



HAL
open science

Etude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN

Fabian Rol

► **To cite this version:**

Fabian Rol. Etude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN. Physique [physics].
Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00173308

HAL Id: tel-00173308

<https://theses.hal.science/tel-00173308>

Submitted on 19 Sep 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée par

Fabian ROL

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I

Discipline : Physique

Étude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN

Soutenue publiquement le 15 mars 2007

Composition du jury :

Président : Marek Potemski
Rapporteurs : Pierre Lefebvre
Guillaume Cassabois
Examineurs : Xavier Marie
Codirecteur de thèse : Bruno Gayral
Directeur de thèse : Le Si Dang

Équipe mixte CEA-CNRS-UJF « Nanophysique et Semiconducteurs »

Service de Physique des Matériaux et Microstructures (SP2M)

Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) / CEA-Grenoble

Laboratoire de Spectrométrie Physique / Université Joseph Fourier

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) du CEA-Grenoble, dans le Service de Physique des Matériaux et Microstructures (SP2M) et au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS-UJF « Nanophysique et Semiconducteurs » (NPSC). Je tiens à remercier les responsables successifs du laboratoire : Jean-Michel Gérard et Le Si Dang puis Henri Mariette de m'avoir accueilli dans cette équipe pour commencer ces études de μ PL sur boîtes quantiques uniques de GaN.

Je suis très reconnaissant à Pierre Lefebvre et Guillaume Cassabois d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Leurs travaux respectifs et leurs remarques sur mon manuscrit m'ont beaucoup aidé. Merci également à Xavier Marie pour avoir participé à mon jury de thèse et à Marek Potemski pour l'avoir présidé.

Ma plus sincère reconnaissance va sans hésiter à Bruno Gayral qui m'a encadré et guidé pendant ces trois années tout en me laissant une grande liberté pour mener à bien mon projet de recherche. Je tiens à le remercier particulièrement pour sa patience, sa gentillesse, et le recul avec lequel il a dirigé ce travail de thèse même dans les moments les plus critiques. Il m'a toujours fait profiter avec pédagogie de sa grande culture scientifique si bien que je lui dois une bonne part de mes connaissances en physique des boîtes quantiques ainsi que beaucoup de remarques et d'idées originales développées dans ce manuscrit. J'ai également beaucoup apprécié son soutien pendant la rédaction, la préparation des conférences mais aussi pendant ma recherche de postdoc. Ces trois années en sa compagnie ont été passionnantes scientifiquement et très agréables d'un point de vue humain.

Je remercie également Le Si Dang, mon directeur de thèse, de m'avoir fait confiance pour commencer les études optiques de boîtes quantiques uniques de GaN/AlN. Le recul avec lequel il a suivi mon travail et ma rédaction ainsi que sa rigueur scientifique m'ont été d'une grande aide. Je lui suis aussi très reconnaissant d'avoir toujours été présent quand j'avais besoin de lui que ce soit pour interpréter des résultats expérimentaux délicats comme pour préparer un oral.

Toute cette étude n'aurait jamais été possible sans le travail remarquable du groupe d'épitaxie du G1 dirigé par Bruno Daudin dont le dynamisme et la créativité ont souvent relancé le projet et ont permis notamment de commencer l'étude des nitrures d'orientations non polaires. Toutes mes félicitations vont bien sûr à Sébastien Founta qui à force de persévérance aura réussi à maîtriser et à comprendre leur croissance, et sans qui les résultats de spectroscopie sur boîte unique de cette thèse n'auraient jamais vu le jour. Je le remercie vraiment pour ces trois années de travail en commun où nous avons eu chacun notre partie du même projet et chacun notre partie du même bureau... J'ai beaucoup apprécié les nombreuses discussions scientifiques ou non que j'ai eu avec lui et son ouverture d'esprit qui n'a d'égale que ses talents d'acteur de théâtre ! Merci également à Benoît Amstatt pour avoir mis toute son ingéniosité au service de la boîte quantique unique de GaN polaire. Je lui dois, entre autre, mes premiers résultats de μ PL sur cette orientation.

J'exprime de nouveau tous mes remerciements à Henri Mariette qui a suivi ce projet avec beaucoup d'enthousiasme et qui m'a toujours apporté une aide précieuse scientifique mais aussi personnelle lors de mes recherches de postdoc. A mon arrivée au laboratoire j'ai eu la chance

d'être initié à l'optique des boîtes quantiques par Ronald Cox. Je le remercie chaleureusement pour sa gentillesse et pour toutes les discussions passionnantes que nous avons pu avoir sur la physique ou sur les voyages... Merci encore une fois à Jean-Michel Gérard pour ses remarques très pertinentes et pour avoir souvent eu la bonne idée qui sauve au bon moment ! Je remercie également Joël Bleuse pour son aide dans les expériences de PL résolue en temps et d'optique en général.

