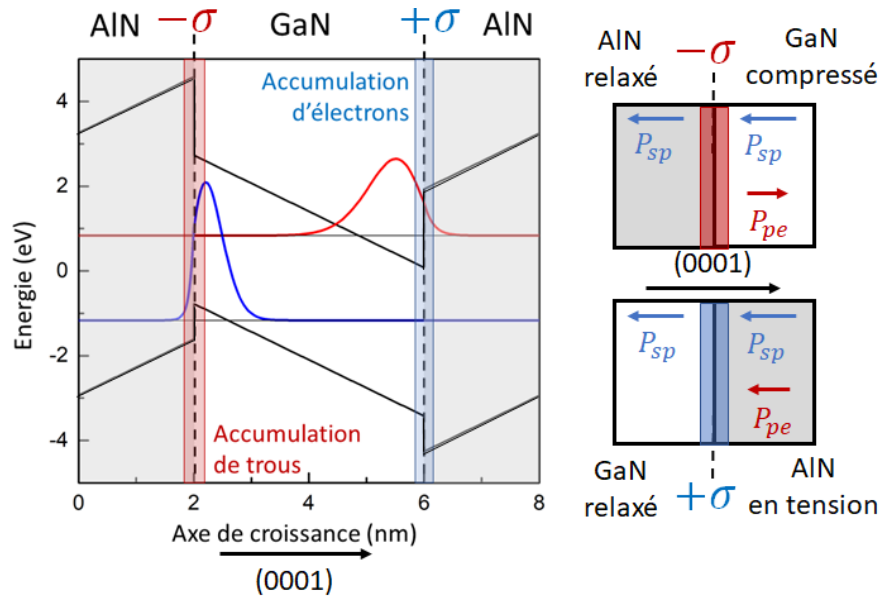


Figure 2.8 - Effet Stark quantique confiné sur les fonctions d'onde des électrons et des trous induit par la présence des charges aux interfaces de l'hétérostructure.

Comme il a été précisé précédemment, cet effet est considéré comme parasite dans notre cas car il complexifie l'accès aux longueurs d'onde plus élevées. Il peut cependant être atténué voire supprimé en changeant l'orientation de la croissance. Au lieu de croître des hétérostructures selon le plan c (0001), il est possible d'épitaxier ces structures selon d'autres plans cristallographiques présentés en Figure 2.9. Le plan (11-22) est un plan semi-polaire incliné à 58° par rapport au plan c, selon lequel les effets de polarisation sont atténués [Take 00]. Il existe aussi des plans non-polaires selon lesquels les effets de la polarisation sont nuls. Les plans non-polaires sont le plan a (11-20) et le plan m (1-100) orthogonaux au plan c.

La disponibilité de substrats ZnO non-polaires à bas coût coupés selon le plan m est un second avantage du matériau par rapport à GaN dont la croissance selon cet axe cristallographique est onéreuse et difficile à maîtriser.

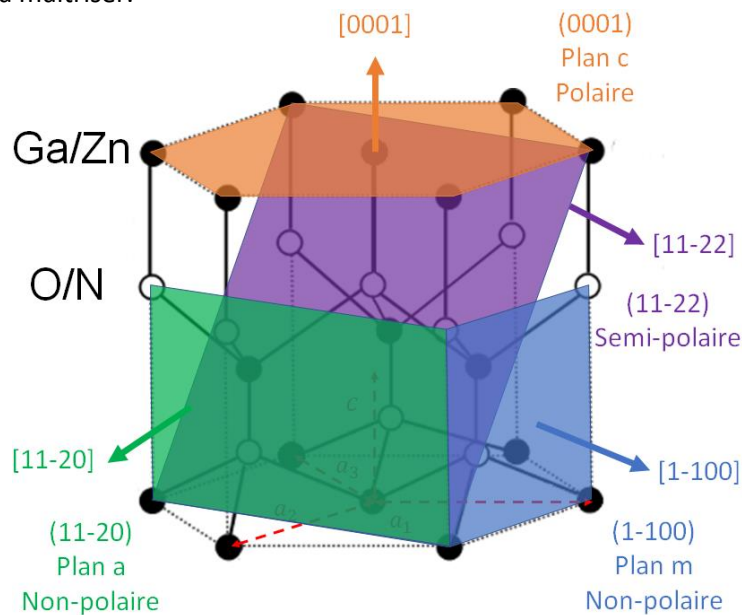


Figure 2.9 – Plans cristallographiques polaire c (0001), semi-polaire (11-22), non-polaire a (11-20) ou m (1-100).

2.3 Transitions inter-sous-bandes dans les semiconducteurs III-N et II-VI

2.3.1 Théorie des transitions inter-sous-bandes et règles de sélection

L'interaction d'une onde électromagnétique avec les états électroniques d'un puits quantique est une situation décrite par la mécanique quantique dont l'hamiltonien est :

$$H = H_0 + H_{int}$$

Avec H_0 l'hamiltonien sans interaction et H_{int} l'hamiltonien en jauge de Coulomb :

$$H_{int} = \frac{e}{2m^*} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$$

Avec \mathbf{A} le vecteur potentiel du champ électrique tel que $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$.

En revanche le champ électrique est traité classiquement et prend la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{E_0}{2} (e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}) \boldsymbol{\varepsilon}$$

Avec \mathbf{q} le vecteur d'onde et $\boldsymbol{\varepsilon}$ le vecteur de polarisation.

On cherche maintenant à déterminer les caractéristiques particulières liées à la transition ISB entre un état initial $|\psi_i\rangle$ d'énergie E_i et un état final $|\psi_f\rangle$ d'énergie E_f . Ces états sont confinés dans des puits qui ne dépassent pas 20 nm alors que les ondes électromagnétiques considérées, dans la gamme infrarouge, s'échelonnent entre 1 et 1000 μm . L'approximation dipolaire, qui consiste à négliger la composante dépendante du vecteur d'onde de la lumière, est alors applicable.

Le vecteur potentiel se développe :

$$A(\mathbf{r}, t) = \frac{iE_0}{2\omega} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \boldsymbol{\varepsilon}$$

La probabilité P_{ij} par unité de temps d'absorption d'un photon en tenant compte de l'émission stimulée est déterminée par la règle d'or de Fermi :

$$P_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

qui prend alors la forme :

$$P_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 E_0^2}{4m^{*2} \omega^2} |\langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) [f_{DF}(E_i) - f_{DF}(E_f)]$$

Avec $f_{DF}(E_i)$ la fonction de distribution de Dirac pour un état i d'énergie E_i .

En utilisant les fonctions enveloppes pour expression de $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$, l'élément de matrice $\langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle$ se développe par :

$$\langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle u_f | \mathbf{p} | u_i \rangle \langle F_f | F_i \rangle + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle u_f | u_i \rangle \langle F_f | \mathbf{p} | F_i \rangle$$

Puisque les fonctions $u_f(\mathbf{r})$ sont orthonormées, le premier terme de cette équation est nul pour les états issus de bandes différentes. Ce terme correspond aux transitions interbandes. Le second terme ne couple que les états issus de la même bande et correspond donc aux transitions inter-sous-bandes.

Les règles de sélection des transitions inter-sous-bandes sont gérées par le terme $\langle f_f | \mathbf{p} | f_i \rangle$ qu'il convient donc de développer :

$$\langle F_{f,k} | \mathbf{p} | F_{i,k'} \rangle = \frac{1}{S} \int d^3r e^{-ik \cdot r} \psi_f^*(z) [\varepsilon_x p_x + \varepsilon_y p_y + \varepsilon_z p_z] e^{ik' \cdot r} \psi_i(z)$$

Seul le terme selon l'orientation ε_z est non nul, les intégrales selon ε_x et ε_y étant annulées par la forme des fonctions enveloppes. Cette particularité donne la règle de sélection des transitions inter-sous-bandes à savoir que seule la composante du champ électrique perpendiculaire aux couches de l'hétérostructure (c'est-à-dire la composante TM) interagît avec les transitions inter-sous-bandes.

Il suffit alors de restreindre la situation au calcul du dipôle :

$$\boldsymbol{\mu}_{if} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon}_z \cdot \mathbf{e}_z | \psi_i \rangle = \int dz \psi_f^*(z) z \psi_i(z)$$

ainsi

$$\langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon}_z \cdot \mathbf{p}_z | \psi_i \rangle = \frac{m_0(E_i - E_f)}{ie\hbar} \boldsymbol{\varepsilon}_z \cdot \boldsymbol{\mu}_{if}$$

2.3.2 Coefficient d'absorption : élargissement spectral, section efficace, force d'oscillateur

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

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{V} \frac{\pi e^2}{m^2 n c \varepsilon_0 \omega} \sum_{i,f} |\langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) [f_{DF}(E_i) - f_{DF}(E_f)]$$

avec V le volume du cristal.

En utilisant l'expression du dipôle et le fait que la différence des populations électroniques des sous-bandes se traduit par :

$$\sum_{i,f} 2 [f_{DF}(E_i) - f_{DF}(E_f)] = S (n_i^s - n_f^s)$$

avec n^s la densité surfacique de porteurs et S la surface du cristal.

Le coefficient d'absorption a pour formule :

$$\alpha(\omega) = \frac{S \pi (E_i - E_f)^2 (\boldsymbol{\varepsilon}_z \cdot \boldsymbol{\mu}_{if})^2}{V \omega \hbar^2 n c \varepsilon_0} (n_i^s - n_f^s) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

Dans les puits quantiques réels, la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ doit être remplacée par une fonction d'élargissement spectral $g(E_f - E_i - \hbar\omega)$ qui correspond à la largeur finie de la raie d'absorption. Cette fonction est une fonction Lorentzienne dans le cas homogène et une fonction Gaussienne dans le cas inhomogène.

La fonction lorentzienne est de la forme :

$$g(E) = \frac{\hbar\Gamma}{\pi} \frac{1}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma)^2}$$

et la fonction gaussienne prend la forme :

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

avec $\hbar\Gamma$ la demi-largeur à mi-hauteur.

En repérant par θ l'angle entre la normale aux couches de l'hétérostructure et la direction de propagation de l'onde électromagnétique, on a :

$$(\boldsymbol{\varepsilon}_z \cdot \boldsymbol{\mu}_{if}) = \mu_{if} \sin \theta \quad \text{et} \quad \frac{S}{V} = \frac{1}{L \cos \theta}$$

On simplifie l'expression du coefficient d'absorption en introduisant la section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$ définie comme :

$$\alpha(\omega) = \frac{(n_i^s - n_f^s)}{L} \sigma(\omega)$$

La section efficace prend alors l'expression :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi (E_i - E_f)^2 \mu_{if}^2}{\omega \hbar^2 n c \varepsilon_0} \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} g(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

En définissant la force d'oscillateur f_{if} comme la force de couplage entre deux sous-bandes i et f par :

$$f_{if} = \frac{2m_0 (E_f - E_i)}{e^2 \hbar^2} \mu_{if}^2$$

La section efficace prend finalement comme expression :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2 (E_i - E_f)}{2m_0 \omega n c \varepsilon_0} f_{if} \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} g(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

2.3.3 Dopage et effets à N corps

Lorsque les hétérostructures sont fortement dopées, en plus de la prise en compte de la densité de charge par l'équation de Poisson, il est important d'introduire des corrections liées aux interactions entre électrons. Ces interactions appelées effets à N corps développées dans [Helm 00] agissent sur l'énergie d'absorption par l'écrantage par les plasmons et le décalage excitonique et sur les niveaux d'énergie par l'interaction d'échange.

L'écrantage par les plasmons et le décalage excitonique proviennent du comportement collectif des porteurs. Dans le cas de l'écrantage par les plasmons (depolarization shift en anglais), l'excitation collective des porteurs par une onde électromagnétique écrante le champ et induit un décalage vers le bleu.

La modification de l'énergie d'absorption entre le niveau fondamental et le premier niveau excité est décrite par la formule suivante :

$$E_{12}^{dep0} = E_{12} \sqrt{1 + \alpha}$$

avec α défini par :

$$\alpha = \frac{2e^2 n^s}{\varepsilon_0 \varepsilon_r E_{12}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left(\int_{-\infty}^z dz' \psi_1(z') \psi_2(z') \right)^2$$

La valeur α augmente linéairement avec la densité surfacique de porteur n^s .

Dans le cas du décalage excitonique, la présence d'un électron excité et d'un trou dans la même inter-sous-bande induit une interaction Coulombienne qui décale vers le rouge l'énergie d'absorption.

L'interaction d'échange basée sur le principe de Pauli correspond à une répulsion entre électrons de même spin. L'interaction diminue l'énergie des sous-bandes, principalement la sous-bande fondamentale ce qui a pour effet de décaler vers le bleu l'énergie inter-sous-bandes.

Les effets du décalage excitonique et de l'interaction d'échange n'étant pas pris en compte dans ce travail, ils ne seront pas plus développés. Plus de détails peuvent être trouvés dans la référence [Helm 00] ou dans le cas des puits quantiques GaN/AlN dans la référence [Tche 06].

2.3.4 Etat de l'art des transitions inter-sous-bandes dans les puits GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO

La maîtrise des transitions inter-sous-bandes dans les matériaux II-VI et III-N fait encore l'objet de nombreux travaux. Le but principal de ces recherches est d'atteindre les basses énergies mais pour ce faire différentes techniques de croissance ont été développées afin d'utiliser différents plans cristallographiques. Il est donc intéressant de détailler les progrès obtenus selon les différents plans cristallographiques.

La première absorption inter-sous-bande dans les puits en GaN/AlGaN est rapportée en 1999 aux alentours de $2.8 \mu m$ [Suzu 99]. Les travaux suivants ont d'abord pour but de diminuer cette longueur d'onde jusqu'à $1.55 \mu m$ [Gmac 20] [Gmac 20b], la longueur d'onde télécom étant atteinte en 2000. L'utilisation d'hétérostructures du type GaN/AlN permet l'accordabilité des transitions ISB dans la gamme 1 à $3.5 \mu m$ [lizu 00] [Kish 02] [Helm 03] [Tche 06a] [Liu 07a] [Kand 08] [Bayr 09] [Ande 09] [Berl 10]. Dans un second temps, l'augmentation des épaisseurs du puits ainsi que l'utilisation d'hétérostructures de type GaN/AlGaN ont permis d'atteindre des longueurs d'onde plus élevées [Sher 07] [Péré 09] [Kand 09] [Kand 10] [Huan 11] [Bayr 12]. Cependant le champ interne selon l'axe c induit un effet Stark confiné quantique qui piège les niveaux dans un potentiel triangulaire qui a pour effet de limiter l'accordabilité des transitions en-deçà de $12 \mu m$ [Kand 09].

Des alternatives aux puits quantiques classiques ont émergé permettant l'accès au LIR. Ces alternatives consistent à utiliser plusieurs matériaux dans la zone du puits afin de concevoir une structure de bande se rapprochant d'un potentiel carré. Ces puits sont appelés puits à marche et sont mesurés pour la première fois par H. Machhadani [Mach 10] dans l'équipe de F. H. Julien puis dans une autre configuration par Beeler [Beel 13] [Beel 14a] [Beel 14b] dans l'équipe de E. Monroy. Ces travaux

rappellent des transitions à 2.1 et 4.2 THz pour Machhadani [Mach 10] et entre 1.9 et 5.6 THz pour Beeler [Beel 14a].

L'observation des premières transitions inter-sous-bandes dans une hétérostructure ZnO/ZnMgO sur substrat polaire ZnO orienté selon l'axe polaire [000-1] mesuré entre 3 et 4 μm par M. Belmoubarik [Belm 08] remonte à 2008. Ce travail fut suivi par de nouvelles observations [Ohta 09], [Zhao 14], [Zhao 15], [Orph 17] avec une longueur d'onde de transition en deçà de 4 μm .

On peut noter l'utilisation des transitions inter-sous-bandes dans les nitrures pour le développement de modulateurs multi-Tbits/s tout-optique fonctionnant à 1.5 μm à température ambiante [Iizu 06] et avec l'utilisation de puits couplés asymétriques [Tche 06b] de modulateurs à transfert de charge électro-optique [Khei 08]. Les transitions inter-sous-bandes dans les nitrures ont été la base du développement de détecteurs à boîte quantique démontrés en 2005 [Doye 05] [Vard 06]. Il est aussi à noter l'observation de transport tunnel résonnant dans les puits GaN/AlGaN polaire par S. Sakr dans l'équipe de F. H. Julien [Sakr 12a] qui est un phénomène indispensable au fonctionnement des lasers à cascade quantique.

Le champ interne pouvant être fortement réduit selon ces plans, notamment de 0.5 - 0.6 MV/cm dans des puits crus selon l'axe (11-22) [Laho 08a] [Mach 13], il est alors plus aisé d'atteindre les domaines du MIR et du LIR. Les premières absorptions d'hétérostructures en GaN/AlN crues selon l'axe (11-22) dans la gamme 1.5 à 3.75 μm sont rapportées en 2008 [Laho 08a] puis en 2013 [Mach 13]. A ce jour, aucun travail ne rapporte l'existence de transitions inter-sous-bandes dans les structures semi-polaires dans la gamme du MIR ou du LIR. Néanmoins un QWIP THz en GaN/AlGaN crû selon l'axe (20-2-1) détectant à 10.1 THz a été mentionné récemment [Durm 16].

Une hétérostructure GaN/AlN non-polaire épitaxiée sur un substrat de saphir orienté selon l'axe r a montré une absorption inter-sous-bande à 2.1 μm avec un élargissement de 120 meV en 2003 [Gmac 03]. La disponibilité récente de substrats autoportés de GaN a permis la croissance de puits quantiques GaN/AlGaN selon l'axe m dans le MIR [Lim 15a] [Lim 16] et le PIR en 2014 [Edmu 14] puis en 2015 [Lim 15b]. Des diodes tunnels résonantes épitaxiées sur des substrats GaN orientés selon le plan m non-polaire ont aussi rapportées [Bayr 10].

Des absorptions inter-sous-bandes ont été observées dans des puits GaN/AlGaN cubiques non-polaires crus sur substrat SiC du PIR au THz par H. Machhadani dans l'équipe de F. H. Julien [Mach 11].

Les partenaires du projet ZOTERAC rapportent la première observation de transitions et de plasmons inter-sous-bandes respectivement par N. Le Biavan en 2017 [Lebi 17] et par M. Montes Bajo en 2018 [Mont 18] dans des hétérostructures ZnO/ZnMgO orientées selon le plan m .

2.4 Conclusion

Je présente, dans ce chapitre, les paramètres physiques pertinents et nécessaires à la simulation des semiconducteurs et des hétérostructures semiconductrices GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO. La valeur des paramètres utilisés dans ce manuscrit est présentée et s'appuie sur un travail bibliographique. Ce chapitre se focalise ensuite plus particulièrement sur la physique des transitions inter-sous-bandes dans les puits quantiques ainsi que sur l'avancement des travaux concernant la maîtrise de ces transitions dans les puits GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO orientés selon différents axes cristallographiques.

Chapitre 3

Transition ISB dans des puits quantiques GaN/AlGaN dans la gamme du TéraHertz

3.1	Spectroscopie d'absorption TéraHertz	48
3.1.1	Introduction	48
3.1.2	Procédure expérimentale	49
3.2	Puits quantiques à marche en GaN/AlGaN polaires.....	51
3.2.1	Conception des structures.....	51
3.2.2	Caractéristiques structurales	53
3.2.3	Absorption inter-sous-bandes	54
3.2.4	Estimation de la densité de porteurs.....	56
3.2.5	Spectroscopie d'électroluminescence	57
3.3	Puits quantiques en GaN/AlGaN semi-polaires	61
3.3.1	Introduction	61
3.3.2	Simulation du confinement quantique	62
3.3.3	Conception des structures.....	64
3.3.4	Absorption inter-sous-bandes	67
3.4	Puits quantiques en ZnO/ZnMgO non-polaires.....	70
3.5	Conclusion	70

Dans ce chapitre je présente mes travaux de caractérisations optiques relatifs à la maîtrise des transitions ISB dans des hétérostructures de type GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO épitaxiées selon différents axes de croissance afin d'atteindre la gamme THz. Pour les puits GaN/AlGaN épitaxiés selon l'axe c polaire une solution est l'utilisation d'une marche de potentiel. En effet cette marche de potentiel dans des puits polaires permet de contrer les effets du champ interne en créant un profil plat dans le puits. Une deuxième alternative est d'épitaxier les structures selon un axe de croissance semi ou non polaire. Dans ce cadre, j'ai mesuré les transitions ISB de puits quantiques GaN/AlGaN épitaxiés selon l'axe (11-22) semi-polaire crûs selon un nouveau procédé développé au CRHEA. La croissance d'hétérostructures GaN/AlGaN selon l'axe m non polaire étant encore freinée par l'absence de substrats monocristallins de GaN de faible coût, le ZnO constitue une alternative. Matériau possédant des propriétés optiques similaires au GaN, le ZnO est caractérisé par la possibilité d'épitaxier des hétérostructures sur des substrats monocristallins de ZnO selon différentes orientations cristallographiques avec des densités de dislocations inférieures aux structures en GaN/AlGaN.

Ainsi j'ai pu caractériser des hétérostructures de ZnO/ZnMgO épitaxiées selon l'axe m non polaire.

3.1 Spectroscopie d'absorption Téraherz

3.1.1 Introduction

La gamme téraherz reste encore peu exploitée du fait du manque de sources et de détecteurs efficaces, compacts et fonctionnant à température ambiante. Le développement prometteur des dispositifs à cascade quantique a pour objectif de surmonter ce défi technologique. C'est notamment le cas des lasers à cascade quantique QCL basés sur les transitions ISB dans les puits quantiques en GaAs/AlGaAs qui sont aujourd'hui les meilleures sources compactes pouvant délivrer quelques dizaines de mW dans la gamme 1.2 à 5 THz [Köhl 02] [Will 05] [Will06] [Luo 07] [Walt 07]. La température de fonctionnement de ces lasers est cependant limitée par la faible valeur de l'énergie des phonons LO dans le GaAs (36 meV) qui est comparable à l'énergie thermique $k_B T = 25$ meV à température ambiante. Les électrons excités thermiquement peuvent avoir suffisamment d'énergie pour émettre des phonons LO. Les mécanismes de relaxation des électrons par émission de phonons LO très efficaces neutralisent alors l'inversion de population ainsi que le gain laser. Actuellement le record de la plus haute température de fonctionnement pour les QCLs est de 200 K en mode pulsé [Fath 12], atteint en 2012 et de 129 K en mode continu [Wien 14], atteint en 2014. Afin de s'affranchir de cet obstacle, une solution est l'emploi de semiconducteurs possédant une énergie de phonon LO élevée. Les semiconducteurs à base de GaN et de ZnO dont la valeur du phonon LO est de 92 et 72 meV respectivement sont donc de bons candidats.

Des prédictions [Jova 04] [Belo 08] [Belo 09] présentées en *Figure 1.15*, supputent le fonctionnement de QCL GaN à haute température jusqu'à 450 K. De surcroit la faible largeur spectrale de la bande Reststrahlen du GaN permet son utilisation sur tout le domaine THz notamment la gamme 5 à 15 THz opaque pour d'autres semiconducteurs III-V comme le GaAs.

La réalisation des puits quantiques GaN/AlGaN afin d'atteindre des transitions ISB dans la gamme téraherz est donc déterminante. Actuellement les hétérostructures GaN/AlGaN épitaxiées selon l'axe *c* polaire sur substrat Si ou saphir sont les mieux maîtrisées. Ces structures ont montré une accordabilité des transitions ISB E_{12} de 1 μm [Kish 02] à 12 μm [Kand 09]. La stratégie pour accéder aux longueurs d'onde plus élevées réside dans l'ajustement de plusieurs paramètres des hétérostructures.

Le premier ajustement consiste en l'augmentation de l'épaisseur du puits et la diminution de l'épaisseur de la barrière. La conséquence est le rapprochement des niveaux d'énergie confinés dans un puits quantique. Néanmoins pour une concentration en Al fixe dans les barrières, cet ajustement a pour effet de confiner un nombre plus élevé de niveaux dans le puits. La force d'oscillateur se répartit alors entre ces différents niveaux ce qui a pour effet d'atténuer la probabilité de transition entre le niveau fondamental et le premier niveau excité.

Le second ajustement consiste à réduire la concentration en Al dans les barrières. La réduction de la concentration en Al dans les barrières a pour objectif de réduire la discontinuité de polarisation entre le puits et la barrière et donc d'aplatir le champ dans le puits. De plus, elle permet d'affaiblir la discontinuité en bande de conduction entre le puits et la barrière et ainsi de restreindre le nombre de niveaux confinés dans le puits. L'atténuation de la force d'oscillateur engendrée par l'élargissement de l'épaisseur du puits est de cette manière contrebalancée par la réduction de la concentration en Al dans les barrières. L'effet supplémentaire de l'affaiblissement de la discontinuité de potentiel GaN/AlGaN est le rapprochement des niveaux confinés dans le puits quantique.

Malheureusement cette stratégie limite l'accordabilité des transitions en-deçà de 12 μm . En effet, l'épaisseur considérable du puits couplée à la présence du fort champ interne selon l'axe *c* a pour conséquence de fortement déformer la structure en bande de conduction. En outre l'inévitable décalage vers le bleu, lié aux effets à *n* corps et issu du dopage, constitue un obstacle supplémentaire pour atteindre la gamme THz.

Afin d'atteindre la gamme THz des alternatives à cette stratégie, cherchant à minimiser ou à neutraliser le champ interne, doivent être déployées. En effet lorsque le champ interne est minimisé ou neutralisé, la stratégie consistant à augmenter l'épaisseur du puits, tout en diminuant la concentration en Al ou Mg dans la barrière, est suffisante.

Dans ce chapitre je présente mes travaux de caractérisations optiques relatifs à la maîtrise des transitions ISB dans des hétérostructures de type GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO épitaxiées selon différents axes de croissance afin d'atteindre la gamme THz.

Pour les puits GaN/AlGaIn épitaxiés selon l'axe c polaire une solution est l'utilisation d'une marche de potentiel. En effet cette marche de potentiel dans des puits polaires permet de contrer les effets du champ interne en créant un profil plat dans le puits. Une deuxième alternative est d'épitaxier les structures selon un axe de croissance semi ou non polaire.

Dans ce cadre, j'ai mesuré la transition de puits GaN/AlGaIn orientés selon l'axe (11-22) semi-polaire épitaxiés selon un nouveau procédé développé au CRHEA.

La croissance d'hétérostructures GaN/AlGaIn selon l'axe m non polaire étant encore freinée par l'absence de substrats monocristallins de GaN de faible coût, la filière ZnO est une alternative.

3.1.2 Procédure expérimentale

Pour les mesures d'absorption dans la gamme térahertz, j'ai utilisé un interféromètre à transformée de Fourier (TFIR) Bruker IFS66 puis un Bruker Vertex 70V équipé d'une source *glow-bar* émettant un rayonnement de type corps noir. Le signal optique est mesuré à l'aide d'un bolomètre QMC Instruments Ltd sensible dans la gamme 2.5 – 18 THz.

J'ai préparé les échantillons sous forme d'un guide *multi-passages* après polissage mécanique du substrat et des deux facettes à 45°. La longueur des échantillons est choisie pour que la lumière subisse deux réflexions totales internes dans les prismes c'est-à-dire quatre passages dans la région active. Les mesures de transmission sont réalisées à 77 K, les guides multi-passages placés sur le doigt froid d'un cryostat inséré dans la chambre principale de l'interféromètre. La lumière infrarouge est focalisée à incidence normale sur la facette d'entrée puis collectée en sortie de l'échantillon par un *beam condenser*, outil commercialisé par Bruker.

Le schéma du montage expérimental utilisé est présenté en Figure 3.1.

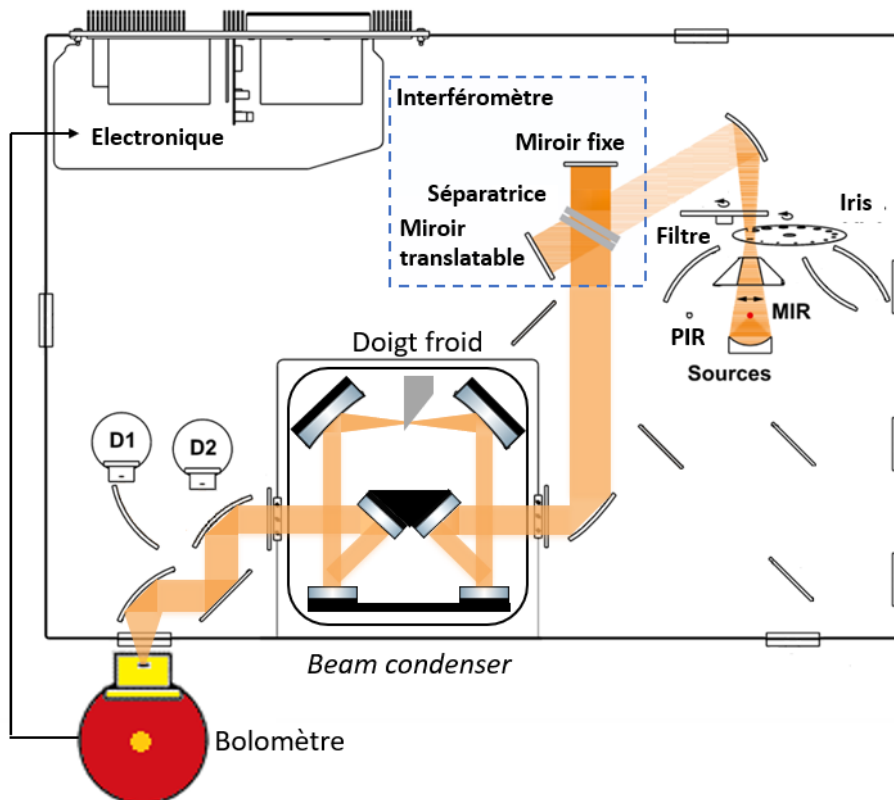


Figure 3.1 – Schéma du montage expérimental utilisé pour la spectroscopie d'absorption térahertz

Les spectres de transmission sont enregistrés en polarisation TM et TE pour identifier les absorptions ISB.

Dans la gamme térahertz les nombreuses transitions rovibrationnelles des molécules H₂O et CO₂ absorbent une partie importante du signal. Cela a pour effet de nuire à la mesure. Les mesures sont donc effectuées après avoir purgé l'interféromètre à l'azote.

Afin de s'affranchir de l'absorption des substrats et des optiques, les spectres de transmission des échantillons sont divisés par la transmission d'échantillons de référence constitués du substrat sans les couches actives préparés sous forme de guide multi-passages de même longueur que les échantillons.

3.2 Puits quantiques à marche en GaN/AlGaN polaires

3.2.1 Conception des structures

La *Figure 3.2* montre la structure schématique des puits quantiques à marche. Une période d'un puits à marche est composée de trois couches.

La première couche correspond à la barrière de séparation épaisse de 3 nm constituée d'un alliage $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$. Cette couche est suivie d'un puits GaN épais de 3 nm puis de la marche de potentiel constituée d'un alliage $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$. Ce choix de la concentration en Al et de l'épaisseur des couches permet l'obtention d'un profil de potentiel plat au niveau de la marche. La structure de bande du puits se rapproche alors d'un potentiel carré. L'énergie de la transition ISB E_{12} de ce puits est accordable par variation de l'épaisseur de la marche de potentiel. Il convient de noter que l'épaisseur de la barrière $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$, du puits GaN et la teneur en Al de la marche sont critiques. Toute variation entrainerait l'apparition d'un champ interne non nul dans la marche.

Les premiers travaux théoriques sur les puits à marche à base d'arséniures sont rapportés en 1989 [Yuh 89]. Puis les premiers travaux expérimentaux utilisant des structures à base de puits quantiques à marche se sont focalisés sur la détection infrarouge [Rose 89] et la génération de second harmonique [Bouc 90]. L'absorption ISB dans la gamme THz a été observée dans ces puits dans un système GaN/AlGaN pour la première fois par H. Machhadani [Mach 10] dans l'équipe de F. H. Julien. Ces structures ont fait l'objet de travaux théoriques [Wu 13]. En reprenant le concept des puits à marche, l'équipe de R. Paiella a réalisé le premier QWIP THz en GaN/AlGaN dont les performances se sont avérées très modestes [Sudr 12].

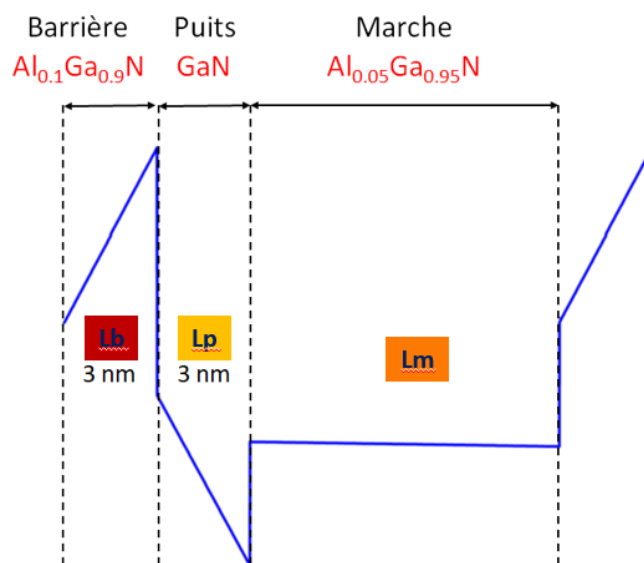


Figure 3.2 – Schéma du profil en bande de conduction d'un puits à marche de potentiel.

Dans l'objectif de développer des dispositifs à cascade à base de puits à marche, sept hétérostructures ont été épitaxiées par Yvon Cordier, Philippe de Mierry et Eric Frayssinet au CRHEA dans le cadre de l'ANR OptoTeraGan. Ce travail préliminaire a eu pour but d'étalonner la procédure de croissance des puits pour différentes épaisseurs de la marche et d'évaluer le contrôle du dopage.

Deux techniques de croissance ont été utilisées afin d'épitaxier ces structures.

Un échantillon a été synthétisé par épitaxie par jets moléculaires (MBE) avec source NH_3 à 800°C . La technique consiste à projeter un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat monocristallin. Via cette technique les vitesses de croissance du GaN sont relativement lentes. Mais la possibilité de contrôle et de caractérisation en temps réel, grâce à l'utilisation *in-situ* de la

diffraction d'électrons de haute énergie en incidente rasante (RHEED), permet l'obtention d'échantillons d'excellente qualité avec des épaisseurs proches des valeurs nominales.

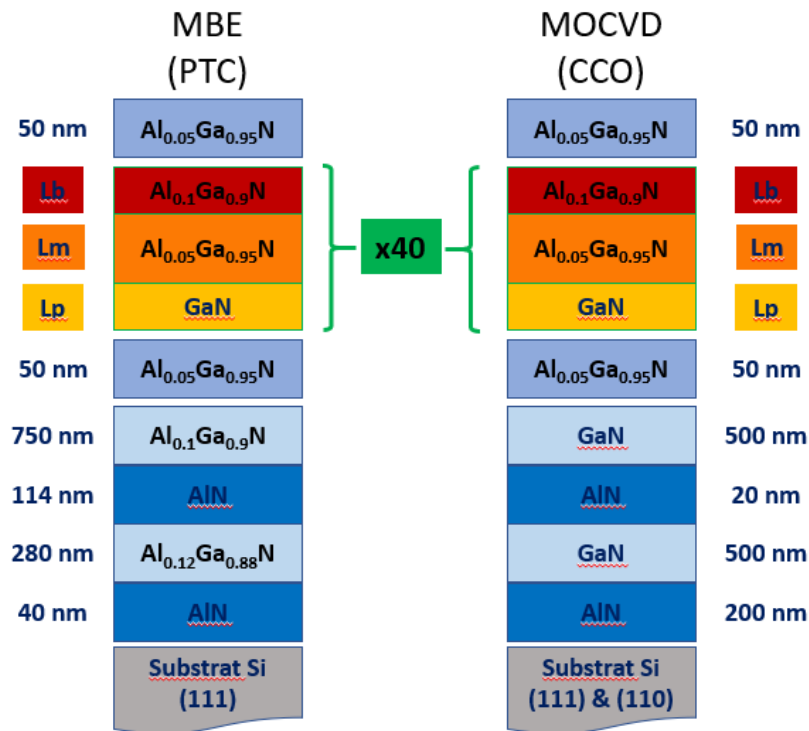


Figure 3.3 – Structure des échantillons épitaxiés par MBE et MOCVD sur Substrat Si (111) et (110)

Les six autres échantillons ont été épitaxiés par MOCVD, technique largement utilisée dans l'industrie des semiconducteurs en raison de sa mise en œuvre souple et de son faible coût par rapport à la MBE. Cette technique utilise des organo-métalliques en phase vapeur dont les propriétés sont fortement dépendantes de la température. La MOCVD repose sur la pyrolyse de ces composés organo-métalliques et d'hydrures (NH_3 , SiH_4) transportés par des gaz (azote ou hydrogène) à proximité du substrat porté à haute température. Pour la croissance du GaN, les principaux composés utilisés sont le gallium, le triméthylgallium ou le triéthylgallium. Avant injection dans le réacteur, les flux de ces composés sont stabilisés puis mélangés. Les vitesses de croissance peuvent atteindre quelques microns par heure mais nécessitent de fortes températures entre 1000 et 1150°C. Quelques heures suffisent pour réaliser les dispositifs ayant une épaisseur inférieure à une dizaine de microns, ce qui en fait une technique bien plus rapide que la MBE. Cependant la forte température de croissance peut induire l'inter-diffusion Ga-Al à l'interface puits/barrière. La maîtrise de l'épitaxie par MOCVD pour de telles structures est alors critique pour la réalisation de dispositifs à cascade quantique.

	Lp (nm)	Lm (nm)	Lb (nm)	Dopage (cm^{-3})
PTC879	3	15	3	3×10^{18}
CCO213	3	10	3	5×10^{18}
CCO214	3	15	3	3×10^{18}
CCO215	3	7.5	3	1×10^{19}

Tableau 3.1 – Caractéristiques nominales des échantillons épitaxiés par MBE et MOCVD sur substrat Si (111) et (110)

Sur ces six échantillons, trois structures avec différentes épaisseurs de marche sont épitaxiées par MOCVD, chacune sur substrat Si (111) et (110) intrinsèque et hautement résistif. Afin

de déterminer sur quel substrat les propriétés sont optimales, le substrat Si (111) est numéroté A et le substrat Si (110) est numéroté B.

Toutes les hétérostructures, présentées dans la *Figure 3.3*, sont épitaxiées sur des trempins similaires composés d'une alternance de couches de AlN et GaN ou AlGaN afin de relâcher les contraintes induites par le désaccord de maille entre les matériaux épitaxiés et le substrat Si. L'hétérostructure est encapsulée entre deux couches de $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ afin de minimiser les dislocations dans l'hétérostructure et d'éviter la courbure du profil de bande induite par les charges d'interface. La valeur nominale de la marche pour chaque structure est de 7.5, 10 et 15 nm. Le dopage nominal de ces structures est respectivement de 1×10^{19} , 5×10^{18} et $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les caractéristiques nominales des hétérostructures sont récapitulées dans le *Tableau 3.1*.

3.2.2 Caractérisations structurales

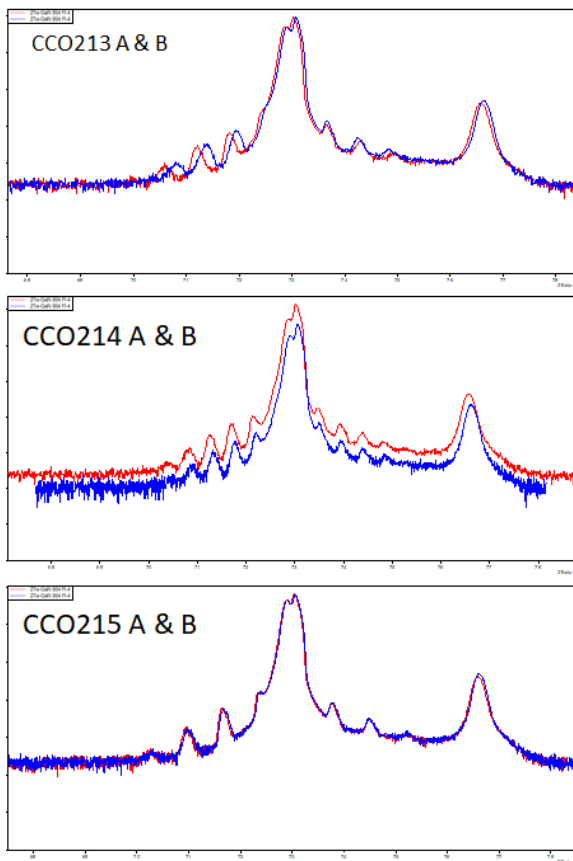


Figure 3.4 – Spectre de diffraction X des échantillons de la série CCO21X polaire sur substrat Si(111) et Si(110)

récapitulées dans le *Tableau 3.2*. Les paramètres du GaN et de l'AlGaN utilisés dans le calcul sont listés dans le *chapitre 2*.

Les caractéristiques structurales ont été mesurées au CRHEA. Des mesures de diffraction par rayons X ont été réalisées sur les échantillons épitaxiés sur substrat Si (111) et sont présentées dans la *Figure 3.4*. Les spectres présentent plusieurs pics satellites autour de la réflexion principale prouvant la bonne périodicité de la structure. Les paramètres structuraux évalués pour ces échantillons sont récapitulés dans le *Tableau 3.2*. La concentration du dopage insérée dans les puits a été évaluée par des mesures SIMS, réalisées par la société PROBion analysis. Les valeurs issues de ces mesures sont listées dans le *Tableau 3.2*. En raison d'un faible contraste entre les différentes couches de l'hétérostructure, les mesures par MET n'ont pas été effectuées sur cette série d'échantillons. Plus généralement les mesures MET n'ont pas été réalisées sur tous les échantillons THz pour la même raison.

Pour les simulations numériques, j'ai utilisé le logiciel Nextnano³ pour la résolution de l'équation de Schrödinger-Poisson en utilisant l'approximation de la masse effective.

Les énergies de transition ISB $E_{12}^{théo}$ extraites directement de Nextnano,³ sans prise en compte des effets à n corps et en tenant compte du depolarization shift E_{12}^{depo} , sont

	Lp (nm)	Lm (nm)	Lb (nm)	Dopage (cm ⁻³)	$E_{12}^{théo}$ (meV)	E_{12}^{depo} (meV)
PTC879	3	15.7	3	$< 1 \times 10^{18}$	14.3	20.1
CCO213	3.33	11.05	3.3	$< 1 \times 10^{18}$	17	24.7
CCO214	3.54	17.56	3.486	7×10^{17}	13.1	12.3
CCO215	3.48	8.64	3.43	7×10^{18}	26.9	51.8

Tableau 3.2 – Energies de transition calculées des hétérostructures sur substrat Si (111) et (110).

3.2.3 Absorptions inter-sous-bandes

Les Figures 3.5 et 3.6 présentent le ratio TM sur TE des spectres d'absorption des échantillons à 77 K. On observe sur chaque spectre de transmission une absorption polarisée TM, propriété caractéristique d'une transition ISB. L'énergie des pics d'absorption E_{12}^{exp} , leur largeur à mi-hauteur FWHM et leur facteur d'élargissement $\Delta E/E$ sont récapitulés dans le Tableau 3.3.

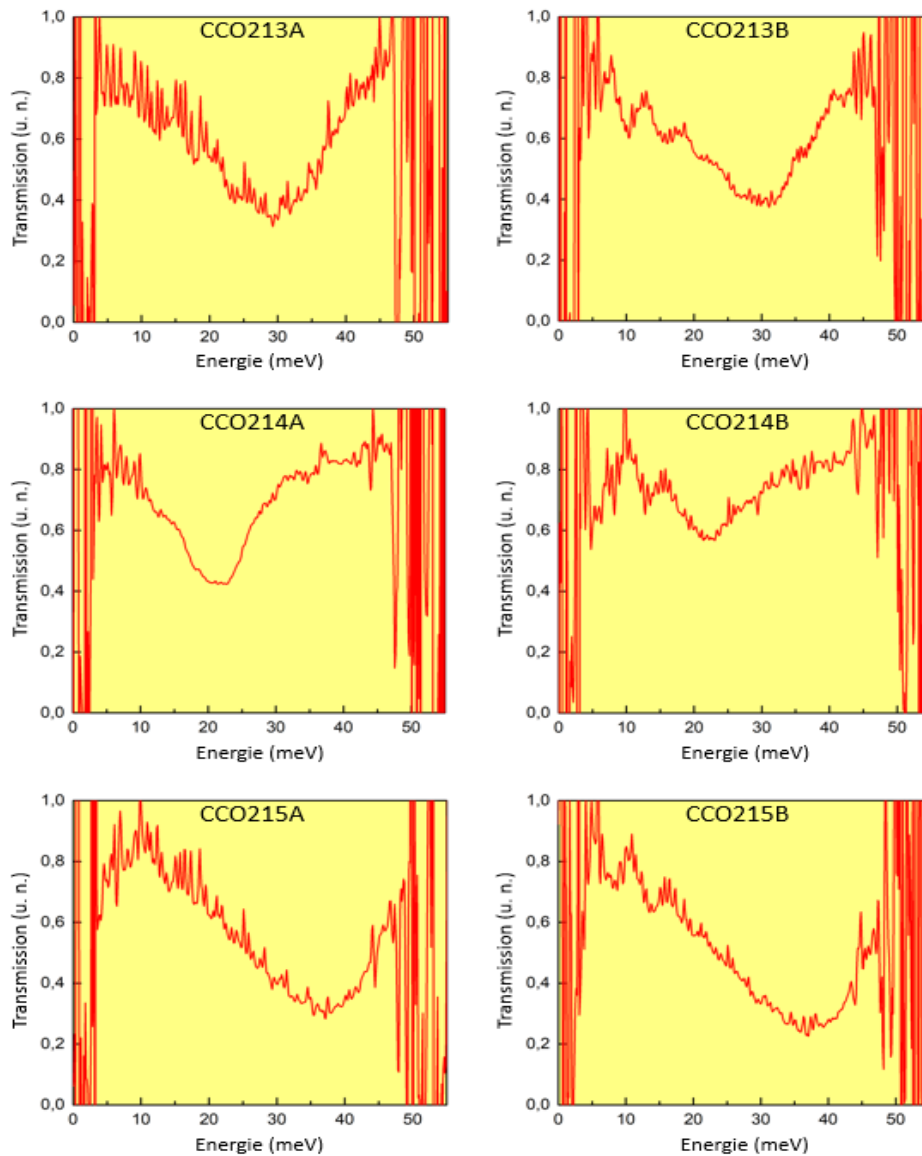


Figure 3.5 – Ratio TM sur TE des spectres de transmission des échantillons épitaxiés par MOCVD.

La première observation est le désaccord entre les énergies ISB simulées $E_{12}^{théo}$ sans les effets à n corps et les énergies ISB mesurées E_{12}^{exp} . Ce désaccord s'explique par la forte valeur du dopage, nécessaire pour observer une absorption, qui oblige à la prise en compte des effets à n corps dominés par le *depolarization shift*.

Ce désaccord vers le bleu prouve la forte influence du dopage sur les transitions ISB dans la gamme THz. La maîtrise du dopage est donc cruciale pour atteindre correctement les énergies de transition ISB visées.

	E_{12}^{exp} (meV)	FWHM (meV)	$\Delta E/E$ (%)
PTC879	24.6	34.2	72
CCO213A	29.9	19.3	66
CCO213B	30.4	18.2	60
CCO214A	21.1	10.8	51
CCO214B	22.1	11.9	54
CCO215A	37	24.1	65
CCO215B	37	25.5	69

Tableau 3.3 – Energie, élargissement à mi-hauteur et facteur d'élargissement mesurés des transitions ISB E_{12} .

En outre on observe la forte valeur du facteur d'élargissement qui ne peut pas simplement s'expliquer par la fluctuation d'une monocouche de l'épaisseur du puits, de la marche et de la barrière. L'élargissement des pics d'absorption s'explique aussi par l'influence des dopants. En remarquant que le facteur d'élargissement augmente crescendo pour les échantillons les moins dopés (CCO214) jusqu'aux échantillons les plus dopés (CCO215), on peut imputer de façon probable cet élargissement à l'interaction électron-électron et électron-impureté.

Dans le cas des échantillons les plus dopés CCO213 et CCO215, on ne peut pas exclure la contribution de l'absorption de la transition e_2 vers e_3 dans l'élargissement des transitions ISB. Cependant les énergies de transition E_{23} simulées respectivement à 34 et 46.7 meV pour CCO213 et CCO215 sont supérieures aux énergies mesurées (sans prise en compte des effets à n corps), ce qui rend cette hypothèse peu probable.

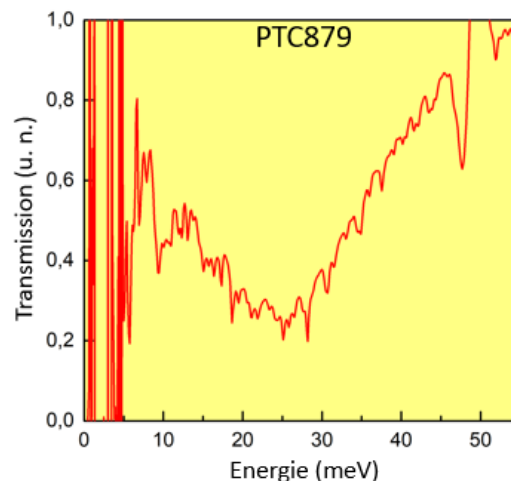


Figure 3.6 – Ratio TM sur TE des spectres de transmission de l'échantillon PTC879 épitaxié par MBE.

Le spectre d'absorption de l'échantillon PTC879, mesuré à 77 K, est à comparer avec les échantillons CCO114 A et B puisqu'ils ont des paramètres nominaux identiques.

On observe un léger décalage vers le bleu de l'énergie ISB E_{12} expliqué à la fois par une épaisseur de la marche plus faible que pour les échantillons CCO214 et par un dopage mesuré par

SIMS (*Tableau 3.2*) plus important. Ce dopage plus élevé explique aussi l'augmentation de l'élargissement de la transition (*Tableau 3.3*) ainsi que celle de l'absorbance (*Tableau 3.4*). L'augmentation des caractéristiques de l'absorption ISB illustre une nouvelle fois l'influence du dopage sur les propriétés optiques des puits quantiques dans la gamme THz et donc l'importance de maîtriser l'insertion du dopage lors de l'épitaxie.

3.2.4 Estimation de la densité de porteurs

Dans cette partie je cherche à calculer la densité de porteurs à partir des mesures d'absorption ISB afin d'obtenir une estimation indépendante du dopage.

Cette estimation a pour objectif d'acquérir une connaissance maximale de l'épitaxie et principalement de l'insertion de dopage, paramètre critique pour la conception de structures.

L'absorbance ISB de la transition e_1 vers e_2 est donnée par l'expression :

$$\alpha(\omega) L_{\text{puits}} = \frac{\pi (e_1 - e_2)^2 \mu_{12}^2}{\omega \hbar^2 n c \epsilon_0} \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} (n_1^s - n_2^s) g(E_f - E_i - \hbar\omega) = \frac{(n_1^s - n_2^s)}{L_{\text{puits}}} \sigma(\omega)$$

L'angle entre la direction de propagation du faisceau et la normale des couches de l'hétérostructure est évalué à 51.874° . Cet angle est défini par l'interface entre le substrat Si et les matériaux de l'hétérostructure et par l'angle incidence du rayonnement THz sur la facette du prisme multi-passage. La section efficace est alors définie par :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi (e_1 - e_2)^2 \mu_{12}^2}{\omega \hbar^2 n c \epsilon_0} \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} g(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

La fonction d'élargissement spectral $g(E_f - E_i - \hbar\omega)$ correspond à la largeur finie de la raie d'absorption. Cette fonction est une fonction Lorentzienne dans le cas d'un élargissement homogène dont l'expression est :

$$g(E) = \frac{\hbar\Gamma}{\pi} \frac{1}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma)^2}$$

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

La longueur des dipôles de la transition e_1 vers e_2 est calculée respectivement à 3 nm, 4.1 nm et 2.4 nm pour les échantillons CCO213, CCO214 et CCO215. Pour l'échantillon PTC879, la longueur du dipôle est évaluée à 2.7 nm. L'absorbance totale αL_{tot} déduite des spectres de transmission pour les différents échantillons est listée dans le *Tableau 3.4*.

Ainsi en utilisant l'élargissement mesuré, le dopage volumique calculé $n^v = n_1^v - n_2^v$ est présenté dans le *Tableau 3.4*. Les valeurs du dopage déterminées par SIMS et déduites des mesures d'absorption ISB sont relativement proches, garantissant une bonne calibration des taux de dopage pendant l'épitaxie. Le niveau de Fermi correspondant à ces niveaux de dopage est inférieur à l'état excité e_2 pour chaque échantillon, ce qui exclut la contribution de la transition de e_2 vers e_3 .

	αL_{tot}	n^v (cm ⁻³)	E_{12}^{depo} (meV)	$E_f - E_1$ (meV)
PTC879	0.55	1.2×10^{18}	20.1	- 0.0013
CCO213A	0.35	2.3×10^{18}	27.8	4.8
CCO213B	0.4	2.1×10^{18}	27.3	4
CCO214A	0.29	7.3×10^{17}	12.9	- 5.6
CCO214B	0.19	5.2×10^{17}	12.2	- 8.2
CCO215A	0.46	4.3×10^{18}	43.4	13.2
CCO215B	0.52	5.1×10^{18}	45.1	16.2

Tableau 3.4 – L’absorbance totale αL_{tot} , le dopage volumique n^v , l’énergie ISB théorique prenant en compte le *depolarization shift* E_{12}^{depo} et le niveau de Fermi $E_f - E_1$ déduit des spectres de transmission des échantillons et leur dopage volumique calculé.

Finalement on observe le bon accord entre l’énergie ISB théorique prenant en compte le *depolarization shift* E_{12}^{depo} et l’énergie ISB mesurée E_{12}^{exp} . En effet la détermination du dopage par SIMS et déduite des mesures d’absorption ISB permet le calcul de l’énergie ISB E_{12} avec un décalage maximal de 10 meV. Une meilleure précision pourrait être atteinte par des mesures structurales complémentaires notamment par MET. Cependant le manque de contraste entre les différentes couches lié à la faible teneur en Al empêche une bonne mesure de l’épaisseur des couches.

Néanmoins à ce degré de précision, la conception de dispositifs ayant une structure plus complexe est envisageable.

3.2.3 Spectroscopie d’électroluminescence

Plusieurs travaux mentionnent l’observation de l’électroluminescence de puits GaN/AlGaIn dans la gamme THz. Dans l’équipe de R. Paiella, un signal d’électroluminescence aux alentours de 30 meV a été mesuré en appliquant un champ électrique perpendiculairement au plan de puits couplés GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N refroidis à 20 K [Sudr 10]. Dans l’équipe de H. Hirayama, W. Terashima et al. affirment l’observation d’une émission spontanée ISB THz par l’application d’un champ électrique perpendiculairement au plan des puits GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N d’une structure à cascade quantique. On peut cependant noter que l’émission est mesurée à une longueur d’onde qui ne correspond pas à la transition ISB attendue et que l’élargissement spectral de l’émission est particulièrement fin pour une transition ISB dans la gamme THz.

Prenant exemple sur ces travaux, j’ai tenté des expériences d’électroluminescence avec les échantillons de la série CCO21X en utilisant un transport horizontal des électrons. L’idée est d’accélérer les électrons dans le plan des couches. Les électrons acquièrent une énergie cinétique $E_c = m/2 (\mu F)^2$, sous l’effet du champ électrique F (où μ est la mobilité des électrons dans le puits). En communiquant aux électrons une énergie suffisante, ils peuvent diffuser dans l’état E_2 par des processus inélastiques comme l’interaction électron-électron ou électron-phonon. Ensuite ces porteurs pourront relaxer vers l’état E_1 en émettant des photons d’énergie E_{21} . Les différents processus intervenant dans le phénomène de l’électroluminescence sont illustrés dans la *Figure 3.7*.

Sous l’effet du champ électrique, deux types de rayonnement sont émis simultanément, l’émission spontanée ISB et le rayonnement du corps noir issu de l’effet Joule. Néanmoins plusieurs caractéristiques permettent de différencier ces deux types de rayonnement.

Premièrement, tandis que l’émission spontanée ISB correspond à un élargissement spectral de type lorentzien ou gaussien, l’élargissement spectral du corps noir est dicté par la loi de Planck. Deuxièmement le rayonnement ISB est polarisé TM alors que le rayonnement du corps noir ne l’est pas. Finalement la dynamique de ces deux types d’émission pour une variation du champ électrique

est différente. La dynamique d'émission du corps noir pour une variation de température ΔT est limitée par la vitesse de propagation de la chaleur dans le GaN. La variation du spectre du corps noir induit par le champ électrique se produit à une fréquence inférieure au kHz. En revanche la dynamique d'émission spontanée ISB est très rapide par rapport aux effets thermiques.

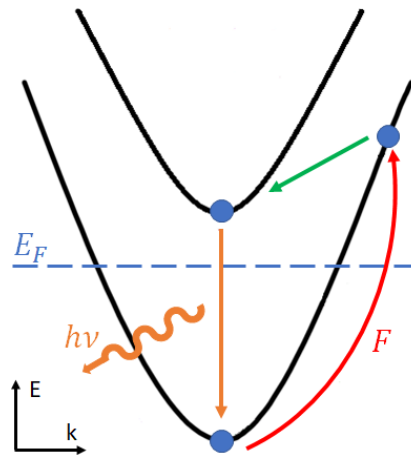


Figure 3.7 – Illustration de l'accélération de l'électron, initialement dans la sous-bande fondamentale, par le champ électrique F (flèche rouge) puis de sa diffusion dans la sous-bande excitée (flèche verte) et finalement de la relaxation radiative entre les sous-bandes excitée et fondamentale (flèche orange).

Un masque de motifs rectangulaires de largeur de 0.5 mm et de longueur de 1 mm a été utilisé pour graver cette surface. La gravure est effectuée jusqu'à atteindre le milieu de l'hétérostructure pour éviter la fuite du courant par la couche de contact inférieure fortement dopée et donc de faible résistivité. Pour la même raison, la couche de contact supérieure est préalablement gravée, avant la gravure décrite précédemment. Puis des électrodes (Ti/Al/Ti/Au) sont déposées sur les surfaces de 0.5x1 mm² exposées par la gravure. Après cette étape de fabrication en salle blanche, la face latérale de l'échantillon est polie pour obtenir une surface de rugosité inférieure à 1 μm . La longueur d'onde ISB émise étant largement supérieure à la rugosité de cette surface, une bonne extraction de lumière est garantie.

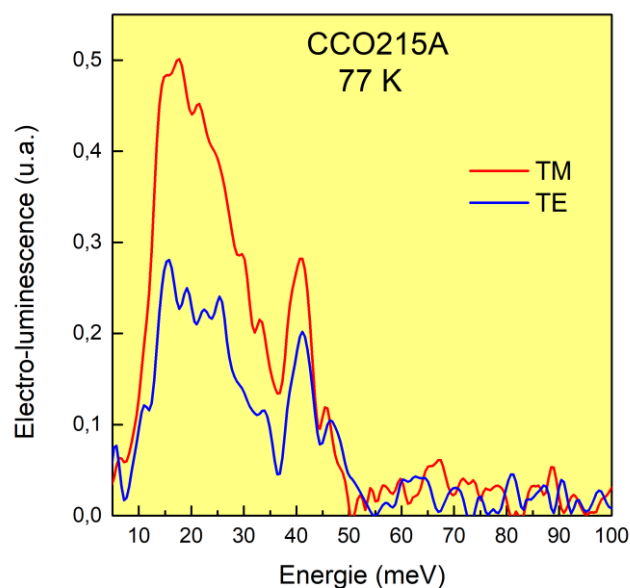


Figure 3.8 – Spectres d'électroluminescence à 77 K polarisés TM et TE pour l'échantillon CCO215A

Pour les mesures d'électroluminescence, l'échantillon est placé dans un cryostat et refroidi à 77 K. L'échantillon est placé au foyer d'un miroir parabolique qui dirige le faisceau vers un interféromètre à transformée de Fourier, Brüker Vertex 70v. Afin de maximiser le signal, un QCL THz GaAs/AlGaAs est utilisé pour optimiser le montage optique et s'assurer que la position de l'échantillon correspond bien au foyer du miroir parabolique. Pour détecter le signal, un bolomètre *QMC Instruments Ltd*, sensible dans la gamme 2.5 – 18 THz, est utilisé. Le cryostat est enfermé dans une boîte de plexiglas purgée à l'azote afin de minimiser les absorptions par les gaz atmosphériques. Pour la même raison, l'interféromètre est mis sous vide.

La tension appliquée sur l'échantillon et le QCL est produite par un générateur Agilent 8114A fonctionnant en mode pulsé avec une fréquence de l'ordre de la centaine de kHz jusqu'à plusieurs MHz. Ce signal est sur-modulé à la fréquence de 444 Hz qui correspond à la fréquence de la bande passante à -3 dB du bolomètre. Cette sur-modulation est utilisée par une détection synchrone pour mesurer l'électroluminescence en mode *step-scan*. Puis la mesure différentielle est normalisée par l'émission sans excitation électrique en mode *rapid-scan*, $\Delta T/T_0$, pour s'affranchir de la réponse spectrale du système (émission corps noir de la scène, optiques et détecteur).

L'utilisation de cette tension pulsée a pour but de révéler l'émission spontanée ISB en atténuant l'émission corps noir. Le *duty cycle* de la première modulation est aussi utilisé afin d'augmenter l'émission ISB en réduisant l'émission corps noir. Plusieurs mesures ont été effectuées en changeant différents paramètres de l'expérience notamment la fréquence et le *duty cycle* de la première modulation. La mesure la plus aboutie est présentée en *Figure 3.8* et correspond à la mesure de l'échantillon CCO215A avec une tension de 26 V modulée à une fréquence de 3 MHz avec un *duty cycle* de 50 %. Ces mesures montreraient une émission vers 18 meV, ce qui est en contradiction avec les mesures d'absorption THz.

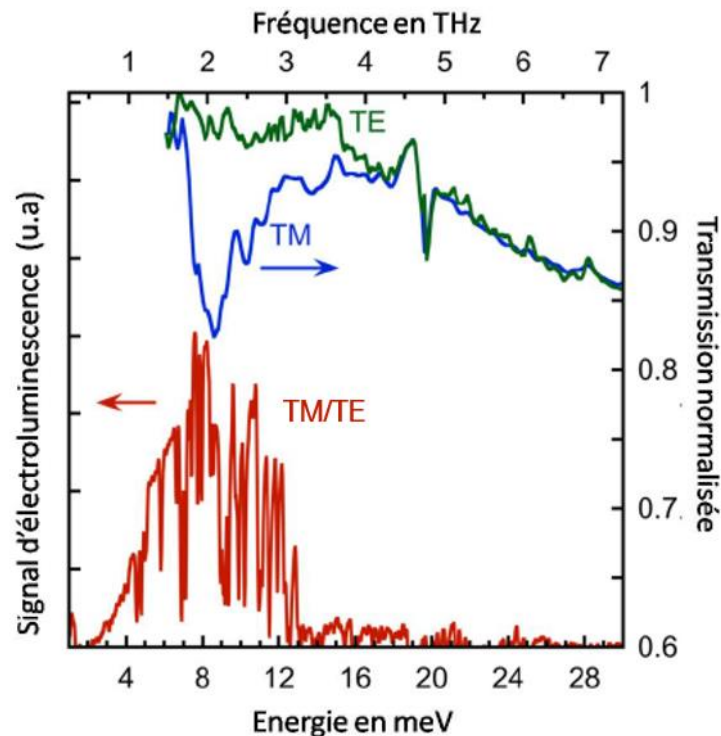


Figure 3.9 – Ratio TM sur TE du spectre d'électroluminescence (rouge) à 300K et spectres de transmission, TM (bleu) et TE (vert), à 4 K pour un échantillon constitué de puits quantiques à marche épitaxié par MBE extrait de [Juli 11]. L'épaisseur de la marche est de 15 nm.

Ces travaux ont été initiés par les résultats de S. Sakr qui a montré une électroluminescence à 2.1 THz à température ambiante dans des structures similaires de puits quantique à marche épitaxiées par MBE [Juli 11]. S. Sakr, en appliquant une tension de 26 V modulée à une fréquence de

3 MHz avec un *duty cycle* de 40 %, mesure la luminescence de l'énergie ISB attribuée à la transition $e_3 \rightarrow e_2$. Le ratio TM sur TE des spectres d'électroluminescence à 300 K et les spectres de transmission, TM et TE, à 4 K pour un échantillon constitué de puits quantiques à marche (épitaxié avec une épaisseur de marche de 15 nm) sont présentés en *Figure 3.9* et extrait de [Juli 11]. La luminescence à 2.1 THz est corroborée par le spectre de transmission et est en accord avec les simulations.

Cependant ce travail est encore en cours et les résultats préliminaires ne sont pas concluants du fait de la présence d'une émission corps noir qui masque le signal d'électroluminescence.

3.3 Puits quantiques GaN/AlGaN semi-polaires

3.3.1 Introduction

L'arrangement cristallographique dans sa phase stable des nitrures est la wurtzite qui induit une polarisation spontanée selon l'axe c .

Les hétérostructures de nitrures épitaxiées selon l'axe c polaire sont caractérisées par l'existence d'une discontinuité de polarisation à l'interface de chaque couche. Il en résulte un fort champ électrique qui déforme la structure de bande de ces hétérostructures. Les niveaux du puits quantique sont alors confinés dans un potentiel triangulaire qui a pour effet de limiter l'accordabilité des transitions en-deça de 12 μm . Cette limitation est la conséquence de l'effet Stark quantique confiné.

Comme il a été mentionné précédemment, une solution afin de limiter l'effet du champ électrique consiste à remplacer le profil triangulaire du puits par un profil plat via l'utilisation de puits à marche. Cependant l'épitaxie de ces structures est relativement complexe puisqu'elle nécessite la maîtrise de trois types de couches différentes dont deux de ces couches sont constituées d'un alliage d'AlGaN différent (nécessitant l'utilisation de deux cellules d'Al en MBE). De plus, la condition du champ nul dans la marche ne tolère que des petites variations de composition d'alliage ou d'épaisseur des couches. La conception de dispositifs opérant dans la gamme THz utilisant des puits polaires à marche reste donc délicate.

Néanmoins il est possible de supprimer le champ en épitaxiant des hétérostructures suivant les plans a (11-20) et m (10-10) non-polaires présentés dans la *Figure 2.9*. Malheureusement la croissance des nitrures suivant ces plans non polaires est délicate en raison de l'anisotropie des propriétés de ces surfaces. Ce phénomène est inhérent à la wurtzite et est illustré dans le *Chapitre 5* de ce manuscrit par la croissance d'hétérostructures ZnO/ZnMgO selon l'axe m non polaire présentant un profil de composition en dents de scie. De plus l'absence de substrat GaN non polaire de faible coût limite l'apparition de cette solution. L'alternative est la réalisation de structures selon les plans semi-polaires. Dans le cadre de cette thèse seul le plan semi-polaire (11-22) est utilisé, illustré en *Figure 2.9*. Néanmoins il existe plusieurs autres plans semi-polaires comme (10-11) et (10-13).

La projection de la polarisation de l'axe c dans ces plans n'est pas nulle, elle est néanmoins fortement réduite. Il a même été montré qu'elle peut être supprimée en jouant sur la contrainte [Laho 08a] ce qui présente un fort intérêt pour les diodes électroluminescentes hautes performances [Kami 05] [Fuma 06] [Sato 08] [Guhn 08].

La croissance semi-polaire des nitrures s'effectue de façon générale sur substrat saphir. Le GaN épitaxié sur saphir est polycristallin présentant différentes orientations cristallographiques en raison du désaccord de maille important de 14 % entre les deux matériaux (voir *Tableau 2.9*).

Néanmoins un choix astucieux des conditions de croissance permet l'obtention d'un monocristal selon une orientation cristallographique stable. L'axe [11-22] étant stable il est en général privilégié pour l'épitaxie de structures semi-polaires [Laho 08a]. Toutefois dans les hétérostructures épitaxiées sur saphir plan m , des domaines semi-polaires (10-13) parasites apparaissent même pour des croissances optimales. Afin de supprimer l'apparition de ces domaines, l'hétérostructure est épitaxiée sur une couche épaisse d'AlN orientée (11-22) [Laho 08b]. Cependant la croissance de cette couche épaisse s'accompagne de domaines parasites (10-13) et (10-10) dont la propagation est limitable [Laho 07]. Ces domaines parasites peuvent être responsables de l'apparition de défauts et de dislocations qui contribuent à la dépréciation des propriétés optiques de l'hétérostructure.

Une stratégie alternative d'épitaxie a été développée au CRHEA par Philippe de Mierry et al. permettant d'obtenir des couches de GaN orientées (11-22) ayant des qualités similaires à celles des couches épitaxiées orientées selon l'axe c sur saphir [Tend 14].

Dans cette partie, je présente le travail de caractérisation optique des hétérostructures semi-polaires épitaxiées suivant cette stratégie alternative.

Cette partie débute par une étude théorique du confinement quantique dans les puits semi-polaires dans la gamme THz puis par une brève description de la technique de croissance des puits semi-polaires. La dernière section est dédiée aux mesures d'absorption ISB des hétérostructures.

3.3.2 Simulation du confinement quantique

La concentration de charges aux différentes interfaces a pour effet de créer des champs électriques internes qui perturbent le potentiel coulombien de la structure. En prenant l'exemple d'un puits GaN/AlGaN polaire, le champ électrique se répartit dans le puits et la barrière de la façon suivante :

$$F_{GaN} = \frac{\Delta P}{\epsilon_0} \frac{l_{AlGaN}}{l_{GaN} \epsilon_r^{AlGaN} + l_{AlGaN} \epsilon_r^{GaN}}$$

et

$$F_{AlGaN} = \frac{\Delta P}{\epsilon_0} \frac{l_{GaN}}{l_{AlGaN} \epsilon_r^{GaN} + l_{GaN} \epsilon_r^{AlGaN}}$$

avec l_{GaN} et l_{AlGaN} l'épaisseur des puits et des barrières, ϵ_r^{GaN} et ϵ_r^{AlGaN} leur constante diélectrique.

Pour une structure donnée les champs électriques sont fonction de la discontinuité de polarisation ΔP à l'interface GaN/AlGaN. Dans le cas polaire, la discontinuité de polarisation ΔP_c est la somme des discontinuités des polarisations spontanée et piézoélectrique selon l'axe polaire c .

Dans le cas d'une croissance selon un axe différent noté z de la base (x, y, z), la polarisation spontanée est projetée selon l'axe z . La discontinuité de polarisation ΔP_z selon l'axe z est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta P_z = (P_{GaN}^{sp} - P_{AlGaN}^{sp}) \cos \theta + P_z^{pz}$$

θ est l'angle entre les axes c et z , P_{GaN}^{sp} et P_{AlGaN}^{sp} sont les polarisations spontanées du GaN et d'AlGaN suivant l'axe c et P_z^{pz} est la polarisation piézoélectrique selon l'axe z .

De surcroît dans le cas de croissance selon cet axe z désaxé par rapport à l'axe c , le désaccord de maille ainsi que la distribution des coefficients élastiques sont à déterminer afin d'évaluer la contribution de la polarisation piézoélectrique P_z^{pz} . Ces paramètres ainsi que les tenseurs de contrainte dans le cas semi-polaire sont détaillés dans la base (x, y, z) par Romanov et al. [Roma 06].

En utilisant ce travail je présente dans la *Figure 3.10*, la discontinuité de polarisation à l'interface GaN/AlGaN pour différentes concentrations en Al dans les barrières pour l'orientation c polaire (0001) et l'orientation semi-polaire (11-22).

Les hétérostructures mesurées plus loin dans ce manuscrit sont une alternance GaN/AlGaN dont les barrières ont une concentration nominale en Al maximum de 20 %. L'épitaxie selon l'axe c polaire induit une discontinuité de polarisation de 2.09 MV/cm selon l'axe c polaire contre 0.35 MV/cm selon l'axe (11-22) semi-polaire.

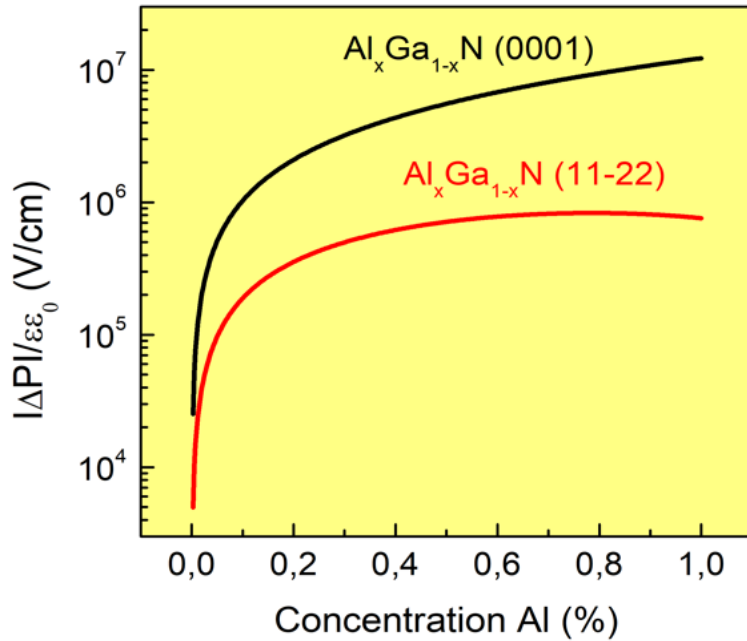


Figure 3.10 – Discontinuité de polarisation à l’interface GaN/Al_xGa_{1-x}N polaire (0001) et semi-polaire (11-22)

Ce changement de base est implémenté dans le logiciel nextnano³ qui prend en compte les variations des polarisations spontanée et piézoélectrique selon les axes semi-polaires et non polaires ainsi que les contraintes imprimées par les couches trempins sur l’hétérostructure.

A l’aide de ce logiciel, je simule dans la *Figure 3.11* des puits GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N non dopés dont l’épaisseur de 12 nm est typique pour absorber dans la gamme THz. Les concentrations dans les barrières sont de 20 % en Al. En prenant cet exemple, le champ selon l’axe de croissance est calculé à 2.22 kV/cm dans le cas polaire contre 0.11 kV/cm dans le cas semi-polaire. L’énergie E₁₂ est 176 meV pour le cas polaire et 32 meV pour le cas semi-polaire. On peut aussi noter l’augmentation de la force d’oscillateur de la transition ISB E₁₂ dans le cas semi-polaire qui passe de 0.84 à 0.89. Ce phénomène correspond au meilleur recouvrement des fonctions enveloppes dans le cas semi-polaire.

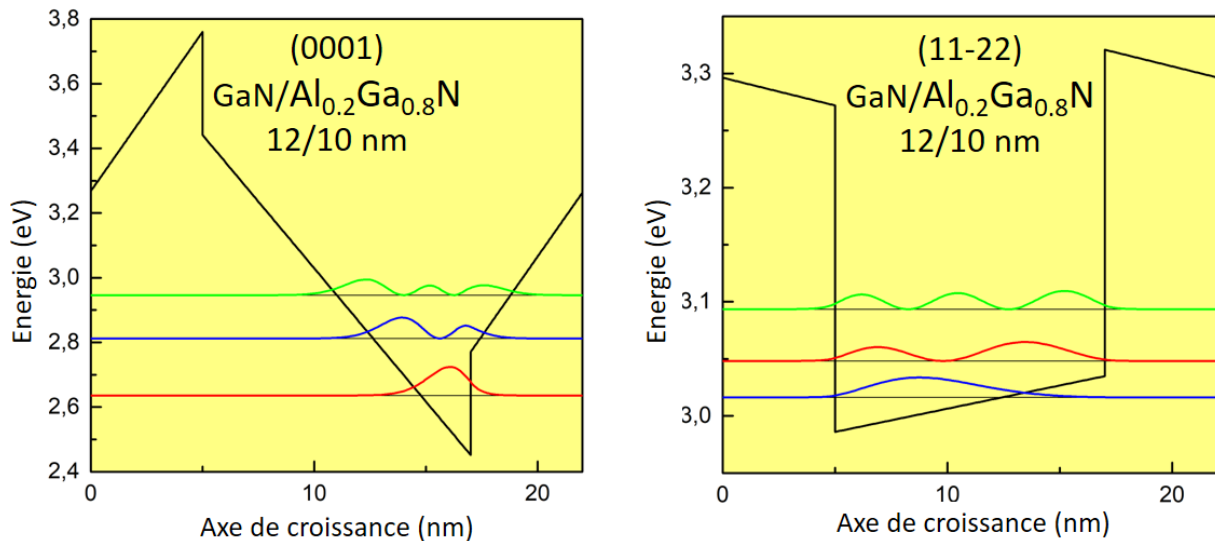


Figure 3.11 – Profil en bande de conduction d’un puits quantique GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N 12/10 nm selon l’axe c (0001) polaire (gauche) et l’axe (11-22) semi-polaire contraints sur GaN.

Comme mentionné précédemment, le tremplin impose une contrainte sur l'hétérostructure qui peut induire la minimisation voire la suppression du champ interne [Laho 08a]. En effet ce contrôle supplémentaire sur le champ interne est possible par variation de la concentration en Al dans la couche tremplin.

Nous avons cependant décidé d'utiliser comme tremplin du GaN ou des alliages à faibles concentrations en Al dont la valeur est la moyenne des concentrations en Al entre le puits et la barrière. De cette manière les défauts lors de la croissance des hétérostructures sont minimisés.

3.3.3 Conception des structures

Je résume brièvement ici la stratégie alternative d'épitaxie par MOCVD des hétérostructures semi-polaires avant de présenter les différents échantillons qui ont montré une absorption ISB.

Cette stratégie alternative d'épitaxie a été développée au CRHEA, les détails du procédé de croissance sont présentés dans la référence [Tend 14].

Avant l'épitaxie une lithographie optique est réalisée à l'aide d'un masque de SiO₂ afin d'imprimer par gravure un relief (contour rouge sur l'image MET gauche de la Figure 3.12) sur le substrat de saphir plan r. Cette gravure a pour objectif de libérer une facette orientée selon l'axe c du substrat désaxé de 58.4° par rapport à l'axe r du substrat. Ensuite la croissance d'un cristal de GaN orienté c est réalisée sur la facette orientée c du relief du saphir gravé. La croissance de ce cristal de GaN sur la facette c de ce relief est forcée par les conditions de croissance et par la présence du masque de SiO₂, utilisé précédemment pour la lithographie optique, sur la facette supérieure du relief.

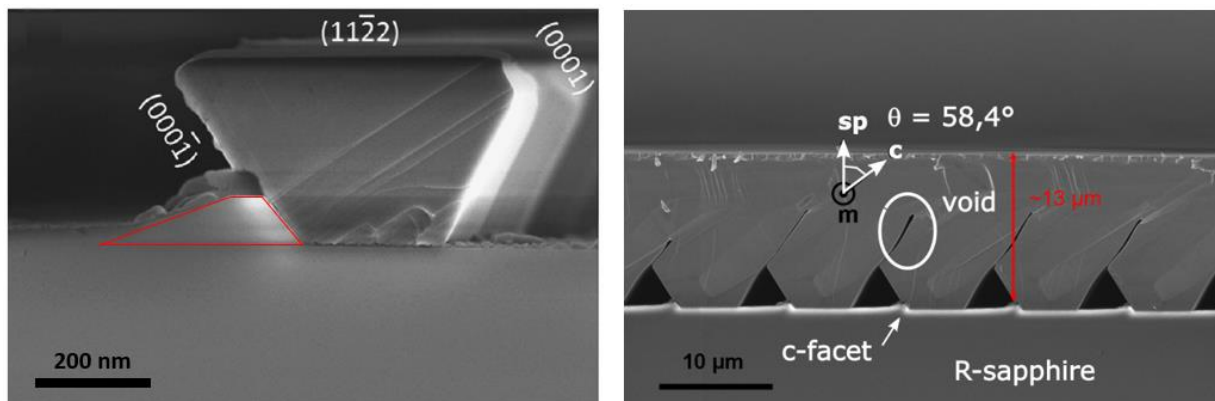


Figure 3.12 – Images MET du procédé d'épitaxie à différentes étapes. A gauche, l'image présente le début de nucléation du cristal de GaN sur le relief (contour rouge) issu de la gravure du substrat saphir. A droite, l'image expose la fin du processus de coalescence des cristaux de GaN créant un tremplin de GaN massif d'orientation (sp) semi-polaire (11-22) désaxé de 58.4° par rapport à l'axe c. Cette dernière étape a aussi pour effet de créer des espaces vides au niveau de la coalescence des cristaux et des dislocations selon l'axe c.

Ce cristal de GaN présente comme caractéristique une facette horizontale orientée selon l'axe semi-polaire (11-22). Puis les conditions de croissance sont modifiées pour permettre aux cristaux de GaN de remplir l'espace entre deux reliefs jusqu'à ce qu'ils coalescent.

Cette technique de croissance a pour effet de créer des espaces vides, dites « void » sur l'image MET droite de la figure 3.12, au niveau de la coalescence des cristaux ainsi que des défauts orientés selon l'axe c. La coalescence des cristaux produit une surface horizontale orientée selon l'axe (11-22) sur laquelle les hétérostructures peuvent être épitaxiées selon cet axe (11-22) semi-polaire.

La croissance de cette couche est poursuivie jusqu'à ce qu'elle possède une épaisseur supérieure à 10 μm . Cette couche est ensuite polie avant l'épitaxie d'une couche de GaN dopée avec du Si afin d'étalonner le dopage avant la croissance d'une couche de GaN pour préparer la croissance de l'hétérostructure.

Les hétérostructures sont composées de puits larges de GaN séparés par des barrières AlGaN dont la concentration en Al est de 10 ou 20 %. Finalement seules les hétérostructures CCO564 sont encapsulées dans des couches d'AlGaN épaisses de 50 nm dont la valeur est la moyenne des concentrations en Al entre le puits et la barrière soit 5%.

La structure de ces échantillons semi-polaires (SP) est récapitulée dans la *Figure 3.13*.

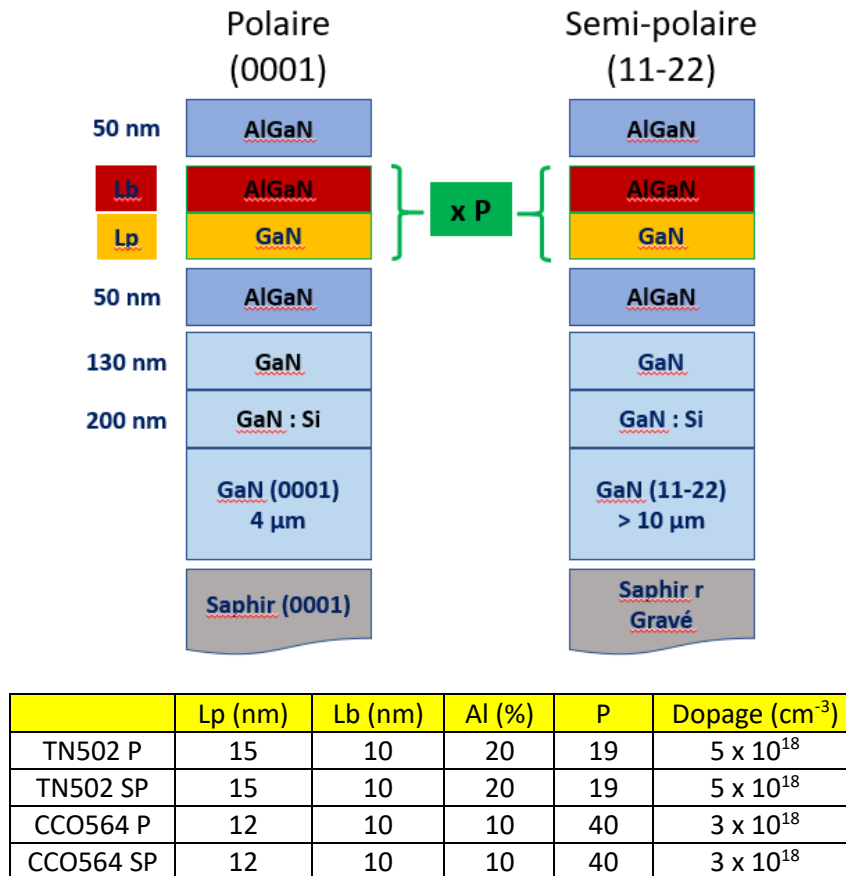


Figure 3.13 – Structure nominale des échantillons polaires et semi-polaires.

Des mesures par microscope à force atomique (AFM) ont montré que la formation de cette couche produit une couche 2D de très faible rugosité de surface et que la croissance de l'hétérostructure n'introduit pas de rugosité comme présenté sur l'échantillon TN502 semi-polaire dans la *Figure 3.14*.

	Lp (nm)	Lb (nm)	Al (%)	$E_{12}^{théo}$ (meV)
TN502 P	15	12	20	92.3
TN502 SP	15	12	20	19.7
CCO564 P	10	8	13	98.4
CCO564 SP	12	10	6	22.7

Tableau 3.5 – Structure mesurée des échantillons polaires et semi-polaires.

De façon à comparer les effets du champ interne, des structures présentant des paramètres nominaux identiques (récapitulées dans la *Figure 3.13*) ont été épitaxiées selon l'axe c (0001) polaire (P) et (11-22) semi-polaire (SP).

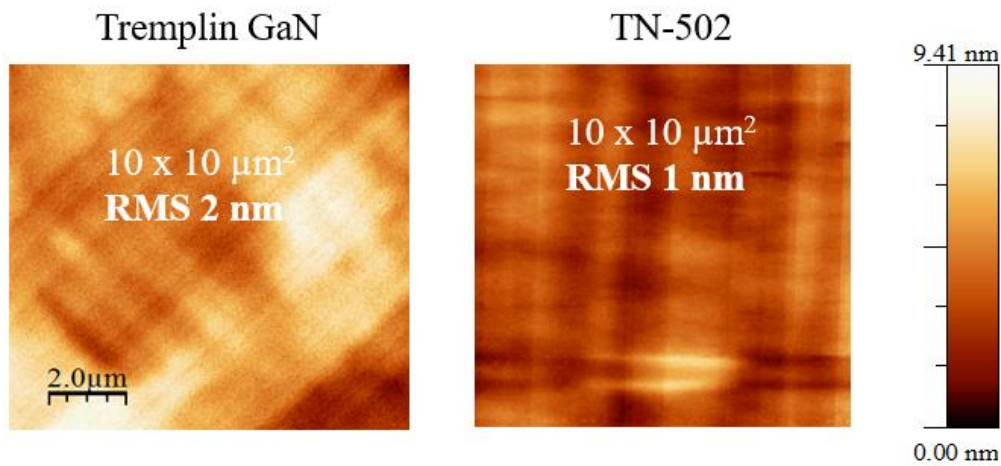


Figure 3.14 – Rugosité avant (gauche) et après (droite) l'épitaxie de l'hétérostructure TN502 semi-polaire mesurée par AFM.

Des mesures de diffraction, présentées dans la *Figure 3.15* et de dispersion en énergie (EDX) par rayons X ont été effectuées sur ces échantillons afin de déterminer la valeur réelle des différentes couches des hétérostructures. Les spectres présentent plusieurs pics satellites autour de la réflexion principale, preuve de la bonne périodicité de la structure. Les valeurs mesurées sont présentées dans le *Tableau 3.5*.

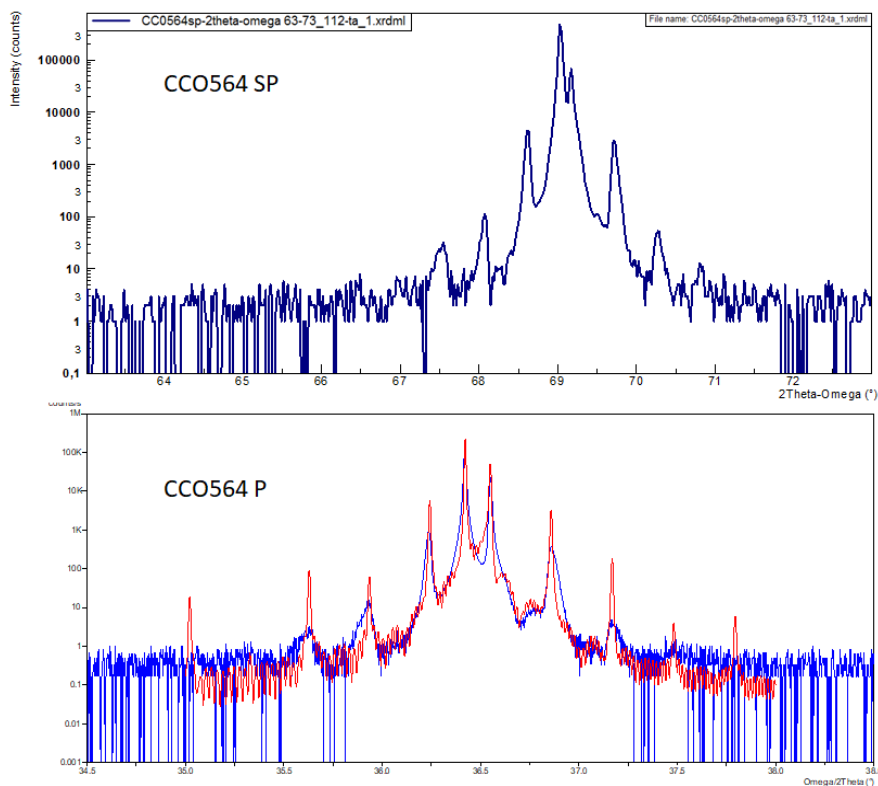


Figure 3.15 – Spectre de diffraction X des échantillons CCO564 polaire et semi-polaire.

Des images TEM ont été réalisées sur les échantillons TN502 car la concentration en Al dans ces barrières est encore assez élevée pour obtenir un contraste suffisant entre couches. Ces images

ont permis de confirmer l'épaisseur et le profil des couches 2D mais aussi l'observation d'une modulation de composition dans les barrières d'AlGaN présentée dans la *Figure 3.16*. Dans les barrières on observe une formation spontanée des puits GaN d'une épaisseur comprise entre 2 et 4 nm. Bien qu'elle puisse être gênante pour un dispositif à injection électrique, cette modulation n'interfère pas avec les puits THz puisqu'ils absorbent dans le MIR. Elle peut néanmoins détériorer les propriétés optiques de la transition THz.

En ce qui concerne l'échantillon CCO564 SP, le diffractogramme n'a révélé que l'épaisseur d'une période puits/barrière évaluée à 20 nm. L'EDX a mesuré une composition moyenne de 6 % dans l'échantillon CCO564 SP.

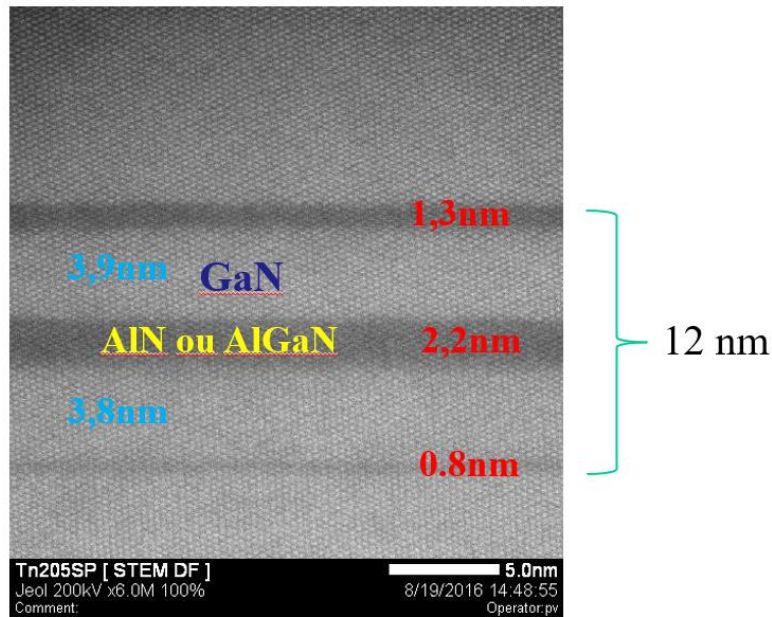


Figure 3.16 – Image MET-HAADF de la modulation de composition dans les barrières de l'échantillon TN502 SP.

3.3.4 Absorptions inter-sous-bandes

En utilisant les valeurs mesurées, j'ai simulé les structures afin de prédire la valeur de leur transition ISB théoriques $E_{12}^{théo}$. Ces simulations sont effectuées à l'aide de Nextnano³ pour la résolution de l'équation de Schrödinger-Poisson en utilisant l'approximation de la masse effective. Le résultat est récapitulé dans le *Tableau 3.6*.

	$E_{12}^{théo}$ (meV)	E_{12}^{depo} (meV)	E_{12}^{exp} (meV)
TN502 P	92.3	170.8	41.1
TN502 SP	19.7	69.3	22.5
CCO564 P	98.4	115.9	25.2
CCO564 SP	22.7	43.2	18.6

Tableau 3.6 – Energies des transitions ISB des échantillons polaires et semi-polaires.

Ces valeurs sont directement issues de Nextnano³ qui ne prend pas en compte les effets à n corps. L'énergie des transitions ISB prenant en compte les effets à n corps est calculée dans un second temps en utilisant le dopage nominal.

La Figure 3.17 présente le ratio TM divisé par TE des spectres de transmission des échantillons TN502 et CC0564 (les mesures ont été effectuées à 4 K).

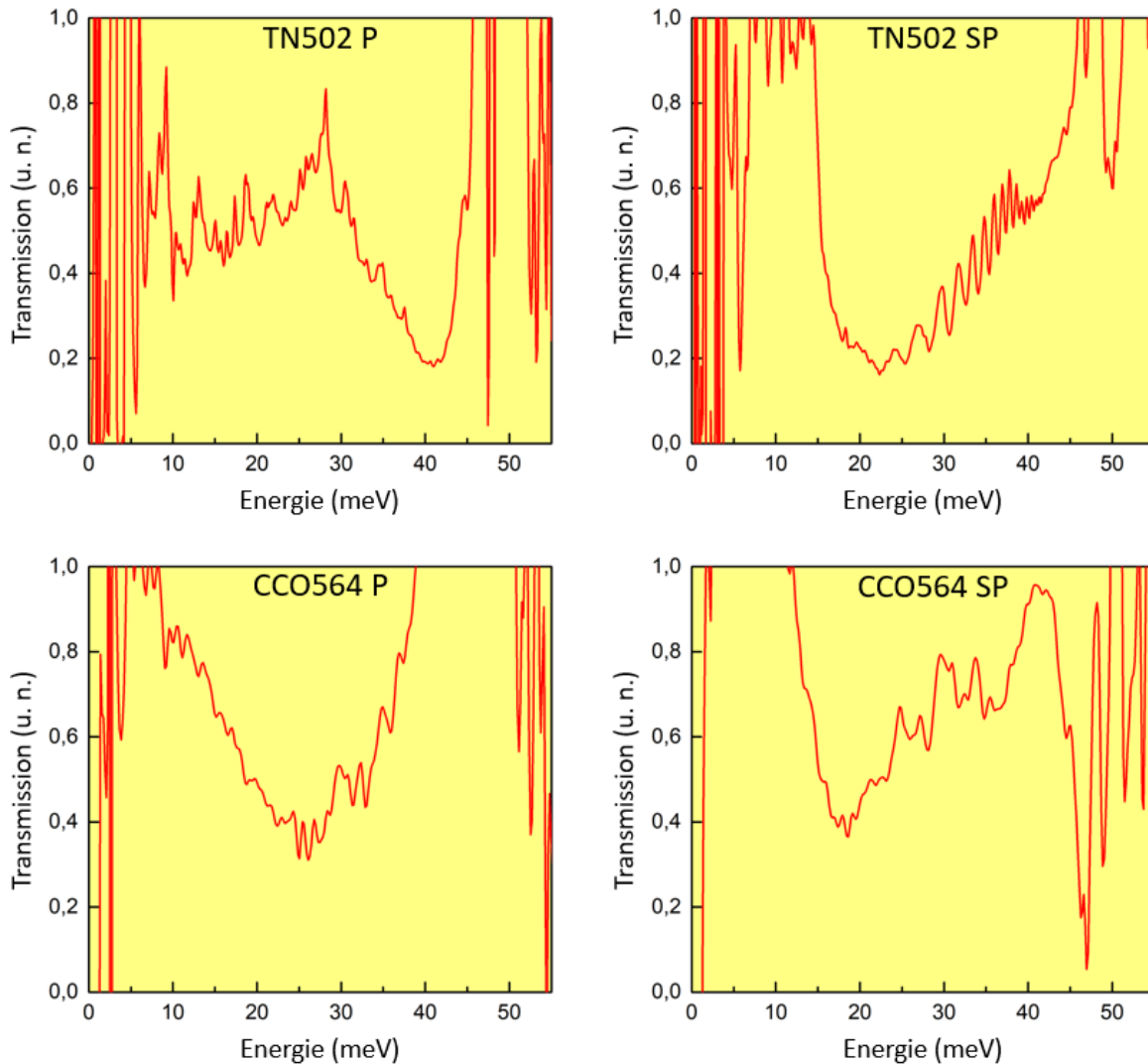


Figure 3.17 – Ratio TM sur TE des spectres de transmission à 4 K des échantillons polaires et semi-polaires épitaxiés par MOCVD.

Pour chaque échantillon, on observe des absorptions polarisées TM. Cependant on observe que ces absorptions n’ont pas de fonction d’élargissement spectral de type gaussien ou lorentzien mais possèdent une forme complexe.

Néanmoins je récapitule l’énergie E_{12}^{exp} du minimum de transmission des spectres dans le Tableau 3.6.

Premièrement on observe un désaccord pour les échantillons polaires entre l’énergie des transitions ISB E_{12} simulées et mesurées d’environ 50 et 70 meV. Ce décalage vers le rouge des transitions mesurées est contraire aux effets du champ et du *depolarization shift*.

Deuxièmement on remarque le bon accord en énergie des transitions ISB $E_{12}^{théo}$ simulées avec les transitions mesurées pour les échantillons semi-polaires. La prise en compte du *depolarization shift* prévoit cependant des transitions à plus hautes énergies que celles mesurées. Pour expliquer le décalage entre ces deux valeurs, on peut incriminer la valeur du dopage qui n’a pas été mesurée et dont une certaine quantité doit être désactivée par la température cryogénique.

Plusieurs autres échantillons mesurés n'ont pas montré de résonance ISB. Plusieurs paramètres peuvent être mis en cause. La maîtrise de l'épitanie pourrait être responsable de l'absence de résonance. En effet nous avons vu que l'épitanie des hétérostructures semi-polaires est difficile et nécessite la croissance de trempins complexes. Le dopage est aussi un paramètre qui peut être mis en cause du fait de son contrôle difficile. Une troisième caractéristique est spécifique à la spectroscopie THz d'hétérostructures épitanées sur substrat saphir. En effet le substrat saphir a la particularité d'absorber le rayonnement THz. La *Figure 3.18* présente la transmission du saphir dans le domaine infrarouge à 10 et 300 K, extrait de la référence [Dobr 09]. On remarque que dans le domaine THz de 30 à 300 μm , le saphir est très absorbant ou opaque à 300 K. Il est donc nécessaire de refroidir le substrat saphir qui devient partiellement transparent à 10 K. Néanmoins l'absorption du signal THz par le substrat saphir nuit à la bonne qualité des spectres mesurés.

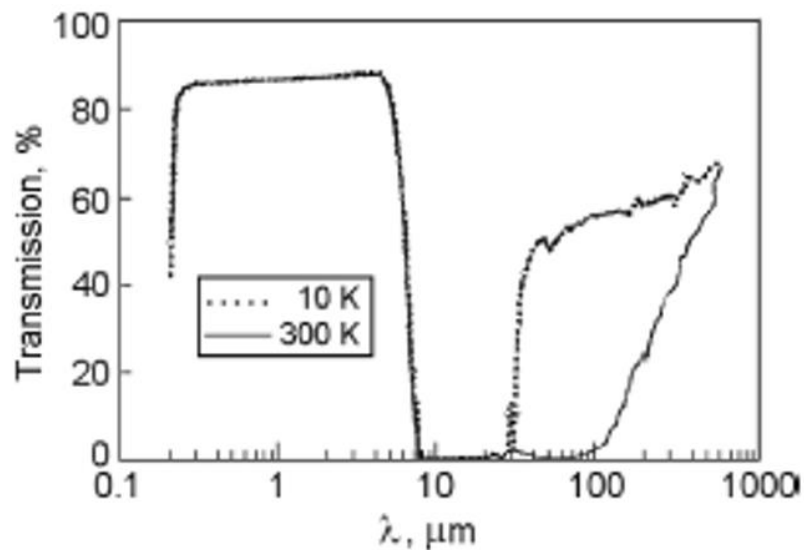


Figure 3.18 – Transmission du saphir à 10 et 300 K dans le domaine infrarouge.

Fort de cette connaissance, j'ai commencé par travailler sur une procédure destinée à séparer l'hétérostructure du substrat saphir par *laser lift-off*.

Cette procédure a pour objectif de faire fondre les couches du trempin par l'utilisation d'impulsions laser UV de forte puissance dont les étapes sont développées dans les références [Chu 04] et [Ueda 11].

L'hétérostructure séparée du saphir peut être reportée sur un autre substrat afin de faciliter la spectroscopie. On peut noter que cette technique peut être utilisée dans un second temps afin de fabriquer des guides double métal pour la réalisation de lasers. La technique n'a pas encore montré de résultats utilisables.

En outre différents guides minimisant le passage du rayonnement THz dans le substrat de saphir ont été réalisés. Des guides multi-passages à une réflexion totale, c'est-à-dire deux passages à travers l'hétérostructure et dans le substrat, ont été réalisés ainsi que des guides à angle de Brewster et à incidence rasante.

Les guides à incidence rasante utilisés dans la référence [Mach 10] sont superposés et leurs facettes polies mécaniquement avec un angle élevé sont réalisées de façon à ce que le rayonnement THz ait un angle de réfraction faible à l'interface vide/échantillon. Ces guides ont l'avantage de minimiser le passage du rayonnement dans le saphir mais minimisent aussi le nombre de passages dans l'hétérostructure. L'absorption par l'hétérostructure est de fait minimisée.

L'utilisation de ces différents guides pour la réalisation de mesures de spectroscopie THz des échantillons s'est révélée non concluante.

3.4 Puits quantiques ZnO/ZnMgO non polaires

Le premier intérêt du ZnO est la possibilité d'épitaxier des hétérostructures directement sur des substrats monocristallins de ZnO. En effet ces substrats sont disponibles à faibles coûts et permettent de réduire les contraintes issues des désaccords de maille. Les échantillons présentent alors des concentrations de dislocations plus faibles que dans les structures GaN/AlGaIn, ce qui devrait optimiser leurs propriétés optiques.

Le second intérêt du ZnO est la possibilité d'épitaxier des structures sur substrat monocristallin ZnO non polaire. Les effets du champ interne selon l'axe de croissance m non polaire sont alors nuls. Aussi devient-il théoriquement possible d'atteindre la gamme THz plus facilement, c'est-à-dire avec des puits moins larges et des concentrations en Mg dans les barrières plus élevées.

Dans l'objectif de mesurer des transitions ISB dans la gamme THz, trois échantillons ont été épitaxiés au CRHEA par J. M. Chauveau, M. Hugues et N. Le Biavan. La valeur des paramètres des hétérostructures mesurés s'est révélée être proche des valeurs nominales.

J'ai préparé les échantillons sous forme d'un guide *multi-passages* après polissage mécanique du substrat et des deux facettes à 45°. La longueur des échantillons est choisie pour que la lumière subisse deux réflexions totales dans les prismes c'est-à-dire quatre passages dans la région active. Les mesures de transmission ont été réalisées à 4 et 77 K mais n'ont révélé aucune transition ISB.

Comme aucune mesure MET n'a été effectuée sur ces échantillons, le profil des couches 2D reste inconnu.

Cependant on peut supposer que l'anisotropie des propriétés de ces surfaces selon cet axe de croissance perturbe le profil des couches, comme illustré dans le chapitre 5 de ce manuscrit, par la croissance d'hétérostructures ZnO/ZnMgO selon l'axe m non polaire présentant un profil de concentration en dents de scie. Par ailleurs comme les paramètres de l'hétérostructure mesurés, par diffraction des rayons X, sont proches des valeurs nominales, le seul paramètre restant inconnu et incriminable est le dopage. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de spectroscopie d'absorption photo-induite ont été tentées mais restent jusqu'à présent sans résultat.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai effectué par spectroscopie d'absorption THz, les caractérisations optiques des différentes hétérostructures. Plusieurs stratégies sont déployées afin d'atteindre des transitions ISB dans la gamme THz.

Toutes ces stratégies ont pour objectif de minimiser les effets du champ interne sur la structure en bande de conduction. La minimisation des effets du champ interne s'opère soit par la conception de puits à marche soit par l'épitaxie selon des axes semi ou non polaires.

Cependant la maîtrise des épitaxies par MBE ou MOCVD restent des alternatives en phase de développement pour l'épitaxie selon les axes semi ou non polaires.

Mon travail a permis de mettre en évidence les absorptions ISB des hétérostructures employant ces stratégies. C'est notamment le cas avec l'observation des premières absorptions ISB THz dans des puits quantiques à marche fabriqués par MOCVD sur substrat Si(111) et Si(110)

Ces travaux, toujours en cours, ont déjà montré des transitions ISB dans la gamme THz pour les puits à marche épitaxiés par MBE et MOCVD.

Des absorptions dans la gamme THz pour des puits polaires et semi-polaires épitaxiés sur saphir ont été présentées.

L'étude a permis de montrer l'importance du *depolarization shift* qu'il est indispensable de prendre en compte dans la conception des structures.

Dans les structures ZnO/ZnMgO non polaires aucune transition n'est encore identifiable mais les travaux se poursuivent.

Chapitre 4

Conception de dispositifs à cascade quantique dans la gamme THz à base de GaN/AlGaN

4.1	Détecteurs à cascade quantique pour le THz	72
4.1.1	Introduction	72
4.1.2	Propriétés des détecteurs à cascade quantique.....	74
4.1.3	Défectivité des QCD.....	76
4.1.4	Modèle du transport dans les QCD.....	77
4.1.5	Conception des structures des QCD	80
4.1.6	Conception des structures des QCD THz	82
4.1.7	QCD polaire à base de puits à marche GaN/AlGaN	83
4.1.8	QCD polaire à extracteur alliage GaN/AlGaN	84
4.1.9	QCD semi-polaire GaN/AlGaN	86
4.2	Lasers à cascade quantique pour le THz.....	88
4.2.1	Fonctionnement à haute température.....	88
4.2.2	Lasers à cascade quantique GaN/AlGaN.....	89
4.2.3	QCL polaire GaN/AlGaN	91
4.3	Conclusion	94

Dans ce chapitre je présente mon travail théorique relatif à la conception de dispositifs à cascade quantique. Les structures de détecteurs et de laser présentées sont conçues pour un fonctionnement dans la gamme spectrale du THz, travaux pratiquement inexistant pour les QCD quel que soit le matériau. Ce chapitre commence avec un état de l'art des QCD. Puis je récapitule brièvement les propriétés de détection et de transport électronique nécessaires pour comprendre la conception des structures QCD afin d'atteindre la gamme THz. En suivant ces descriptions, je propose plusieurs structures de QCD GaN/AlGaN utilisant différents axes de croissance mais aussi différentes stratégies pour améliorer les propriétés de transport électronique, principale difficulté pour la détection dans le THz.

Dans une seconde partie, je développe brièvement l'intérêt du GaN et du ZnO pour développer des QCL dans la gamme THz et enfin je termine en proposant une structure simplifiée de QCL pour un fonctionnement à 3 THz.

Le travail développé dans ce chapitre reste théorique puisque les épitaxies des structures proposées sont en cours de réalisation.

4.1 Détecteurs à cascade quantique pour le THz

4.1.1 Introduction

Le concept des QCD a été développé par Vincent Berger en 2001 [Berg 01]. La première référence à un QCD est mentionnée en 2002 par D. Hofstetter qui détourne une structure de QCL en InGaAs/InAlAs pour l'utiliser comme détecteur photovoltaïque [Hofs 02]. Le fonctionnement de ces dispositifs s'étale sur une large gamme du spectre infrarouge entre 1 et 16.5 μm [Gend 05] [Graf 06] [Hofs 06a] [Gior 07a] [Gior 07b] [Hofs 08] [Buff 10a] et de 2.1 à 84 μm [Gior 09] et fait appel à de nombreux semiconducteurs GaAs/AlGaAs, InGaAs/AlAsSb et InGaAs/InAlAs.

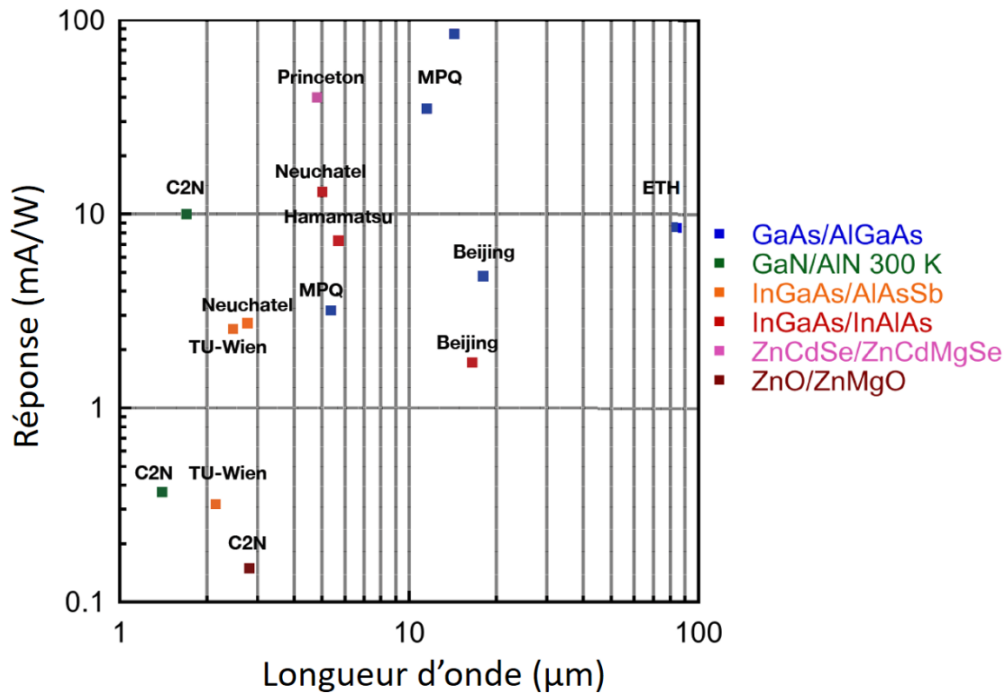


Figure 4.1 – Récapitulatif des QCD classés selon leur réponse en fonction de leur longueur d'onde de fonctionnement.

Ces dernières années, on peut mettre en avant les performances marquantes de plusieurs QCD. On note ainsi l'existence d'un QCD fonctionnant à 5.4 μm avec une réponse de 130 mA/W à température ambiante [Doug 16] ou celle d'un QCD fonctionnant à 4.1 μm avec une efficacité d'extraction de 40 % à 77 K et 25 % à 300 K [Schw 17]. Finalement Liu et al. rapportent un QCD fonctionnant à 14.2 μm à 77K dont la fréquence de coupure à -3 dB est 3.2 GHz [Liu 18]. De plus des travaux proposent l'intégration de QCD dans des systèmes, couplés avec un QCL et un guide plasmonique pour la détection de molécules [Schw 13] [Schw 14] ou la fabrication d'un dispositif composé d'une matrice de QCD de 64 pixels fonctionnant à 4.3 μm [Harr 16].

Concernant les QCD à base de puits quantiques GaN/AlGaIn, le premier dispositif est rapporté par A. Vardi et al. [Vard 08] avec une photo-réponse mesurée à 1.7 μm et une réponse évaluée à 10 mA/W à température ambiante. Ensuite S. Sakr rapporte le fonctionnement d'un QCD aux longueurs d'onde télécoms à température ambiante [Sakr 10] puis celui d'un QCD GaN/AlGaIn bicolore à 1 et 1.7 μm [Sakr 12b]. S. Sakr démontre aussi le fonctionnement d'un QCD dont la conception est simplifiée grâce à un extracteur qualifié d'alliage [Sakr 12c]. S. Sakr rapporte encore le détecteur ISB le plus rapide tous matériaux confondus avec une bande passante à -3 dB à 42 GHz en GaN/AlGaIn [Sakr 13]. A ce jour, un unique QCD à base de puits quantiques ZnO/ZnMgO a été démontré et un seul QCD II-VI à base de puits quantiques ZnCdSe/ZnCdMgSe est rapporté [Ravi 15] par A. P. Ravikummar dans l'équipe de C.

Gmachl utilisant une structure ZnCdSe/ZnCdMgSe détectant de 3.3 à 6 μm avec une détectivité de $3.1 \times 10^{10} \text{ cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$ à 80 K.

La filière QCD THz est toujours en maturation avec un seul dispositif recensé en 2009 avec une réponse de 8.6 mA/W [Gior 09]. Les filières QCD THz à base de GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO sont encore inexistantes. La *Figure 4.1* récapitule les différents QCD rapportés dans la littérature présentant leur réponse en fonction de leur longueur d'onde de fonctionnement.

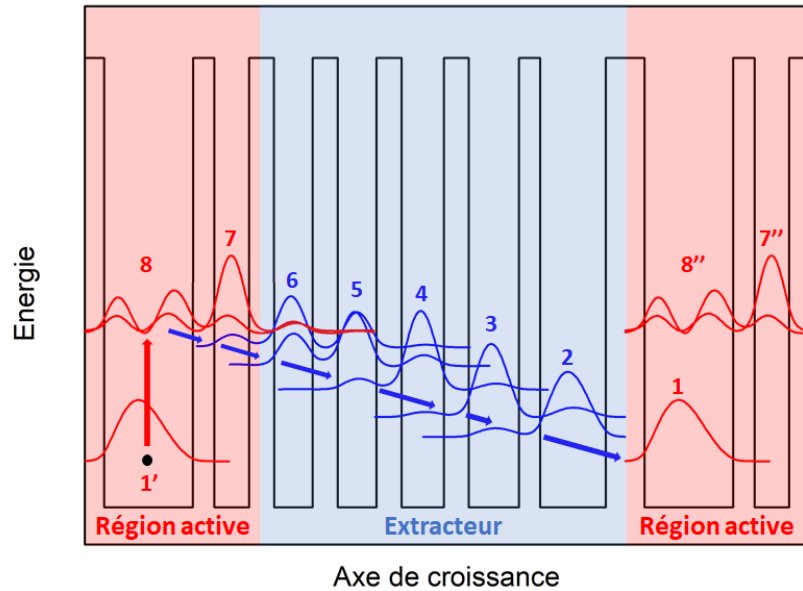


Figure 4.2 – Illustration du principe de fonctionnement d'un QCD

Le principe de fonctionnement d'un QCD est illustré en *Figure 4.2*. Une période d'un QCD est composée d'une région active suivie d'un extracteur. La région active est généralement un unique puits quantique dont la transition ISB e_1 - e_2 donne lieu à l'absorption des photons incidents. Puis l'extracteur permet de transférer les électrons photoexcités d'une période à la suivante. Dans la gamme du PIR ou du MIR, le transfert des électrons de la région active vers l'extracteur ainsi que leur cascade dans l'extracteur est assuré par l'interaction électron-phonon LO. En effet l'extracteur est une succession de puits quantiques dont l'épaisseur augmente crescendo. Les électrons transitent entre les niveaux confinés de chaque puits de l'extracteur par relaxations non-radiatives. Ces relaxations non-radiatives sont favorisées par le processus très efficace de l'interaction électron-phonon LO. Ce phénomène donne alors naissance à un photo-voltage dans une configuration de circuit ouvert ou à un photo-courant dans une configuration de circuit fermé.

Le taux de relaxation par émission de phonons d'un état i vers un état j est décrit par l'expression :

$$\frac{1}{\tau_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m^* e^2}{2\hbar} \hbar\omega_{LO} \frac{\epsilon_\infty + \epsilon_0}{\epsilon_0\epsilon_\infty} \int_0^{2\pi} \frac{I^{ij}(Q)}{Q^2} d\theta$$

avec Q la norme du vecteur d'onde associé au phonon LO donnée par :

$$Q = \sqrt{k_i^2 + k_j^2 - 2k_i k_j \cos(\theta)}$$

avec

$$k_i^2 = k_j^2 + \frac{2m^*}{\hbar^2} (E_j - E_i - \hbar\omega_{LO})$$

Le terme I^{ij} correspond au recouvrement entre les états i et j et se développe selon l'expression :

$$I^{ij}(Q) = \int dz \int dz' \varphi_j(z) \varphi_i(z) \varphi_j(z') \varphi_i(z') \exp(-Q|z - z'|)$$

Ce taux de relaxation par émission de phonons dépend de la température qui dans le cas où $E_j - E_i < \hbar\omega_{LO}$ se développe sous forme d'un terme d'activation simple :

$$\frac{1}{\tau_{ij}}(T) = \frac{1}{\tau_{ij}} \exp\left(\frac{E_j - E_i - \hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right)$$

On peut retenir que plus l'énergie entre les états est faible devant l'énergie du phonon LO, plus les relaxations par émission de phonons LO, variable en $1/Q^2$, entre ces états sont inhibées. En outre, lorsque l'on se trouve dans le cas $E_j - E_i < \hbar\omega_{LO}$, cette tendance est exacerbée à basse température.

4.1.2 Propriétés des détecteurs à cascade quantique

L'avantage des QCD est leur capacité à fonctionner en mode photovoltaïque. Contrairement aux QWIP, ces dispositifs ne nécessitent pas l'application d'une polarisation et ne souffrent donc aucunement du courant d'obscurité. Les caractéristiques d'un détecteur sont définies par sa réponse spectrale $R(\lambda, T)$, son gain de photoconductivité et par son bruit de Johnson.

La réponse $R(\omega, T)$ d'un QCD s'exprime sous la forme suivante [Rose 02] :

$$R(\omega, T) = \frac{e}{\hbar\omega} \beta(T) \eta(T)$$

La réponse implique η l'absorbance définie par l'expression :

$$\eta = \alpha L = \frac{\pi (e_1 - e_2)^2 \mu_{12}^2}{\omega \hbar^2 n c \epsilon_0} \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} (n_1^s - n_2^s) g(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

L correspond à l'épaisseur de l'hétérostructure, $g(E_f - E_i - \hbar\omega)$ est la fonction d'élargissement spectral qui correspond à la largeur finie de la raie d'absorption. Cette fonction est une fonction Lorentzienne dans le cas homogène dont l'expression est :

$$g(E) = \frac{\hbar\Gamma}{\pi} \frac{1}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma)^2}$$

où $\hbar\Gamma$ est la demi-largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption.

La réponse $R(\omega, T)$ utilise en outre l'efficacité quantique d'extraction β et $\hbar\omega$ l'énergie des photons incidents. L'efficacité quantique d'extraction β correspond au rapport entre la quantité d'électrons transférés d'une période à l'autre et la quantité d'électrons photoexcités. La réponse R est indépendante du nombre de périodes N (si on néglige l'absorption de la pompe optique par l'échantillon) et s'exprime en A/W . Finalement la dépendance en ω de la réponse est liée à la définition de la puissance optique $P = n \hbar\omega$. En effet pour une puissance fixe détectée, moins ω est élevé plus le nombre n de photons absorbés (ou d'électrons photoexcités) est important.

Le gain de photoconductivité d'un QCD, c'est-à-dire l'efficacité de conversion électrique du signal optique s'exprime selon l'expression $1/pN$ [Beck 93]. N correspond au nombre de périodes et p est la probabilité de capture des électrons photoexcités d'une période à la suivante. Les QCD doivent avoir une probabilité de capture inférieure mais proche de 1 puisque l'échappement des électrons dans le continuum est extrêmement faible.

La réponse des détecteurs est limitée par le bruit. Ce bruit est superposé au signal photo-généré utile et les deux sont détectés simultanément. Un détecteur performant est caractérisé par l'obtention d'un rapport signal sur bruit (SNR) élevé, défini par la formule :

$$SNR = \frac{i_S}{i_B}$$

L'intensité du bruit est i_B et l'intensité du signal utile i_S est le produit de la puissance optique P incidente par la réponse R .

Pour caractériser les performances d'un détecteur, on introduit la puissance équivalente de bruit (NEP), définie comme la puissance équivalente à un SNR égal à l'unité, soit :

$$NEP = \frac{i_B}{R}$$

Cependant la NEP est un indicateur dépendant de la surface A du détecteur ainsi que de la largeur de bande passante $\Delta\nu$ d'un dispositif particulier.

Pour comparer les différentes filières de détecteurs, il est donc nécessaire d'introduire un indicateur systémique indépendant de ces grandeurs. Cet indicateur est la détectivité D^* dont l'expression est :

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta\nu}}{NEP} = \frac{R \sqrt{A\Delta\nu}}{i_B}$$

Cet indicateur s'exprime en Jones, soit en $\text{cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$.

4.1.3 Défectivité des QCD

Dans le cas des QCD l'origine intrinsèque du bruit est seulement thermique. En effet ces dispositifs ne souffrent pas du courant d'obscurité. Ce bruit thermique est désigné par le bruit de Johnson [John 28] dont l'expression est :

$$i_B = \sqrt{\frac{4k_B T}{R_0 A}}$$

R_0 correspond à la résistance du dispositif à 0 V. Ce bruit provient des canaux parasites de conduction qui empêchent le transfert idéal des électrons d'une période à une autre. Ces canaux de conduction parasites ont pour origine l'énergie thermique qui permet la promotion directe des électrons vers un état d'énergie supérieure à un multiple de l'énergie du phonon LO. Ces promotions d'électrons s'effectuent de l'état fondamental du puits actif vers les états de l'extracteur par absorption d'un ou plusieurs phonons LO mais aussi entre les états de l'extracteur. Néanmoins le courant d'obscurité induit par l'énergie thermique est indépendant de l'énergie du phonon LO au premier ordre. En effet l'expression du courant d'obscurité par absorption d'un phonon LO se développe comme suit :

$$J_{\text{obscurité}} \propto n_{LO} \int_{E_2 - \hbar\omega_{LO}}^{+\infty} \langle \rangle n(E) dE$$

Le nombre d'électrons et de phonons se développe selon les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac qui se simplifie selon une distribution de Maxwell-Boltzmann puisque $\hbar\omega_{LO} \gg k_B T$ et $E_2 - E_1 \gg k_B T$. Le nombre d'électrons et de phonons se développe selon les expressions :

$$n_{LO} \propto e^{-\hbar\omega_{LO}/k_B T}$$

$$n(E) \propto e^{-(E-E_F)/k_B T}$$

Le symbole $\langle \rangle$ représente les différents éléments de matrice de Frölich qui dépendent faiblement de l'énergie. Le courant d'obscurité se traduit alors par l'expression :

$$J_{\text{obscurité}} = k_B T e^{-(E-E_F)/k_B T} e^{-\hbar\omega_{LO}/k_B T} e^{\hbar\omega_{LO}/k_B T}$$

Le courant d'obscurité, proportionnel au nombre d'électrons présents dans une sous-bande et au nombre de phonons impliqués à une température donnée, est indépendant de l'énergie du phonon LO (au premier ordre). Cette démonstration, valide dans le cas d'une absorption d'un unique phonon LO, montre de façon identique l'indépendance de l'énergie de phonon LO dans l'absorption de multi-phonons LO (au premier ordre).

La détectivité correspondant à ce bruit thermique, dite de Jones, est définie par l'expression suivante :

$$D_{\text{Jones}}^*(\lambda, T) = R \left(\frac{R_0 A}{4k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Contrairement à la réponse R, la détectivité de Jones pour un QCD est dépendante du nombre de périodes du dispositif. Pour une température fixe, la résistance du dispositif s'accroît avec le nombre de périodes augmentant de fait la détectivité de Jones.

On remarque aussi que la détectivité de Jones est dépendante de la température. En effet la détectivité de Jones augmente lorsque la température du dispositif diminue.

La grandeur utile des QCD, qui rend compte de la détectivité du détecteur et qui est influencée par les canaux parasites de conduction, est la résistance à 0 V normalisée par la surface du détecteur R_0A . Cette grandeur est le facteur de mérite des QCD.

La détectivité de Jones est dominante à haute température. Cependant en dessous d'une certaine température dite de BLIP (*Background Limited Infrared Photodetection*) la détectivité d'un QCD est alors limitée par le bruit extrinsèque du rayonnement corps noir de la scène. Ce bruit est commun pour tous les détecteurs. L'intensité de ce bruit i_B a pour expression :

$$i_B = \sqrt{2eAJ_d\Delta\nu}$$

Cette intensité est fonction de la bande passante $\Delta\nu$ du détecteur et de la densité de courant de fond J_d . Le courant de fond J_d est lié à la détection du rayonnement du corps noir de la scène et est déterminé par la formule suivante :

$$J_d = e\beta \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta(\lambda) \frac{d\Phi_B}{d\lambda} d\lambda$$

Cette densité de courant correspond à la quantité absorbée $\eta(\lambda)$ du flux de photons $\frac{d\Phi_B}{d\lambda} d\lambda$ sur la gamme spectrale $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ de détection du dispositif.

La détectivité liée à ce bruit est notée D_{BLIP}^* et a pour expression :

$$D_{BLIP}^* = \frac{R}{\sqrt{2eJ_d}} = \frac{R}{\sqrt{2e^2\beta} \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta(\lambda) \frac{d\Phi_B}{d\lambda} d\lambda \right)^{\frac{1}{2}}}$$

Cette détectivité est dépendante de la température de la scène. En revanche elle est indépendante de la température du dispositif. Pour une température fixe de la scène, la détectivité D_{BLIP}^* est constante.

Pour résumer, à haute température le facteur R_0A du QCD est limité par le bruit thermique. Le facteur R_0A du détecteur est alors contrôlé par la détectivité de Jones D_{Jones}^* . On améliore alors la résistance à 0 V R_0 du détecteur en réduisant la température du dispositif. Cependant lorsque la détectivité de Jones D_{Jones}^* devient supérieure à la détectivité du bruit de la scène D_{BLIP}^* , le bruit dominant devient le rayonnement corps noir de la scène. La température à laquelle s'opère ce changement est notée T_{BLIP} . En deçà de cette température T_{BLIP} , la détectivité du détecteur est limitée par le bruit de la scène D_{BLIP}^* . Cette détectivité étant constante, il est donc inutile de refroidir le détecteur en deçà de cette température T_{BLIP} .

4.1.4 Modèle du transport dans les QCD

Plusieurs travaux fructueux font état de la bonne compréhension du transport électronique dans les QCD. Le modèle dit de la cascade thermalisée développé par C. Koeniguer, A. Gometz et A. Delga dans l'équipe de V. Berger montre une bonne corrélation entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux. Ce modèle a été appliqué [Koen 06] afin de calculer R_0 , la résistance à 0 V, dans une structure QCD de type GaAs/Al_{0.34}Ga_{0.66}As avec une longueur d'onde de 8 μm . Les calculs théoriques et les mesures ont montré un excellent accord sur une large gamme de température de 77 à 250 K. De surcroît ce modèle a été utilisé afin d'analyser le courant d'obscurité dans les QCD [Gome 08].

Ce modèle de transport permet l'évaluation des performances des QCD comme la détectivité ou la résistance à 0 V. Il fait appel à deux approximations. Il ne considère que les interactions électron-

phonon LO et néglige la contribution des résistances intra-cascades c'est-à-dire que les transitions entre puits au sein d'une même cascade sont considérées comme instantanées. En effet pour des dispositifs fonctionnant dans la gamme du PIR ou du MIR, la relaxation des électrons au sein de l'extracteur est dominée par l'interaction électron-phonon LO. Les temps de transition entre niveaux de la cascade sont de l'ordre de la picoseconde. En revanche les canaux de conduction inter-cascade (du puits actif vers l'extracteur) sont beaucoup plus lents, supérieurs à la centaine de picosecondes dans le GaAs. De cette manière seules les transitions inter-cascades sont prises en compte dans ce modèle de la cascade thermalisée. Ce modèle considère alors la présence de deux quasi-niveaux de Fermi par période, modélisant le puits actif et la cascade.

En supposant que la résistivité a essentiellement pour origine la région active de l'hétérostructure et que les contacts ohmiques aux bornes du dispositif sont parfaits, la densité de courant s'exprime comme suit :

$$J = J_{A \rightarrow B} - J_{B \rightarrow A} = e \sum_{i \in A, j \in B} (G_{ij} - G_{ji}) = e \sum_{i \in A, j \in B} (G_{ij}^e + G_{ij}^a - G_{ji}^e - G_{ji}^a)$$

A et B correspondent à deux périodes consécutives du QCD. G_{ij}^a et G_{ij}^e sont respectivement les conductances liées à la diffusion par absorption ou émission de phonons LO. L'expression de ces conductances est :

$$G_{ij}^{a,e}(V) = \int_{E_j - \hbar\omega_{LO}, E_j + \hbar\omega_{LO}}^{+\infty} \frac{1}{\tau_{ij}^{a,e}} f_A(E) [1 - f_B(E)] D(E) dE$$

Les fonctions $f(E)$ sont les distributions de Fermi-Dirac et $D(E)$ est la densité d'état. L'énergie E_j correspond au niveau de plus basse énergie de la sous-bande j . Le temps de relaxation $\tau_{ij}^{a,e}$ correspond à l'absorption ou à l'émission d'un phonon LO.

Il a été démontré [Koen 06] que l'expression de la densité de courant se développe selon la formule suivante :

$$J = e \sum_{i \in A, j \in B} (G_{ij}^e(V=0) + G_{ij}^a(V=0)) \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \equiv \frac{e^2 V}{k_B T} \sum_{i \in A, j \in B} G_{ij}(V=0)$$

Les caractéristiques courant-tension d'un QCD sont équivalentes à celles d'une diode. Cette équivalence s'explique par la similarité de la structure en bande de conduction des deux dispositifs.

On peut en déduire la résistance à 0 V définie par l'expression :

$$R_0 A = \frac{k_B T}{e^2 \sum_{i \in A, j \in B} G_{ij}(V=0)}$$

La dépendance dominante de la résistance à 0 V est la température, essentiellement contrôlée par l'énergie thermique.

Ce modèle nécessite une estimation des probabilités de transition entre les différents niveaux. Dans le cas de QCD fonctionnant dans le PIR ou le MIR, ces probabilités de transition sont gérées par les interactions électron-phonon LO bien connus.

Les valeurs calculées de $R_0 A$ par le modèle de la cascade thermalisée souffre néanmoins d'un désaccord avec les mesures expérimentales à basse température (en deçà de 77 K) et à haute température (au-delà de 250 K). Ce décalage s'explique par l'intervention de phénomènes non pris en compte par le modèle de la cascade thermalisée. En effet en deçà de 77 K, l'effet tunnel résonant peut

influencer de façon non négligeable le transport électronique. En outre au-delà de 250 K, les conductances inter-cascades et intra-cascades deviennent équivalentes.

Le modèle de la cascade thermalisée ne prenant pas en compte ces processus de relaxation, il est nécessaire de développer un nouveau modèle. Le modèle des sous-bandes thermalisées a été développé afin de décrire le transport électronique à l'intérieur de la cascade en rendant compte des interactions impliquées en deçà de 77 K et au-delà de 250 K. Dans ce modèle, à chaque puits de la cascade est associé un quasi-niveau de Fermi dont les résistances entre niveaux sont prises en compte par les conductances G_{ij} et les coefficients η_{ij} .

Dans le cadre de ce nouveau modèle, la densité de courant et la résistance à 0 V se développent désormais selon les expressions :

$$J = \frac{e^2 V}{k_B T} \sum_{i \in A, j \in B} (1 + \eta_{ij}) G_{ij}(V = 0)$$

$$R_0 A = \frac{k_B T}{e^2 \sum_{i \in A, j \in B} (1 + \eta_{ij}) G_{ij}(V = 0)}$$

Cependant le modèle des sous-bandes thermalisées est encore difficile à mettre en œuvre pour la conception de structures de QCD THz. En effet la détermination des conductances G_{ij} et des coefficients η_{ij} nécessite la bonne connaissance des probabilités de transition par diffusion par les rugosités d'interface et par l'interaction électron-électron, électron-impureté. Des questions restent ouvertes quant aux interactions dominantes et à leur évaluation dans ces systèmes dans la gamme THz et plus encore dans les structures à base de GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO. E. Lhuillier et al. présentent dans une étude [Lhui 10] la diffusion par les rugosités comme le processus de relaxation dominant des QCD THz de type GaAs/Al_{0.27}Ga_{0.73}As. Ils démontrent aussi que les interactions prenant part aux relaxations sont par ordre d'importance les interactions électron-impureté, la diffusion par le désordre d'alliage et finalement les interactions électron-électron.

Ces modèles sont toutefois difficiles à mettre en œuvre pour prévoir les performances de QCD THz de type GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO.

4.1.5 Conception des structures des QCD

L'obtention d'une photo-réponse élevée repose sur une absorption efficace de la région active et une diffusion efficace des électrons photoexcités à travers la structure.

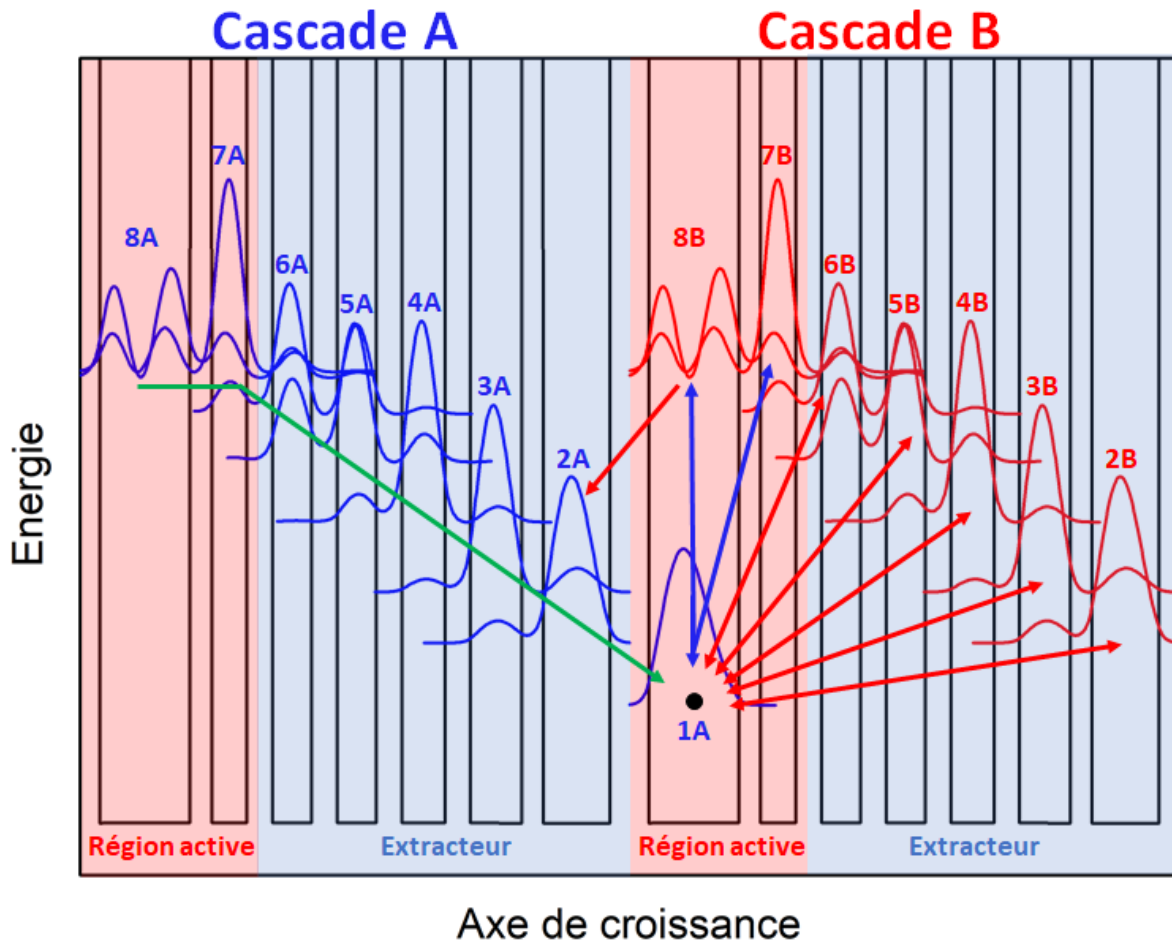


Figure 4.3 – Illustration du transport électronique à intra- (vert) et inter-période (bleu et rouge)

Les régions actives sont composées par un ou deux puits quantiques. Dans ce manuscrit je développe le cas d'une structure avec une région active à deux puits quantiques présentée dans la Figure 4.3. L'absorption représentée par des flèches bleues dans la région active s'opère de l'état 1A vers les états 8B et 7B. Les niveaux 8B et 7B de la région active sont respectivement le premier état excité du premier puits et l'état fondamental du second puits. Ces états sont délocalisés dans la région active afin d'acquies un couplage fort entre ces deux états. L'absorption dans la région active est alors déterminée par les éléments de matrice optique $|\langle \varphi_{1A} | z | \varphi_{8B} \rangle|^2$ et $|\langle \varphi_{1A} | z | \varphi_{7B} \rangle|^2$. Autrement dit une absorption efficace dans le puits implique une force d'oscillateur large et un recouvrement fort des fonctions d'onde φ_{8B} et φ_{7B} avec l'état φ_{1A} .

L'obtention d'une extraction efficace des électrons photoexcités implique que la relaxation des niveaux 8B et 7B se fasse majoritairement vers les états iB (avec $i \leq 6$) de l'extracteur. La désexcitation parasite des états 8B et 7B vers le niveau fondamental 1A de la région active doit être minimisée. Le trajet idéal des électrons photoexcités est représenté par la flèche verte dans la Figure 4.3.

Deux stratégies d'extraction jouant sur la transition optique sont à mentionner. La première stratégie réside dans l'utilisation d'une transition optique directe dans l'espace réel de l'état 1A vers l'état 8B. Cette transition a pour avantage de bénéficier d'une force d'oscillateur élevée. L'extraction se

réalise ensuite par effet tunnel résonant avec l'état d'un second puits de la région active. Les conditions pour satisfaire ce phénomène sont la présence d'une barrière épaisse séparant les deux puits de la région active et une épaisseur de ces puits telle que l'énergie des états $8B$ et $7B$ soit identique.

La seconde stratégie consiste à employer une transition diagonale dans l'espace réel, c'est-à-dire une transition optique de l'état $1A$ vers l'état $7B$. Cette transition a le désavantage de développer une force d'oscillateur plus faible. En revanche la délocalisation de l'état $7B$ à la fois dans la région active et dans l'extracteur permet l'obtention de dispositifs avec de meilleures détectivités. En effet P. Reininger et al. a prouvé [Rein 14] que l'extraction des électrons photoexcités est plus efficace dans cette configuration.

La seconde condition pour forcer l'extraction des électrons photoexcités dans l'extracteur, est une relaxation électronique efficace vers les états de la cascade. Dans la gamme du PIR ou du MIR, cette relaxation ainsi que les relaxations entre les états de la cascade sont assurées par émission de phonons LO. Le taux de diffusion par émission de phonons LO est fonction de la température et du recouvrement entre les sous-bandes impliquées. Ces taux de diffusion sont aussi maximisés lorsque que l'écart énergétique entre les sous-bandes est égal ou légèrement supérieur à l'énergie d'un phonon LO (36, 72 et 92 meV pour le GaAs, le ZnO et le GaN respectivement). Pour faciliter l'extraction des électrons photoexcités de la région active vers l'extracteur les états $8B$ et $7B$ sont délocalisés dans les puits de l'extracteur afin d'augmenter leur recouvrement avec les sous-bandes de la cascade.

En résumé l'obtention d'une photo-réponse élevée pour un QCD quelle que soit la gamme de fonctionnement est conditionnée par un recouvrement maximal entre les états $8B$ et $7B$ et les états de la cascade.

Cette condition est en contradiction avec l'obtention d'une résistance importante, second ingrédient de la détectivité. En effet une forte résistance a pour effet de minimiser le bruit. La conductance totale d'un QCD est proportionnelle à la somme des conductances partielles entre états i de la cascade A vers l'état j de la cascade B. Afin de limiter la conductance, la stratégie est d'éloigner deux cascades consécutives pour limiter le recouvrement de l'état $1A$ avec les états de la cascade B. Cette stratégie a aussi pour intérêt de limiter les canaux de conduction parasites inter-cascades représentés par les flèches rouges dans la *Figure 5.2*. Ces canaux parasites ont une double origine. La première origine réside dans la désexcitation des états de la cascade vers l'état fondamental du puits actif de la période précédente. La seconde origine consiste en l'extraction des électrons photoexcités des états excités de la zone active, non pas vers la cascade mais dans l'état du dernier puits de la cascade de la période précédente.

On se retrouve ainsi dans le cas paradoxal de devoir rapprocher la cascade de la région active afin d'améliorer l'extraction des électrons photoexcités et d'éloigner la région active de la cascade pour amplifier la résistance du dispositif.

L'équilibre entre ces deux conditions est dicté par la règle du pouce à savoir que les conductances de l'état $1A$ vers les états de la cascade doivent être du même ordre de grandeur que les conductances des états $8B$ et $7B$ vers les états de la cascade. Autrement dit les performances du QCD sont gouvernées par la transition optique.

Cette règle n'est pas dogmatique, elle permet cependant d'orienter la conception des structures.

4.1.6 Conception des structures des QCD THz

Pour les QCD fonctionnant dans le LIR, le transport électronique dans la cascade par émission de phonon LO est inhibé par le faible écart en énergie entre les sous-bandes. Le transport est alors induit par d'autres processus de relaxation. Ces processus de relaxation s'effectuent par diffusion par les rugosités d'interface, par le désordre d'alliage et par l'interaction électron-électron, électron-impureté [Lhui 10]. Comme ces processus de relaxation sont moins efficaces que l'interaction électron-phonon LO, les conductances intra-cascades ne peuvent plus être négligées par rapport aux conductances inter-cascades.

Le modèle de la cascade thermalisée ne prenant pas en compte ces processus de relaxation, il est nécessaire d'utiliser le modèle des sous-bandes thermalisées pour expliquer les caractéristiques des QCD THz. Le modèle des sous-bandes thermalisées permet la prise en compte de ces différentes relaxations dans la description du transport électronique à l'intérieur de la cascade.

Comme le taux de diffusion de ces interactions est seulement fonction de la température et du recouvrement entre les sous-bandes, la délocalisation des états $8B$ et $7B$ dans l'extracteur doit être maximale, cela afin de faciliter l'extraction des électrons du puits actif vers la cascade.

Les structures des QCD THz sont alors conçues pour que l'état $8B$ soit délocalisé fortement dans le second puits de la région active ainsi que dans l'extracteur. Le second puits de la région active est conçu effectivement pour que le recouvrement avec l'état $8B$ soit maximal et que l'état $7B$ puisse se délocaliser un maximum dans l'extracteur fournissant un chemin de relaxation pour les électrons photoexcités vers l'extracteur. De surcroît la délocalisation des états $8B$ et $7B$ doit être minimale dans le puits contenant l'état $2A$ afin d'éviter la relaxation parasite dans cet état.

Les états de l'extracteur doivent être délocalisés de façon maximale et uniquement à l'intérieur de celui-ci. En faisant cela les relaxations parasites des états de l'extracteur vers l'état $1A$ sont minimisées en faveur du transport à travers la cascade.

La dernière difficulté des QCD THz est la relaxation de l'état $2A$ vers l'état $1A$. En effet le transport nécessite un bon recouvrement entre ces deux états. Les épaisseurs des puits doivent être très proches rapprochant en énergie les états. Cependant lorsque l'énergie de ces niveaux se rapproche, la concentration du dopage incorporé devient un paramètre critique qui doit être extrêmement bien maîtrisé. En effet on doit veiller à ne pas peupler les états de la cascade ce qui perturberait le fonctionnement du détecteur. La maîtrise du dopage lors de l'épitaxie étant particulièrement difficile, je décide d'écarter ces états d'environ 10 meV. Cependant ce choix limite fortement le recouvrement de ces états. Pour remédier à cet inconvénient, le dopage est incorporé autant que faire se peut dans le dernier puits de l'extracteur afin d'exacerber les relaxations par interactions électron-électron et électron-impureté entre ces états et de minimiser la relaxation ISB non radiative dans le puits actif par ces mêmes interactions.

Dans un premier temps, je présente dans ce manuscrit des structures simulées. Toutes les structures de QCD sont calculées à l'aide d'une résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger-Poisson dans l'approximation de la masse effective et vérifiées avec un modèle $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ à 8 bandes. Ces structures sont conçues uniquement à l'aide des valeurs de recouvrement entre états selon la description de la conception des QCD THz discutée précédemment. Certaines de ces simulations ont été sélectionnées et leur épitaxie a été réalisée. Le travail futur consistera à mesurer les performances de ces structures. Ensuite une seconde étape consistera en l'estimation des processus de relaxation opérant dans ces dispositifs. Ces estimations sont possibles par des mesures de magnétorésistance, mesures appliquées notamment pour l'étude du courant d'obscurité dans les QCD MIR [Gome 08]. Les champs magnétiques ont notamment été utilisés pour étudier l'inversion de population dans le QCL [Beck 02] ainsi que pour évaluer les processus de relaxation intervenant dans ce phénomène [Leul 06]. Puis l'étape finale sera la prise en compte de l'évaluation de ces processus pour la simulation de structures optimisées et la mesure de leur performance.

Dans les sous-parties suivantes, je présente des structures de QCD utilisant les différentes alternatives de réduction du champ interne afin de simplifier la conception des QCD THz.

4.1.7 QCD polaire à base de puits à marche GaN/AlGaN

La *Figure 4.4* présente le profil en bande de conduction d'un QCD à base de puits à marche GaN/AlGaN. La structure et les propriétés de ce type de puits sont détaillées dans le chapitre précédent. La région active est constituée d'un unique puits à marche dont l'épaisseur est de 8.5 nm. Les épaisseurs de la barrière et du puits actif sont augmentées à 4 nm pour éviter que les états de la cascade se délocalisent dans la région active. L'extracteur est composé de quatre puits à marche dont la séquence de l'épaisseur de la marche est 1.5, 2, 2.5 et 3 nm.

Afin de minimiser la complexité de la structure pour simplifier l'épitaxie, le second puits de la région active est supprimé. Le recouvrement est étudié pour coupler légèrement les états du puits actif avec l'état excité du premier puits de l'extracteur et pour être maximal entre les états de l'extracteur. Pour maximiser les relaxations entre les puits de la cascade, seuls les puits GaN de la cascade sont dopés au Si à la concentration de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette modulation de dopage a aussi l'avantage de minimiser la courbure de la bande de conduction liée aux effets coulombiens des charges négatives.

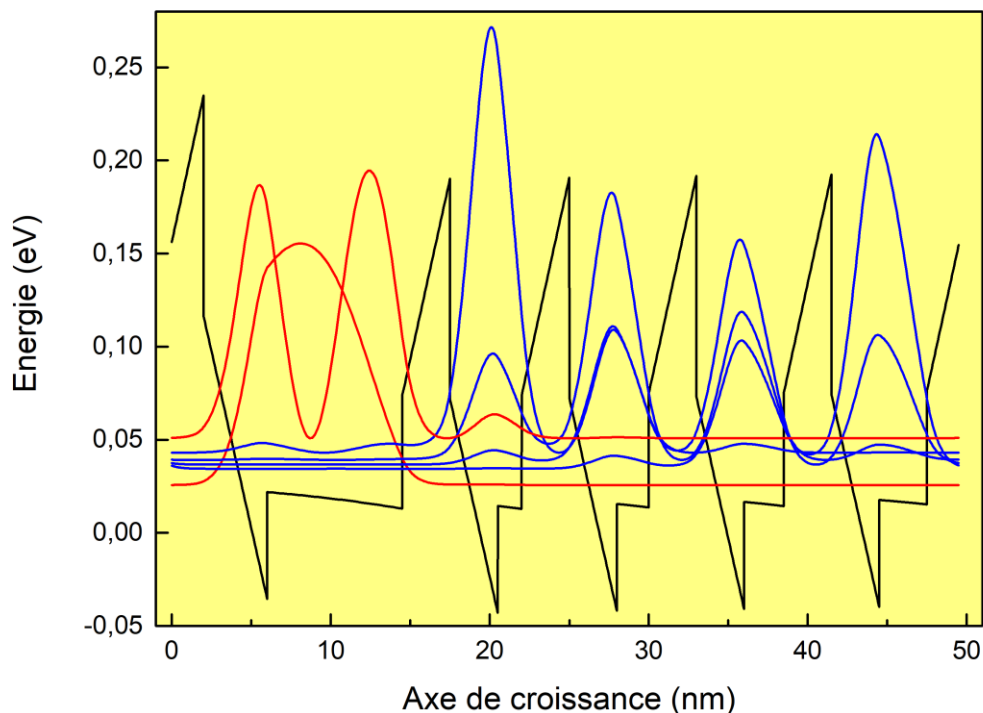


Figure 4.4 – Diagramme de bande de conduction du QCD polaire à puits à marche GaN/AlGaN

Cependant cette structure a le désavantage de présenter l'état fondamental du premier puits de l'extracteur délocalisé dans le puits actif. La conséquence pourrait être la présence d'une relaxation parasite de l'état du premier puits actif vers l'état fondamental du puits actif soit une diminution de l'efficacité d'extraction.

Un échantillon basé sur cette structure a été épitaxié sur substrat saphir. Le spectre de diffraction des rayons X a été réalisé et est présenté dans la *Figure 4.5*. Ce spectre présente sept pics satellites autour de la réflexion principale prouvant la bonne périodicité de la structure. Cette périodicité est évaluée à 47.2 nm alors que la structure nominale prévoit une épaisseur de 61.5 nm. Des mesures AFM montrent une faible rugosité de la surface de l'échantillon de 0.58 nm moyennée sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Le travail futur consistera à fabriquer le QCD et à caractériser les performances de ce dispositif.

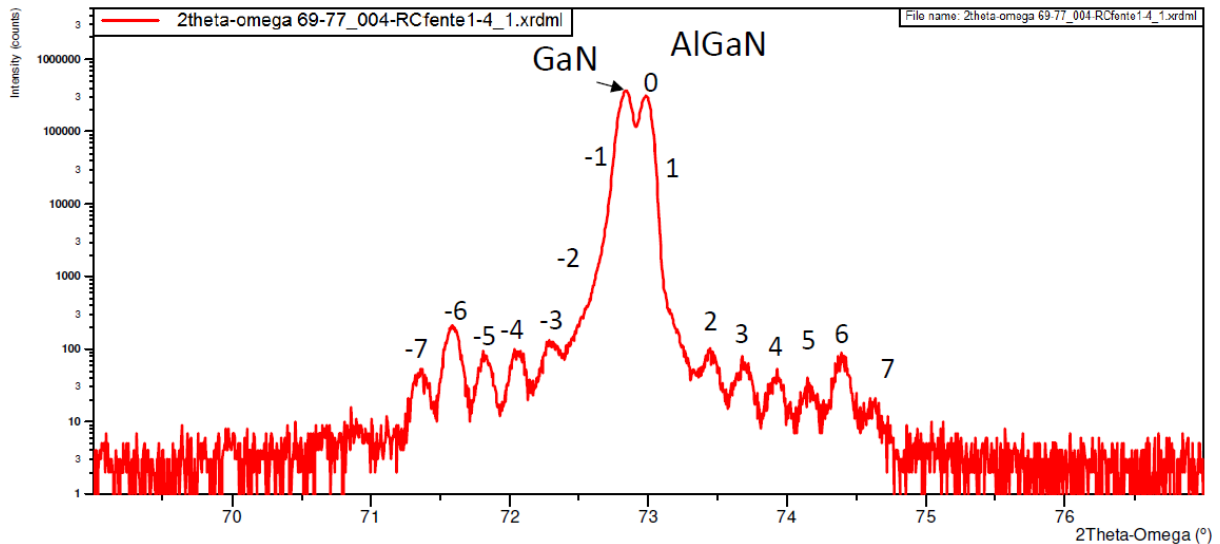


Figure 4.5 – Spectre de diffraction des rayons X du QCD polaire à puits à marche GaN/AlGaN

4.1.8 QCD polaire à extracteur alliage GaN/AlGaN

Le champ interne complexifie la conception des QCD mais peut être mis à profit pour la conception des extracteurs. Les QCD à base de GaN/AlN épitaxiés selon l'axe c polaire ont prouvé de bonnes réponses de 6 mA/W à température ambiante [Sakr 10] et des vitesses de fonctionnement élevées [Sakr 13]. De surcroît le champ interne peut être utilisé afin de simplifier la structure de l'extracteur qui est la principale difficulté de l'épitaxie. En effet il est possible de remplacer les multiples couches de l'extracteur par un unique puits quantique. Le champ interne permet de concevoir un extracteur avec un gradient de potentiel. Cette technique est difficilement réalisable pour la conception de QCD à base d'arséniure puisque dans ces matériaux, sans champ interne, le gradient de potentiel nécessite un gradient d'alliage. Néanmoins on peut noter l'existence d'un photodétecteur GaAs/AlGaAs utilisant un gradient de potentiel [Scho 96] et fonctionnant à 0 V. S'inspirant de ce principe S. Sakr rapporte un QCD à extracteur alliage détectant à $1.87 \mu\text{m}$ à température ambiante dont l'efficacité du transfert électronique d'une période à l'autre est estimée à 62 %. En s'appuyant sur ces travaux qui ont prouvé le fonctionnement de telles structures dans le PIR et leurs performances prometteuses, je présente une structure QCD THz à extracteur alliage à base de GaN/AlGaN utilisant le fort champ électrique interne selon l'axe c dans la *Figure 4.6*.

La région active est un puits en GaN épais de 17 nm dont la transition ISB e_1 - e_2 est prévue à 28 meV (6.8 THz) et l'extracteur est un unique puits quantique. Pour obtenir le gradient de potentiel tout en permettant la délocalisation de l'état excité du puits actif, la concentration en Al dans le puits est fixée à 2 %. L'épaisseur du puits $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ est choisie de façon à contenir un maximum d'états tout en éloignant l'état fondamental du puits actif et celui de l'extracteur d'environ 10 meV. De cette manière, j'ai fixé l'épaisseur du puits à 40 nm. Cette épaisseur permet la localisation dans l'extracteur de quatre niveaux d'énergies inférieures à celle de l'état excité du puits actif. De plus un de ces niveaux est

fortement couplé avec l'état excité du puits actif favorisant l'extraction des électrons photoexcités dans l'extracteur.

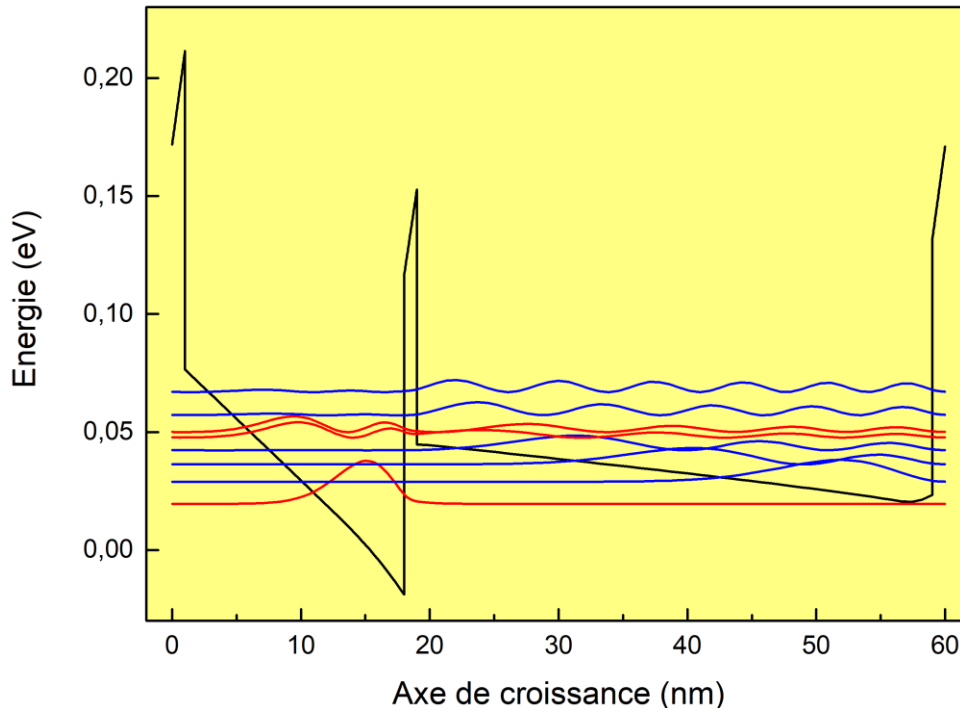


Figure 4.6 – Diagramme de bande de conduction de QCD polaire à extracteur alliage GaN/AlGaN

La barrière séparant le puits actif de l'extracteur est un alliage AlGaN avec une concentration de 10 % en Al et épaisse de 1 nm. Les barrières séparant chaque période du dispositif sont en AlGaN avec une concentration de 10 % en Al et épaisses de 2 nm.

Le dopage Si est incorporé dans les deux derniers nanomètres de l'extracteur alliage pour amplifier le gradient de potentiel grâce à la courbure de bande. La localisation du dopage (à l'interface extracteur-puits actif) a aussi pour objectif d'améliorer la relaxation électronique par interaction électron-électron ou électron-impureté de l'état fondamental de l'extracteur vers celui du puits actif. La concentration du dopage Si est de $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour une détection à 36 meV (8.8 THz) en prenant en compte le *depolarization shift*.

Par rapport aux QCD standards, cette architecture présente plusieurs avantages. Le nombre de paramètres est minimal facilitant la croissance de ces structures. Les structures sont alors moins vulnérables aux fluctuations des paramètres. Néanmoins l'utilisation de l'extracteur alliage pour des dispositifs fonctionnant dans la gamme du THz souffre de plusieurs inconvénients. L'épitaxie des dispositifs fonctionnant dans le THz nécessite la maîtrise particulièrement fine de la concentration en Al à la fois pour atteindre les 2 % de concentration en Al et pour la continuité de ce taux sur toute l'épaisseur du puits. De plus l'épitaxie des barrières doit aussi être parfaitement maîtrisée car ces barrières sont essentielles à l'apparition du gradient de potentiel.

4.1.9 QCD semi-polaire GaN/AlGaN

Les structures des QCD THz semi-polaires épitaxiées selon l'axe (11-22) sont conçues pour obtenir une variante entre la configuration de la transition optique directe et diagonale. En effet cette variante est développée pour que l'état premier excité du premier puits actif soit délocalisé fortement dans l'extracteur. La barrière et le second puits de la région active sont conçus suffisamment fins pour que l'état premier excité du premier puits actif puisse se délocaliser un maximum dans l'extracteur. En effet l'état premier excité du premier puits actif vient s'épauler sur le second puits de la région active. En revanche, l'état fondamental du second puits actif (trop élevé en énergie) n'intervient pas dans le transport électronique. Puis les états de l'extracteur sont délocalisés de façon maximale et uniquement à l'intérieur de celui-ci, exception faite du premier état de l'extracteur délocalisé dans le second puits de la région active afin d'amplifier l'extraction des électrons photoexcités dans l'extracteur.

On note que le second puits de la région active a le rôle paradoxal de lier la région active à la cascade tout en les éloignant.

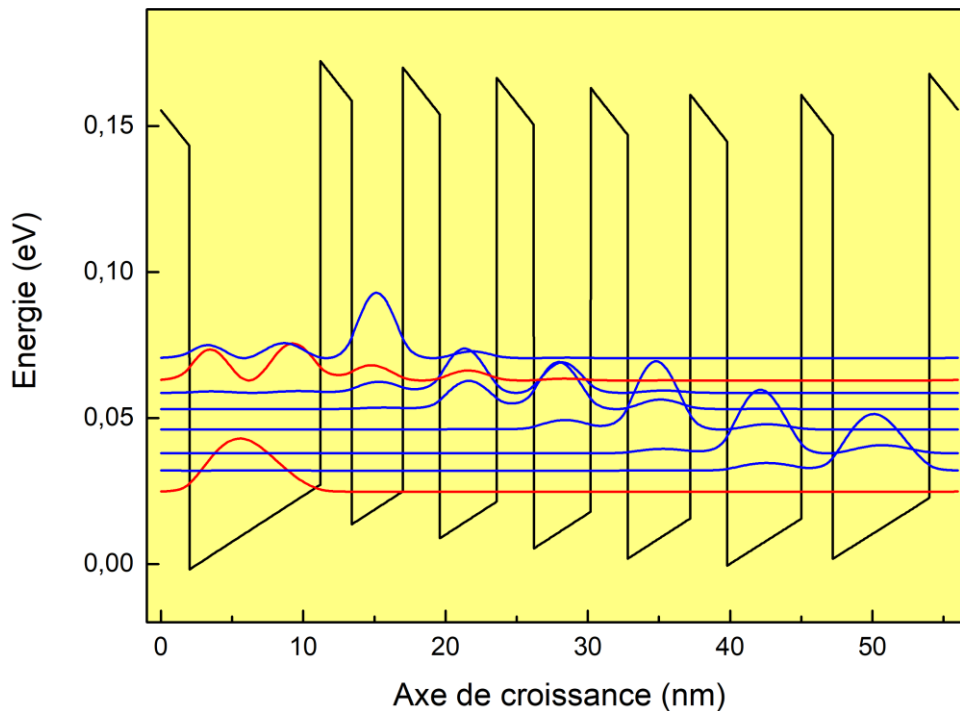


Figure 4.7 – Diagramme de bande de conduction du QCD semi-polaire (11-22) GaN/AlGaN

La structure du QCD présentée en Figure 4.7, est composée de puits en GaN et de barrières en AlGaN avec une concentration en Al de 10 %. La région active est constituée de deux puits quantiques. Le puits absorbant épais de 9.2 nm possède une énergie ISB E_{12} de 38 meV (9.2 THz) et le second puits d'épaulement a une épaisseur de 3.6 nm. Les puits de la région active sont séparés par une barrière de 2.2 nm. Les puits de l'extracteur ont dans l'ordre les épaisseurs suivantes : 4, 4, 4.4, 5.2, 6.8 nm. Le dopage Si est inséré dans le dernier puits de l'extracteur avec une concentration de $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'énergie de transition ISB E_{12} en prenant en compte le *depolarization shift* est de 39 meV (9.4 THz).

Un échantillon basé sur cette structure a été épitaxié. Le spectre de diffraction des rayons X a été réalisé et est présenté dans la *Figure 4.8*. Ce spectre présente neuf pics satellites autour de la réflexion principale prouvant l'excellente périodicité de la structure. Cette périodicité est évaluée à 58.1 nm alors que la structure nominale prévoit une épaisseur de 56 nm.

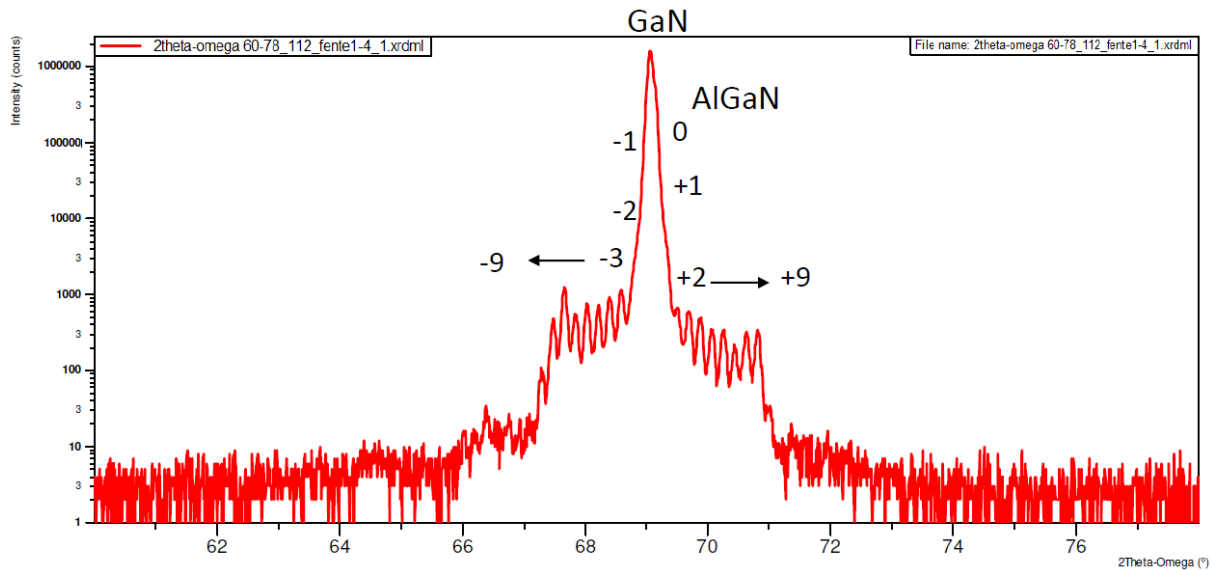


Figure 4.8 – Spectre de diffraction des rayons X du QCD semi-polaire (11-22) GaN/AlGaN

Dans la *Figure 4.8*, des mesures AFM présentent la rugosité de la surface de l'échantillon moyennée sur une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à différentes étapes de l'épitaxie. L'image de gauche présente la rugosité du tremplin composé de $13 \mu\text{m}$ de GaN nécessaire pour la coalescence minimisant les dislocations des cristaux de GaN (processus expliqué dans la sous-partie 4.3.3 de ce manuscrit) et d'une couche supplémentaire de 700 nm de GaN. L'image de droite de la *Figure 4.9* présente la rugosité de la surface de l'échantillon après épitaxie de l'hétérostructure. Cette rugosité passe de 5.6 à 3.98 nm. On constate que l'épitaxie de l'hétérostructure a pour effet de lisser les rugosités issues de la croissance préliminaire du tremplin ce qui est un indicateur de la bonne qualité de l'hétérostructure.

Le travail futur aura pour objectif de caractériser les performances de ce dispositif.

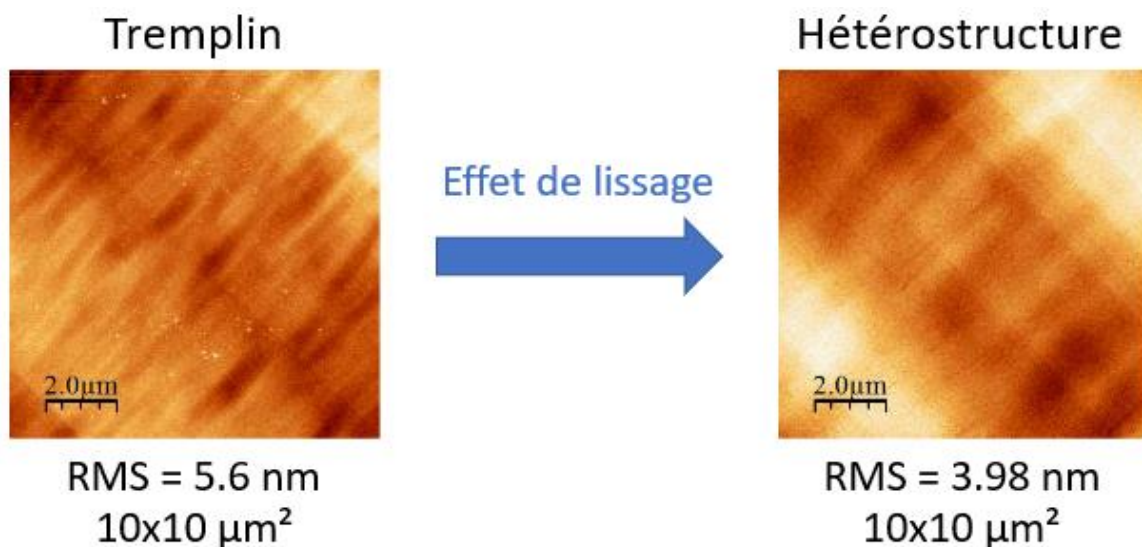


Figure 4.9 – Mesures de rugosité par AFM moyennées sur $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ du QCD semi-polaire (11-22) GaN/AlGaN

4.2 Lasers à cascade quantique pour le THz

4.2.1 Fonctionnement à haute température

Le record de la plus haute température de fonctionnement pour les QCL GaAs/AlGaAs est de 200 K en mode pulsé rayonnant 1 mW de puissance [Fath 12] et de 129 K en mode continu émettant 0.1 mW de puissance [Wien 14]. Depuis ces réalisations, aucune augmentation de la température de fonctionnement n'a été répertoriée, notamment en raison de la valeur faible du phonon LO dans le GaAs (36 meV).

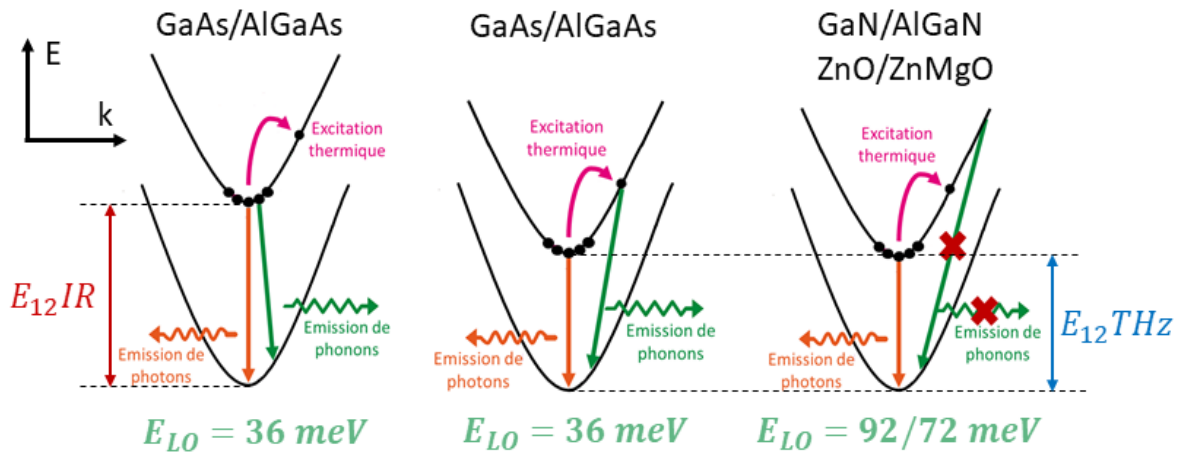


Figure 4.10 – Processus de relaxation par émission de photons ou de phonons dans différentes hétérostructures semiconductrices dans la gamme infrarouge (gauche) et dans la gamme THz (milieu et droite).

La principale difficulté limitant l'augmentation des températures de fonctionnement des différents dispositifs de type cascade quantique est intrinsèquement liée aux matériaux utilisés. En effet il est à noter que la majorité de ces dispositifs utilise le semiconducteur GaAs dont l'énergie du phonon optique est de 36 meV soit 8.2 THz. Lorsque la température augmente, les électrons concernés par l'inversion de population peuvent avoir suffisamment d'énergie thermique pour relaxer de façon non-radiative via l'interaction électron – phonon LO. Cette relaxation entre l'état à haute énergie vers l'état bas de l'inversion de population est alors extrêmement rapide (<1 ps) représentée en Figure 4.10, ce qui a pour effet de détruire l'inversion de population et supprimer l'effet laser. En effet en observant la variation de la population électronique du niveau excité par émission de phonons dans le cas où $E_2 - E_1 < \hbar\omega_{LO}$:

$$n_2(\omega_{LO}) = e^{-\left(\frac{E_1 - E_2 + \hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right)}$$

On remarque que l'inversion de population est moins affectée par l'émission de phonons thermiquement activée lorsque l'énergie du phonon LO est élevée.

4.2.2 Lasers à cascade quantique GaN/AlGaN

Les hétérostructures GaN/AlGaN sont des structures prometteuses pour l'élaboration de QCL THz fonctionnant à température ambiante. En effet, la forte énergie du phonon LO de 92 meV, supérieure à l'énergie thermique, à température ambiante, empêche la diffusion par phonon LO activée thermiquement à température ambiante. De plus, la bande Reststrahlen de ces matériaux, plus étroite que celle des matériaux à bases d'arséniures, offre la potentialité de réaliser des dispositifs émettant dans la gamme de fréquence 8 - 9 THz.

Des études théoriques de conception de QCL à base de GaN sont présentes dans la littérature depuis une décennie. Les premières conceptions de structures sont proposées par une équipe de l'université de Leeds [Jova 04] [Harr 05].

Afin d'évaluer l'influence de l'énergie du phonon LO l'étude de Bellotti et al. [Bell 09], dans le groupe de Roberto Paiella à l'université de Boston, compare des structures de QCL émettant à 2 THz à base de GaAs, ZnO et GaN. Cette comparaison est réalisée à l'aide d'une étude de la dynamique des porteurs par simulation Monte Carlo afin de prévoir les performances des dispositifs en fonction de la température. De 10 à 300 K, l'inversion de population diminue d'un facteur de 4.48 dans le GaAs, de 1.5 dans le ZnO et de 1.25 dans le GaN. Cette différence entre les matériaux est principalement la conséquence de l'activation thermique des phonons LO. Cette étude prévoit comme température maximale de fonctionnement 200 K pour les QCL à base de GaAs. Cette température est supérieure à 300 K pour des dispositifs à base de ZnO et atteint 400 K pour le GaN.

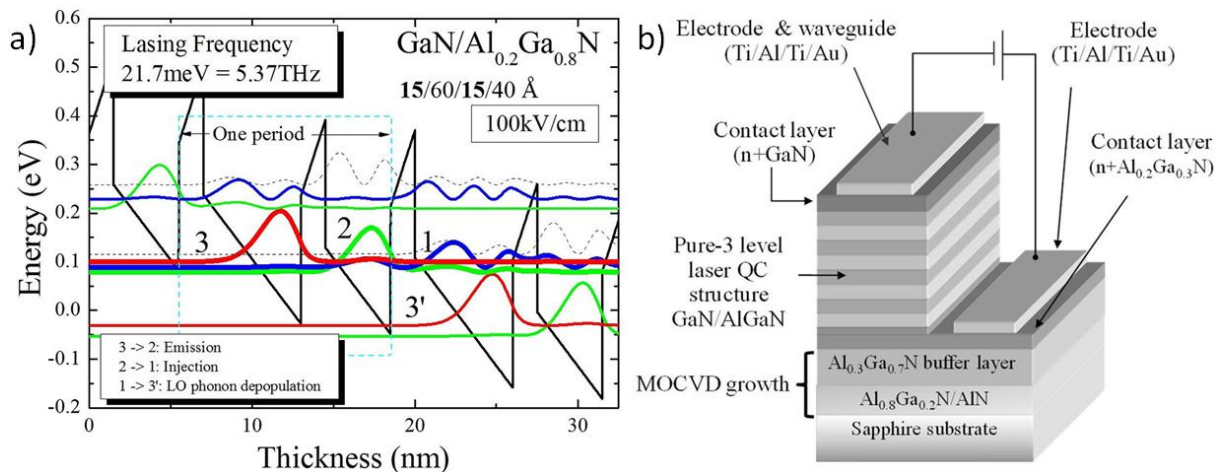


Figure 4.11 – (a) Profil en bande de conduction (noir) et états (couleur) pour la structure du QCL GaN/AlGaN proposé par W. Terashima et H. Hirayama extrait de [Tera 15].

(b) Schéma de la structure de l'échantillon préparé après fabrication en salle blanche extrait de [Tera 15].

Plusieurs tentatives de QCL THz en III-N ont été rapportées. W. Terashima et H. Hirayama simulent d'abord des structures GaN/InAlGaN [Tera 09] puis GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N [Tera 10] afin de produire un rayonnement à 7.5 THz. Puis ils publient en 2015 la réalisation d'un QCL THz GaN/AlGaN [Tera 15]. Ce dispositif conçu pour émettre à 5.4 THz, est basé sur une structure à phonon résonant. Les électrons injectés dans l'état 3 effectuent ensuite une transition radiative entre les états 3 et 2, localisés dans des puits couplés, *Figure 4.11 a*). Les électrons diffusent dans l'état 1 par interaction électron-électron. Puis la population électronique de cet état est relaxée dans l'état 3' par émission de phonon LO pour réaliser l'inversion de population. La structure épitaxiée par PAMBE sur substrat saphir, contient 100 périodes pour une épaisseur de 1 µm. La région active est contenue entre deux couches GaN et AlGaN dopé n avec du Si. Afin de favoriser l'inversion de population, le second puits de la période est dopé n en Si à la concentration de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le guide d'onde fabriqué est un guide plasmonique simple métal long de 1.14 mm avec une largeur de 120 µm, *Figure 4.11 b*). L'émission laser est observée à 5.47 THz à 5.6 K en

utilisant des impulsions de 200 ns répétées à 980 Hz, comme présentée en *Figure 5.11*. Le courant, la densité de courant et la tension de seuil sont respectivement de 3.5 A, 2.75 kA/cm² et 16.5 V. Néanmoins ces résultats sont controversés dans la communauté QCL.

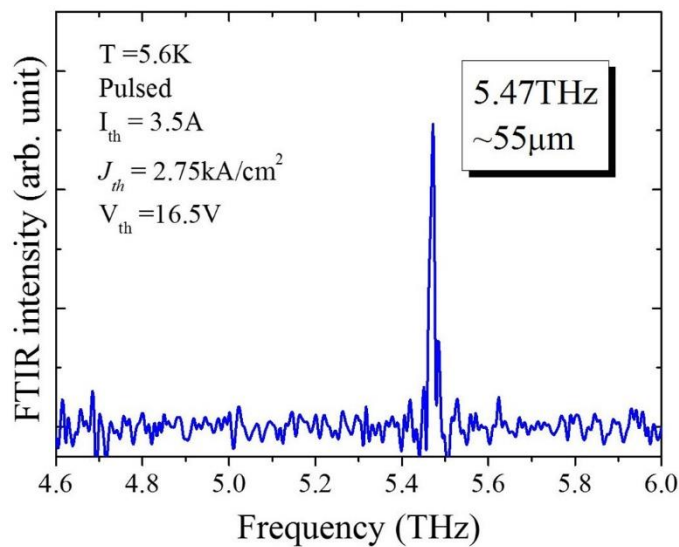


Figure 4.12 – Spectre d’émission laser du dispositif laser obtenu à 5.6 K avec les caractéristiques électriques du seuil laser extrait de [Tera 15].

En effet, en simulant cette structure à l’aide de COMSOL on remarque que l’énergie du mode se répartit en majorité dans le substrat de saphir comme présenté dans la *Figure 4.13*, avec des pertes estimées à $\alpha = 404 \text{ cm}^{-1}$. Les indices optiques du GaN et du saphir sont choisis respectivement à 3.1 et 3.02. Dans le cas des QCL GaAs THz le facteur de recouvrement est de l’ordre de 80 %, alors que dans ce cas il n’est que de $\Gamma = 2 \%$. Les pertes élevées, le taux de recouvrement faible ainsi que la masse effective élevée du GaN (trois fois plus élevée que celle du GaAs) minimisant le gain sont en contradiction avec l’effet laser observé.

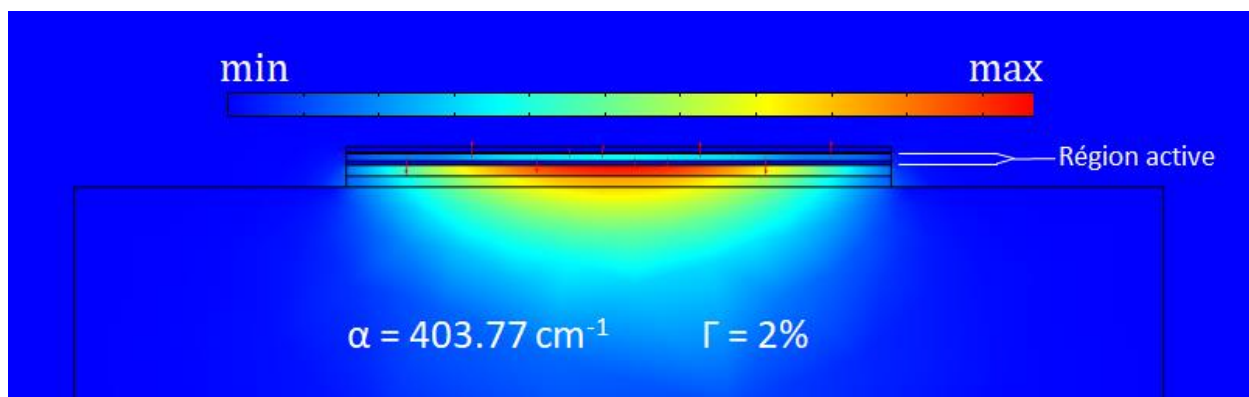


Figure 4.13 – Simulation des modes effectifs présents dans la structure à guide plasmonique simple métal du QCL de W. Terashima et de H. Hirayama.

Une troisième tentative de W. Terashima et H. Hirayama utilisant une structure similaire GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N homo-épitaxiée sur un substrat à faible densité de dislocations a montré de l’électroluminescence à 1.37 THz [Tera 11]. Cependant malgré tous ces efforts, aucun QCL GaN/ AlGa_N n’a été à ce jour démontré.

4.2.3 QCL polaire GaN/AlGaN

Pour minimiser les difficultés liées à l'épétaxie et pour faciliter le transport électronique, une structure simplifiée composée de deux puits quantiques est proposée, inspirée du travail de W. Terashima et H. Hirayama. Ce travail a été initié par Patrick Quach au sein de notre équipe.

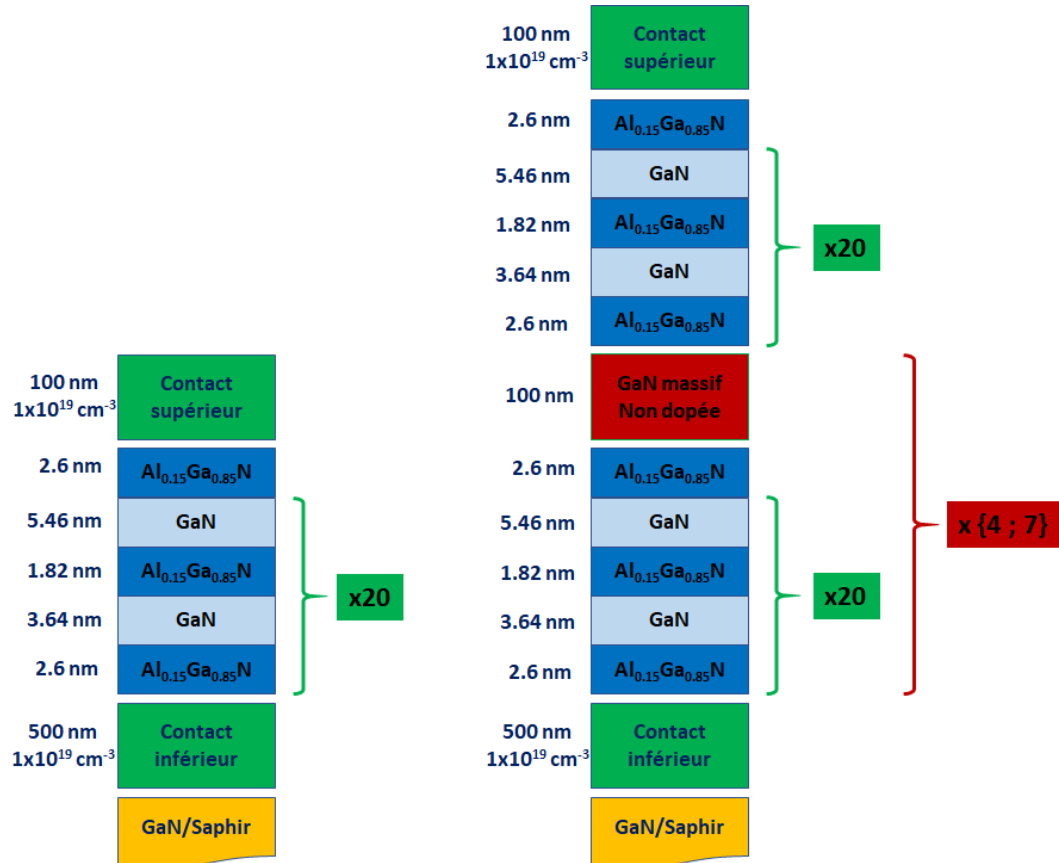


Figure 4.14 – Structure des échantillons QCL THz GaN/AlGaN

Une même structure présentée en *Figure 4.14*, sera épétaxiée avec 20, 40, 100 et 160 périodes de région active soit respectivement 0.3, 0.6, 2 et 3 μm d'épaisseur. Les échantillons épais de 2 et 3 μm seront épétaxiés avec des couches épaisses de GaN de 100 nm toutes les 20 périodes de région active. Ces couches ont pour rôle de relâcher les contraintes liées à l'empilement des différentes couches pour minimiser la rugosité et les dislocations.

Les épaisseurs des puits ainsi que la concentration en Al des barrières ont été choisies afin de répondre à plusieurs exigences. La transition optique doit se réaliser entre le niveau fondamental du second puits (état 2) et le premier niveau excité du premier puits (état 1). Une désexcitation non-radiative provoquée par émission résonante de phonons LO doit ensuite s'effectuer entre le premier niveau excité du premier puits et le niveau fondamental du premier puits. Cette désexcitation est rendue possible par un écart en énergie supérieur à 92 meV entre ces niveaux. Cette émission résonante de phonons LO est très rapide et produit un transfert efficace des électrons vers le niveau fondamental du second puits. Finalement ces électrons sont injectés dans l'état fondamental du premier puits de la période suivante. Cette injection est effectuée via l'effet tunnel résonant ou interaction électron-électron. La désexcitation radiative étant moins efficace que la relaxation par émission de phonons, une accumulation de la population électronique s'accomplit dans les niveaux fondamentaux des puits. Autrement dit cette accumulation réalise l'inversion de population nécessaire à un effet laser.

Le recouvrement est conçu entre l'état fondamental et l'état excité du premier puits pour exacerber la relaxation par émission de phonons LO. La conception prévoit un second recouvrement

entre les états fondamentaux des deux puits pour favoriser la transition entre ces deux niveaux. De même la délocalisation de l'état fondamental du second puits dans le premier puits de la période suivante doit être forte afin de permettre la relaxation radiative entre les deux niveaux fondamentaux par émission de photons THz.

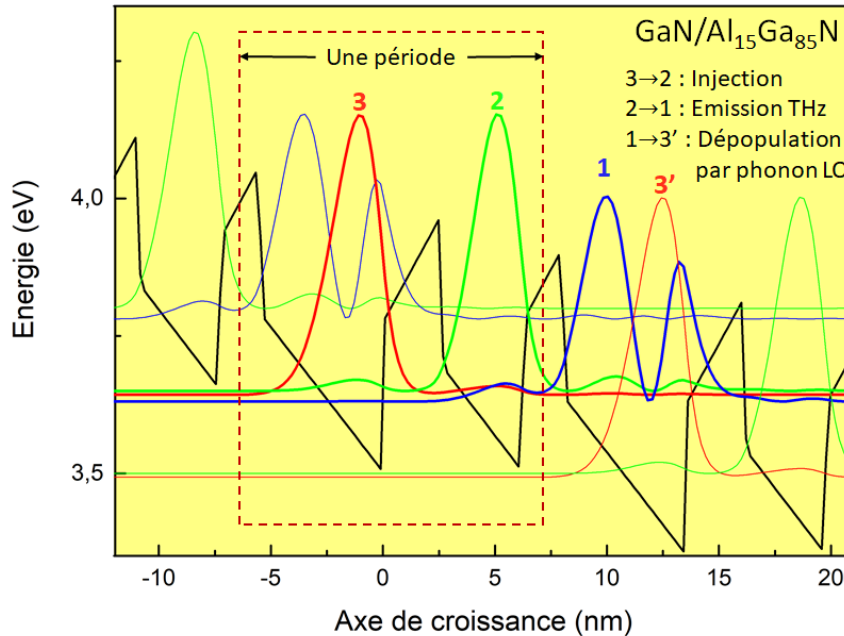


Figure 4.15 – Diagramme de bande de conduction du QCL polaire GaN/Al₁₅Ga₈₅N

Pour satisfaire ces conditions, une structure, présentée en *Figure 4.15*, a été développée en utilisant Nextnano QCL. Elle est composée d'une alternance de matériaux GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N sous une tension de 96 kV/cm. Les puits GaN ont pour épaisseur successive 3.64 et 5.46 nm. La barrière séparant les deux puits est épaisse de 1.82 nm et composée d'un alliage AlGaN avec une concentration de 15 % en Al. Puis les barrières séparant chaque période du dispositif sont en AlGaN avec une concentration de 15 % en Al et épaisses de 2.6 nm. Ces structures sont épitaxiées sur substrat saphir. La transition optique est calculée pour émettre aux alentours de 3 THz. La région active est encapsulée dans des couches de contact épaisses de GaN dopées nominale à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour éviter la courbure de bande liée à la discontinuité de polarisation aux interfaces.

Le gain théorique de cette structure, présenté dans la *Figure 4.16*, a été évalué à 371 cm^{-1} à l'aide du logiciel Nextnano QCL. Les pertes des guides d'ondes pour une telle structure proviennent majoritairement des couches de contact très fortement dopées. La sous-couche de contact doit donc être amincie au maximum.

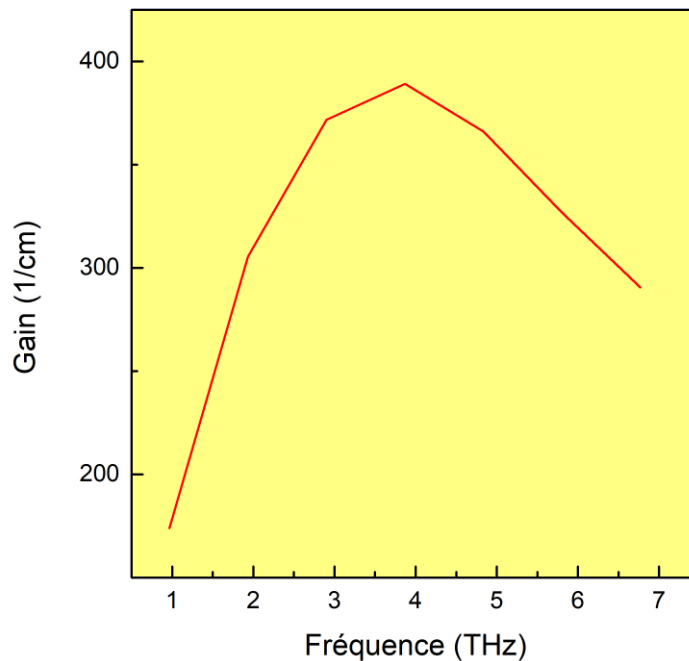


Figure 4.16 – Gain des structures QCL THz GaN/AlGaN simulé à l'aide de Nextnano QCL.

Ainsi il est nécessaire de reporter l'échantillon sur un autre substrat par *wafer bonding*. Pour ce faire un contact ohmique Ti/Al/Ti/Au est évaporé sur la couche supérieure de l'échantillon et une couche épaisse de Au est évaporée sur un autre substrat (par exemple Si). Afin d'accéder à la couche de contact inférieure, le substrat de saphir doit être enlevé. Cette étape s'effectue par *laser lift-off* illustré dans la Figure 4.17. La couche de contact inférieure est alors accessible et doit être gravée afin d'obtenir une couche d'une épaisseur de 50 à 100 nm. La dernière étape est l'évaporation d'un contact ohmique Ti/Al/Ti/Au sur la couche de contact dopée de l'échantillon. Ce procédé permet l'obtention de guides d'onde double métal qui ont pour avantage un meilleur recouvrement du champ électrique avec la région active de l'échantillon augmentant le gain laser. Ainsi les pertes théoriques d'un rayonnement de 2.5 THz dans un guide optique double métal composé de cette structure et d'une largeur de 500 nm sont évaluées à 36 cm^{-1} , à l'aide du logiciel COMSOL.

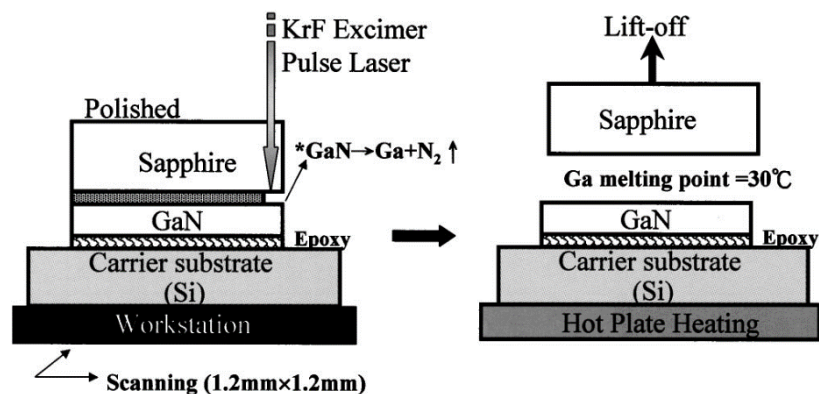


Figure 4.17 – Illustration du principe du laser lift-off extrait de [Chu 04].

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, je propose différentes structures à cascade quantique capable d'émettre et de détecter le rayonnement THz. Plusieurs structures de QCD THz à base de GaN/AlGaIn sont proposées. Ces structures utilisent différentes stratégies afin d'atteindre la gamme THz. Ces stratégies reposent sur les techniques de minimisation du champ interne développées dans le chapitre 3. Néanmoins le champ interne pourrait avoir un intérêt dans certains cas afin d'améliorer les performances de ces détecteurs grâce à l'utilisation d'un extracteur alliage. Son intérêt étant déjà prouvé dans la gamme du PIR, il pourrait se révéler particulièrement intéressant dans la gamme du THz.

Après avoir montré l'atout d'une énergie de phonon LO élevée pour atteindre l'inversion de population à haute température dans un système simplifié à trois niveaux, je propose une structure de QCL simplifiée à base de GaN/AlGaIn dont la période de répétition est constituée de deux puits quantiques.

Ce travail de développement de dispositifs à cascade pour le THz s'inscrit dans un travail plus large dont l'objectif est la compréhension des processus dominants prenant part au transport électronique dans ces structures. Ce travail démarrera dans un futur proche puisque des échantillons basés sur les structures de QCD et du QCL proposées dans ce manuscrit ont été épitaxiés. La première partie de ce travail consistera en la fabrication en salle blanche des dispositifs puis en leur caractérisation. Des études sous champ magnétique de leur fonctionnement seront ensuite réalisées avec pour objectif d'identifier les processus de relaxation dominants afin d'optimiser *in fine* les dispositifs.

Il est à noter que les travaux concernant le fonctionnement des QCD dans la gamme THz ne sont pas nombreux. En revanche pour les QCD à base de GaN/AlGaIn pour le THz plusieurs travaux font état du fort intérêt à obtenir un tel dispositif. En effet des travaux théoriques récents du groupe de W. Terashima et de H. Hirayama cherchent à diminuer la fréquence plasmon afin d'atteindre $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ de perte dans le guide d'onde en contrôlant précisément le dopage dans la structure [Wang 18a] et montrent la possibilité d'un effet laser au-delà de 280 K avec une structure à trois puits [Wang 18b].

Chapitre 5

Etude spectroscopique des transitions ISB des puits quantiques ZnO/ZnMgO plan m dans le MIR

5.1	Introduction	95
5.2	Description des échantillons.....	96
5.3	Caractérisations structurales	97
5.4	Mise en évidence de l'absorption inter-sous-bandes des puits quantiques dopés	105
5.5	Spectroscopie inter-sous-bandes photo-induite des puits quantiques non-dopés	107
5.6	Conclusion	112

5.1 Introduction

Dans ce chapitre je présente mes travaux sur les transitions inter-sous-bandes (ISB) dans les hétérostructures de type ZnO/ZnMgO épitaxiées sur substrat ZnO orientées selon le plan m non-polaire.

Au départ de cette étude, l'objectif était double. Il s'agissait tout d'abord de démontrer l'existence de ces transitions dans cette nouvelle filière de matériau, ce qui n'avait jamais été obtenu auparavant. Il s'agissait aussi de remonter aux paramètres fondamentaux mal connus comme la discontinuité de potentiel en bande de conduction via la spectroscopie ISB. Mes travaux ont dans un premier temps porté sur des puits quantiques dopés n. En collaboration avec l'équipe de A. Hierro de l'ISOM de Madrid dans le cadre du projet ZOTERAC, nous avons démontré les premières absorptions ISB dans les puits quantiques ZnO/ZnMgO plan m dans la gamme du MIR [Lebi 17]. Les résultats ont montré que la concentration électronique dans l'état fondamental ($2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) menait à un fort décalage vers le bleu de l'absorption ISB par l'effet du *depolarization shift*. Afin de s'affranchir de cet effet, j'ai porté alors mes efforts vers la spectroscopie d'absorption photo-induite de puits quantiques non-dopés sous pompage optique interbande. L'étude menée sur près d'une quarantaine d'échantillons a montré que la résonance ISB était systématiquement décalée vers les hautes énergies. Nous avons interprété ce phénomène comme la manifestation de transitions excitoniques $hh_1e_1 \rightarrow hh_1e_2$ induites par l'absorption ISB. Cet effet qui avait été prédit théoriquement mais jamais observé est rendu possible dans le ZnO par la très forte énergie de liaison de l'exciton.

5.2 Description des échantillons

La croissance des puits ZnO/ZnMgO a été effectuée au laboratoire du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) du CNRS par N. Le Biavan, M. Hugues et J. M. Chauveau. Les échantillons ont été épitaxiés sur un substrat ZnO orienté selon le plan m de dimension 10x10 mm² (fournisseur Crystec) par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Avant l'étape de croissance, les substrats ont été recuits à 1065°C sous plasma oxygène afin de révéler les marches atomiques. L'oxygène actif a été fourni par une cellule plasma (420 W avec un flux établi à 0.3 sccm). La température du substrat a été fixée à 420 °C pendant l'épitaxie. Les flux en espèces atomiques Zn et O ont été ajustés pour être proche de la stœchiométrie afin de limiter la concentration de défauts avec une vitesse de croissance de 170 nm/h. Les hétérostructures sont constituées d'une couche tremplin de ZnO épaisse de 100 à 150 nm suivie d'une alternance ZnMgO/ZnO.

Un grand nombre d'échantillons dopés et non dopés ont été fabriqués et caractérisés. Pour ne pas disperser l'attention du lecteur, je me focaliserai uniquement sur les échantillons dopés de la référence [Lebi 17] et sur la série non-dopée ZMH 1629-1635.

Les échantillons dopés contiennent des puits d'une épaisseur de 2.7, 3.2 et 3.7 nm dont seul le centre est dopé par du Ga sur une épaisseur de 2 nm. La concentration de dopants est de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les barrières épaisses de 15 nm ont une teneur nominale en Mg de 30%. Le nombre de périodes est de 20. La structure contenant 20 périodes est épitaxiée sur une couche tremplin d'épaisseur 100 nm en ZnO suivie d'une couche de ZnMgO d'épaisseur 50 nm.

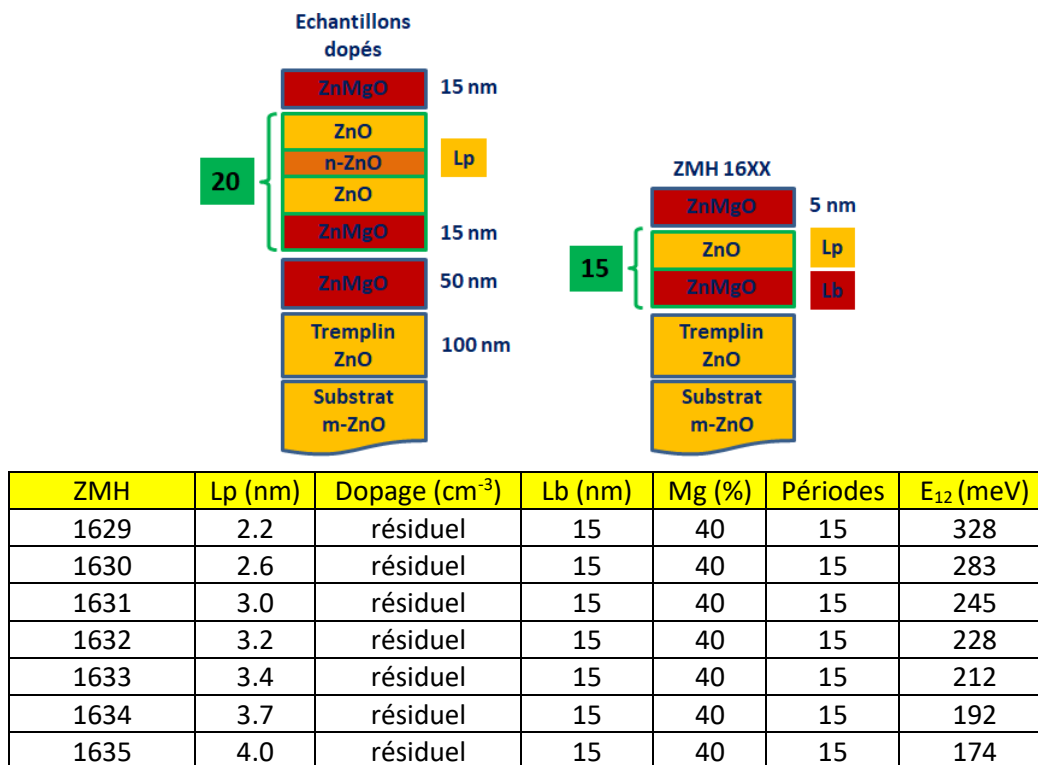


Figure 5.1 – Structure des échantillons. Notation : Lp est l'épaisseur nominale des puits quantiques, Lb est l'épaisseur nominale des barrières, Mg est la concentration en Mg dans les barrières. Les structures sont non dopées.

Pour la série non-dopée ZMH 1629-1635, la valeur nominale de l'épaisseur des barrières ZnMgO est de 15 nm et la concentration en Mg a été fixée à 40 %. La structure entière est non dopée. L'épaisseur nominale des puits ZnO numérotés ZMH de 1629 à 1635 est respectivement de 2.2, 2.6, 3.0, 3.2, 3.4, 3.7 et 4 nm. Ces structures sont recouvertes d'une couche de 5 nm de ZnMgO dont la concentration en Mg est de 40 %. La Figure 5.1 récapitule la structure des échantillons non dopés.

5.3 Caractérisations structurales

Les caractéristiques structurales de diffraction et de réflexion des rayons X ont été analysées au CRHEA. La diffraction et la réflexion des rayons X sont des mesures complémentaires permettant d'accéder à la périodicité des structures, cependant la mesure de réflexion des rayons X est aussi sensible à la qualité des interfaces. La *Figure 5.2* présente le diffractogramme $2\theta - \omega$ de la série de puits quantiques ZnO/ZnMgO non-dopés autour de la réflexion (10-10) du substrat ZnO. Les six pics (SL_i) autour de la réflexion principale correspondent aux ordres de diffraction dus à la périodicité des multi-puits quantiques. L'espacement entre ces pics est relié à l'épaisseur d'une période barrière/puits.

Les spectres de réflexion des rayons X des multi-puits quantiques de différentes épaisseurs sont exposés en *Figure 5.2*. Des pics fins sont observés reliés à la haute périodicité de la structure. Ces pics sont décalés en fonction de l'épaisseur L_p des puits quantiques ZnO. La rugosité est similaire pour tous les échantillons en comparant les franges de Pendellösung des spectres de réflexion des rayons X. L'analyse du profil d'intensité selon la direction de croissance donne une estimation de l'épaisseur des puits et des barrières qui est trouvée proche des valeurs nominales.

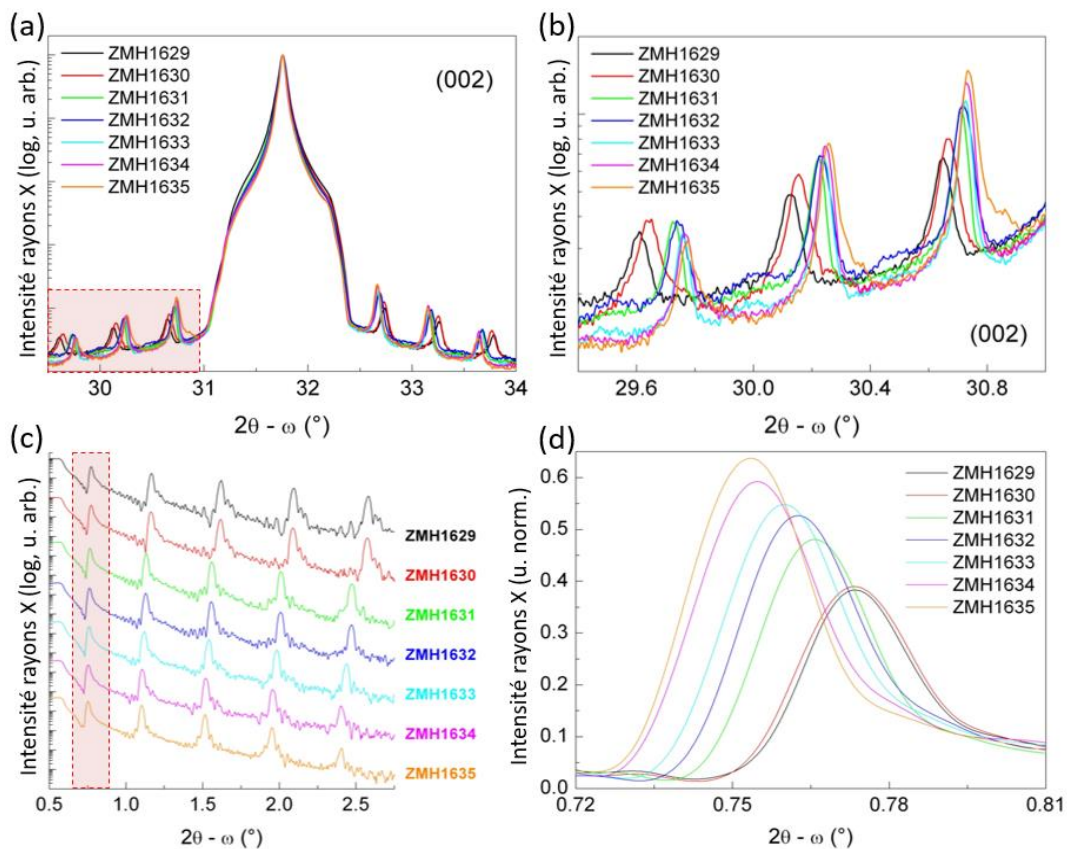


Figure 5.2 – Spectres normalisés de diffraction et de réflexion des rayons X des échantillons de la série ZMH 16XX. La figure a) présente les spectres de diffraction des échantillons avec un agrandissement des pics SL_i de la région surlignée en rouge en figure b). La figure c) présente les spectres de réflexion des échantillons avec un agrandissement des pics à l'ordre 0 de la région surlignée en rouge en figure d).

Afin de confirmer la valeur des épaisseurs extraite par diffraction et réflexion des rayons X et d'accéder à la concentration en Mg dans les barrières, des mesures de photoluminescence (PL) ont été effectuées. La *Figure 5.3 (a)* montre les spectres de PL des puits ZnO de la série non-dopée à température ambiante.

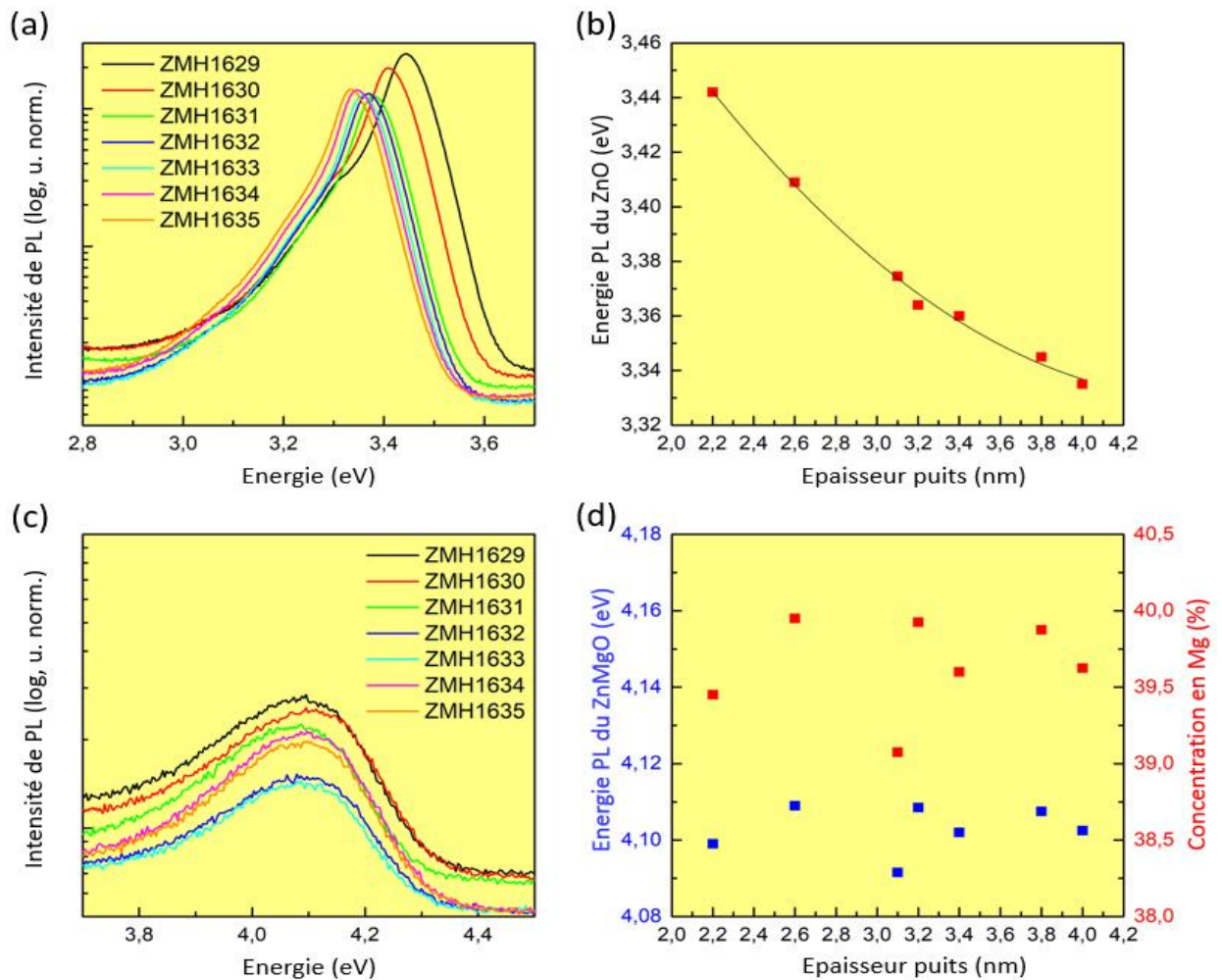


Figure 5.3 – Spectres de photoluminescence normalisés à température ambiante centrés sur la luminescence (a) des puits ZnO et (c) des barrières ZnMgO de la série d'échantillons non dopés. L'énergie des pics de luminescence en fonction de l'épaisseur des puits est présentée dans les figures (b) pour le ZnO et (d) pour le ZnMgO qui présente aussi la teneur en Mg dans les barrières.

Lorsque l'épaisseur des puits augmente de 2.2 à 4 nm, le pic de PL à basse énergie correspondant aux puits ZnO diminue en énergie de 3.44 à 3.34 eV. La largeur totale à mi-hauteur de la PL des puits en ZnO est dans la gamme 80 à 87 meV. La détermination de la concentration en Mg est reliée à l'énergie du pic de PL à haute énergie correspondant aux barrières en ZnMgO. Pour la série d'échantillon, le pic de PL des barrières en ZnMgO est mesuré entre 4.09 et 4.11 eV, la concentration en Mg est alors calculée entre 39 et 40 % (proche de la valeur nominale de 40%), en considérant que chaque pourcent de Mg augmente l'énergie du pic de luminescence des barrières ZnMgO d'environ 20 meV [Chau 08]. Les valeurs extraites par les différentes mesures sont récapitulées dans la *Figure 5.1*.

Pour les simulations numériques, j'ai utilisé le logiciel Nextnano³ pour la résolution de l'équation de Schrödinger-Poisson en utilisant l'approximation de la masse effective. Les paramètres du ZnO et du ZnMgO utilisés dans le calcul sont listés dans le chapitre 2.

J'ai considéré un dopage résiduel de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'énergie des transitions inter-sous-bandes entre le niveau fondamental et le premier état excité est indiquée dans la *Figure 5.1* pour les valeurs nominales et dans la *Tableau 5.1* pour les valeurs déterminées expérimentalement.

La série d'échantillon a été mesurée par microscopie électronique en transmission (MET) et par tomographie par sonde atomique par E. Di Russo dans l'équipe de L. Rigutti de l'université de Rouen en Normandie.

ZMH	Lp (nm)	Lb (nm)	Mg (%)	E12 (meV)
1629	2.2	15.3	39.5	326
1630	2.6	15.0	40	287
1631	3.1	15.3	39.1	238
1632	3.2	15.2	39.9	229
1633	3.4	15.2	39.6	213
1634	3.8	15.2	39.9	183
1635	4.0	14.9	39.6	170

Tableau 5.1 – Valeurs mesurées des paramètres structuraux des échantillons et énergies E12 calculées.

Les mesures MET donnent accès aux caractéristiques spatiales de l'hétérostructure avec une résolution atomique (0.09 nm). En particulier, en utilisant le mode HAADF la technique est sensible au numéro atomique Z des éléments en présence dans l'échantillon. Il est alors facile de distinguer les régions où l'atome Mg remplace l'atome Zn. C'est ce qui est observé dans la *Figure 5.4*, où les régions en ZnMgO apparaissent avec une nuance plus sombre que les puits en ZnO. La *Figure 5.4* montre l'observation MET-HAADF dans une coupe selon le plan c de l'échantillon ZMH1632, révélant que la couche tremplin de ZnO ne possède pas une surface plane. Cette couche tremplin possède un profil irrégulier en dents de scie qui se répercute ensuite sur les différentes couches des hétérostructures selon l'axe m. La présence de ce profil selon l'axe m a déjà été observée par H. Matsui [Mats 08] et est expliquée par une inhibition du transport atomique entre monocouches liée à une forte barrière de potentiel au niveau de la marche atomique, ce qui se traduit par une anisotropie de la diffusion des adatoms selon l'axe a et l'axe c durant la croissance [Diru 17].

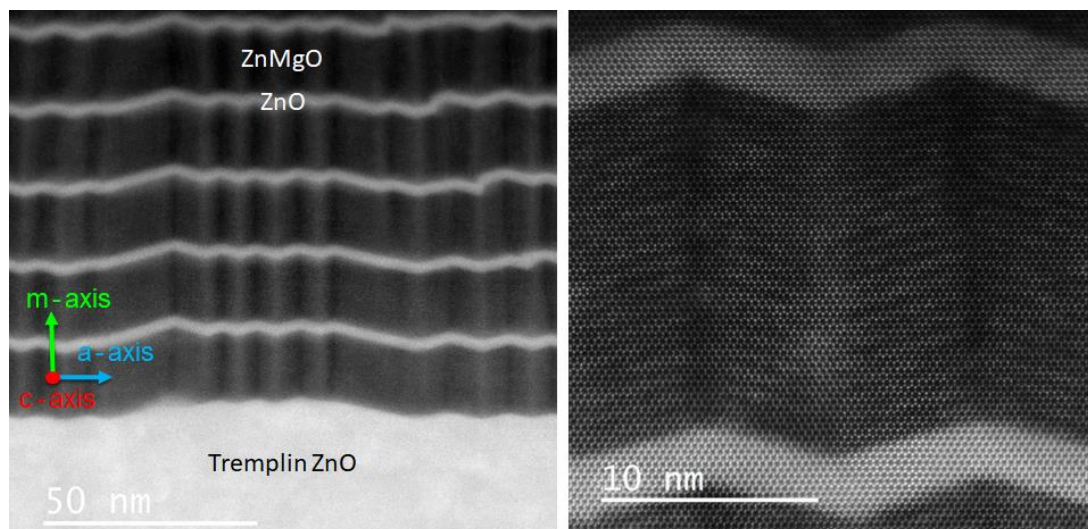


Figure 5.4 – Images MET de l'échantillon ZMH 1632. La figure de gauche présente l'empilement des couches en ZnO (claires) et en ZnMgO (sombres) selon l'axe m avec un agrandissement du profil triangulaire sur la figure de droite.

On observe aussi une variation du contraste de la mesure STEM-HAADF suggérant une inhomogénéité de la concentration en Mg dans les barrières ZnMgO selon l'axe a. Afin de vérifier cette observation, des mesures de spectroscopie de dispersion en énergie de rayons X (EDX) ont été effectuées. Cette méthode fournit une indication qualitative des éléments en présence dans l'échantillon ainsi que de leur répartition spatiale à la résolution de l'atome. Les cartographies EDX des atomes Zn et Mg sont présentées sur la *Figure 5.5*. En effet des bandes appauvries en atome Zn sont observées dans les barrières ZnMgO le long de l'axe m connectant les sommets supérieurs du profil triangulaire (sommets pointant vers la surface de l'hétérostructure).

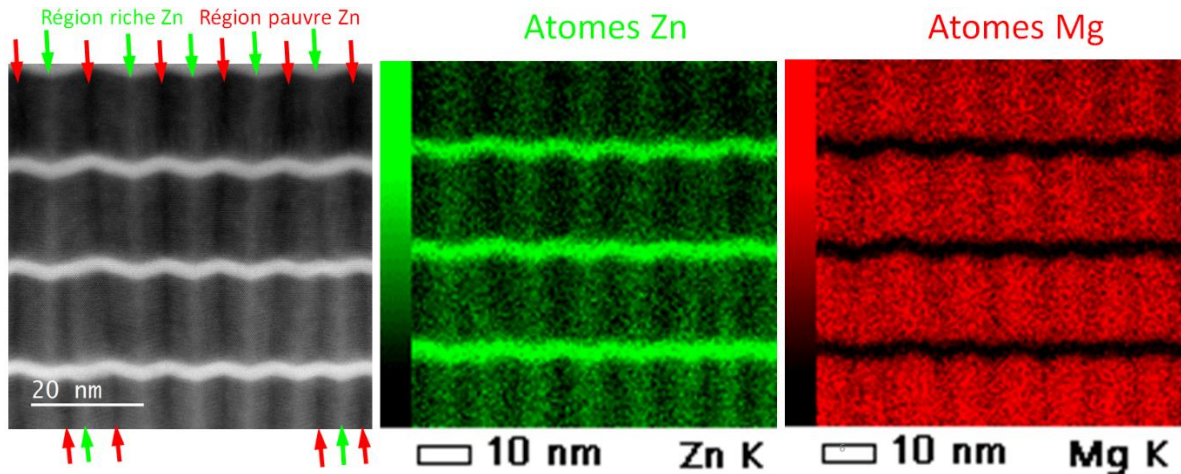


Figure 5.5 – Image MET (gauche) de l'échantillon ZMH 1632, les flèches vertes et rouges identifient respectivement les régions appauvries et enrichies en Mg. Les figures (centre) et (droite) présentent respectivement les cartographies MET-DEX des atomes de Zn et Mg. La cartographie MET-EDX pour les atomes de Zn et Mg montre une variation de leur concentration dans les barrières.

Dans les barrières ZnMgO sont aussi observées des bandes enrichies en atome Zn le long de l'axe m reliant les sommets inférieurs du profil triangulaire (sommets pointant vers la couche tremplin en ZnO). Cette structure étant observée tout le long de l'échantillon ainsi que sur plusieurs autres échantillons, l'origine de ce phénomène n'a rien d'aléatoire. Il a été suggéré que la valeur de la barrière de potentiel de la marche atomique est légèrement différente selon les atomes Zn ou Mg en présence, ce qui a pour effet d'appauvrir ou d'enrichir certaines régions.

Des mesures complémentaires de tomographie par sonde atomique assistée par laser furent réalisées. Les échantillons ont été préparés en utilisant un faisceau focalisé d'ions Ga à 30 kV afin de former des pointes dont le diamètre au sommet est environ de 50 nm avec une ouverture angulaire de 2.5° . Ces échantillons furent ensuite analysés et le résultat est présenté dans la *Figure 5.6*.

La *Figure 5.6 (a)* présente le volume reconstruit de la pointe composée de l'hétérostructure ZnO/ZnMgO avec en rouge les atomes de Zn et en bleu les atomes de Mg. La *Figure 5.6 (b)* expose la concentration en Mg dans la structure dans le plan c . Ces mesures montrent aussi une alternance de régions enrichies et appauvries en atome Mg dans les barrières selon l'axe a ce qui confirme les mesures qualitatives HAADF et EDX.

L'intérêt de la tomographie par sonde atomique réside dans la possibilité d'obtenir une valeur quantitative de la répartition des atomes. L'extraction de la concentration de Mg dans la 5^{ème} et la 10^{ème} barrière selon l'axe a est ainsi présentée dans les *Figures 5.6 (c) (d)*. La valeur moyenne de la concentration en Mg dans ces barrières est de 35 % mais la concentration oscille entre 31 et 40 % selon la région considérée. On peut remarquer néanmoins que les variations de concentration évoluent environ tous les 10 nm selon l'axe a ce qui correspond à la résolution latérale minimale de ce type de mesure.

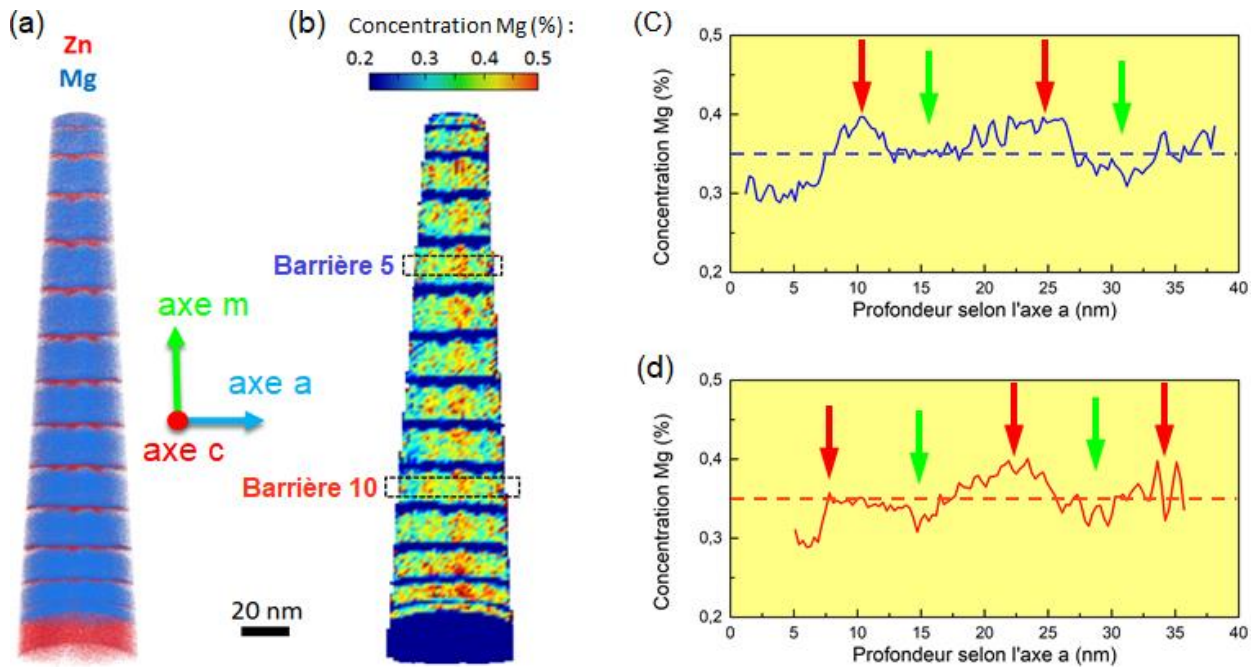
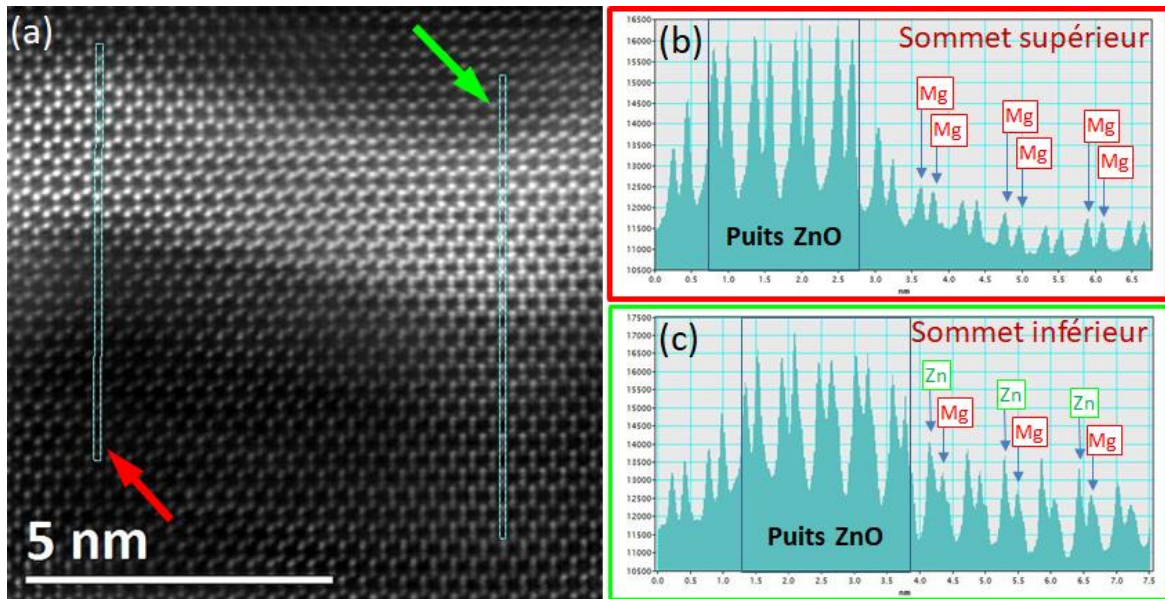


Figure 5.6 – La figure (a) présente la reconstruction 3D des atomes de ZnO (rouge) et Mg (bleu) dans la pointe formée à partir de l'échantillon ZMH 1635. La figure (b) montre uniquement la concentration des atomes Mg le long de l'axe m. Les figures (c) et (d) présentent respectivement la concentration en Mg selon l'axe a dans la 5ème et la 10ème barrière à partir de la surface de l'hétérostructure. La concentration moyenne est de 35%, les flèches vertes et rouges identifient respectivement les régions appauvries et enrichies en Mg identifiées en images MET.

De surcroît on peut aussi observer une variation du contraste de la mesure STEM-HAADF dans les barrières selon l'axe m. Cela suggère une seconde inhomogénéité de la concentration en Mg dans les barrières ZnMgO cette fois ci selon l'axe m, l'axe de croissance. Ces structures fines sont observables en utilisant le profil d'intensité des mesures HAADF hautement résolues présentées en *Figure 5.7*. Ces mesures montrent que dans les bandes le long des sommets inférieurs du profil triangulaire, c'est-à-dire dans les régions riches en atomes de Zn, il y a une alternance de pics d'intensité différente liée à la présence d'atomes différents. Les pics de plus forte intensité sont liés à la présence d'un atome Zn et les pics de plus faible intensité à la présence d'un atome Mg. Cette alternance pourrait avoir pour origine l'arrangement atomique de l'alliage ZnMgO. En revanche dans les bandes le long des sommets supérieurs du profil triangulaire, c'est-à-dire dans les régions appauvries en atomes de Zn, il y a la présence de pics de même intensité indiquant l'existence unique de l'atome Mg. La période de ces variations selon l'axe m a été évaluée à 0.7-0.8 nm, des épaisseurs bien trop fines pour être capables de confiner plusieurs états et être à l'origine de transitions inter-sous-bandes.

La variation de la concentration en Mg dans les barrières selon différentes directions rend cette structure particulièrement complexe. Cette structure complexe pourrait avoir pour effet de confiner les porteurs de charges dans certaines zones et donc d'avoir un impact important sur la structure énergétique des puits quantiques



**Figure 5.7 – Image MET haute résolution de l'échantillon ZMH 1632 (a).
Les figures (b) et (c) présentent le profil d'intensité des images MET-HAADF.**

Afin d'évaluer l'influence de cette structure complexe sur les transitions inter-sous-bandes, des simulations du confinement quantique ont été effectuées en utilisant les paramètres extraits des mesures d'un échantillon issu d'une autre série avec une concentration nominale de Mg dans les barrières de 27 % et une épaisseur des puits de 2.65 nm. La concentration en Mg des puits à profil triangulaire a été mesurée de 22 % à 32 %. Deux configurations illustrées sur la *Figure 5.8* sont évaluées : les puits en dents de scie sans variation de composition (configuration 1 – *Figure 5.8 a*) et avec la variation de composition (configuration 2 – *Figure 5.8 d*). Les *Figures 5.8 (b) (c) (e) (f)* montrent l'amplitude des fonctions d'onde des électrons et des trous dans leur niveau fondamental au point Γ .

Les simulations montrent un unique puits quantique avec des conditions périodiques selon l'axe m et l'axe a . On observe que l'amplitude de la fonction d'onde des électrons et des trous est uniformément étalée le long du puits quantique selon l'axe a . En revanche la variation de la concentration en Mg dans la configuration (2) montre qu'il y a confinement des fonctions enveloppes au niveau des sommets inférieurs du profil triangulaire. Ainsi ce système complexe pourrait être en réalité assimilé à des fils quantiques. Il a été montré que le confinement 2D a pour effet de modifier les propriétés optiques des semiconducteurs notamment l'énergie de liaison des excitons [Bast 92]. J. M. Chauveau et al. rapportent que l'énergie de liaison de l'exciton du ZnO massif est de 60 meV mais qu'elle pourrait atteindre 100 meV dans un puits quantique de ZnO [Chau 08] et on s'attend à ce qu'elle soit exacerbée dans des fils quantiques.

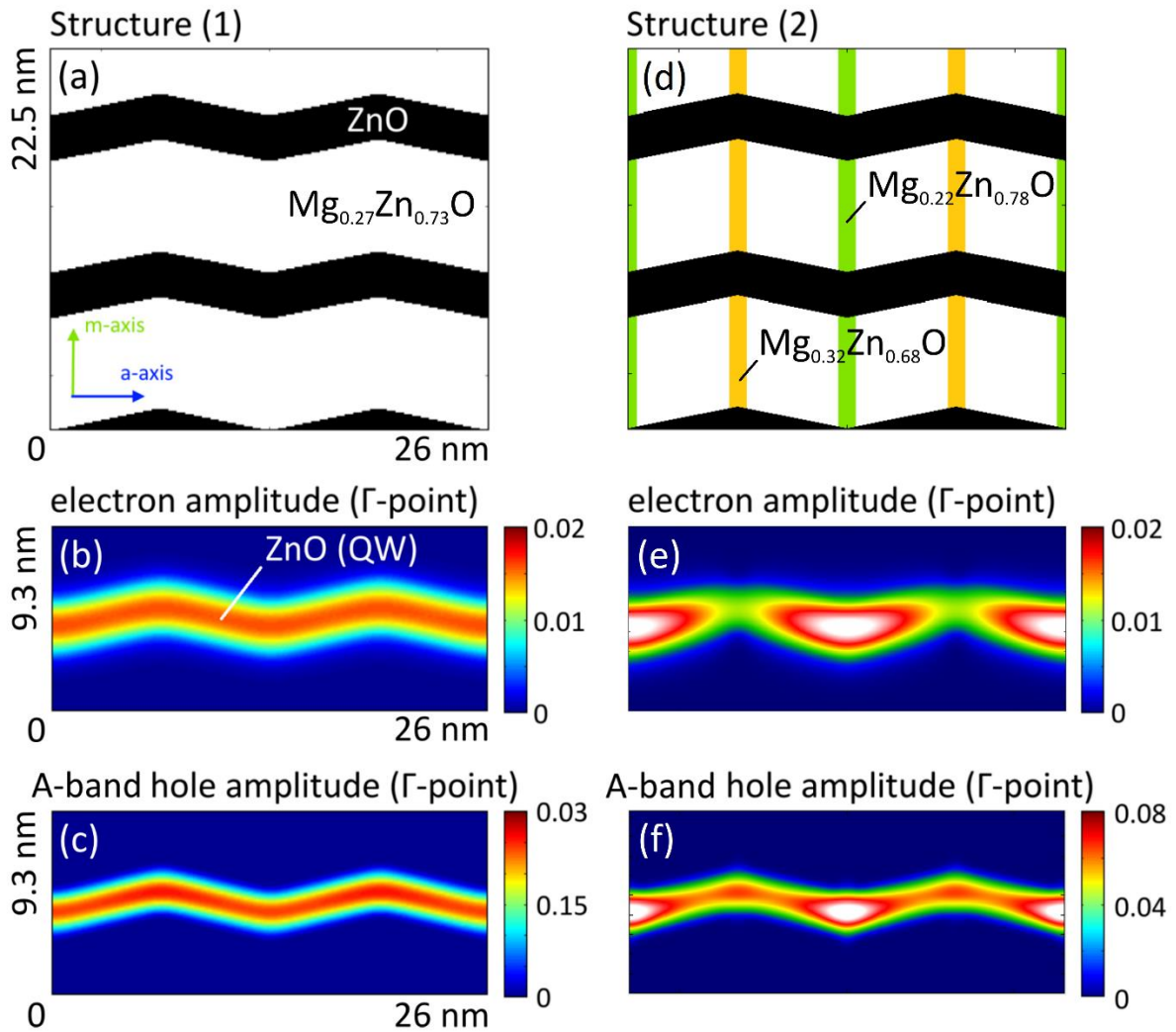


Figure 5.8 – Les figures (a) et (d) présentent respectivement la structure des configurations (1) et (2) prise en compte dans les simulations. Les figures (b) et (e) présentent respectivement l'amplitude des fonctions d'onde des électrons le long d'un puits quantique dans la configuration (1) et (2). Les figures (c) et (f) présentent respectivement l'amplitude des fonctions d'onde des trous le long d'un puits quantique dans la configuration (1) et (2).

E. Di Russo a évalué l'énergie de liaison de l'exciton de son système à 80 meV, il trouve une énergie de luminescence à 3.44 eV pour les deux configurations 2D et 1D avec un écart en énergie inférieur à 10 meV.

Quant à moi, je suis essentiellement intéressé par l'effet de ce confinement quasi-1D sur les transitions ISB. J'ai donc simulé la première configuration (1) afin d'obtenir une valeur de l'énergie ISB E_{12} dans un profil sans variation de concentration. J'ai utilisé dans cette simulation une concentration de 40 % de Mg dans les barrières. Le décalage en énergie de E_{12} , en comparant la configuration 1 à un puits quantique sans profil en dents de scie, est inférieur à 10 meV.

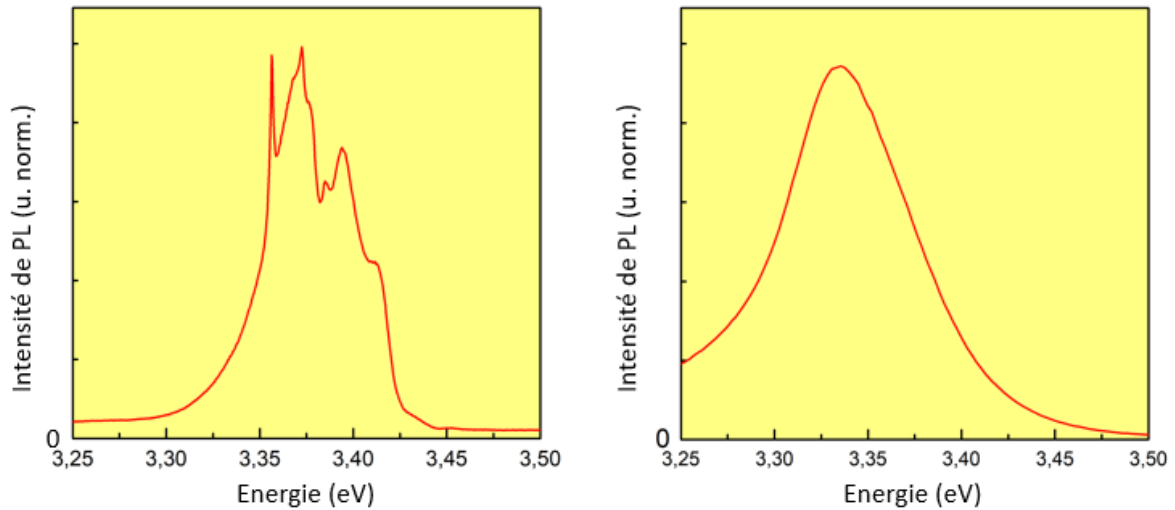


Figure 5.9 – Spectres normalisés de photoluminescence centrés sur la luminescence du ZnO de l'échantillon ZMH 1635 à 10 K (gauche) et à 300 K (droite).

En comparant les spectres de photoluminescence à 10 K et 300 K en *Figure 5.9*, on remarque la structuration du spectre de luminescence du ZnO à basse température qui n'est pas présente à température ambiante. On pourrait relier ce phénomène à la structure particulière de l'échantillon qui localise les porteurs aux niveaux des sommets du profil triangulaire à basse température. Ainsi l'échantillon aurait plutôt un comportement d'une assemblée de fils quantique à basse température. A l'inverse il se conduirait comme un puits quantique à température ambiante.

5.4 Mise en évidence de l'absorption inter-sous-bandes des puits quantiques dopés

En collaboration avec l'équipe de A. Hierro de l'ISOM de Madrid dans le cadre du projet ZOTERAC, les premières absorptions ISB ont été démontrées dans les puits quantiques dopés ZnO/Zn_{0.7}Mg_{0.3}O plan m dans la gamme du MIR [Lebi 17]. Ces puits dopés à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ont montré une transition ISB E_{12} pour trois épaisseurs différentes de puits à 2.7, 3.2 et 3.7 nm. L'épaisseur des barrières est pour tous les échantillons de 15 nm.

Les spectres d'absorbance présentés en *Figure 5.10* montrent des résonances polarisées TM de 260 à 347 meV avec un élargissement à mi-hauteur d'environ 99 meV.

Les simulations du confinement quantique dans ces structures furent effectuées en utilisant une résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger-Poisson dans l'approximation de la masse effective avec $m_e = 0.24 m_0$ et $m_h = 0.78 m_0$ et un ratio de la discontinuité de bande de conduction par rapport à la discontinuité de bande fixé à 67.5 %. L'énergie ISB calculée est présentée sur la *Figure 5.10*.

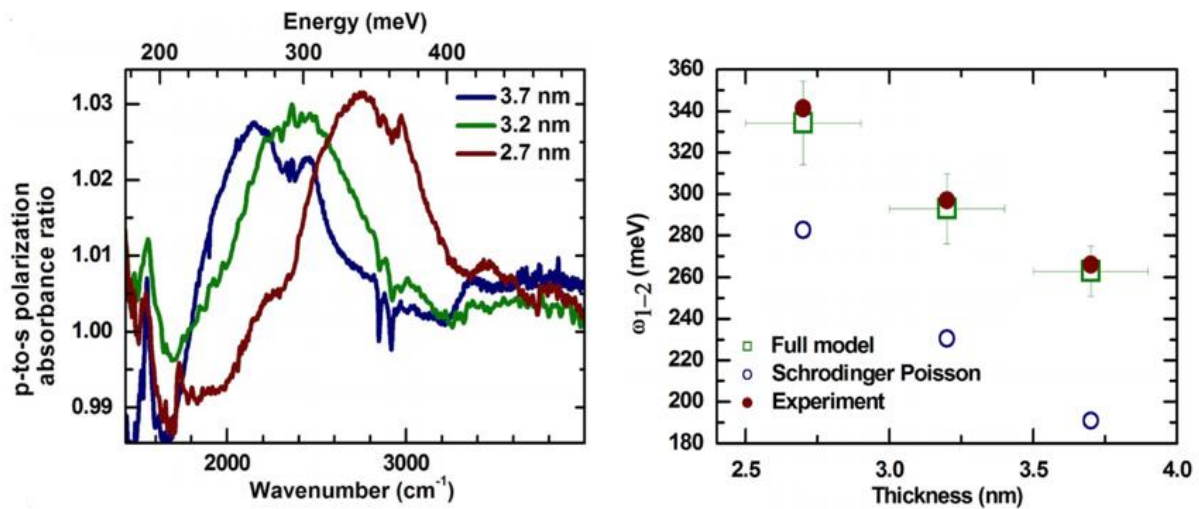


Figure 5.10 – Spectre d'absorbance (gauche) présentant le ratio p sur s (TM sur TE) des différents échantillons. La figure (droite) présente l'énergie des transitions ISB E_{12} mesurée (rouge), simulée à l'aide du modèle Schrödinger-Poisson (cercle bleu) et simulée en tenant compte des effets à n corps (carré vert). Les barres d'erreurs correspondent à une fluctuation de ± 1 monocouche ($\pm 0.281 \text{ nm}$) de l'épaisseur des puits. Les figures sont extraites de la référence [Lebi 17].

La comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés montre un fort décalage vers le bleu des énergies mesurées par rapport aux valeurs obtenues par simulation de ces structures. Ce décalage vers le bleu illustré sur la *Figure 5.10* est parfaitement expliqué par les effets à n corps dominés par la *depolarization shift* exacerbés par le dopage élevé à $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ des puits. La *depolarization shift* est la conséquence de l'interaction d'une onde électromagnétique avec le plasma d'électrons dans la sous-bande fondamentale [Alle 76].

Le *depolarization shift* se traduit par un décalage vers les hautes énergies de la résonance ISB E_{12} donné par :

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

avec E_{12}^{depol} l'énergie tenant compte de l'effet d'écrantage du plasma d'électrons et α le coefficient du *depolarization shift* donné par :

$$\alpha = \frac{2e^2 n^s}{\varepsilon_0 \varepsilon_r E_{12}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left(\int_{-\infty}^z dz' \psi_1(z') \psi_2(z') \right)^2$$

Pour s'affranchir des effets à n corps, il faut analyser les structures non-dopées.

5.5 Spectroscopie inter-sous-bandes photo-induite des puits quantiques non-dopés

L'absorption inter-sous-bande de puits quantiques ZnO/ZnMgO non-intentionnellement dopés peut être mesurée en utilisant la technique de la spectroscopie infrarouge photo-induite. Le principe consiste à peupler les états fondamentaux d'électrons et de trous à l'aide d'un pompage optique interbande modulé et à mesurer le changement induit de transmission infrarouge à la fréquence de modulation. Cette technique différentielle s'est révélée très sensible pour mesurer l'absorption ISB de nombreuses familles d'hétérostructures III-V et IV-IV [Olsz 89] [Yang 90] [Bouc 95] [Tche 06] [Sauv 97] [Webe 99]. Un autre intérêt de cette technique tient à la très faible population de porteurs photoexcités qui permet de s'affranchir des effets à n -corps comme le depolarization shift sur la position en énergie des résonances ISB. La concentration surfacique de porteurs photogénérés est typiquement de l'ordre de 10^9 à 10^{10} cm^{-2} à comparer à 2×10^{12} cm^{-2} pour les échantillons dopés de la section précédente.

J'ai mené les expériences de spectroscopie photoinduite à l'aide de l'excitation par un laser Argon doublé en fréquence à 244 nm et d'un interféromètre à transformée de Fourier (TFIR) Nicolet Nexus 870 dans une première étape puis d'un laser Millenia-Wavetrain à 266 nm et d'un interféromètre TFIR Brüker Vertex 70v dans une seconde étape. Afin d'enregistrer des spectres dans le domaine du MIR, la source lumineuse utilisée est un corps noir de type *glow bar*, la séparatrice de l'interféromètre est en CaF_2 et le détecteur est un MCT sensible jusqu'à 16 μm . La lumière de la source est polarisée avec un polariseur à grille en KRS-5 transparent dans la gamme du MIR. Le schéma du montage expérimental est présenté en Figure 5.11.

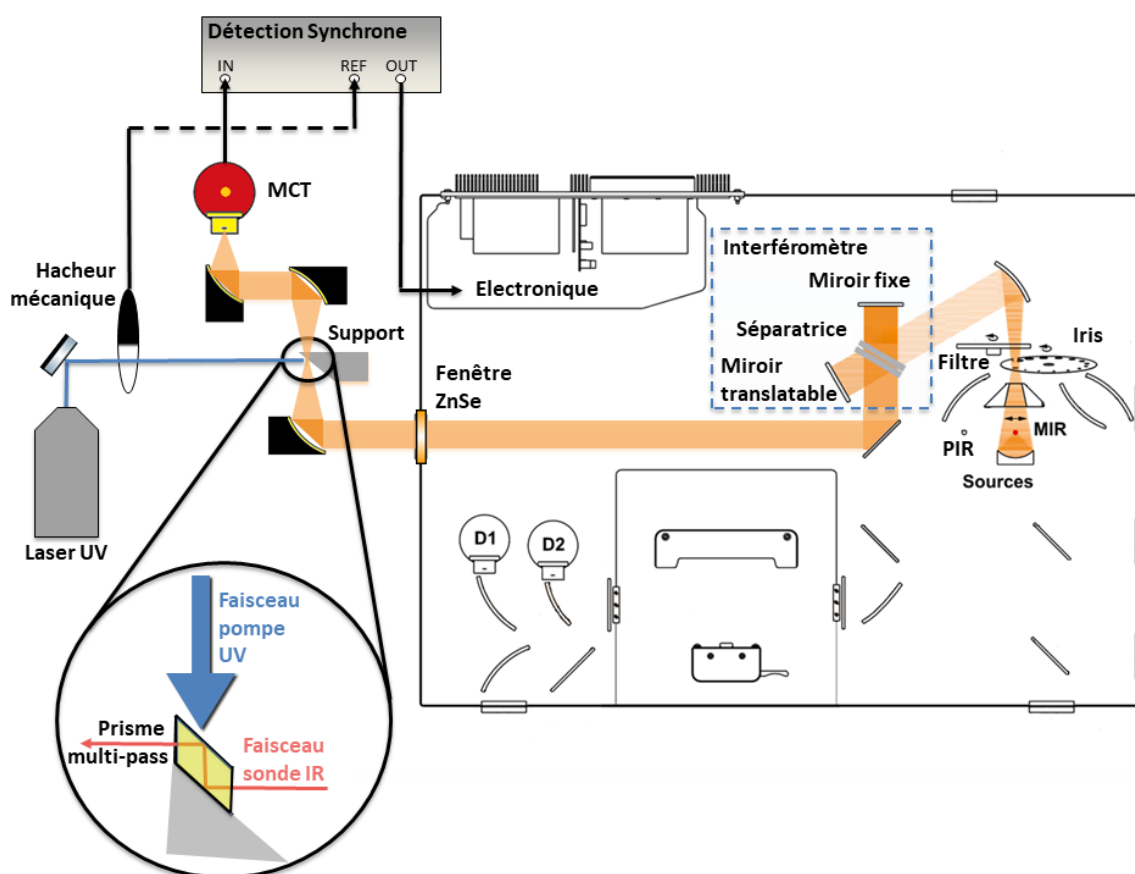


Figure 5.11 – Schéma du montage expérimental de l'absorption photo-induite.

J'ai préparé les échantillons sous forme d'un guide *multi-passages* après polissage mécanique du substrat en ZnO et des deux facettes à 45°. La lumière infrarouge du spectromètre TFIR est focalisée à

incidence normale sur la facette d'entrée par un miroir parabolique de 100 mm de focale. La longueur de l'échantillon est choisie pour que la lumière subisse deux réflexions totales dans le prisme c'est-à-dire quatre passages dans la région active. La lumière transmise en sortie du guide multi-passages est collectée par un second miroir parabolique d'une focale de 100 mm puis focalisée sur le détecteur MCT avec un miroir parabolique d'une focale de 50 mm. Le faisceau du laser UV est injecté à incidence normale sur la surface de l'échantillon. Le faisceau est haché mécaniquement à une fréquence de l'ordre de 2 kHz et une détection synchrone est utilisée pour extraire le changement induit de transmission infrarouge mesuré par le MCT avec le spectromètre fonctionnant en mode *step-scan* (pas-à-pas).

On mesure ainsi une transmission différentielle ΔT définie par :

$$\Delta T = T_{exc} - T_0$$

avec T_{exc} la transmission de l'échantillon avec excitation et T_0 la transmission de l'échantillon sans excitation. La transmission différentielle est ensuite normalisée par la transmission sans excitation en mode rapid-scan, $\Delta T/T_0$, pour s'affranchir de la réponse spectrale du système (substrat, optiques et détecteur). Ainsi, l'un des grands avantages de la spectroscopie photo-induite est qu'elle ne nécessite pas d'échantillon de référence puisque la référence est fournie par la transmission de l'échantillon sans excitation.

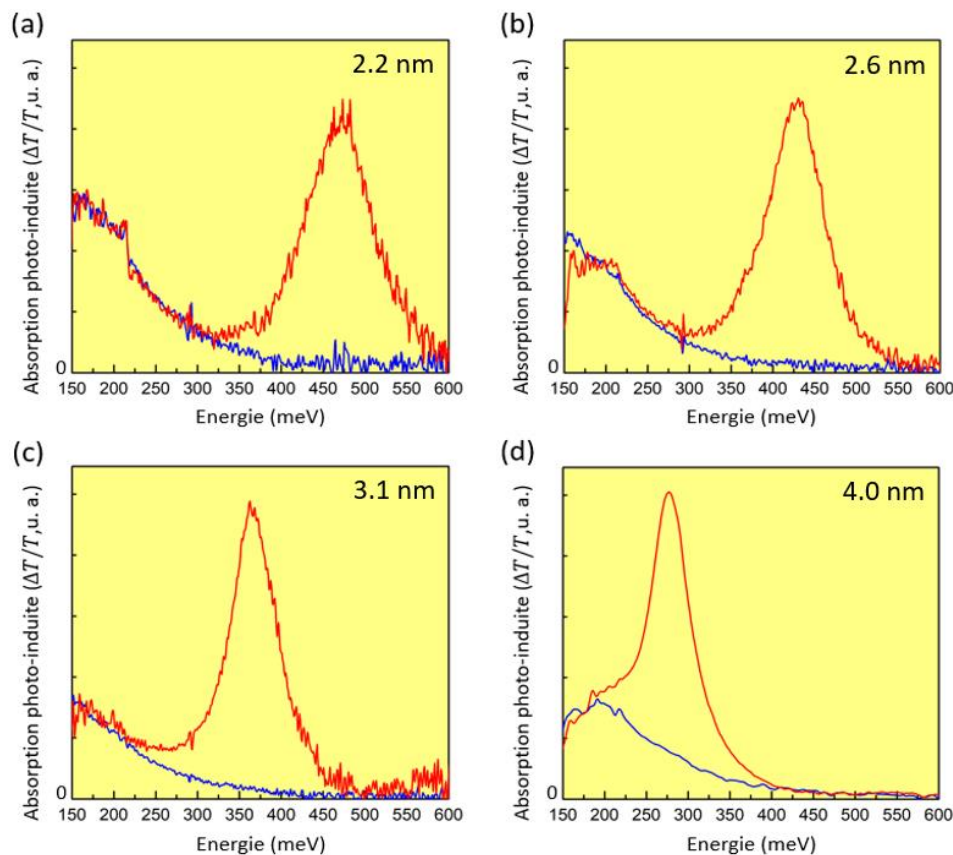


Figure 5.12 – Spectre d'absorption photo-induite en unité arbitraire pour les échantillons (a) ZMH 1629, (b) ZMH 1630 et (c) ZMH 1631 et (d) ZMH 1635 présentant $\Delta T/T$ pour la polarisation TM (rouge) et TE (bleu). Les échantillons ZMH 1629, ZMH 1630 et ZMH 1631 ont été mesurés à l'aide du Nicolet Nexus 870 et du laser Sabre coherent avec 22 mW de puissance optique. L'échantillon ZMH 1635 a été mesuré à l'aide du Brüker Vertex 70v et laser WaveTrain Spectra physics avec 158 mW de puissance optique.

La Figure 5.12 présente le spectre d'absorption photo-induit à température ambiante des hétérostructures. En polarisation TM (courbe rouge), une absorption inter-sous-bande est identifiable à 472 meV pour le ZMH 1629, 428 meV pour le ZMH 1630, 354 meV pour le ZMH 1631 et 282 meV pour

le ZMH 1635. En revanche en polarisation TE (courbe bleue) aucune résonance n'est présente. On constate néanmoins une augmentation de l'absorption vers les basses énergies que l'on retrouve aussi sur les spectres TM. Celle-ci est caractéristique d'une absorption par les porteurs libres générés par le pompage optique UV dans le substrat, les couches de surface et tampon. Le fait que la résonance ne soit visible qu'en polarisation TM est une signature d'une transition inter-sous-bandes dont le dipôle ne se couple qu'avec la composante TM de l'onde électromagnétique. Tous les échantillons de la série ZMH 1629-1635 révèlent une absorption inter-sous-bandes photoinduite. Le spectre dans la gamme inférieure à 150 meV n'est pas présenté puisque dans cette région les absorptions multi-phonons rendent le matériau opaque. C'est la bande Reststrahlen du matériau.

ZMH	Lp (nm)	E_{12}^{exp} (meV)	$E_{12}^{théo}$ (meV)	$E_{12}^{exp} - E_{12}^{théo}$ (meV)	FWHM (meV)	$\Delta E/E$ (%)
1629	2.2	472	326	146	96	20.3
1630	2.6	428	287	141	76	17.8
1631	3.1	354	238	116	72	20.3
1632	3.2	345	229	116	52	15.1
1633	3.4	323	213	110	55	17
1634	3.8	300	183	117	62	20.7
1635	4.0	282	170	112	65	23

Tableau 5.2 – Récapitulatif de la structure des échantillons et des caractéristiques des absorptions photo-induites

Le *Tableau 5.2* récapitule l'énergie de transition mesurée ainsi que la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) et le facteur d'élargissement ($\Delta E/E$) des résonances. On observe que l'énergie de la transition ISB E_{12} augmente lorsque l'épaisseur du puits quantique diminue ce qui correspond au comportement attendu. On observe aussi que l'élargissement de la transition inter-sous-bande E_{12} augmente pour les puits les plus fins lorsque l'épaisseur diminue en dessous de 3.1 nm. Pour ces puits fins, le premier niveau excité se rapproche du continuum menant à la formation d'une minibande, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'élargissement des transitions.

Le confinement quantique dans ces échantillons a été simulé en utilisant le modèle présenté précédemment. Le résultat majeur de ces mesures comparées aux simulations est le décalage systématique vers le bleu des mesures expérimentales par rapport aux valeurs théoriques. Contrairement à la série dopée (*Figure 5.10*), ce décalage ne peut pas être attribué aux effets à n corps car la population électronique photoinduite est très faible.

La *Figure 5.13* montre l'énergie de transition mesurée et simulée en prenant en compte l'incertitude de ± 1 monocouche atomique sur l'épaisseur des puits. Différentes distributions de la discontinuité de potentiel entre la bande de conduction et la bande de valence (se traduisant par un offset en bande de conduction variable) ont été considérées. En effet, sachant que l'hétérostructure ZnO/ZnMgO est de type I, la différence d'énergie de la bande interdite entre les deux matériaux ZnO/ZnMgO est répartie en bande de conduction et en bande de valence. Cette répartition s'effectue selon un ratio $\Delta E_c/\Delta E_v$, la répartition de la différence d'énergie de la bande interdite en bande de conduction sur la répartition en bande de valence. Ce ratio fait encore débat pour l'hétérostructure ZnO/ZnMgO, néanmoins plusieurs travaux font référence à une valeur proche de 66.5 %. J'ai choisi de prendre comme discontinuité de potentiel entre la bande de conduction et la bande de valence $\Delta E_c/\Delta E_v$, celle présentée dans la référence [Yin 16].

Dans cette référence, la discontinuité de potentiel en bande de conduction suit l'expression :

$$\Delta E_c = 1.57x \text{ (eV)}$$

et la discontinuité en bande de valence se développe selon l'expression :

$$\Delta E_v = -0.79x \text{ (eV)}$$

Ces expressions ne sont valables que dans le cas où $x < 40\%$ puisqu'au-delà de cette concentration en Mg, la phase de wurtzite l'alliage ZnMgO change à la phase cubique. On peut aussi remarquer l'absence de *bowing parameter* dans ces formules.

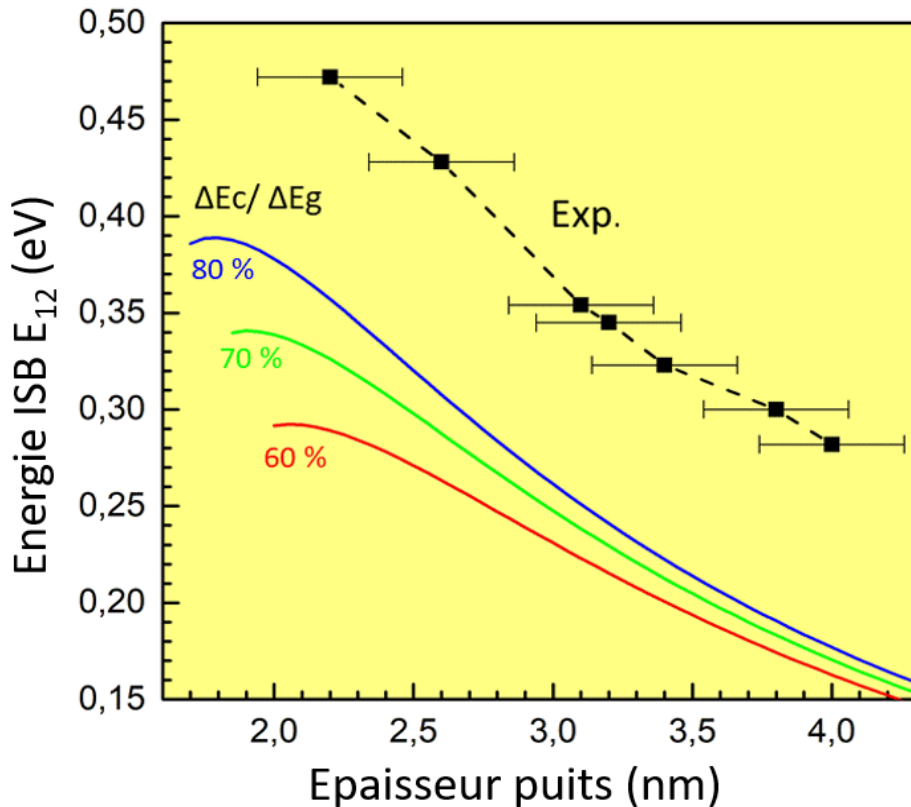


Figure 5.13 – Valeurs simulées (noir) et expérimentales (couleur) des échantillons de la série non dopés. Les simulations présentent l'énergie de la transition ISB E12 en utilisant trois valeurs différentes de discontinuité en bande de conduction 60 % (rouge), 70 % (vert) et 80 % (bleu).

L'objectif dans ce dernier cas est de simuler l'effet de la variation de la teneur en Mg des barrières observées qui est observée lors des caractérisations structurales.

Il est à noter que l'évolution de l'énergie de transition mesurée par absorption photo-induite en fonction de l'épaisseur des puits suit bien qualitativement le résultat de la simulation. Le décalage en énergie est de l'ordre de 118 ± 9 meV et semble augmenter pour les faibles épaisseurs de puits. Pour expliquer cet effet systématique en absence du dopage, il faut prendre en compte la particularité du matériau ZnO et la nature du pompage interbande dans les puits.

En effet, l'énergie de liaison des excitons dans le ZnO massif est de 60 meV, valeur largement supérieure à l'énergie thermique à température ambiante (kT) et à celle rencontrée dans toutes les autres familles de semiconducteurs. Il s'en suit que les excitons dans ZnO peuvent survivre à des températures supérieures à la température ambiante. De plus, R. Ferreira et G. Bastard [Bast 92] ont montré sur l'exemple des puits quantiques GaAs/AlGaAs que cette énergie de liaison est exaltée en présence du confinement quantique. Cette exaltation a été mise en évidence dans les puits quantiques ZnO/ZnMgO par J.M. Chauveau et al. [Chau 08]. Ceci signifie qu'à température ambiante dans les puits quantiques ZnO/ZnMgO la spectroscopie photo-induite génère des excitons et non des porteurs libres comme dans le GaAs ou le GaN.

S. M. Sadeghi et M. Li [Sade 04] ont traité théoriquement l'effet de la présence des excitons sur l'absorption ISB. Ils ont montré que la présence de l'absorption ISB induit une transition de l'exciton hh_1e_1 vers l'exciton hh_1e_2 . Il est aussi à remarquer que la transition de l'exciton hh_1e_1 vers l'exciton hh_2e_1 est possible. Elle est toutefois moins probable puisque l'énergie et la force d'oscillateur de cette transition sont beaucoup plus faibles à cause de la valeur plus élevée de la masse effective de la bande de valence hh . En outre la transition de l'exciton hh_1e_1 vers l'exciton hh_2e_2 est interdite par les règles de sélection des transitions interbandes.

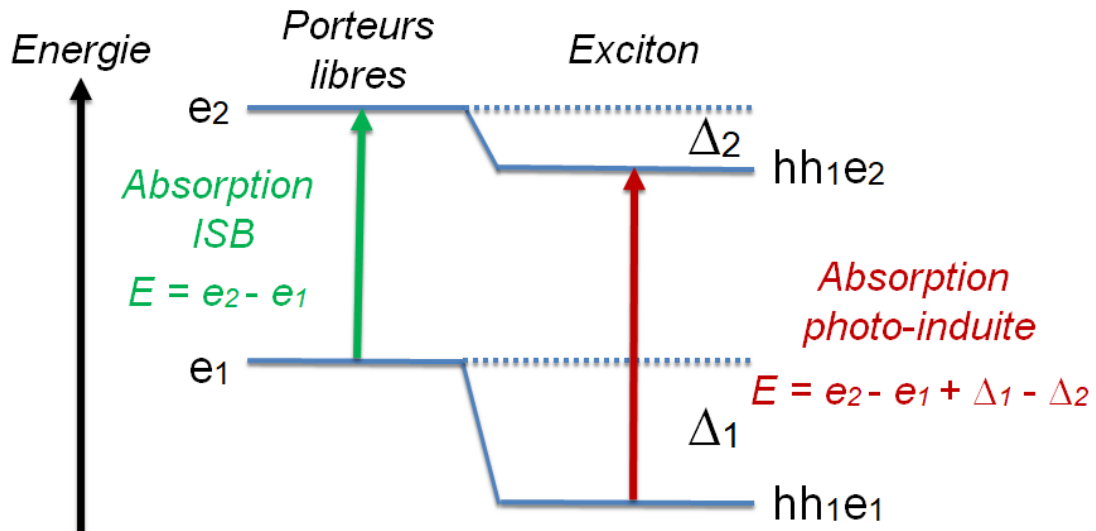


Figure 5.14 – Schéma d'une transition entre excitons induite par une absorption ISB

Comment comprendre alors le décalage vers le bleu de l'absorption ISB photo-induite par rapport à l'énergie de la transition ISB E_{12} calculée sans la présence des excitons, c'est-à-dire. en présence uniquement d'une population d'électrons ? L'interaction excitonique modifie l'énergie de chaque état, cependant cette modification n'est pas nécessairement la même pour l'état fondamental et l'état excité. En effet, R. Ferreira et G. Bastard [Bast 92] ont montré que l'énergie de liaison de l'exciton diminue lorsque l'épaisseur du puit augmente. On peut donc s'attendre à ce que l'énergie de liaison de l'exciton hh_1e_2 , Δ_2 , soit plus faible que celle de l'exciton hh_1e_1 , Δ_1 , puisque la fonction enveloppe de l'état e_2 est plus délocalisée que celle de l'état fondamental e_1 . L'énergie de la transition ISB photo-induite est alors donnée par :

$$E_{12}^{ph} = E_{12} + \Delta_1 - \Delta_2$$

Il s'ensuit que l'énergie de la transition ISB photo-induite est systématiquement décalée vers les hautes énergies par rapport à celle de la résonance ISB électronique, comme illustré sur la Figure 5.14. Ce décalage est donné par la différence des énergies de liaison excitonique hh_1e_2 et hh_1e_1 .

Je note que le calcul de ces énergies est complexe et sort du domaine de mon étude. Cependant il convient de noter que notre étude est la première démonstration expérimentale d'une transition entre excitons induite par une absorption ISB.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre sont présentées les premières absorptions ISB dans des hétérostructures ZnO/ZnMgO épitaxiées selon l'axe m non-polaire dans le MIR.

Ces absorptions sont en premier lieu observées pour des échantillons dopés. Les transitions ISB E_{12} s'étalent de 260 à 347 meV avec des élargissements à mi-hauteur d'environ 99 meV. Ces absorptions montrent de forts décalages vers le bleu par rapport aux transitions ISB E_{12} simulées, décalages attribués aux effets à n corps, conséquence du dopage élevé.

Dans ce chapitre sont ensuite exposées les premières observations de transitions ISB dans des hétérostructures similaires non dopées mesurées à l'aide de la spectroscopie ISB photo-induite.

Ces transitions ISB E_{12} s'étalent de 282 à 472 meV. Ces échantillons montrent de nouveau de forts décalages vers le bleu. L'absence de dopage proscrit l'intervention des effets à n corps dans le décalage vers le bleu. L'origine de ce décalage a été identifiée comme l'intervention d'un effet excitonique.

L'apparition de cet effet excitonique est rendu possible par la création de paires électron-trou induites par la spectroscopie ISB photo-induite et par la valeur élevée de l'énergie de liaison des excitons dans le ZnO massif (60 meV) qui est de surcroît exaltée par les effets du confinement quantique.

Ainsi les mesures révèlent non pas une transition ISB mais une transition entre excitons induite par la transition ISB.

Cet effet de la présence des excitons sur l'absorption ISB traité théoriquement par S. M. Sadeghi et M. Li [Sade 04] n'avait jusqu'à présent jamais été observé expérimentalement.

Chapitre 6

Détecteur à cascade quantique à courte longueur d'onde infrarouge à base de ZnO/ZnMgO

6.1	Introduction	113
6.2	Structure des QCD ZnO/ZnMgO	114
6.3	Croissance et fabrication des dispositifs	115
6.4	Spectroscopie d'absorption.....	117
6.5	Caractérisations électriques des dispositifs.....	118
6.6	Spectroscopie de photo-courant et évaluation de l'efficacité de transfert	120
6.7	Origine possible à la faible efficacité du QCD.....	124
6.8	Conclusion	127

Dans ce chapitre je rapporte la démonstration d'un détecteur à cascade quantique ZnO/ZnMgO. Comme il a été mentionné précédemment aucun dispositif à cascade quantique ZnO/ZnMgO n'avait été démontré à ce jour.

Les résultats suivants présentent le fonctionnement du premier QCD ZnO/ZnMgO. Ils sont l'aboutissement de la collaboration élaborée dans le cadre du projet européen ZOTERAC. L'épitaxie a été réalisée au CRHEA par Nolwenn Le Biavan, Maxime Hugues et Jean-Michel Chauveau, la fabrication de dispositifs en salle blanche a été effectuée au TU Wien par Borislav Hinkov et Gottfried Strasser. Certaines simulations ont été conduites à l'ISOM de Madrid par Miguel Montes Bajo et Adrian Hierro. Au sein du C2N j'ai pour ma part mené la conception des structures, leur caractérisation électrique, ainsi que les caractérisations électro-optiques des dispositifs.

6.1 Introduction

La structure wurtzite de ZnO/ZnMgO est un nouveau matériau pour les dispositifs ISB. En effet, des absorptions ISB ont récemment été observées dans des hétérostructures épitaxiées selon l'axe c polaire et l'axe m non polaire. La possibilité de croissance selon l'axe m non polaire est un avantage considérable pour la conception de dispositifs à cascade. En effet selon cet axe m non polaire, le champ interne est totalement absent dans ces structures. Elles ne sont donc pas influencées par les discontinuités de polarisation spontanée entre chaque couche. A ce titre le ZnO dévoile son premier avantage par rapport au GaN dont la croissance selon l'axe m présente encore des difficultés. Le second avantage est la possibilité d'épitaxier les hétérostructures ZnO/ZnMgO sur des substrats ZnO orientés selon le plan m. En effet ces substrats disponibles à faible coût permettent l'obtention d'échantillons à faible concentration de défauts.

6.2 Structure des QCD ZnO/ZnMgO

La Figure 6.1 présente une période de la structure du QCD que j'ai optimisée. Le diagramme de bande a été obtenu par résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger-Poisson. Le premier puits de la région active a une épaisseur de 2.6 nm. Ce puits est dopé n avec du Ga à la concentration de $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. L'extracteur est composé d'une alternance de couches dont les épaisseurs sont 1.5/0.9/1.5/1.2/1.3/1.7/1.2 nm (les valeurs soulignées correspondent aux épaisseurs des barrières ZnMgO). Les barrières sont un alliage ZnMgO dont la concentration en Mg est fixée à 40 %. Cette structure a été conçue pour absorber le rayonnement à la longueur d'onde de $3.7 \mu\text{m}$.

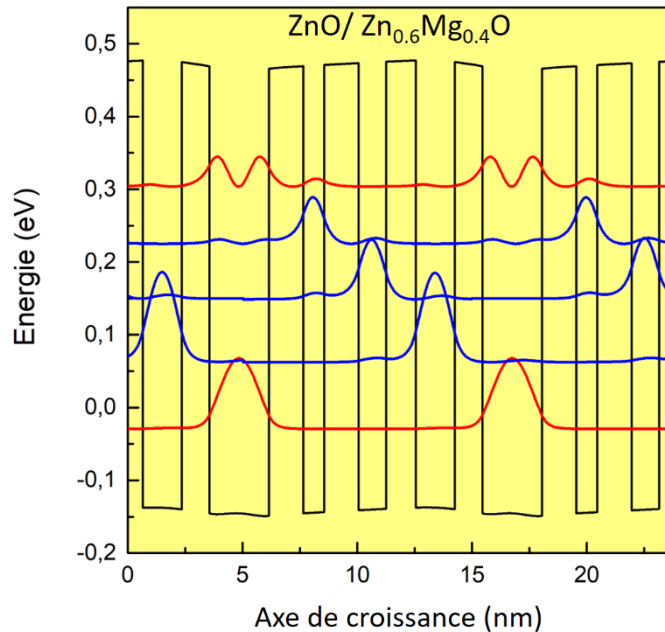


Figure 6.1 – Profil en bande de conduction du QCD originellement conçu.

La conception de ce dispositif a été développée pour générer un fort recouvrement entre les fonctions d'onde du premier état excité du puits actif avec l'état fondamental du premier puits de l'extracteur. Ce fort recouvrement est réalisé en forçant la pénétration de la fonction d'onde de l'état excité dans le premier puits de l'extracteur. Ainsi l'extraction des électrons photoexcités du puits actif vers l'extracteur est renforcée via l'émission de phonon LO. En outre l'épaisseur des puits de l'extracteur est conçue pour que les différents états de la cascade soient écartés d'une énergie proche ou légèrement supérieure à l'énergie du phonon LO. Cependant l'alignement des états peut être perturbé par l'effet de la courbure de bande issue du dopage. L'effet de la courbure de bande sur l'alignement des états est développé plus loin dans ce chapitre.

6.3 Croissance et fabrication des dispositifs

La croissance du QCD MIR ZnO/ZnMgO a été effectuée au laboratoire du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) du CNRS par N. Le Biavan, M. Hugues et J. M. Chauveau. L'échantillon a été épitaxié sur un substrat ZnO orienté selon le plan m non polaire de dimension $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (Crystec). Avant l'épitaxie de l'hétérostructure, le substrat a été recuit à 1065°C sous plasma oxygène afin de révéler les marches atomiques. L'hétérostructure a été épitaxiée dans un système MBE (RIBER, Epineat) équipé de cellules de zinc (Zn) et de magnésium (Mg) et d'une cellule de gallium (Ga) fournissant le dopage de type n . L'oxygène actif a été fourni par une cellule plasma (420 W avec un flux établi à 0.3 sccm). La température du substrat a été fixée à 420°C pendant l'épitaxie. Les flux en espèces atomiques Zn et O ont été ajustés pour être proche de la stœchiométrie afin de limiter la concentration de défauts avec une vitesse de croissance de 170 nm/h. L'hétérostructure est déposée sur une couche tremplin de ZnO épaisse de $1 \mu\text{m}$. Cette couche, dopée à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, sert de couche de contact inférieure puis est suivie par l'hétérostructure de ZnO/Zn_{0.6}Mg_{0.4}O. Trois échantillons ont été épitaxiés avec 20, 30 et 40 périodes. La croissance se termine par la couche de contact supérieure de ZnO épaisse de 100 nm dopée à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

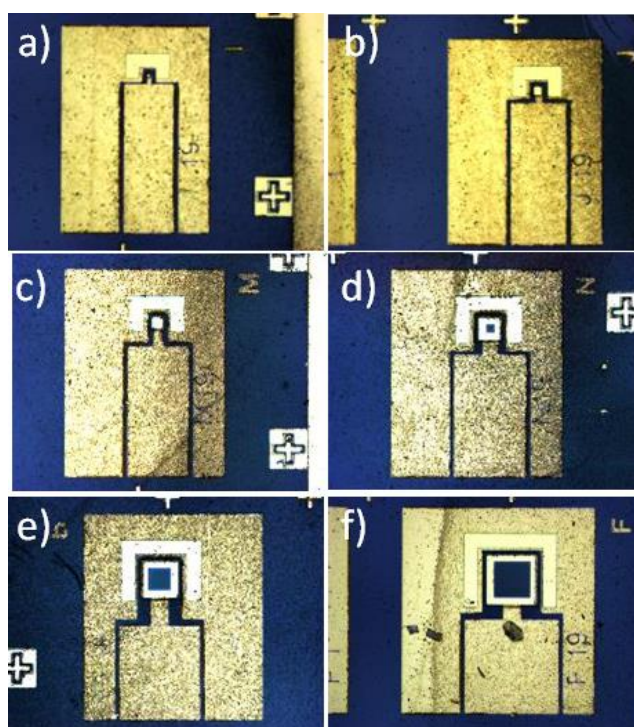


Figure 6.2 – Images par microscopie optique des mésas carrées de dimension a) 10×10 , b) 20×20 , c) 30×30 , d) 50×50 , e) 75×75 et f) $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Des inspections optiques effectuées sur les échantillons de 30 et 40 périodes ont révélé la présence de fissures. En revanche l'échantillon contenant 20 périodes ne présente pas de fissure et c'est celui-ci que j'ai choisi pour fabriquer les dispositifs. Néanmoins la présence d'ondulation des couches 2D, débutant de la couche de contact inférieure jusqu'à la couche de contact supérieure, spatialement cohérente selon l'axe m de croissance, fut observée sur des échantillons similaires (voir chapitre 5). Cette observation a été réalisée par microscopie électronique à transmission et par tomographie par sonde atomique assistée par laser. Ce phénomène est inhérent à l'épitaxie des cristaux de wurtzite selon le plan m et provient de la différence de diffusion des ad-atomes dans les couches selon les axes c polaire et a non polaire. En outre la tomographie par sonde atomique a montré des variations de 10 % de la concentration en Mg dans les barrières. Cependant ces mesures ont montré que les interfaces

entre les couches étaient particulièrement abruptes et que les épaisseurs des puits quantiques ZnO obtenues sont proches des valeurs nominales avec une précision de ± 1 monocouche (0.23 nm).

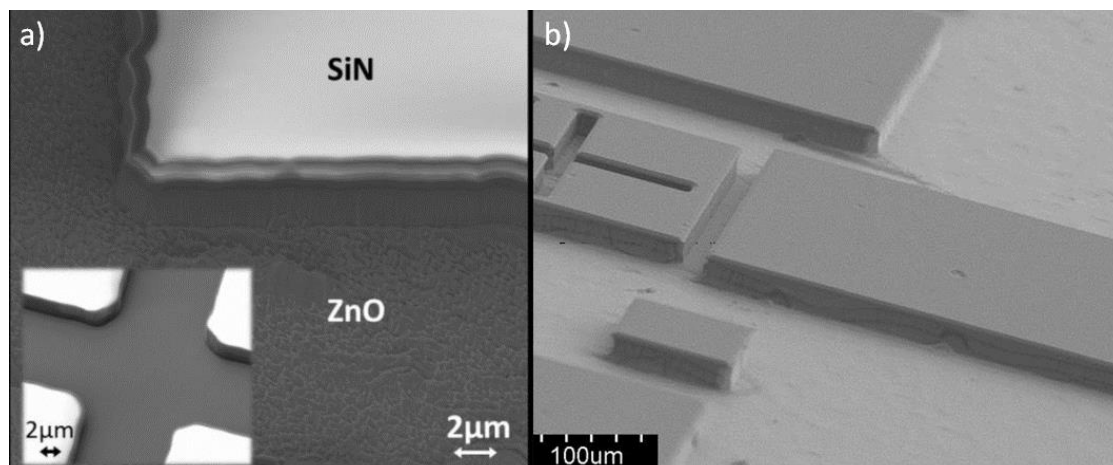
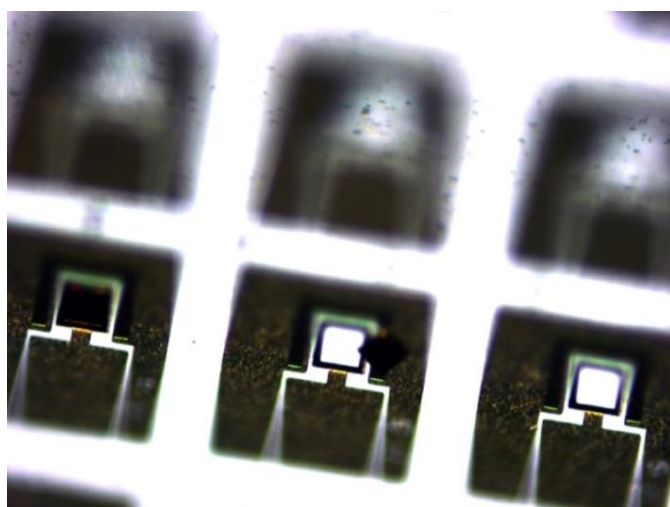


Figure 6.3 – Images TEM de mésas a) après gravure physique à base de CH_4 présentant des ébréchures au niveau des facettes latérales et des surfaces rugueuses, b) après gravure chimique à base de H_3PO_4 .

A partir d'un échantillon de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, 260 mésas carrées de dimension 10×10 , 20×20 , 30×30 , 50×50 , 75×75 et $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$ ont été fabriquées en salle blanche à TU-Wien et sont présentées dans les Figures 6.2 et 6.4. La métallisation de la couche de contact supérieure est restreinte au périmètre de la méssa permettant l'irradiation du dispositif par la face supérieure de l'échantillon (côté hétérostructure) sous incidence à l'angle de Brewster. Les mésas sont gravées à l'aide d'un plasma RIE de $\text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{Ar}$ avec pour proportion 30-3-3 sccm. Dans la chambre de gravure la pression est stabilisée à 20 mTorr avec un champ RF à 250 W et un champ ICP à 200 W. La vitesse de gravure pour cette recette est évaluée à 50 nm/min. Le temps de gravure est de 17 min pour atteindre le milieu de la couche de contact inférieure. Cette gravure physique est effectuée à l'aide d'un masque en SiN (dont la sélectivité ZnO:SiN est $> 1:10$). Ce masque a pour objectif de minimiser les sur- et sous-gravures afin de développer des facettes latérales les plus verticales possibles. Cette gravure produit cependant des ébréchures sur les facettes latérales de l'échantillon et des surfaces rugueuses. Ensuite une gravure chimique est réalisée à l'aide d'une dilution de $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ (1:10) pour lisser ces imperfections issues de la gravure sèche. Le résultat des différentes gravures est présenté dans la Figure 6.3.



Après la gravure, des contacts ohmiques en Ti/Au (5/200 nm) non-recuits sont déposés par évaporation sur les couches de contact inférieure et supérieure de ZnO dopées à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Finalement les facettes latérales des dispositifs mises à nues sont traitées par un bain de H_2O_2 à $95 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 min pour passer les facettes latérales des mésas et supprimer les courants de fuite.

Figure 6.4 – Image par microscopie optique des mésas carrées de dimension $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$

6.4 Spectroscopie d'absorption

J'ai préparé les échantillons sous forme d'un guide *multi-passages* après polissage mécanique du substrat et des deux facettes à 45°. La longueur des échantillons a été choisie pour que la lumière subisse deux réflexions totales dans les prismes c'est-à-dire quatre passages dans la région active. Les mesures de transmission ont été réalisées à 77 K et à 300 K, les guides multi-passages placés sur le doigt froid d'un cryostat inséré dans la chambre principale de l'interféromètre Brüker Vertex 70v. La lumière infrarouge a été polarisée à l'aide d'un polariseur à grille en KRS-5 puis focalisée à incidence normale sur la facette d'entrée et collectée en sortie de l'échantillon par un *beam condenser*, outil commercialisé par Bruker. J'ai utilisé un détecteur DTGS, détecteur sensible dans la gamme du MIR. Le schéma du montage expérimental utilisé est présenté en *Figure 4.1*.

Les spectres de transmission effectués à 77K et 300 K sont présentés dans la *Figure 6.5*. Une résonance polarisée TM est identifiée à 416 meV (2.98 μm) avec un élargissement à mi-hauteur (FWHM) de 112 meV à 77 K. L'absorbance par puits quantique est évaluée à 5.8×10^{-3} sous une incidence de 45°. Cette valeur relativement faible est la conséquence de la masse effective élevée du ZnO, ce qui se traduit par des forces d'oscillateur relativement faibles comparées à d'autres semiconducteurs comme le GaAs. On note que l'absorption ISB mesurée est décalée vers le bleu par rapport aux prédictions des simulations. C'est la conséquence du *depolarization shift* qui provient de l'oscillation collective du plasma d'électrons qui écrante le champ électrique. Ce décalage est important puisqu'il résulte du dopage élevé dans ce dispositif mais aussi de la faible valeur de la constante diélectrique du ZnO (3.69).

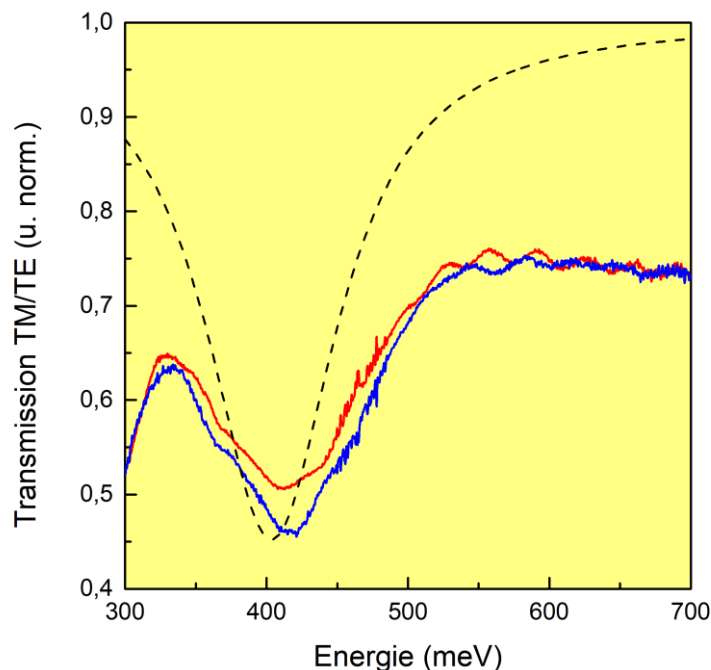


Figure 6.5 – Ratio des polarisations TM/TE des spectres de transmission de l'échantillon effectués à 77 K (bleu) à 300 K (rouge) et simulée (pointillé noir)

La longueur du dipôle ISB de la transition E_{12} du puits actif est évaluée à 0.6 nm par mes simulations. En me basant sur l'élargissement mesuré expérimentalement, j'estime la densité électronique dans le puits actif à $4.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Cette densité correspond à une concentration volumique de $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, proche de la concentration nominale de dopage. En utilisant cette concentration surfacique, l'énergie à 77 K du niveau de Fermi est calculée pour être de 45.7 meV supérieure à l'énergie

de l'état fondamental du puits actif. A l'aide des paramètres extraits des mesures, des simulations menées à l'ISOM prévoient une absorption aux alentours de $3 \mu\text{m}$ basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger-Poisson (en utilisant l'approximation de la masse effective, en prenant en compte les effets à N corps et en utilisant une fonction diélectrique non isotropique, présentée dans la référence [Mont 17], incluant l'interaction de la lumière avec le réseau cristallin, les porteurs libres dans le plan des couches et des transitions ISB hors du plan des couches). La simulation est présentée en trait noir pointillé sur la *Figure 6.5*.

6.5 Caractérisations électriques des dispositifs

Les caractéristiques I-V, que j'ai mesurées à 300 K et 77 K, montrent que 86 % de ces dispositifs fabriqués sont opérationnels. Les caractéristiques I-V de 17 QCD de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ sont présentées dans la figure 6.3. Les courbes I-V exhibent le comportement asymétrique d'une diode comme attendu pour un dispositif présentant un profil en bande de conduction asymétrique.

On observe une faible dispersion des courbes I-V des 17 mésas présentées dans la *Figure 6.6*. La résistance à 0 V extraite de ces mésas de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ s'échelonne de 1.42 à 1.53 k Ω à 300 K.

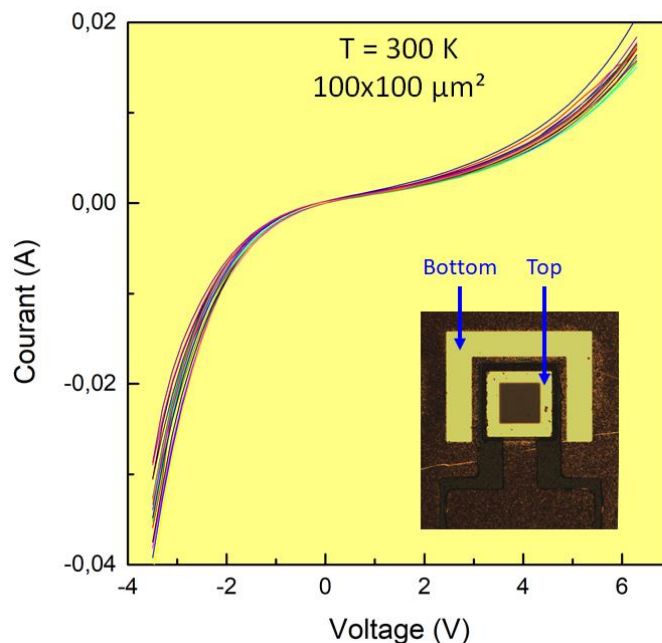


Figure 6.6 – Caractéristiques I-V à température ambiante de 17 mésas dont les dimensions sont de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

La *Figure 6.7* présente les caractéristiques J-V, c'est-à-dire la densité de courant en fonction de la tension, pour toutes les dimensions de mésas à 78 et 300 K. On note l'absence de dispersion des différentes courbes, claire indication que le courant est proportionnel à la surface du dispositif et par conséquent que les courants de fuite des facettes latérales sont négligeables. A contrario les courbes J-V des mésas de différentes dimensions ne se superposent pas à 78 K suggérant qu'à cette température le courant est dominé par les courants de fuite des facettes latérales.

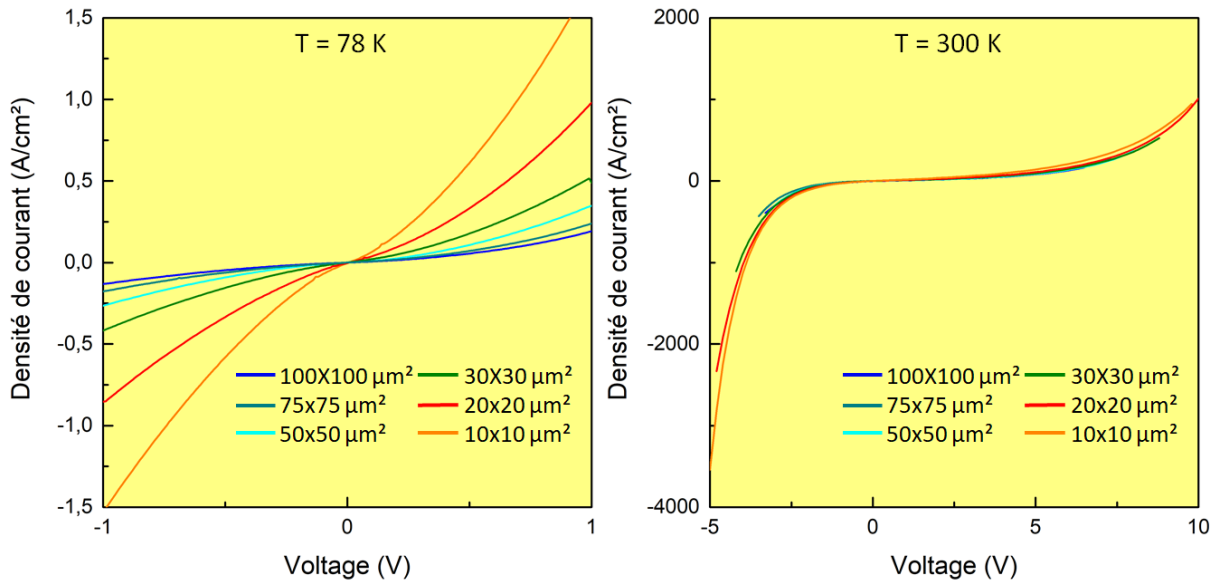


Figure 6.7 – Caractéristiques J-V à 77 et 300 K de QCD dont les dimensions des mésas s'échelonnent de 10x10 à 100x100 μm^2 .

De surcroît on remarque que R_0 , la résistance à 0 V, est inversement proportionnelle au périmètre de la méso et non proportionnelle à la surface de celui-ci comme illustré sur la *Figure 6.8*. La valeur de R_0 augmente de 71.7 k Ω (1.52 k Ω) à 300 K jusqu'à 1.75 M Ω (0.18 M Ω) à 77 K pour les mésas de dimension 10x10 μm^2 (100x100 μm^2).

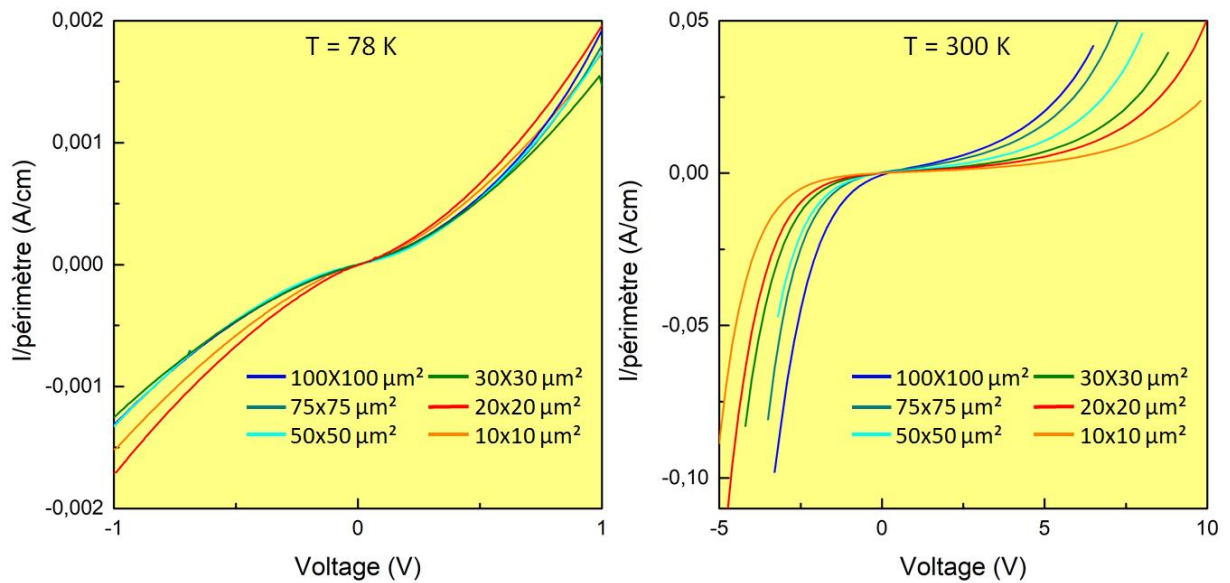


Figure 6.8 – Caractéristiques I-V rapportées au périmètre de QCD dont les dimensions des mésas s'échelonnent de 10x10 à 100x100 μm^2 à 77 et 300 K.

La *Figure 6.9* montre la courbe d'Arrhenius de R_0A . L'énergie d'activation à 300 K est évaluée aux alentours de 180 meV et diminue rapidement à basse température en raison de l'apparition des courants de fuite liés aux facettes latérales. On note que l'énergie d'activation E_a est proche de l'énergie séparant l'état fondamental du puits actif de l'état fondamental du premier puits de l'extracteur, propriété en accord avec la référence [Gome 08].

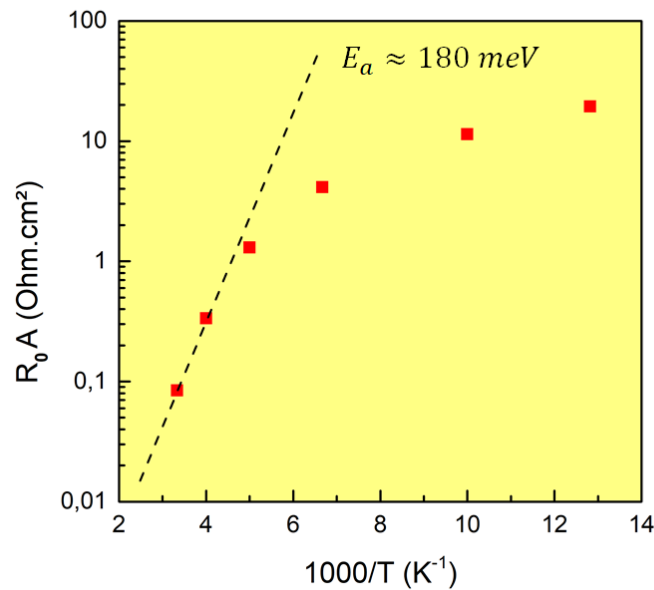


Figure 6.9 – Courbe d'Arrhenius de R_0A en fonction de l'inverse de la température. Les points sont les mesures expérimentales et la ligne pointillée l'énergie d'activation à 300 K.

6.6 Spectroscopie de photo-courant et évaluation de l'efficacité de transfert

J'ai procédé à la spectroscopie de photo-courant sur des QCD dont la dimension des mésas est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. J'ai mené les expériences de spectroscopie à l'aide d'un interféromètre à transformée de Fourier (TFIR) Brüker Vertex 70v. Le montage expérimental est présenté en Figure 6.10.

Afin d'enregistrer des spectres dans le domaine du MIR, la source lumineuse utilisée est un corps noir de type *glow bar*, la séparatrice de l'interféromètre est en KBr. La lumière de la source est polarisée avec un polariseur à grille en KRS-5 transparent dans la gamme du MIR. Pour amplifier la sensibilité des mesures le faisceau lumineux issu de la *glow bar* est haché mécaniquement à une fréquence de l'ordre de 200 Hz et une détection synchrone est utilisée pour extraire le changement induit dans le photo-courant mesuré par le QCD avec le spectromètre fonctionnant en mode *step-scan* (pas-à-pas). Le faisceau lumineux incident sur la surface supérieure des QCD est focalisé à l'angle de Brewster (62°) à l'aide d'un miroir parabolique d'une focale de 100 mm.

La Figure 6.11 présente les spectres de photo-courant à 77 K pour une lumière polarisée TM (rouge) et TE (bleu). On observe que le spectre de photo-courant est fortement polarisé TM comme attendu pour un détecteur basé sur une absorption ISB. Le signal résiduel présent en polarisation TE peut survenir en raison de la diffraction de la lumière sur les facettes latérales de la méso. Il peut aussi avoir pour origine la corrugation dans le plan des puits comme observé par M. Montes Bajo et al. [Mont 18b]. Le spectre de photo-courant montre une résonance à 443 meV ($2.8 \mu\text{m}$) avec un élargissement à mi-hauteur (FWHM) de 97 meV. Cette résonance est légèrement décalée vers le bleu par rapport aux mesures d'absorption. Ce décalage spectral couplé à un élargissement plus fin suggère que l'extraction des électrons photoexcités du puits actif vers l'extracteur pourrait être favorisée dans les régions où les barrières possèdent une concentration en Mg plus élevée.

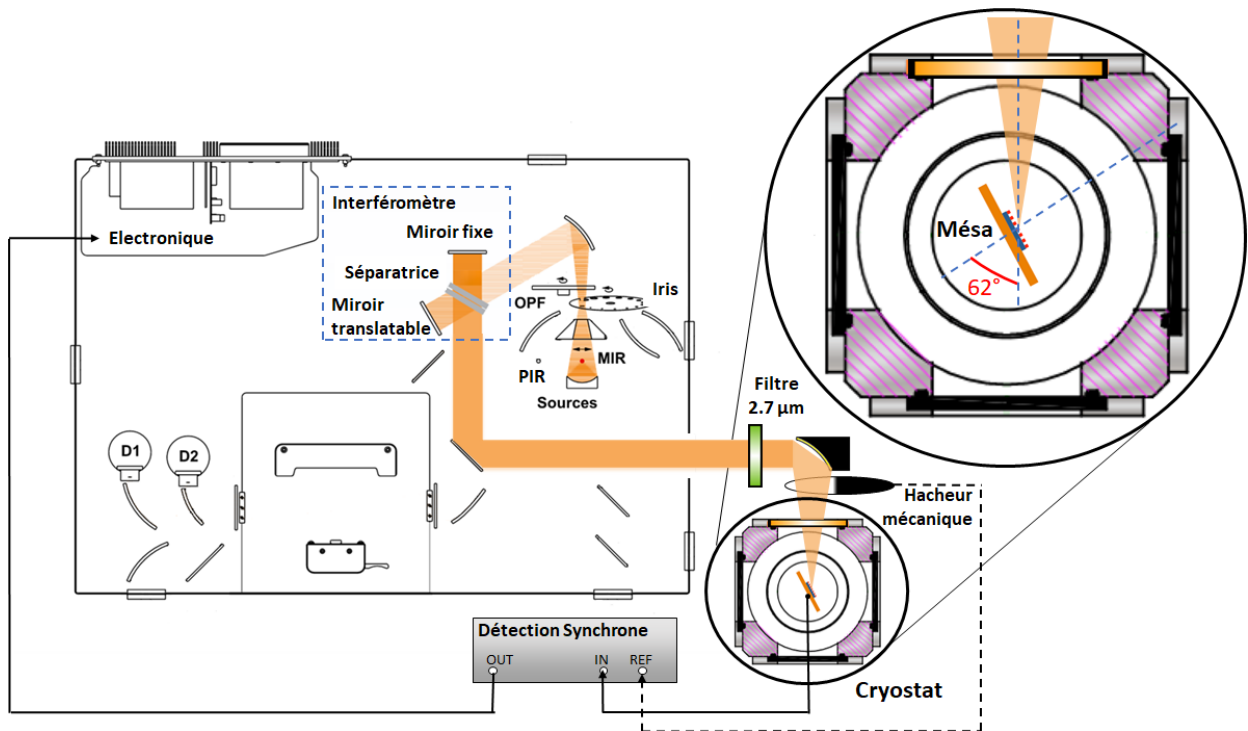


Figure 6.10 – Schéma du dispositif expérimental de la spectroscopie de photo-courant.

J'ai mesuré la réponse des QCD en collaboration avec S. Derelle et J. Jaeck de l'ONERA. La réponse d'une mesa de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ est mesurée à l'aide d'un corps noir à 1200°C et d'un filtre passe-bande centré à $2.7 \mu\text{m}$ (proche de la résonance du spectre de photo-courant dont la transmission est évaluée à 0.792 à $2.7 \mu\text{m}$). On peut remarquer que la transmission du filtre et le maximum du pic de photo-courant sont légèrement décalés. Afin d'évaluer la réponse du QCD au niveau du pic de photo-courant, le rapport de la valeur au pic du photo-courant sur la valeur du photo-courant à $2.7 \mu\text{m}$ est estimé à 1.149 et sera multiplié par la valeur de la réponse déterminée à $2.7 \mu\text{m}$. J'ai mesuré à l'aide de la technique du couteau, la dimension du faisceau focalisé à l'aide d'un miroir parabolique de 100 mm de focale. L'intégration de l'extension spatiale verticale et horizontale du faisceau lumineux au point focal du miroir parabolique est évaluée pour être respectivement de 31.7 et 31.6 . L'intégrale sur $100 \mu\text{m}$ au centre de l'extension spatiale verticale et horizontale est de 1.61 et 0.737 . La puissance mesurée du faisceau lumineux focalisé et transmis après le filtre passe-bande est de 1.3 mW . Une mesa de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ reçoit alors une puissance de $0.651 \mu\text{W}$ à l'angle de Brewster.

L'intensité du photo-courant est gouvernée par l'expression suivante :

$$I = \frac{1}{2} R_p \int_{-\infty}^{+\infty} R(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

avec R_p la photo-réponse à λ_p , $R(\lambda)$ le spectre de photo-courant normalisé et $P(\lambda)$ le spectre de la puissance optique incidente sur le détecteur. La puissance optique incidente sur le détecteur $P(\lambda)$ est dépendante du type de source lumineuse utilisée mais aussi de la configuration expérimentale qui se développe de la façon suivante :

$$P(\lambda) = W(\lambda) \sin^2\left(\frac{\Omega}{2}\right) A C_F \cos(\theta)$$

avec $W(\lambda)$ la densité spectrale de la source lumineuse utilisée qui, dans notre cas, est un corps noir convolué avec le spectre de transmission du filtre à $2.7 \mu\text{m}$, Ω le champ de vue du détecteur, A la section efficace du détecteur, C_F le facteur de couplage et θ l'angle d'incidence. En outre le facteur de couplage se développe selon l'expression :

$$C_F = T (1 - r) C^*$$

avec T la transmission des différentes optiques utilisées (filtres, fenêtres, lentilles,...) rencontrées sur le chemin optique, r la réflectivité de la surface incidente du détecteur et C^* le facteur lié au hacheur mécanique dont la valeur dans le cas idéal est 0.5.

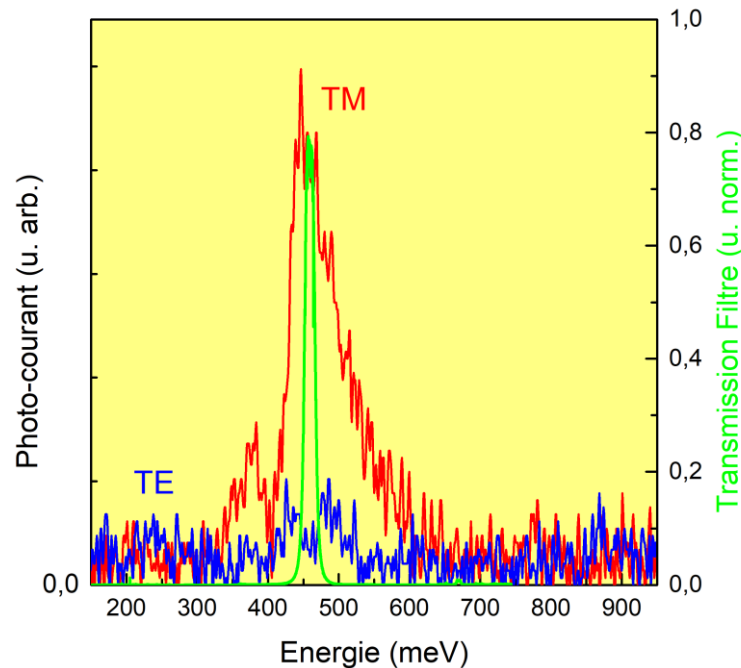


Figure 6.11 – Spectre de photo-courant à 77K pour une lumière polarisée TM (rouge) et TE (bleu) effectué sur une méso d'une dimension de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ illuminée à l'angle de Brewster et le spectre de transmission du filtre à $2.7 \mu\text{m}$ (vert).

Le photo-courant de 19.2 pA est mesuré avec le filtre passe-bande à $2.7 \mu\text{m}$, à l'aide d'une détection synchrone en intégrant le signal pendant 3 s. En corrigeant cette valeur par la réponse spectrale du filtre passe-bande et de la fenêtre ZnSe du cryostat (dont la transmission est évaluée à 0.705 à $2.7 \mu\text{m}$) et en prenant en compte la dimension du spot lumineux sur les méso, on trouve une réponse de l'ordre de 0.15 mA/W pour une lumière polarisée TM sous une illumination à l'angle de Brewster. La réflectivité r de la surface incidente du détecteur est prise à 0 et C^* , le facteur lié au hacheur mécanique utilisé est 0.5. L'utilisation d'un réseau de diffraction ou d'un biseau à 45° permettrait l'augmentation de la photo-réponse. L'utilisation d'un guide d'onde afin de coupler parfaitement la lumière TM à l'absorption ISB permettrait de bénéficier d'une absorption totale, d'améliorer de deux ordres de grandeur l'amplitude de la photo-réponse [Sakr 13].

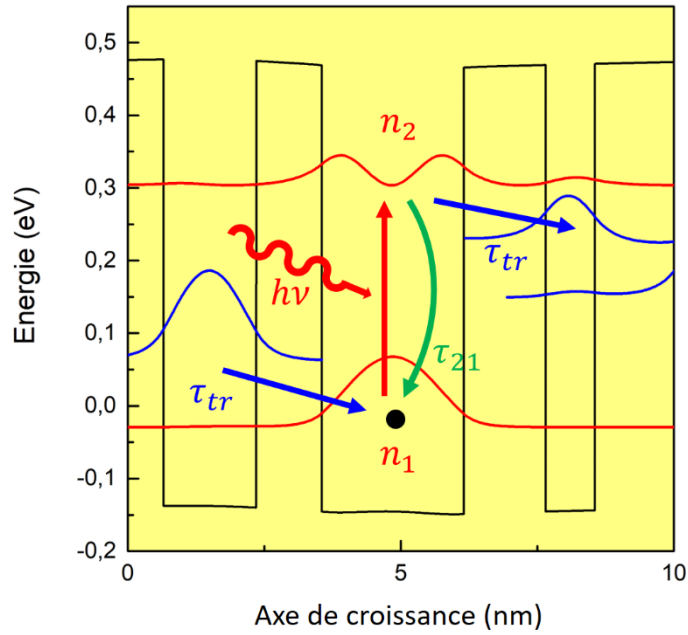


Figure 6.12 – Schéma de l'évolution des populations électroniques des états du puits actif.

Basée sur la réponse mesurée, l'efficacité du transfert électronique d'une période à la suivante, η , peut être évaluée. Le photo-courant, I_{pc} , est déterminé par la quantité d'électrons photoexcités transférés dans l'extracteur soit :

$$I_{pc} = \frac{n_2 e}{\tau_{tr}} S$$

avec n_2 la population électronique de l'état excité du puits quantique actif, τ_{tr} le taux de relaxation ISB de l'état excité du puits quantique actif vers l'extracteur présenté dans la Figure 6.12 et S la surface de l'échantillon. De même le courant parasite de relaxation, I_r , de l'état excité vers l'état fondamental du puits actif est déterminé par la quantité d'électrons photoexcités qui relaxe via ce canal parasite soit :

$$I_r = \frac{n_2 e}{\tau_{21}} S$$

avec τ_{21} le taux de relaxation de l'état excité vers l'état fondamental du puits quantique actif présenté dans la Figure 6.12.

Ces courants sont contrôlés par la population électronique de l'état excité qu'il convient donc de déterminer. Cela nécessite l'utilisation des équations de population appliquées à cette situation présentée dans la Figure 6.12. En supposant la relaxation des électrons à travers l'extracteur comme instantanée, ces équations se développent de la manière suivante :

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{n_2}{\tau_{21}} + \frac{n_2}{\tau_{tr}} - \frac{\alpha L I}{h\nu}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_{21}} - \frac{n_2}{\tau_{tr}} + \frac{\alpha L I}{h\nu}$$

A l'équilibre, la population de l'état excité du puits actif est :

$$n_2 = \frac{\alpha L I}{h\nu} \left(\frac{\tau_{21}\tau_{tr}}{\tau_{21} + \tau_{tr}} \right)$$

De cette manière, on a :

$$I_{pc} + I_r = n_2 S \left(\frac{1}{\tau_{21}} + \frac{1}{\tau_{21}} \right) = \frac{\alpha L}{h\nu} I S e = \frac{\alpha L}{h\nu} P e$$

La réponse R est définie par I_{pc}/P , la valeur du photo-courant sur la puissance incidente, ainsi :

$$R + \frac{I_r}{P} = \frac{\alpha L}{h\nu} = \frac{ae}{E_{12}}$$

L'efficacité du transfert électronique d'une période à la suivante, η , est définie par le rapport du photo-courant sur la somme du photo-courant et des courants des canaux de conduction parasites. Ces canaux parasites sont les phénomènes de relaxation ISB dans le puits actif, de la relaxation des états de la cascade vers l'état fondamental de la période précédente ou de la relaxation de l'état excité du puits actif vers l'état du dernier puits de la cascade de la période précédente. En se basant sur la définition de l'efficacité du transfert, en considérant uniquement la relaxation dominante ISB et en supposant que l'intensité lumineuse est homogène dans l'échantillon, η se développe selon l'expression suivante :

$$\eta = \frac{I_{pc}}{I_{pc} + I_r} = \frac{I_{pc}/P}{\frac{ae}{E_{12}} - \frac{I_{pc}}{P} + \frac{I_r}{P}}$$

soit

$$\eta = \frac{E_{12}R}{ae}$$

E_{12} est l'énergie de la transition ISB, R la réponse, a l'absorbance par puits évaluée à 5.8×10^{-3} et e la charge de l'électron.

L'efficacité est ainsi évaluée à ~ 1.15 %. Cette valeur est relativement faible comparée au meilleur résultat publié jusqu'à maintenant dans un système GaN/AlGaIn[Sakr 12c].

6.7 Origine possible à la faible efficacité du QCD

La faible valeur de l'efficacité d'extraction pourrait être attribuée aux fluctuations de la concentration en Mg qui ont été révélées par les mesures de tomographie par sonde atomique (présentées dans le chapitre 5) ainsi qu'à la courbure de bande induite par la présence du dopage dans le puits actif. La *Figure 6.13* présente le profil de la bande de conduction d'une période du QCD avec deux concentrations en Mg dans les barrières de respectivement 30 % et 50 %. Il est résolu à l'aide de l'équation de Schrödinger-Poisson en utilisant l'approximation de la masse effective. L'énergie séparant l'état excité du puits actif et l'état fondamental du premier puits de l'extracteur est d'environ 91 meV pour la structure composée de barrières avec une concentration de 30 % en Mg tandis que pour la structure avec une concentration de 50 % en Mg, cette énergie est résonante avec l'énergie du phonon LO du ZnO (72 meV). Le temps de relaxation par interaction électron-phonon LO dans un semiconducteur massif est proportionnel à $|Q^2|$ avec Q le vecteur d'onde du phonon LO. En

conséquence le temps de relaxation est attendu plus important lorsque l'écartement en énergie entre deux niveaux est plus élevé, ce qui est le cas avec la structure possédant une concentration de 30 % en Mg. De plus il a été montré, en considérant le caractère bidimensionnel du confinement, que les transitions assistées par émission de phonons LO sont dominées par les modes d'interface des phonons conduisant à des temps de relaxation extrêmement courts à la résonance avec le phonon LO [Educ 93]. L'efficacité du transfert des électrons photoexcités dans l'extracteur devrait être favorisée dans les structures à forte concentration en Mg.

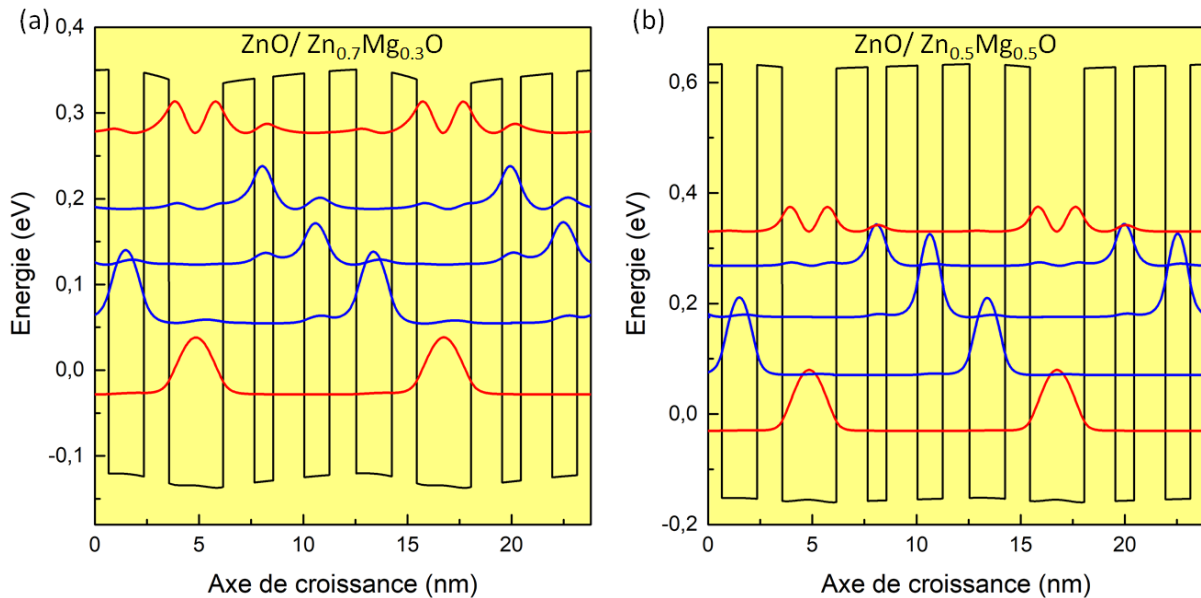


Figure 6.13 – Profil de bande de conduction pour les structures de QCD dopées pour des concentrations en Mg dans les barrières de 30 % (a) et de 50 % (b).

En outre, la structure dont la concentration en Mg est de 30 % présente le premier état excité du puits actif qui est délocalisé dans le dernier puits de l'extracteur, ce qui ouvre un canal de diffusion parasite désexcitant les électrons dans le même puits et réduisant la photo-réponse.

Ces différents effets peuvent expliquer le léger décalage vers le bleu du spectre de photocourant par rapport aux mesures de transmission.

Lors des mesures de photo-courant d'un QCD dont la méso a une dimension de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, mesures effectuées avec le corps noir de l'interféromètre Vertex 70v, l'intensité du photo-courant a été évaluée à différentes températures comme présenté sur la *Figure 6.14*. Cette intensité a été mesurée à l'aide d'une détection synchrone dont le temps d'intégration est de 3 s.

La phase du photo-courant du dispositif modulé à la fréquence du hacheur mécanique est mesurée à l'aide de la détection synchrone à 77 K. Puis en fixant cette phase mesurée à -2.17° , la mesure du photo-courant est effectuée à différentes températures de 77 jusqu'à 300 K. Le photo-courant augmente avec l'élévation de la température du dispositif dans un premier temps. La valeur maximale du photo-courant atteint 23 pA à 150 K. Puis dans un second temps le photo-courant diminue jusqu'à 10 pA à 300 K. On note que le photo-courant persiste jusqu'à la température ambiante.

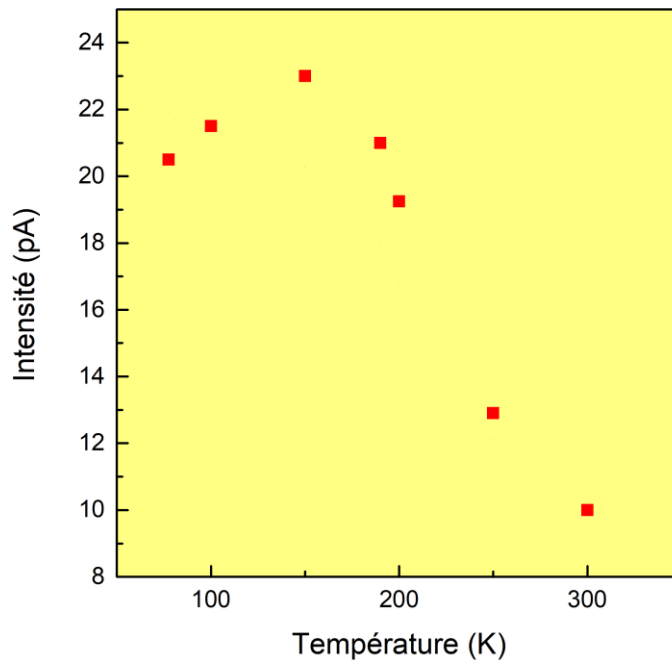


Figure 6.14 – Photo-courant d’un QCD pour une méso de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en fonction de la température, mesurée à l’aide d’une détection synchrone.

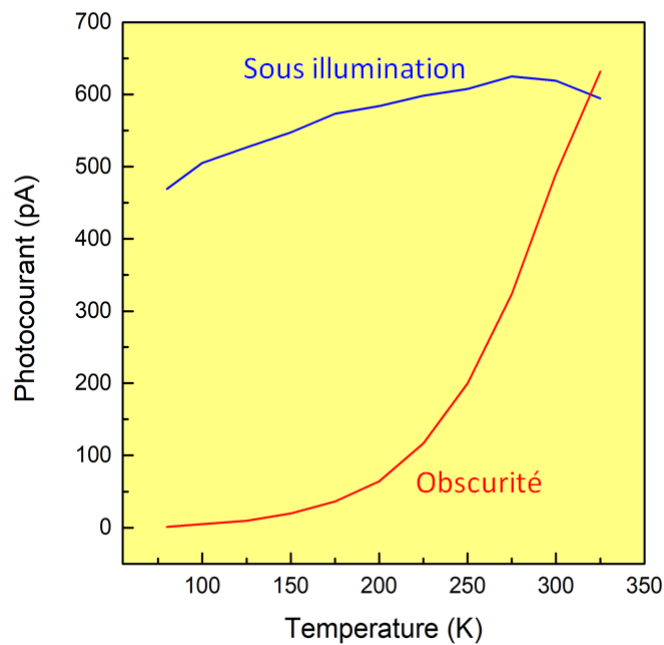


Figure 6.15 - Intensités du signal du courant sous illumination (bleu) et dans l’obscurité (rouge) d’un QCD pour une méso de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en fonction de la température mesurées à l’aide d’une détection synchrone avec une constante de temps de 1 s.

6.8 Conclusion

Dans ce chapitre je rapporte la démonstration du premier QCD ZnO/ZnMgO.

Les QCD ZnO/ZnMgO ont été épitaxiés par MBE sur substrat ZnO orienté selon l'axe m non polaire. L'échantillon montre une absorption ISB à $3 \mu\text{m}$ polarisée TM. A partir de cet échantillon des mésas de forme carrée, dont les dimensions s'échelonnent de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, ont été fabriquées en salle blanche. Les caractéristiques I-V révèlent que 86 % des 260 dispositifs sont opérationnels et que les courants de fuite surfaciques sont négligeables à haute température ce qui n'est pas le cas à 77 K.

La spectroscopie de photo-courant a été réalisée sur les mésas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Les dispositifs QCD révèlent alors une résonance dans le photo-courant à $2.8 \mu\text{m}$. Ce résultat est légèrement décalé vers le bleu par rapport à la mesure d'absorption ISB. Néanmoins la réponse du photo-courant persiste jusqu'à la température ambiante. Des mesures effectuées à l'aide d'une source calibrée ont montré une réponse de 0.15 mA/W sous une irradiation à l'incidence de l'angle de Brewster. Cette valeur nous permet d'évaluer une efficacité de transfert des électrons photoexcités d'une période à la suivante à 1.15 %. Cette efficacité relativement faible est la conséquence de la fluctuation de la teneur en Mg dans les couches.

Conclusion

Mes travaux avaient pour objectif la réalisation de dispositifs optoélectroniques dans la gamme du MIR jusqu'au THz et plus précisément de détecteurs et de lasers à cascade quantique à base de semiconducteurs à grande énergie de bande interdite, e.g. GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO. Une des propriétés remarquables de ces familles de semiconducteurs est leur forte énergie des phonons optiques LO (92 meV pour le GaN, 72 meV pour le ZnO). Cette propriété ouvre la voie à la réalisation de dispositifs THz dans une gamme spectrale très large (0.1-15 THz pour le GaN) inaccessible aux autres semiconducteurs III-V. C'est aussi un atout pour la démonstration de lasers THz à cascade quantique fonctionnant au-delà de la température ambiante (400 K) ce qui n'est pas possible pour les lasers GaAs/AlGaAs à cause de la faible énergie du phonon. Mes travaux ont porté sur la conception des dispositifs à cascade quantique, la caractérisation spectroscopique dans la gamme du THz des hétérostructures élaborées suivant différentes orientations cristallines et la démonstration de dispositifs fonctionnels. Il convient de noter qu'en ce qui concerne la famille de matériaux ZnO/ZnMgO élaborés sur plan aucune étude préalable des propriétés inter-sous-bandes n'avait été effectuée avant ma thèse. J'ai consacré beaucoup d'efforts pour remonter aux propriétés fondamentales de cette nouvelle famille de semiconducteurs. Beaucoup d'expériences de spectroscopie non relatées dans mon mémoire se sont révélées vaines apportant plus de questions que de réponses. J'ai néanmoins pu démontrer des effets physiques originaux comme par exemple l'existence de transitions entre excitons induites par l'absorption inter-sous-bandes à température ambiante.

Après une introduction générale dressant le contexte des technologies semi-conductrices pour l'optoélectronique infrarouge et l'état de l'art des dispositifs à cascade quantique, j'ai présenté dans le deuxième chapitre un récapitulatif des propriétés des semiconducteurs massifs GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO. Puis j'ai détaillé les méthodes de simulation employées pour la conception des structures. J'ai aussi décrit l'état de l'art des transitions inter-sous-bandes dans les puits GaN/AlGaIn et ZnO/ZnMgO orientés selon différents axes cristallographiques.

Dans le troisième chapitre, j'ai présenté les mesures de spectroscopie d'absorption THz dans différentes hétérostructures GaN/AlGaIn. Parmi les résultats marquants, j'ai observé les premières absorptions inter-sous-bandes dans des puits quantiques à marche élaborés par MOCVD dans la gamme de 4 à 10 THz à la fois sur substrat Si(111) et Si(110). J'ai aussi observé l'absorption inter-sous-bande THz dans des hétérostructures de GaN/AlGaIn semi-polaires.

Dans le quatrième chapitre, j'ai présenté mes travaux sur la conception de détecteurs THz à cascade quantique à base de GaN/AlGaIn. Ces structures reposent sur différentes stratégies destinées à atteindre la gamme THz basées sur la minimisation du champ interne. Puis j'ai proposé une structure de laser à cascade quantique simplifiée à base de GaN/AlGaIn dont la période de répétition est constituée de deux puits quantiques et reposant sur un mécanisme de population/dépopulation par émission de phonons LO.

Ce travail de développement de dispositifs à cascade pour le THz s'inscrit dans un travail plus large qui a pour objectif la compréhension des processus dominants intervenant dans le transport électronique dans ces structures. Ce travail démarrera dans un futur proche puisque des échantillons basés sur les structures de détecteurs et de lasers à cascade quantique proposées dans ce manuscrit ont été épitaxiés. La première partie de ce travail sera la fabrication en salle blanche des dispositifs puis

leurs caractérisations. Finalement des études de leur fonctionnement sous champ magnétique tenteront d'identifier les processus de relaxation dominants afin d'optimiser *in fine* les dispositifs.

Dans le cinquième chapitre, j'ai présenté l'observation des absorptions inter-sous-bandes dans le MIR observées dans des hétérostructures dopées ZnO/ZnMgO épitaxiées selon l'axe *m* non-polaire. J'ai aussi présenté l'étude systématique des transitions inter-sous-bandes photo-induites dans des superréseaux ZnO/ZnMgO plan *m* sous pompage optique dans l'UV. Les résonances TM, comme attendu d'une absorption inter-sous-bandes, montrent un fort décalage vers le bleu de plus d'une centaine de meV par rapport à l'énergie de transition simulée. L'absence de dopage proscrit l'intervention des effets à *n* corps dans le décalage vers le bleu. J'ai identifié l'origine de ce décalage comme l'intervention d'un effet excitonique à savoir la transition de l'exciton hh_1e_1 vers hh_1e_2 induite par l'absorption e_1e_2 . Ce phénomène prédit théoriquement par S. M. Sadeghi et M. Li [Sade 04] n'avait jusqu'à présent jamais été observé expérimentalement. Il est rendu possible dans le ZnO par la valeur très élevée de l'énergie de liaison des excitons (60 meV).

Dans le sixième chapitre, je rapporte la réalisation du premier QCD ZnO/ZnMgO, épitaxié par MBE sur substrat ZnO orienté selon l'axe *m* non polaire. A partir de cet échantillon des mésas de forme carrée dont les dimensions s'échelonnent de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ont été fabriquées en salle blanche. Les caractéristiques I-V révèlent d'excellentes propriétés électriques. La spectroscopie de photo-courant a été réalisée sur les mésas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ et révèlent une résonance à $2.8 \mu\text{m}$ qui persiste jusqu'à la température ambiante. Des mesures effectuées à l'aide d'une source calibrée ont montré une réponse de 0.15 mA/W sous irradiation de la surface à l'angle de Brewster correspondant à une efficacité de transfert des électrons photoexcités d'une période à la suivante évaluée à 1.15 %.

La perspective de ces travaux est triple. Il s'agit tout d'abord de démontrer les premiers détecteurs à cascade quantique THz en GaN/AlGaIn. Ces travaux démarreront dans un futur proche puisque des échantillons, basés sur les structures de QCD que j'ai proposées dans ce manuscrit, ont été épitaxiés. Il s'agit aussi de la démonstration de lasers à cascade quantique GaN/AlGaIn THz. La difficulté est grande car l'épaisseur de la région active doit être de plusieurs microns (5-10 microns) ce qui soulève de nouveaux défis pour l'épitaxie. La structure envisagée est celle de guides double-métal à confinement par les plasmons de surface. Ceci impose l'ablation du substrat saphir ou silicium rendue possible par « lift-off » laser ou attaque chimique. Le troisième défi concerne la réalisation de détecteurs à cascade quantique THz en ZnO/ZnMgO. Les structures que j'ai conçues sont en cours de réalisation dans le cadre du projet européen ZOTERAC.

Annexe A

Spectroscopie d'électro-modulation

La spectroscopie d'absorption induite par électro-modulation utilise le même principe ainsi que le même matériel expérimental que la spectroscopie d'absorption photo-induite, à l'exception de la pompe optique remplacée par une pompe électrique. L'absorption inter-sous-bande des puits quantiques ZnO/ZnMgO est mesurée en utilisant la technique de la spectroscopie infrarouge à l'aide d'un interféromètre à transformée de Fourier Nicolet Nexus 870 puis Brüker Vertex 70v. Une technique similaire a été utilisée dans l'équipe de D. Hofstetter afin de mesurer l'absorption inter-sous-bande dans des puits GaN/AlGaN [Baum 06].

L'injection des électrons en bande de conduction est rendu possible ici par la tension entre un contact Schottky créé au niveau de l'hétérostructure et un contact ohmique au niveau du substrat.

A une certaine valeur de tension, la bande de conduction passe en deçà du niveau de Fermi. Des électrons peuvent peupler les niveaux des puits quantiques tout en évitant la création de paires électron-trou. L'absence des paires électron-trou empêche alors l'apparition des effets excitoniques et devrait permettre l'observation des transitions ISBs sans décalage vers le bleu.

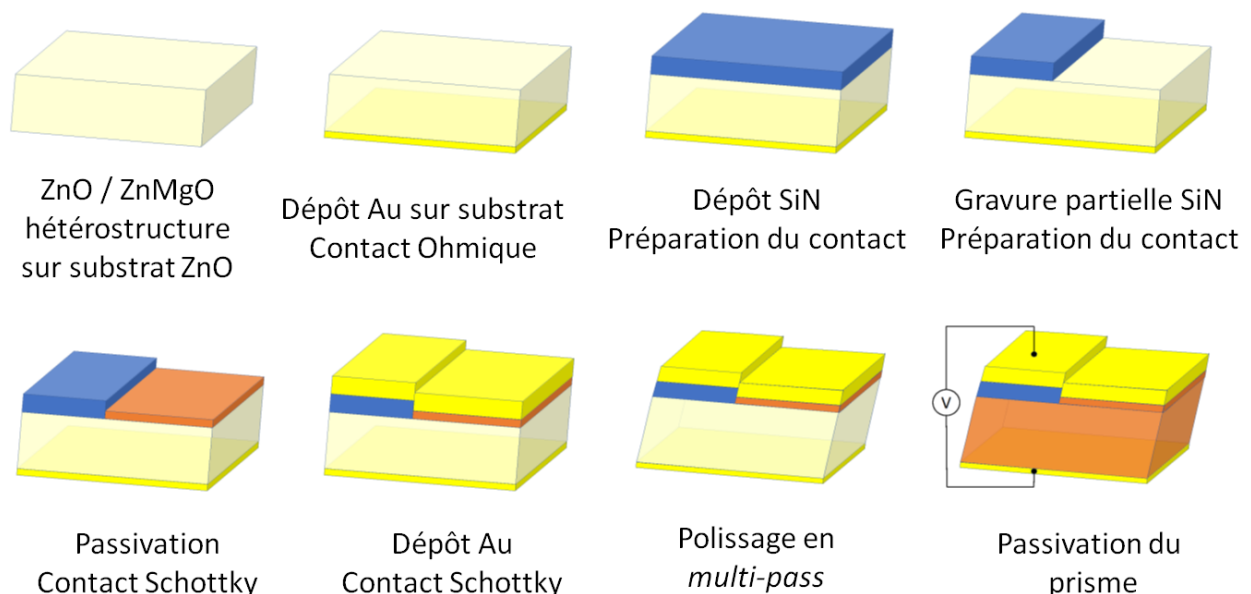


Figure A.1 – Les étapes de la préparation en salle blanche des échantillons nécessaires pour la mesure d'absorption électro-modulée.

Afin d'effectuer cette mesure, il a été nécessaire de réaliser un contact ohmique au niveau du substrat et un contact Schottky sur la surface de l'échantillon à proximité de l'hétérostructure. Le contact ohmique est réalisé par un dépôt d'or. Un récapitulatif des différentes natures des contacts métalliques sur le ZnO peut être trouvé à la référence suivante [Bril 11]. Il a été prouvé qu'une barrière Schottky d'une valeur supérieure à 1 eV est réalisable en passivant la surface du ZnO par oxydation de cette surface par un bain de H₂O₂ à 100°C [Taba 15]. Cette fine couche oxydée ainsi que le contact ohmique doivent ensuite être connectés à un générateur de fonction.

Le contact ohmique est collé à une embase métallique par de l'indium tandis que le contact Schottky est connecté à un pad électrique par *wire bonding*.

Plusieurs essais ont été nécessaires afin d'obtenir des mesures et deux améliorations se sont imposées.

En effet la fine couche oxydée est particulièrement fragile et peut être endommagée par la *wire bonding*. Un pad électrique est alors généré avant la formation de la couche oxydée, sur lequel le *wire bonding* est effectué. Ce pad est une couche épaisse de SiN afin d'éviter les fuites électriques. Puis une couche épaisse d'or est déposée afin de connecter le contact Schottky à la surface du pad électrique en SiN.

La seconde amélioration a consisté à passiver la surface du prisme pour éviter les courants de fuite surfaciques.

Les différentes étapes de préparation des échantillons sont récapitulées sur la *Figure A.1*.

La pompe électrique est délivrée par un générateur de fonction générant une fonction sinusoïdale de tension pic-pic de 10 V. Ce signal possède une fréquence de 20 kHz qui permet une mesure différentielle à l'aide d'une détection synchrone effectuée d'abord avec le mode step-scan du Nicolet Nexus 870 puis avec le Brüker vertex 70v.

Les absorptions ISBs électro-modulées pour les échantillons ZMH1631 et ZMH1633 sont présentées sur la *Figure A.2*. On remarque une résonance polarisée TM pour les deux échantillons. L'échantillon ZMH1629 a lui aussi montré une absorption ISB, les autres échantillons n'ont pas été caractérisés avec cette technique ou n'ont pas montré d'absorption.

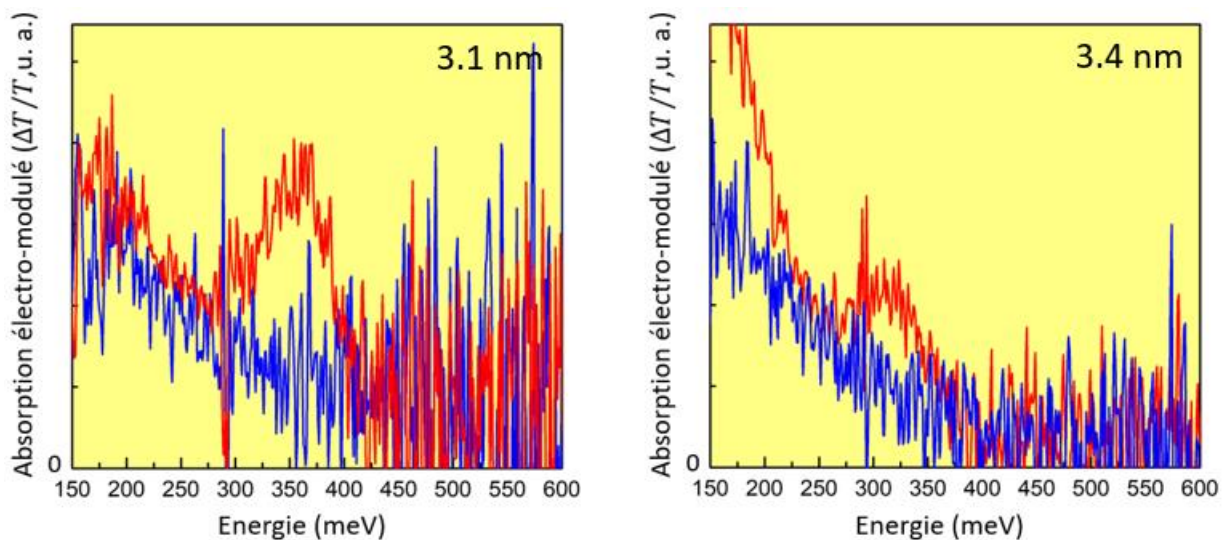


Figure A.2 – Spectre d'absorption électro-modulé pour les échantillons ZMH1631 et ZMH1633 avec les mesures $\Delta T/T$ pour la polarisation TM (rouge) et TE (bleu). L'échantillon a été mesuré à l'aide d'un signal sinusoïdal d'une tension pic-pic de 10 V avec une fréquence de 20 kHz.

Par comparaison aux absorptions photo-induites on remarque que les absorptions électro-modulées sont moins prononcées.

Cet effet est attribué au nombre moindre de puits quantiques impliqués dans l'absorption. En effet la courbure de bande induite par la pompe électrique ne permet pas à tous les puits de passer sous le niveau de Fermi, ainsi peu de puits contribuent à l'absorption.

La valeur des énergies des absorptions électro-modulées est récapitulée dans le *Tableau A.1* mais la faiblesse des absorptions laisse la valeur de l'élargissement des transitions inconnue.

Afin d'évaluer la conséquence du champ électrique sur les transitions ISB notamment par l'effet confiné Stark quantique, j'ai effectué des simulations de la structure de bande de conduction des échantillons sous champs électriques à l'aide du logiciel Nextnano++.

Ces simulations prennent en compte la totalité de l'hétérostructure ainsi qu'un substrat de ZnO d'une épaisseur de 1000 nm orientés selon l'axe m. Sur la totalité de l'échantillon est appliqué un dopage résiduel de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. A l'extrémité du substrat un contact ohmique est utilisé afin de simuler

la couche d'or. A la surface de l'hétérostructure, un contact Schottky d'une valeur 1 eV est simulé. L'application d'une tension est ensuite étudiée sur la courbe de la bande de conduction ainsi que son influence sur les niveaux d'énergie des puits quantiques.

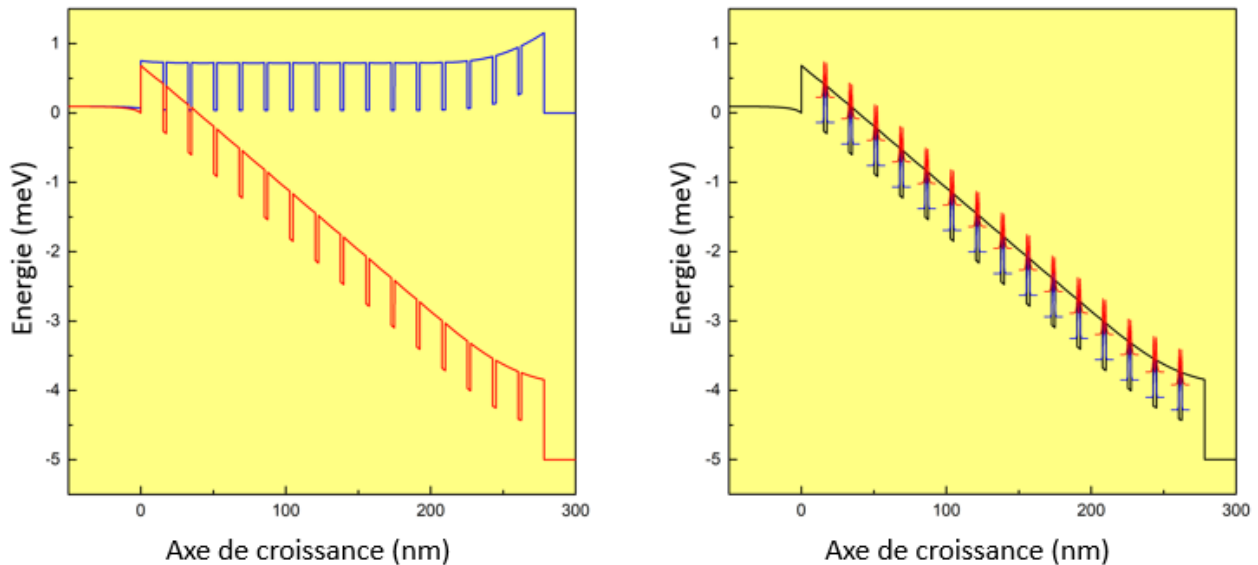


Figure A.3 – Bande de conduction (gauche) de l'échantillon ZMH 1629 sans champ électrique (bleu) et sous +5 V de tension (rouge). La figure (droite) représente la bande de conduction (noir) de l'échantillon ZMH 1629 sous +5 V de tension avec le niveau fondamental (bleu) et premier excité (rouge) de chaque puits. Ces différentes simulations ont été effectuées à l'aide de Nextnano++.

La *Figure A.3* présente la structure de bande de conduction sans champ électrique (courbe bleue) et sous +5 V de tension (courbe rouge). Elle présente de surcroît les fonctions d'onde confinées dans chaque puits de l'échantillon ZMH 1629. Les énergies simulées ISB E_{12} obtenues par application d'une tension de +5 V sont récapitulées dans le *Tableau A.1*.

ZMH	Lp (nm)	E_{12}^{exp} (meV)	$E_{12}^{théo}$ (meV)	$E_{12}^{exp} - E_{12}^{théo}$ (meV)
1629	2.2	472	328	114
1631	3.1	366	239	124
1633	3.4	318	210	104

Tableau A.1 – Récapitulatif de la structure des échantillons et des caractéristiques des absorptions électro-modulées. La valeur de l'énergie ISB E_{12} théorique est simulée sous l'application d'une tension de +5 V à l'aide de Nextnano++.

La dispersion en énergie de la transition E12 entre chaque puits est inférieure à 2 meV.

Ces énergies sont quasiment identiques aux valeurs des simulations des puits sans champ électrique. L'effet confiné Stark quantique n'a quasiment aucun effet puisque aucun niveau des puits n'est confiné dans la partie triangulaire du puits.

La valeur des transitions mesurées est proche des valeurs mesurées par la technique photo-induite. Néanmoins il convient de noter que le peuplement de l'état fondamental pour les plus fins est très faible d'après la simulation (voir Fig. A.3) et que la configuration métal-métal (contact Schottky en

surface et ohmique sur le substrat) implique que la transmission est toujours polarisée TM, quelle que soit l'origine du signal, par absorption ISB ou par les porteurs libres.

Ces travaux ont demandé beaucoup d'efforts expérimentaux mais n'ont cependant pas permis de déboucher sur des résultats concluants.

Bibliographie

1. [Alle 76] S.J.Allen Jr., D.C.Tsui, B.Vinter, On the absorption of infrared radiation by electrons in semiconductor inversion layers, *Solid State Commun.* **20**, 425 (1976)
2. [Amba 20] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, M. Stutzmann, Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn/GaN heterostructures *J. Appl. Phys.* **87**, 334 (2000)
3. [Amba 98] O. Ambacher, Growth and applications of Group III-nitrides, *J. Appl. Phys.* **31**, 20 (1998)
4. [Amba 99] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, J. Hilsenbeck, Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999)
5. [Ande 09] T. G. Andersson, X. Y. Liu, T. Aggerstam, P. Holmström, S. Lourudoss, L. Thylen, Y. L. Chen, C. H. Hsieh, I. Lo, Macroscopic defects in GaN/AlN multiple quantum well structures grown by MBE on GaN templates, *Microelectron. J.* **40**, 360 (2009)
6. [Andr 82] A. A. Andronov, V. I. Gavrilenko, O. F. Grishin, V. N. Murzin, Y. N. Nozdrin, S. A. Stoklitskii, A. P. Chebotarev, V. N. Shastin, Observation of population inversion of holes in Ge in crossed E and H fields from the spontaneous far-infrared emission, *Soviet Physics Doklady* **27**, 932 (1982)
7. [Andr 85] A. A. Andronov, V. A. Valov, V. A. Kozlov, N. Nozdrin Yu, S. A. Pavlov, V. N. Shastin, *Tunable far-infrared laser using germanium hot holes*, *Soviet Technical Physics Letters* **11**, 414 (1985)
8. [Andr 86] A. A. Andronov, N. Nozdrin Yu, V. N. Shastin, *Tunable far-infrared laser based on hot holes in semiconductors*, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Series* **50**, 58 (1986)
9. [Argu 69] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, S. P. S. Porto, First-order Raman effect in wurtzite-type crystals, *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969)
10. [Ashk 03] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, Infrared dielectric functions and phonon modes of high quality ZnO films, *J. Appl. Phys.* **93**, 126 (2003)
11. [Barr 62] E. S. Barr, "The infrared pioneers – II. Macedonio Melloni," *Infrared Phys.* **2**, 67 (1962)
12. [Barr 63] E.S. Barr, "The Infrared Pioneers – III. Samuel Pierpont Langley," *Infrared Phys.* **3**, 195 (1963)
13. [Bast 81] G. Bastard, Superlattice band structure in the envelope-function approximation, *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (1981)
14. [Bast 82] G. Bastard, Theoretical investigation of superlattice band structure in the envelope-function approximation, *Phys. Rev. B* **25**, 7584 (1982)
15. [Baum 06] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Leconte, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, Eva Monroy, Electrically adjustable intersubband absorption of a GaN/AlN superlattice grown on a transistor like structure, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101121 (2006)
16. [Bayr 09] C. Bayram, N. Péré-laperne, M. Razeghi, Effects of well width and growth temperature on optical and structural characteristics of AlN/GaN superlattices grown by metal-organic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 201906 (2009)

17. [Bayr 10] C. Bayram, Z. Vashaei, M. Razeghi, Reliability in room-temperature negative differential resistance characteristics of low-aluminum content AlGaIn/GaN double-barrier resonant tunneling diodes, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 181109 (2010)
18. [Bayr 12] C. Bayram, High-quality AlGaIn/GaN superlattices for near- and mid-infrared intersubband transitions, *J. Appl. Phys.* **111**, 013514 (2012)
19. [Beck 02] C. Becker, C. Sirtori, O. Drachenko, V. Rylkov, D. Smirnov, J. Leotin, GaAs quantum box cascades lasers, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2941 (2002)
20. [Beck 93] W. A. Beck, Photoconductive gain and generation-recombination noise in multiple-quantum-well infrared detectors, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3589 (1993)
21. [Beel 13] M. Beeler, C. Bougerol, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, Terahertz absorbing AlGaIn/GaN multi-quantum-wells: Demonstration of a robust 4-layer design, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 091108 (2013)
22. [Beel 14a] M. Beeler, C. Bougerol, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, Pseudo-square AlGaIn/GaN quantum wells for terahertz absorption, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 131106 (2014)
23. [Beel 14b] M. Beeler, C. Bougerol, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, THz intersubband transitions in AlGaIn/GaN multi-quantum-wells, *Phys. Status Solidi A* **211**, 761 (2014)
24. [Belk 15] M. A. Belkin, F. Capasso, New frontiers in quantum cascade lasers : high performance room temperature terahertz sources, *Physica Scripta* **90**, 118002 (2015)
25. [Belm 08] M. Belmoubarik, K. Ohtani, H. Ohno, Intersubband transitions in ZnO multiple quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 191906 (2008)
26. [Belo 08] E. Belotti, K. Driscoll, T. D. Moustakas, R. Paiella, Monte Carlo study of GaN versus GaAs terahertz quantum cascade structures, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 10112 (2008)
27. [Belo 09] E. Belotti, K. Driscoll, T. D. Moustakas, R. Paiella, Monte Carlo simulation of terahertz quantum cascade laser structures based on wide-bandgap semiconductors, *J. of Appl. Phys.* **105**, 113103 (2009)
28. [BenD 66] D. J. Ben Daniel, C. B. Duke, Space-Charge Effects on Electron Tunneling, *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966)
29. [Berg 01] V. Berger, French patent No 0109754 (2001)
30. [Berl 10] K. Berland, M. Stattin, R. Farivar, D. M. S. Sultan, P. Hyldgaard, A. Larsson, S. M. Wang, T. G. Andersson, Temperature stability of intersubband transitions in AlN/GaN quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 043507 (2010)
31. [Bern 97] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997)
32. [Bewl 12] W.W. Bewley, C. L. Canedy, C. S. Kim, M. Kim, C. D. Merritt, J. Abell, I. Vurgaftman, J. R. Meyer, *Continuous-wave interband cascade lasers operating above room temperature at $\lambda = 4.7\text{-}5.6\ \mu\text{m}$* *Optics Express* **20**, 3235–3240 (2012)
33. [Bloo 73] S. Bloom, I. Ortenburger, Pseudopotential band structure of ZnO, *Phys. Stat. Sol.* **58**, 561 (1973)
34. [Boem 01] C. Boemare, T. Monteiro, M.J. Soares, J.G. Guilherme, E. Alves, Photoluminescence studies in ZnO samples, *Physica B* **308-310**, 985 (2001)

35. [Bouc 90] P. Boucaud, F. H. Julien, D. D. Yang, J-M. Lourtioz, E. Rosencher, P. Bois, J. Nagle, Detailed analysis of second harmonic generation near 10.6 μm in GaAs/AlGaAs asymmetric quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 215 (1990)
36. [Bouc 95] P. Boucaud, Photo-induced intersubband absorption in Si/SiGe quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2948 (1995).
37. [Bret 07] T. Bretagnon, P. Lefebvre, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, C. Morhain, Barrier composition dependence of the internal electric field in ZnO / Zn_{1-x}Mg_xO quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 201912 (2007)
38. [Bril 11] L. J. Brillson, Y. Lu, ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts, *J. of Appl. Phys.* **109**, 121301 (2011)
39. [Buff 10a] A. Buffaz, M. Carras, L. Doyennette, A. Nedelcu, X. Marcadet, V. Berger, Quantum cascade detectors for very long wave infrared detection, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 172101 (2010)
40. [Buff 10b] A. Buffaz, A. Gomez, M. Carras, L. Doyennette, V. Berger, Role of subband occupancy on electronic transport in quantum cascade detectors, *Phys. Rev. B* **81**, 075304 (2010)
41. [Bund 08] C. Bundesmann, Optical properties of ZnO and related compounds, 79-124 (Transparent conductive zinc oxide, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008)
42. [Calz 13] A. Calzolari, M. B. Nardelli, Dielectric properties and Raman spectra of ZnO from a first principles finite-differences/finite-fields approach, *Scientific Reports* **3**, 2999 (2013)
43. [Carl 87] G. Carlotti, G. Socino, A. Petri, E. Verona, Acoustic investigation of the elastic properties of ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1889 (1987)
44. [Case 17] T.W. Case, "Notes on the change of resistance of certain sub- strates in light," *Phys. Rev.* **9**, 305 (1917)
45. [Chas 09] Y. Chassagneux, R. Colombelli, W. Maineult, S. Barbieri, H. E. Beere, D. A. Ritchie, S. P. Khanna, E. H. Linfield, A. G. Davies, Electrically pumped photonic-crystal terahertz lasers controlled by boundary conditions, *Nature* **457**, 174 (2009)
46. [Chas 12] Y. Chassagneux, Q. J. Wang, S. P. Khanna, E. Strupiechonski, J.-R. Coudevylle, E. H. Linfield, A. G. Davies, F. Capasso, M. A. Belkin, and R. Colombelli, Limiting factors to the temperature performance of THz quantum cascade lasers based on the resonant-phonon depopulation scheme, *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology* **2**, 83 (2012)
47. [Chau 08] J.-M. Chauveau, M. Lugt, P. Vennegues, M. Teisseire, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain, B. Vinter, Non-polar a-plane ZnMgO/ZnO quantum wells grown by molecular beam epitaxy, *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 035005 (2008)
48. [Chen 14] C. Chen, M. Dutta, M. A. Stroscio, Electron scattering via interaction with optical phonons in wurtzite crystals, *Phys. Rev. B* **70**, 075316 (2014)
49. [Chu 04] C.-F. Chu, F.-I Lai, J.-T. Chu, C.-H. Yu, C.-F. Lin, H.-C. Kuo, S. C. Wang, Study of GaN light-emitting diodes fabricated by laser lift-off technique, *J. of Appl. Phys.* **95**, 3916 (2004)
50. [Clau 10] L. Claudio de Carvalho, A. Schleife, F. Fuchs, F. Bechstedt, Valence-band splittings in cubic and hexagonal AlN, GaN, and InN, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 232101 (2010)
51. [Coon 84] D. D. Coon, R. P. G. Karunasiri, New mode of IR detection using quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 649 (1984)
52. [Dame 66] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, Raman effect in Zinc Oxide, *Phys. Rev. B* **142**, 570 (1966)

53. [Davy 98] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, R. A. Evarestov, Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN, *Phys. Rev. B* **58**, 12899 (1998)
54. [Dean 04] P. Dean, A. Valavanis, J. Keeley, K. Bertling, Y. L. Lim, R. Alhathloul, A. D. Burnett, L. H. Li, S. P. Khanna, D. Indjin, T. Taimre, A. D. Rakić, E. H. Linfield, A. G. Davies, Terahertz imaging using quantum cascade lasers - a review of systems and applications, *J. Phys. D Appl. Phys.* **47**, 37 (2014)
55. [Diru 17] E. Di Russo, L. Mancini, F. Moyon, S. Moldovan, J. Houard, F. H. Julien, M. Tchernycheva, J. M. Chauveau, M. Hugues, G. Da Costa, I. Blum, W. Lefebvre, D. Blavette, L. Rigutti, Three-dimensional atomic-scale investigation of ZnO-Mg_xZn_{1-x}O m-plane heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 032108 (2017)
56. [Dobr 09] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, *Properties of Sapphire*, Sapphire (p. 55-176, Springer US, Boston MA, 2009)
57. [Doug 16] T. Dougakiuchi, K. Fujita, T. Hirohata, A. Ito, M. Hitaka, T. Edamura, High photoresponse in room temperature quantum cascade detector based on coupled quantum well design, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 261107 (2016)
58. [Doye 05] L. Doyennette, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. Guillot, E. Monroy, R. Colombelli, F.H. Julien, GaN-based quantum dot infrared photodetector operating at 1.38 μm, *Electron. Lett.* **41**, 1077 (2005)
59. [Dris 09] K. Driscoll, Yitao Liao, A. Bhattacharyya, L. Zhou, D. J. Smith, T. D. Moustakas, R. Paiella, Optically pumped intersubband emission of short-wave infrared radiation with GaN/AlN quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 081120 (2009)
60. [Durm 16] H. Durmaz, D. Nothern, G. Brummer, T. D. Moustakas, R. Paiella, Terahertz intersubband photodetectors based on semi-polar GaN/AlGaIn heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 201102 (2016)
61. [Edmu 14] C. Edmunds, J. Shao, M. Shirazi-HD, M. J. Manfra, O. Malis, Terahertz intersubband absorption in non-polar m-plane AlGaIn/GaN quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 021109 (2014)
62. [Educ 93] J.L. Educato, J.-P. Leburton, P. Boucaud, P. Vagos, F. H. Julien, Influence of interface phonons on intersubband scattering in asymmetric coupled quantum wells, *Phys. Rev. B* **47**, 19 (1993)
63. [Esak 77] L. Esaki, H. Sakaki, New photoconductor, *IBM Tech. Disc. Bull.* **20**, 2456 (1977)
64. [Fais 00] J. Faist, *Electric-field-tunable quantum cascade lasers by oscillator strength, Long-wavelength infrared emitters based on quantum wells and superlattices* (Ed. M. Helm, Gordon and Breach Science Publishers, Holland, Vol. 6, 65, 2000)
65. [Fais 01] J. Faist, M. Beck, T. Aellen, E. Gini, Quantum-cascade laser based on a bound-to-bound continuum transition, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 147 (2001)
66. [Fais 93] J. Faist, Quantum-well inter-subband electroluminescent diode at λ=5μm, *Electronics Lett.* **31**, 2230 (1993)
67. [Fais 94] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, Quantum cascade laser, *Science* **264**, 553 (1994)
68. [Fais 95] J. Faist, Vertical transition quantum cascade laser with Bragg confined excited state, *Applied Physics Lett.* **66**, 538 (1995)
69. [Fais 96] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, Quantum cascade lasers without intersubband population inversion, *Physical Review Lett.* **76**, 441 (1996)

70. [Fath 12] S. Fatholouloumi, E. Dupont, C.W.I. Chan, Z.R. Wasilewski, S.R. Laframboise, D. Ban, A. Mátyás, C. Jirauschek, Q. Hu, H. C. Liu, Terahertz quantum cascade lasers operating up to 200 K with optimized oscillator strength and improved injection tunneling, *Optics express* **20**, 3866 (2012)
71. [Fede 10] J. Federici, L. Moeller, Review of terahertz and subterahertz wireless communications, *J. of Appl. Phys.* **107**, 111101 (2010)
72. [Ferg 02] B. Ferguson, X.-C. Zhang, Materials for terahertz science and technology. *Nature Materials* **1**, 26–33 (2002)
73. [Fuji 15] K. Fujita, M. Hitaka, A. Ito, T. Edamura, M. Yamanishi, S. Jung, M. A. Belkin, Terahertz generation in mid-infrared quantum cascade lasers with a dual-upper-state active region, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 251104 (2015)
74. [Fuma 06] M. Fumato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi, T. Mukai, Blue, green and amber InGaN/GaN light-emitting diodes on semipolar (11-22) GaN bulk substrates, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, 2 (2006)
75. [Gaut 97] O. Gauthier-Lafaye, P. Boucaud, F. H. Julien, S. Sauvage, S. Cabaret, J.-M. Lourtioz, V. Thierry-Mieg, R. Planel, Long-wavelength (15,5 μm) unipolar semiconductor laser in GaAs quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 3619 (1997)
76. [Gend 04] L. Gendron, M. Carras, A. Huynh, V. Ortiz, C. Koeniguer, V. Berger, Quantum cascade photodetector, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2824 (2004)
77. [Gend 05] L. Gendron, C. Koeniguer, V. Berger, High resistance narrow band quantum cascade detectors, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 121116 (2005)
78. [Gior 07a] F. R. Giorgetta, E. Baumann, M. Graf, L. Ajili, N. Hoyler, M. Giovannini, J. Faist, D. Hofstetter, P. Krötz, G. Sonnabend, 16.5 μm quantum cascade detector using miniband transport, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 231111 (2007)
79. [Gior 07b] F. R. Giorgetta, E. Baumann, D. Hofstetter, C. Manz, Q. Yang, K. Köhler, M. Graf, InGaAs/AlAsSb quantum cascade detectors operating in the near infrared, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 111115 (2007)
80. [Gior 09] F. R. Giorgetta, E. Baumann, M. Graf, Q. Yang, C. Manz, K. Köhler, H. E. Beere, D. A. Ritchie, E. Linfield, A. G. Davies, Y. Fedoryshyn, H. Jäckel, M. Fischer, J. Faist, D. Hofstetter, Quantum cascade detectors, *IEEE J. of Quantum Electron.* **45**, 1039 (2009)
81. [Gogn 16] N. Gogneau, N. Jamond, P. Chrétien, F. Houzé, E. Lefeuvre, M. Tchernycheva, From single III-nitride nanowires to piezoelectric generators : New route for powering nomad electronics, *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 103002 (2016)
82. [Gola 47] M.J. E. Golay, A pneumatic infrared detector, *Rev. Sci. Instrum.* **18**, 357 (1947)
83. [Gome 08] A. Gomez, N. Péré-Laperne, L.-A. de Vaulchier, C. Koeniguer, A. Vasanelli, A. Nedelcu, X. Marcadet, Y. Guldner, V. Berger, Dark current analysis of quantum cascade detectors by magnetoresistance measurements, *Phys. Rev. B* **77**, 085307 (2008)
84. [Gmac 03] C. Gmachl, H.M. Ng, Intersubband absorption at $\sim 2.1 \mu\text{m}$ in A-plane GaN/AlN multiple quantum wells, *Electron. Lett.* **39**, 567 (2003)
85. [Gmac 20a] C. Gmachl, H. M. Ng, A. Y. Cho, Intersubband absorption in GaN/AlGaIn multiple quantum wells in the wavelength range of $\lambda \sim 1.75\text{-}4.2 \mu\text{m}$, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 334 (2000)

86. [Gmac 20b] C. Gmachl, H. M. Ng, S.-N. G. Chu, A. Y. Cho, Intersubband absorption at $\lambda \sim 1.55 \mu\text{m}$ in well- and modulation-doped GaN/AlGaIn multiple quantum wells with superlattice barriers Appl. Phys. Lett. **77** 3722 (2000)
87. [Graf 04] M. Graf, G. Scalari, D. Hofstetter, J. Faist, H. Beere, E. Linfield, D. Ritchie, G. Davies, Terahertz range quantum well infrared photodetector, Appl. Phys. Lett. **84**, 475 (2004)
88. [Graf 06] M. Graf, N. Hoyler, M. Giovannini, J. Faist, D. Hofstetter, InP-based quantum cascade detectors in the mid-infrared, Appl. Phys. Lett. **88**, 241118 (2006)
89. [Guhn 08] T. Guhne, P. DeMierry, M. Nemoz, E. Beraudo, S. Chenot, G. Nataf, Demonstration of semipolar (11622) InGaIn/GaN blue-green light emitting diode, Electronics Lett. **44**, 231 (2008)
90. [Guo 09] X. G. Guo, Z. Y. Tan, J. C. Cao, H. C. Liu, Many-body effects on terahertz quantum well detectors, Appl. Phys. Lett. **94**, 201101 (2009)
91. [Harr 05] P. Harrison, D. Indjin, V. D. Jovanović, A. Mirčetić, Z. Ikonić, R. W. Kelsall, J. McTavish, I. Savić, N. Vukmirović, V. Milanović, A physical model of quantum cascade lasers : Application to GaAs, GaN and SiGe devices, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science **12**, 202 (2005)
92. [Harr 16] A. Harrer, B. Schwarz, S. Schuler, P. Reininger, A. Wirthmüller, D. MacFarland, T. Zederbauer, A. M. Andrews, M. Rothermund, H. Oppermann, W. Schrenk, G. Strasser, 4.3 μm quantum cascade detector in pixel configuration, Optics Express **24**, 15 (2016)
93. [Hell 98] E. S. Hellman, The polarity of GaN : a critical review, MRS internet J. Nitride Semiconductors Res. **3**, e11 (1998)
94. [Helm 00] M. Helm, H. C. Liu, F. Capasso, Intersubband transitions in quantum wells : Physics and Device applications II, Semiconductors and semimetals 62 (Academic Press, San Diego, 2000)
95. [Helm 03] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, D. Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, Intersubband spectroscopy of doped and undoped GaN/AlIn quantum wells grown by molecular-beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. **83**, 5196 (2003)
96. [Helm 89] M. Helm, P. England, E. Colas, F. DeRosa, S. J. Allen Jr., Intersubband emission from semiconductor superlattices excited by sequential resonant tunneling, Phys. Rev. Lett. **63**, 74 (1989)
97. [Hers 00] W. Herschel, II. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. The Philosophical Magazine (1800)
98. [Hofs 02] D. Hofstetter, M. Beck, J. Faist, Quantum-cascade laser structures as photodetectors, Appl. Phys. Lett **81**, 2683 (2002)
99. [Hofs 03] D. Hofstetter, S.-S. Schad, H. Wu, W. J. Schaff, Lester F. Eastman, GaN/AlIn-based quantum-well infrared photodetector for 1.55 μm , Appl. Phys. Lett. **83**, 572 (2003)
100. [Hofs 06a] D. Hofstetter, M. Graf, T. Aellen, J. Faist, L. Hvozdar, S. Blaser, 23 GHz operation of a room temperature photovoltaic quantum cascade detector at 5.35 μm , Appl. Phys. Lett. **89**, 061119 (2006)
101. [Hofs 06b] D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, M. Graf, M. Maier, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, High-quality AlIn/ GaIn-superlattice structures for the fabrication of narrow-band 1.4 μm photovoltaic inter-subband detectors, Appl. Phys. Lett. **88**, 121112 (2006)
102. [Hofs 08] D. Hofstetter, F. R. Giorgetta, E. Baumann, Q. Yang, C. Manz, K. Köhler, Midinfrared quantum cascade detector with a spectrally broad response, Appl. Phys. Lett. **93**, 221106 (2008)

103. [Huan 11] C. C. Huang, F. J. Xu, X. D. Yan, J. Song, Z. Y. Xu, L. B. Cen, Y. Wang, J. H. Pan, X. Q. Wang, Z. J. Yang, B. Shen, B. S. Zhang, X. S. Chen, W. Lu, Intersubband transitions at atmospheric window in Al(x)Ga(1-x)N/GaN multiple quantum wells grown on GaN/sapphire templates adopting AlN/GaN superlattices interlayer, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 132105 (2011)
104. [Iban 08] J. Ibanez, S. Hernández, E. Alarcón-Lladó, R. Cuscó, L. Artús, S. V. Novikov, C. T. Foxon, E. Calleja, Far-infrared transmission in GaN, AlN, and AlGaIn thin films grown by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* **104**, 033544 (2008)
105. [Iizu 00] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, Near-infrared intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1803 (2000)
106. [Iizu 06] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, All-Optical Switch Utilizing Intersubband Transition in GaN Quantum Wells, *IEEE J. Quantum Electron.* **42**, 765 (2006)
107. [Im 97] J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, A. Hangleiter, Effects of Piezoelectric Fields in GaInN/GaN and GaN/AlGaIn Heterostructures and Quantum Wells *MRS Proc.* **482**, 513 (1997)
108. [Jang 12] S. H. Jang, S. F. Chichibu, Structural, elastic, and polarization parameters and band structures of wurtzite ZnO and MgO, *J. of Appl. Phys.* **112**, 073503 (2012)
109. [Jia 14] J. Y. Jia, J. H. Gao, M. R. Hao, T. M. Wang, W. Z. Shen, Y. H. Zhang, J. C. Cao, X. G. Guo, H. Schneider, Dark current mechanism of terahertz quantum-well photodetectors, *J. of Appl. Phys.* **116**, 154501 (2014)
110. [John 28] J. B. Johnson, Thermal agitation of electricity in conductors, *Phys. Rev.* **32**, 97 (1928)
111. [Jova 04] V. D. Jovanovic, D. Indjin, Z. Ikonić, P. Harrison, Simulation and design of GaN/AlGaIn far-infrared ($\lambda \sim 34 \mu\text{m}$) quantum-cascade laser, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2995 (2004)
112. [Juli 95] F. H. Julien, A. Sa'ar, J. Wang, J.-P. Leburton, Optically pumped intersub-band emission in quantum wells, *Electronics Lett.* **31**, 838 (1995)
113. [Juli 97] F. H. Julien, *Optical spectroscopy of low dimensional semiconductors*, vol. 334 (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997)
114. [Juli 11] F. H. Julien, Latest developments towards GaN/AlGaIn THz quantum cascade lasers, International conference on intersubband transitions in quantum wells ITQW11, Badesi (September 2011)
115. [Kami 05] S. Kamiyama, A. Honshio, T. Kitano, M. Iwaya, H. Amano, I. Akasaki, H. Kinoshita, H. Shiomi, GaN growth on (30-38) 4H-SiC substrate for reduction of internal polarization, *Physica status solidi.* **2**, 2121 (2005)
116. [Kand 08] P. K. Kandaswamy, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Michon, F. H. Julien, E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, T. Remmele, M. Albrecht, S. Birner, L. S. Dang, GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics: A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance, *J. Appl. Phys.* **104**, 093501 (2008)
117. [Kand 09] P. K. Kandaswamy, H. Machhadani, C. Bougerol, S. Sakr, M. Tchernycheva, F. H. Julien, E. Monroy, Midinfrared intersubband absorption in GaN/AlGaIn superlattices on Si(111) templates, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 141911 (2009)
118. [Kand 10] P. K. Kandaswamy, H. Machhadani, Y. Kotsar, S. Sakr, A. Das, M. Tchernycheva, L. Rapenne, E. Sarigiannidou, F. H. Julien, E. Monroy, Effect of doping on the mid-infrared intersubband absorption in GaN/AlGaIn superlattices grown on Si(111) templates, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 141903 (2010)

119. [Kang 06] S. W. Kang, H. W. Shim, D.-Y. Lee, S.-H. Han, D. J. Kim, J. W. Kim, B. W. Oh, O. Kryliouk, T. J. Anderson, Effects on optical characteristics of GaN polarity controlled by substrate, *J. Semicond. Technol. Sci.* **6**, 79 (2006)
120. [Karp 82] J. Karpiński, S. Porowski, S. Miotkowska, High pressure vapor growth of GaN, *Journal of Crystal Growth* **56**, 77 (1982)
121. [Kaza 71] R. F. Kazarinov, R. A. Suris, Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, Translated in *Soviet-Physics – Semiconductors.* **5**, 797 (1971)
122. [Khan 08] A. Khan, K. Balakrishnan, T. Katona, Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides, *Nature Photonics* **2**, 77 (2008)
123. [Khei 08] N. Kheirodin, L. Nevou, H. Machhadani, P. Crozat, L. Vivien, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. H. Julien, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, E. Monroy, Electrooptical Modulator at Telecommunication Wavelengths Based on GaN/AlN Coupled Quantum Wells, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **20**, 724 (2008)
124. [Kim 97] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN and InN, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996)
125. [Kish 02] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, T. Tachibana, Intersubband transition in $(\text{GaN})_m/(\text{AlN})_n$ superlattices in the wavelength range from 1.08 to 1.61 μm , *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1234 (2002)
126. [Koba 83] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz, J. D. Dow, Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors : AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO, *Phys. Rev. B* **28**, 935 (1983)
127. [Koen 06] C. Koeniguer, G. Dubois, A. Gomez, V. Berger, Electronic transport in quantum cascade structures at equilibrium, *Phys. Rev. B* **74**, 235325 (2006)
128. [Köhl 02] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. C. Iotti, F. Rossi, Terahertz semiconductor-heterostructure laser, *Nature* **417**, 156 (2002)
129. [Komi 99] S.M. Komirenko, K. W. Kim, M. A. Stroscio, M. Dutta, Dispersion of polar optical phonons in wurtzite quantum wells, *Phys. Rev. B* **59**, 5013 (1999)
130. [Kutz 73] E. W. Kutzscher, "Review on detectors of infrared radiation," *Electro-Opt. Syst. Design* **5**, 30 (1973)
131. [Laho 07] L. Lahourcade, E. Bellet-Amalric, E. Monro, M. Abouzaid, P. Ruteran, Plasma-assisted molecular-beam epitaxy of AlN(11-22) on m sapphire, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131909 (2007)

132. [Laho 08a] L. Lahourcade, P. K. Kandaswamy, J. Renard, P. Ruterana, H. Machhadani, M. Tchernycheva, F. H. Julien, B. Gayral, E. Monroy, Interband and intersubband optical characterization of semipolar (11-22)-oriented GaN/AlN multiple-quantum-well structures, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 111906 (2008)
133. [Laho 08b] L. Lahourcade, J. Renard, B. Gayral, E. Monroy, M. P. Chauvat, P. Ruteran, Ga kinetics in plasma-assisted molecular-beam epitaxy of GaN(11-22) : Effect on the structural and optical properties, *J. of Appl. Phys.* **103**, 093514 (2008)
134. [Lamb 02] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, B. K. Meyer, Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO *Phys. Rev. B* **65**, 075207 (2002)
135. [Laum 13] B. Laumer, M. Eickhoff, F. Schuster, M. Stutzmann, A. Bergmaier, S. Eschbaumer, Accurate determination of optical bandgap and lattice parameters of Zn_{1-x}Mg_xO epitaxial films (0 ≤ x ≤ 0.3) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on a-plane sapphire, *J. Appl. Phys.* **113**, 233512 (2013)
136. [Labi 17] N. Le Biavan, M. Hugues, M. Montes Bajo, J. Tamayo-Arriola, A. Jollivet, D. Lefebvre, Y. Cordier, B. Vinter, F.-H. Julien, A. Hierro, J.-M. Chauveau, Homoepitaxy of non-polar ZnO/(Zn,Mg)O multi-quantum wells: From a precise growth control to the observation of intersubband transitions, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 231903 (2017)
137. [Lee 09] Y. S. Lee, Principles of terahertz science and technology (Springer Science & Business Media, 2009)
138. [Lee 97] B. C. Lee, K. W. Kim, M. Dutta, and M. A. Stroschio, Electron-optical-phonon scattering in wurtzite crystals, *Phys. Rev. B* **56**, 997 (1997)
139. [Leul 06] A. Leuliet, A. Vasanelli, A. Wade, G. Fedorov, D. Smirnov, G. Bastard, and C. Sirtori, Electron scattering spectroscopy by high magnetic field in quantum cascade lasers, *Phys. Rev. B* **73**, 085311 (2006)
140. [Levi 87] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker, R. J. Malik, New 10 μm infrared detector using intersubband absorption in resonant tunneling GaAlAs superlattices, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1092 (1987)
141. [Levi 88] B. F. Levine, C. G. Bethea, G. Hasnain, J. Walker, R. J. Malik, High-detectivity $D^* = 1.0 \times 10^{10} \text{ cm} \sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ GaAs/AlGaAs multiquantum well $\lambda = 8.3 \text{ μm}$ infrared detector, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 296 (1988)
142. [Lhui 10] E. Lhuillier, I. Ribet-Mohamed, E. Rosencher, G. Patriarche, A. Buffaz, V. Berger, M. Carras, Interface roughness transport in terahertz quantum cascade detectors, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 061111 (2010)
143. [Lian 68] W. Y. Liang, A. D. Yoffe, Transmission spectra of ZnO single crystals, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 59 (1968)
144. [Lim 15a] C. B. Lim, M. Beeler, A. Ajay, J. Lähnemann, E. Bellet-Amalric, C. Bougerol, E. Monroy, Intersubband transitions in nonpolar GaN/Al(Ga)N heterostructures in the short- and mid-wavelength infrared regions, *J. Appl. Phys.* **118**, 014309 (2015)
145. [Lim 15b] C. B. Lim, A. Ajay, C. Bougerol, B. Haas, J. Schörmann, M. Beeler, J. Lähnemann, M. Eickhoff, E. Monroy, Nonpolar m-plane GaN/AlGaN heterostructures with intersubband transitions in the 5 to 10 THz band, *Nanotechnology* **26**, 435201 (2015)
146. [Lim 16] C. B. Lim, M. Beeler, A. Ajay, J. Lähnemann, E. Bellet-Amalric, C. Bougerol, J. Schörmann, M. Eickhoff, E. Monroy, Short-wavelength, mid- and far-infrared intersubband absorption in nonpolar GaN/Al(Ga)N heterostructures, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 05FG05 (2016)
147. [Liu 01] H. C. Liu, I. W. Cheung, A. J. SpringThorpe, C. Dharma-wardana, Z. R. Wasilewski, D. J. Lockwood, G. C. Aers, Intersubband Raman laser, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3580 (2001)

148. [Liu 04] H. C. Liu, C. Y. Song, A. J. SpringThorpe, J. C. Cao, Terahertz quantum-well photodetector, *Appl. Phys Lett.* **84**, 4068 (2004)
149. [Liu 07a] X. Y. Liu, P. Holmström, P. Jänes, L. Thylén, T. G. Andersson, Intersubband absorption at 1.5–3.5 μm in GaN/AlN multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy on sapphire, *Phys. Status Solidi B* **244**, 2892 (2007)
150. [Liu 07b] H. C. Liu, H. Luo, C. Y. Song, Z. R. Wasilewski, A. J. Spring Thorpe, J.C.Cao, Design of terahertz quantum well photodetectors, *Infrared Phys. & Technol.* **50**, 191 (2007)
151. [Liu 18] J. Liu, Y. Zhou, S. Zhai, F. Liu, S. Liu, J. Zhang, N. Zhuo, L. Wang, Z. Wang, High-frequency very long wave infrared quantum cascade detectors, *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 125016 (2018)
152. [Luo 05] H. Luo, H. C. Liu, C. Y. Song, Z. R. Wasilewski, Background-limited terahertz quantum-well photodetector, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 231103 (2005)
153. [Luo 07] H. Luo, S. R. Laframboise, Z. R. Wasilewski, G. C. Aers, H. C. Liu, J. C. Cao, Terahertz quantum-cascade lasers based on a three-well active module, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 041112 (2007)
154. [Mach 10] H. Machhadani, Terahertz intersubband absorption in GaN/AlGaN step quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 191101 (2010)
155. [Mach 11] H. Machhadani, Y. Kotsar, S. Sakr, M. Tchernycheva, R. Colombelli, J. Mangeney, E. Bellet-Amalric, E. Sarigiannidou, E. Monroy, F. H. Julien, Intersubband absorption of cubic GaN/Al(Ga)N quantum wells in the near-infrared to terahertz spectral range, *Phys. Rev. B* **83**, 075313 (2011)
156. [Mach 13] H. Machhadani, M. Beeler, S. Sakr, E. Warde, Y. Kotsar, M. Tchernycheva, M. P. Chauvat, P. Ruterana, G. Nataf, Ph. De Mierry, E. Monroy, F. H. Julien, Systematic study of near-infrared intersubband absorption of polar and semipolar GaN/AlN quantum wells, *J. Appl. Phys.* **113**, 143109 (2013)
157. [Maki 05] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, H. Koinuma, Optical properties of excitons in ZnO-based quantum well heterostructures, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 78 (2005)
158. [Mang 95] A. Mang, K. Reimann, St. Rübenacke, Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid State Commun.* **94**, 251 (1995)
159. [Mats 08] H. Matsui, N. Hasuike, H. Harima, H. Tabata, Growth evolution of surface nanowires and large anisotropy of conductivity on MgZnO/ZnO quantum wells based on m-nonpolar (10-10) ZnO, *J. of Appl. Phys.* **104**, 094309 (2008)
160. [Mont 17] M. Montes Bajo, J. Tamayo-Arriola, M. Hugues, J. M. Ulloa, N. Le Biavan, R. Peretti, F. H. Julien, J. Faist, J. M. Chauveau, A. Hierro, Intersubband polarons in oxides, [arXiv:1703.07743](https://arxiv.org/abs/1703.07743) [cond-mat.mtrl-sci] (2017)
161. [Mont 18] M. Montes Bajo, J. Tamayo-Arriola, M. Hugues, J. M. Ulloa, N. Le Biavan, R. Peretti, F. H. Julien, J. Faist, J.-M. Chauveau, A. Hierro, Multisubband plasmons in doped ZnO quantum wells, *Phys. Rev. Appl.* **10**, 024005 (2018)
162. [Mont 18b] M. Montes Bajo, J. Tamayo-Arriola, N. Le Biavan, J. M. Ulloa, P. Vennéguès, D. Lefebvre, M. Hugues, J.-M. Chauveau, and A. Hierro, Breaking the Intersubband Selection Rules for Absorption with ZnO Quantum Wells: Light Polarization Sensitivity under Normal Incidence, *Phys. Rev. Applied* **10**, 034022 (2018)
163. [Mous 93] Z. Moussa, P. Boucaud, F. H. Julien, Y. Lavon, A. Sa'ar, V. Berger, J. Nagle, N. Coron, Observation of infrared intersubband emission in optically pumped quantum wells, *Electronics Lett.* **29**, 912 (1993)
164. [Mork 08] H. Morkoc, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth.* Vch Verlagsgesellschaft Mbh (2008)

165. [Naga 16] T. Nagasutma, G. Ducournau, C. C. Renaud, Advances in terahertz communications accelerated by photonics, *Nature Photonics* **10**, 6 (2016)
166. [Nels 87] D. F. Nelson, R. C. Miller, D. A. Kleinman, Band nonparabolicity effects in semiconductor quantum wells, *Phys. Rev. B* **35**, 7770 (1987)
167. [Nevo 06a] L. Nevou, M. Tchernycheva, F. Julien, M. Raybaut, A. Godard, E. Rosencher, F. Guillot, E. Monroy, Intersubband resonant enhancement of second-harmonic generation in GaN/AlN quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 151101 (2006)
168. [Nevo 06b] L. Nevou, F.H. Julien, R. Colombelli, F. Guillot, E. Monroy, Room-temperature intersubband emission of GaN/AlN quantum wells at $\lambda = 2.3 \mu\text{m}$, *Electro. Lett.* **42**, 1308 (2006)
169. [Nevo 07] L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, Short wavelength ($\lambda = 2.13 \mu\text{m}$) intersubband luminescence from GaN/AlN quantum wells at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 121106 (2007)
170. [Nevo 08] L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Monroy, E. Sarigiannido, Intraband emission at $\lambda = 1.48 \mu\text{m}$ from GaN/AlN quantum dots at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 161105 (2008)
171. [Ohta 09] K. Ohtani, M. Belmoubarik, H. Ohno, Intersubband optical transitions in ZnO-based quantum wells grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J. of Crystal Growth* **311**, 2176 (2009)
172. [Olsz 89] M. Olszakier, E. Ehrenfreund, E. Cohen, J. Bajaj, G. J. Sullivan, Photoinduced, intersubband absorption in undoped multi-quantum-well structures, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2997 (1989)
173. [Orph 17] L. Orphal, Tunable intersubband transitions in ZnO/ZnMgO multiple quantum wells in the mid infrared spectral range, *AIP Advances* **7**, 115309 (2017)
174. [Ozak 03] S. Ozaki, S. Kalusniak, O. Benson, S. Sadofev, Photoreflectance spectroscopy of ZnO for ordinary and extraordinary rays, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5465 (2003)
175. [Park 05] S. H. Park, Doyeol Ahn, Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite Zn/ZnMgO quantum well lasers, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253509 (2005)
176. [Patr 06] M. Patrashin, I. Hosako, P. Merken, Terahertz-range quantum well photodetector, *PROC. SPIE* **6038**, 60380H (2006)
177. [Paul 17] B. Paulillo, S. Pirota, H. Nong, P. Crozat, S. Guilet, G. Xu, S. Dhillon, L. H. Li, A. G. Davies, E. H. Linfield, R. Colombelli, Ultrafast terahertz detectors based on three-dimensional meta-atoms, *Optica* **4**, 12 (2017)
178. [Péré 09] N. Péré-Laperne, C. Bayram, L. Nguyen-Thê, R. McClintock, M. Razeghi, Tunability of intersubband absorption from 4.5 to 5.3 μm in a GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 131109 (2009)
179. [Ravi 15] A. P. Ravikumar, J. De Jesus, M. C. Tamargo, C. F. Gmachl, High performance, room temperature, broadband II-VI quantum cascade detector, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 141105 (2005)
180. [Ref 01] <https://microdevices.jpl.nasa.gov/news/news-tunable-laser-spectrometer.php>
181. [Ref 02] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/press-release/>
182. [Ref 03] <http://lytid.com/>

183. [Rein 14] P. Reininger, B. Schwarz, H. Detz, D. MacFarland, T. Zederbauer, A. M. Andrews, W. Schrenk, O. Baumgartner, H. Kosina, G. Strasser, Diagonal-transition quantum cascade detector, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 091108 (2014)
184. [Reyn 99] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, Valence-band ordering in ZnO, *Phys. Rev. B* **60**, 2340 (1999)
185. [Rink 08] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, M. Scheffler, Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN and InN, *Phys. Rev. B* **77**, 075202 (2008)
186. [Roma 06] A. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, J. S. Speck, Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers, *J. of Appl. Phys.* **100**, 023522 (2006)
187. [Rose 02] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoelectronics* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2002)
188. [Rose 89] E. Rosencher, P. Bois, J. Nagle, E. Costard, S. Delaitre, Observation of nonlinear optical rectification at 10.6 μm in compositionally asymmetrical algaas multiquantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1597 (1989)
189. [Sade 04] S. M. Sadeghi, W. Li, Hole mixing and strain effects in the conduction intersubband transitions of undoped quantum wells, *IEEE JQE* **40**, 343 (2004)
190. [Sakr 10] S. Sakr, Y. Kotsar, S. Haddadi, M. Tchernycheva, L. Vivien, I. Sarigiannidou, N. Isac, E. Monroy, F. H. Julien, GaN-based quantum cascade photodetector with 1.5 μm peak detection wavelength, *Electron. Lett.* **46**, 1685 (2010)
191. [Sakr 12a] S. Sakr, Y. Kotsar, M. Tchernycheva, E. Warde, N. Isac, E. Monroy, F. H. Julien, Resonant tunneling transport in a GaN/AlN multi-quantum well structure, *Appl. Phys. Express* **5**, 052203 (2012)
192. [Sakr 12b] S. Sakr, E. Giraud, A. Dussaigne, M. Tchernycheva, N. Grandjean, F. H. Julien, Two-color GaN/AlGaIn quantum cascade detector at short infrared wavelengths of 1 μm and 1.7 μm , *Appl. Phys. Lett.* **100**, 181103 (2012)
193. [Sakr 12c] S. Sakr, E. Giraud, M. Tchernycheva, N. Isac, P. Quach, E. Warde, N. Grandjean, F. H. Julien, A simplified GaN/AlGaIn quantum cascade detector with an alloy extractor, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 251101 (2012)
194. [Sakr 13] S. Sakr, P. Crozat, D. Gacemi, Y. Kotsar, A. Pesach, P. Quach, N. Isac, M. Tchernycheva, L. Vivien, G. Bahir, E. Monroy, F. H. Julien, GaN/AlGaIn waveguide quantum cascade photodetectors at $\lambda \approx 1.55 \mu\text{m}$ with enhanced responsivity and ~ 40 GHz frequency bandwidth, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 011135 (2013)
195. [Sae 13] D. Saeedkia, *Handbook of terahertz technology for imaging, sensing and communications* (Elsevier, 2013)
196. [Sanj 83] J. A. Sanjurjo, E. López-Cruz, P. Vogl, M. Cardona, Dependence on volume of the phonon frequencies and the ir effective charges of several III-V semiconductors, *Phys. Rev. B* **28**, 4579 (1983)
197. [Sato 08] H. Sato, R. B. Chung, H. Hirasawa, N. Fellows, H. Masui, F. Wu, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, Optical properties of yellow light emitting diodes grown on semipolar (11-22) bulk GaN substrates, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 221110 (2008)
198. [Sauv 97] S. Sauvage, P. Boucaud, F. H. Julien, O. Gauthier-Lafaye, V. Berger, J. Nagle, Intersubband photoluminescence of GaAs quantum wells under selective interband excitation, *Applied Physics Lett.* **71**, 1183 (1997)
199. [Sauv 97a] S. Sauvage, P. Boucaud, F. H. Julien, J.-M. Gérard, J.-Y. Marzin, Infrared spectroscopy of intraband transitions in self-organized InAs/GaAs quantum dots, *J. Appl. Phys.* **82**, 3396 (1997)

200. [Schn 09] H. Schneider, H. C. Liu, S. Winnerl, C. Y. Song, M. Walther, M. Helm, Terahertz two-photon quantum well infrared photodetector, *Opt. Express* **17**, 12279 (2009)
201. [Scho 96] C. Schöbein, H. Schneider, G. Bihlmann, K. Schwarz, P. Koidl, A 10 μm GaAs/Al_xGa_{1-x}As intersubband photodetector operating at zero bias voltage, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 973 (1996)
202. [Schw 13] B. Schwartz, P. Reininger, H. Detz, T. Zederbauer, A. M. Andrews, W. Schrenk, G. Strasser, Monolithically integrated mid-infrared quantum cascade laser and detector, *Sensors* **13**, 2196 (2013)
203. [Schw 14] B. Schwartz, P. Reininger, D. Ristanic, H. Detz, A. M. Andrews, W. Schrenk, G. Strasser, Monolithically integrated mid-infrared lab-on-chip using plasmonics and quantum cascade structures, *Nature Communications* **5**, 4085 (2014)
204. [Schw 17] B. Schwarz, P. Reininger, A. Harrer, D. MacFarland, H. Detz, A. M. Andrews, W. Schrenk, G. Strasser, The limit of quantum cascade detectors : A single period device, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 061107 (2017)
205. [Seeb 22] T. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur-Differenz. *Abh Dtsch Akad Wiss Berl.* 265 (1822)
206. [Sher 07] B. Sherliker, M. Halsall, I. Kasalynas, D. Seliuta, G. Valusis, M. Vengris, M. Barkauskas, V. Sirutkaitis, P. Harrison, V. D. Jovanovic, D. Indjin, Z. Ikonic, P. J. Parbrook, T. Wang, P. D. Buckle, Room temperature operation of AlGa_N/Ga_N quantum well infrared photodetectors at a 3–4 μm wavelength range, *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 1240 (2007)
207. [Sirt 13] C. Sirtori, S. Barbieri, R. Colombelli, Wave engineering with THz quantum cascade lasers, *Nature photonics* **7**, 691 (2013)
208. [Smit 73] W. Smith, "Effect of light on selenium during the passage of an electric current," *Nature* **7**, 303 (1873)
209. [Smit 83] J. S. Smith, L. C. Chiu, S. Margalit, A. Yariv, A. Y. Cho, A new infrared detector using electron emission from multiple quantum wells, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 376 (1983)
210. [Srik 97] V. Srikant, D. R. Clarke, Optical absorption edge of ZnO thin films : the effect of substrate, *J. Appl. Phys.* **81**, 6357 (1997)
211. [Stra 99] G. Strasser, S. Gianordoli, L. Hvozdar, W. Schrenk, K. Unterrainer, E. Gornik, GaAs/AlGaAs superlattice quantum cascade lasers at $\lambda \approx 13 \mu\text{m}$, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1345 (1999)
212. [Sudr 10] F. Sudradjat, W. Zhang, K. Driscoll, Y. Liao, A. Bhattacharyya, C. Thomodis, L. Zhou, D. J. Smith, T. D. Moustakas, R. Paiella, Sequential tunneling transport characteristics of Ga_N/AlGa_N coupled-quantum-well structures, *J. of Appl. Phys.* **108**, 103704 (2010)
213. [Sudr 12] F. Sudradjat, W. Zhang, J. Woodward, H. Durmaz, T. D. Moustakas, R. Paiella, Far-infrared intersubband photodetectors based on double-step III-nitride quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 241113 (2012)
214. [Sun 08] Q. Sun, Y. S. Cho, I.-H. Lee, J. Han, B. H. Kong, H. K. Cho, Nitrogen-polar Ga_N growth evolution on c-plane sapphire, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 131912 (2008)
215. [Sun 94] C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, E. Bigan, M. Razeghi, D. K. Gaskill, Thermal stability of Ga_N thin films grown on (0001) Al₂O₃ and (011 $\bar{2}$) Al₂O₃ and (0001) 6H-SiC substrates, *J. Appl. Phys.* **76**, 236 (1994)
216. [Suzu 95] M. Suzuki, T. Uenoyama, A. Yanase, First principles calculations of effective-mass parameters of AlN and Ga_N, *Phys. Rev. B* **52**, 8132 (1995)

217. [Suzu 96] M. Suzuki, T. Uenoyama, Strain effect on electronic and optical properties of GaN/AlGaIn quantum-well lasers, *J. Appl. Phys.* **80**, 12 (1996)
218. [Suzu 99] N. Suzuki, Effect of Polarization Field on Intersubband Transition in AlGaIn/GaN Quantum Wells *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 363 (1999)
219. [Taba 15] G. Tabares, A. Hierro, B. Vinter, J.-M. Chauveau, Light polarization sensitive photodetectors with m- and r-plane homoepitaxial ZnO/ZnMgO quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 061114 (2015)
220. [Take 00] T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, Theoretical Study of Orientation Dependence of Piezoelectric Effects in Wurtzite Strained GaInN/GaN Heterostructures and Quantum Wells, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 413 (2000)
221. [Tche 06] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, M. Albrecht, Systematic experimental and theoretical investigation of intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells, *Phys. Rev. B* **73**, 125347 (2006)
222. [Tche 06b] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht, Electron confinement in strongly coupled GaN/AlN quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153113 (2006)
223. [Tend 14] F. Tendille, P. De Mierry, P. Vennéguès, S. Chenot, M. Teisseire, Defect reduction method in (11-22) semipolar GaN grown on patterned sapphire substrate by MOCVD : Toward heteroepitaxial semipolar GaN free of basal stacking faults, *J. of crystal growth* **404**, 177 (2014)
224. [Tera 09] W. Terashima, H. Hirayama, Design and fabrication of terahertz quantum cascade laser structure based on III-nitride semiconductors, *Phys. Stat. Sol.* **6**, S2 (2009)
225. [Tera 10] W. Terashima, H. Hirayama, The utility of droplet elimination by thermal annealing technique for fabrication of GaN/AlGaIn terahertz quantum cascade structure by radio frequency molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Exp.* **3**, 12 (2010)
226. [Tera 11] W. Terashima, H. Hirayama, Spontaneous emission from GaN/AlGaIn terahertz quantum cascade laser grown on GaN substrate, *Phys. Stat. Sol.* **8**, 7 (2011)
227. [Tera 15] W. Terashima and H. Hirayama, Terahertz frequency emission with novel quantum cascade laser designs, *SPIE Newsroom*. DOI: 10.1117/2.1201507.006058 (2015)
228. [Tono 07] M. Tonouchi, Cutting-edge terahertz technology. *Nature Photonics* **1**, 97–105 (2007)
229. [Tred 98] A. Tredicucci, F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, High performance interminiband quantum cascade lasers with graded superlattices, *Applied Physics Lett.* **73**, 2101 (1998)
230. [Ueda 11] T. Ueda, M. Ishida, M. Yuri, Separation of thin GaN from Sapphire by laser lift-off technique, *Japan J. of Appl. Phys.* **50**, 041001 (2011)
231. [Uchi 05] H. Uchida, S. Matsui, P. Holmström, A. Kikuchi, K. Kishino, Room-temperature operation of 1.55 μm wavelength-range GaN/AlN quantum well intersubband photodetectors, *IEICE Electronics Express* **2**, 566 (2005)
232. [Unte 88] K. Unterrainer, M. Helm, E. Gornik, E. E. Haller, J. Leotin, Mode structure of the p-germanium *far-infrared laser with and without external mirrors : single line operation*, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 564 (1988)
233. [Vard 06] A. Vardi, N. Akopian, G. Bahir, L. Doyennette, M. Tchernycheva, L. Nevou, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, Room temperature demonstration of GaN/AlN quantum dot intraband infrared photodetector at fiber-optics communication wavelength, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 143101 (2006)

234. [Vard 08] A. Vardi, G. Bahir, F. Guillot, C. Bougerol, E. Monroy, S. E. Schacham, M. Tchernycheva, F. H. Julien, Near-infrared quantum cascade detector in GaN/AlGaIn/AlN heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011112 (2008)
235. [Vega 21] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Z. Für Phys.* **5**, 1921 (1921)
236. [Vurg 03] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003)
237. [Vurg 11] I. Vurgaftman, W.W. Bewley, C.L. Canedy, C.S. Kim, M. Kim, C.D. Merritt, J. Abell, J.R. Lindle, J.R. Meyer, Rebalancing of internally generated carriers for mid-infrared cascade lasers with very low power consumption, *Nature Communications.* **2**, 585 (2011)
238. [Walt 07] C. Walther, M. Fischer, G. Scalari, R. Terazzi, N. Hoyler, J. Faist, Quantum cascade lasers operating from 1.2 and 1.6 THz, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 131122 (2007)
239. [Wanc 01] M. C. Wancke, F. Capasso, C. Gmachl, A. Tredicucci, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, S.-N. G. Chu, A. Y. Cho, Injectorless quantum-cascade lasers, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3950 (2001)
240. [Wang 03] L. Wang, N. C. Giles, Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **94**, 973 (2003)
241. [Wang 18a] K. Wang, T.-T. Lin, L. Wang, W. Terashima, H. Hirayama, Controlling loss of waveguides for potential GaN terahertz quantum cascade lasers by tuning the plasma frequency of doped layer, *Jap. J. of Appl. Phys.* **57**, 081001 (2018)
242. [Wang 18b] K. Wang, T. Grange, T.-T. Lin, L. Wang, Z. Jéhn, S. Birner, J. Yun, W. Terashima, H. Hirayama, Broadening mechanisms and self-consistent gain calculations for GaN quantum cascade laser structures, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 061109 (2018)
243. [Webe 99] A. Weber, O. Gauthier-Lafaye, F. H. Julien, J. Brault, M. Gendry, Y. Désières, T. Benyattou, Strong normal-incidence infrared absorption in self-organized InAs/InAlAs quantum dots grown on InP (001), *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 413 (1999)
244. [West 85] L. C. West and S. J. Eglash, First observation of an extremely large-dipole infrared transition within the conduction band of a GaAs quantum well, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1156 (1985)
245. [Whit 81] S. R. White, L. J. Sham, Electronic properties of flat-band semiconductor heterostructures, *Phys Rev. Lett.* **47**, 879 (1981)
246. [Wien 14] M. Wienold, B. Röben, L. Schrottke, R. Sharma, A. Tahraoui, K. Biermann, and H. T. Grahn, High-temperature, continuous-wave operation of terahertz quantum-cascade lasers with metal-metal waveguides and third-order distributed feedback, *Optics express* **22**, 3334 (2014)
247. [Will 05] B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, J. L. Reno, Operation of terahertz quantum-cascade lasers at 164 K in pulsed mode and at 117 K in continuous-wave mode, *Optics express* **13**, 3331 (2005)
248. [Will 06] B. S. Williams, S. Kumar, Q. Qin, Q. Hu, J. L. Reno, Terahertz quantum cascade lasers with double-resonant-phonon depopulation, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 261101 (2006)
249. [Wu 99] D. Wu, B. Lane, H. Mohseni, J. Diaz, M. Razeghi, High power asymmetrical InAsSb/InAsSbP/AlAsSb double heterostructure lasers emitting at 3.4 μm , *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1194 (1999)
250. [Wu 09] J. Wu, When group III-nitrides go infrared : New properties and perspectives, *J. Appl. Phys.* **106**, 011101 (2009)

251. [Wu 13] F. Wu, W. Tian, W. Y. Yan, J. Zhang, S. C. Sun, J. N. Dai, Y. Y. Fang, Z. H. Wu, C. Q. Chen, Terahertz intersubband transition in GaN/AlGaN step quantum well, *J. of Appl. Phys.* **113**, 154505 (2013)
252. [Yan 12] Q. Yan, P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, M. Scheffler, C. G. Van de Walle, Strain effects and band parameters in MgO, ZnO and CdO, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 152105 (2012)
253. [Yang 05] J. Yang, Gail J. Brown, Mitra Dutta, Michael A. Stroscio, Photon absorption in the Reststrahlen band of thin films of GaN and AlN : Two phonon effects, *J. Appl. Phys* **98**, 043517 (2005)
254. [Yang 90] D. D. Yang, F. H. Julien, J.-M. Lourtioz, P. Boucaud, R. Planel, First demonstration of room-temperature intersubband-interband double-resonance spectroscopy of GaAs/AlGaAs quantum wells, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2**, 398 (1990)
255. [Yang 95] R. Q. Yang, *Infrared Laser based on Intersubband Transitions in Quantum Wells, Superlattices and Microstructures.* **17**, 77 (1995)
256. [Yasu 12] H. Yasuda, T. Kubis, I. Hosako, K. Hirakawa, Non-equilibrium Green's functions calculation for GaN-based terahertz-quantum cascade laser structures, *J. of Appl. Phys.* **111**, 8 (2012)
257. [Yin 16] H. Yin, Junli Chen, Yin Wang, Jian Wang, Hong Guo, Composition dependent band offsets of ZnO and its ternary alloys, *Scientific Reports* **7**, 41567 (2016)
258. [Yuh 89] P. F. Yuh, K. L. Wang, *Optical transitions in a step quantum well, J. of Appl. Phys.* **65**, 4377 (1989)
259. [Zhan 13] S. Zhang, T. M. Wang, M. R. Hao, Y. Yang, Y. H. Zhang, W. Z. Shen, H. C. Liu, Terahertz quantum-well photodetectors : Design, performance, and improvements, *J. of Appl. Phys.* **114**, 194507 (2013)
260. [Zhao 14] K. Zhao, G. Chen, BS Li, A. Shen, Mid-infrared intersubband absorptions in ZnO/ZnMgO multiple quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 212104 (2014)
261. [Zhao 15] K. Zhao, G. Chen, J. Hernandez, M. C. Tamargo, A. Shen, Intersubband absorption in ZnO/ZnMgO quantum wells grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on c-plane sapphire substrates, *J. of Crystal Growth* **425**, 221 (2015)

Titre : Dispositifs infrarouges à cascade quantique à base de semiconducteurs GaN/AlGaN et ZnO/ZnMgO

Mots clés : Lasers et détecteurs à puits quantiques, Optoélectronique, Infrarouge, Téraherz

Ce mémoire de thèse est consacré à l'étude et au développement des hétérostructures semi-conductrices à base de GaN et ZnO. Ces matériaux sont particulièrement prometteurs pour le développement de composants optoélectroniques inter-sous-bandes infrarouges et notamment pour les dispositifs à cascade quantique.

Ces semiconducteurs possèdent en effet plusieurs avantages pour la conception de

dispositifs à cascade, tels qu'une grande discontinuité de potentiel en bande de conduction et une énergie du phonon LO très élevée. Ces propriétés se traduisent par la possibilité de développer des dispositifs couvrant une gamme spectrale allant du proche-infrarouge au téraherz et offrent la possibilité de réaliser des lasers à cascade quantique téraherz fonctionnant à température ambiante.

Title : Infrared quantum cascade devices based on GaN/AlGaN and ZnO/ZnMgO semiconductors

Keywords : Quantum wells lasers and detectors, Optoelectronics, Infrared, Terahertz

Abstract : This manuscript focuses on the study and on the development of semiconductor heterostructures based on GaN and ZnO material. These materials are particularly promising for the development of infrared optoelectronic intersubband devices in particular for quantum cascade devices. These semiconductors own several advantages to

design quantum cascade devices such as a large conduction band offset and a large energy of the LO phonon. These properties predict the possibility to develop devices covering a large spectral range from near-infrared to terahertz and offer the possibility to realize terahertz quantum cascade lasers operating at room temperature.