Un grand merci à tous ceux sans qui une thèse ne serait qu'un gros problème technique ! Tous mes remerciements à Marlène Terrier-Falco pour ses lithographies, ses images MEB, et pour ses talents d'organisatrice qui contribuent beaucoup à la bonne ambiance qui règne au laboratoire. Merci également à Eric Delamadelaide pour m'avoir aidé, entre autre, dans la réalisation du montage de μ PL, à Yoann Curé pour son aide en informatique et autres détections de fuites et à Yann Genuist pour m'avoir formé à la technique des dépôts métalliques.

Merci à David Peyrade du LTM pour ses gravures et l'enthousiasme avec lequel il a toujours abordé les nouveaux process comme nos essais pour graver des microdisques en GaN.

Je tiens également à remercier tous mes collègues du laboratoire qui bien que n'ayant aucun lien direct avec le projet m'ont toujours apportés leur aide sans hésiter. Un grand merci à Régis André pour ses explications sur les calculs de fonctions d'onde et de forces d'oscillateur, pour l'organisation, entre autre, des séminaires « pousse café » du vendredi, et pour ses excellents conseils sur les meilleures techniques de construction d'un igloo... Merci également à Joël Eymery pour ses magnifiques images MEB, à Eva Monroy pour ses explications diverses sur les nitrures et pour sa gentillesse, à Sylvain Leconte pour son aide en modélisation des hétérostructures et à Kuntheak Kheng pour ses conseils en μ PL.

Je n'oublie pas non plus les collègues du Laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP). Merci beaucoup à Fabrice Donatini pour m'avoir encadré et appris tout ce que je sais en cathodoluminescence, à Jean-Francois Motte pour m'avoir initié à la fabrication de masques à partir de nano-billes de polystyrène et enfin à Lucien Besombes pour les deux semaines d'expériences passionnantes de μ PL sous champ magnétique.

Enfin en souvenir des pauses café, des repas de labo, des concerts et autres sorties en montagne, je remercie tous mes complices de ces trois ans de thèse. A commencer par Laurent Maingault, Yoanna Nowicki, Fabien Guillot qui étaient souvent dans le comité d'organisation de nos activités, mais aussi Sébastien Founta, Benoît Amstatt, Sylvain Leconte, Rita Najjar, Jacek Kasprzak, Thomas Aichele... ainsi que tous ceux qui ont quitté le labo avant moi : Ivan-Christophe Robin, Sophie Carayon, Sebastian Moehl, Thomas Andreev, Erini Sarigiannidou, Ralph Hahner... et ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer vers la fin de ma thèse : Lise Lahourcade, Thomas Clément, Adrien Tribu, Yoan Léger, Grégory Sallen, Hervé Boukari, Mohamed Azize, et Julien Renard qui prend la suite de ce projet et à qui je souhaite bonne chance. Je pourrais facilement leur dédier dix pages tant ces trois années ont été riches en anecdotes sympathiques, mais je me contenterai de tous les remercier chaleureusement pour l'excellente ambiance qu'ils ont contribué à créer au sein du laboratoire.

Pour terminer, je remercie, bien sur, ma famille qui m'a toujours épaulé et particulièrement au moment de la soutenance ainsi que tous mes amis grenoblois qui ont rivalisé d'ingéniosité pour me faire sortir de mes livres quand la rédaction m'accaparait un peu trop...

Table des matières

Introduction.....	3
1 Boîtes quantiques de semi-conducteurs nitrures	7
1.1 <i>Propriétés des semi-conducteurs nitrures</i>	7
1.1.1 Paramètres structuraux	7
1.1.2 Structure de bande du matériau massif.....	10
1.1.3 Etats électroniques et propriétés optiques	15
1.2 <i>Croissance de boîtes quantiques de GaN en épitaxie par jets moléculaires</i>	17
1.2.1 L'épitaxie par jets moléculaires.....	18
1.2.2 Croissance d'hétérostructures en nitrures d'élément III.....	19
1.2.3 Les boîtes quantiques plan a.....	20
1.3 <i>Confinement dans les nanostructures</i>	22
1.3.1 Exciton 3D dans un semi-conducteur massif	22
1.3.2 Confinement dans un puits quantique	23
1.3.3 Confinement dans une boîte quantique	28
1.4 <i>Champ électrique interne dans les hétérostructures de nitrures</i>	31
1.4.1 Polarisation spontanée et piézoélectrique dans les nitrures.....	31
1.4.2 Effet Stark quantique confiné dans les hétérostructures de nitrures.....	36
1.4.3 Propriétés optiques d'hétérostructures de nitrures.....	39
2 Propriétés optiques d'un ensemble de BQs plan a.....	45
2.1 <i>Hétérostructures-plan a</i>	45
2.1.1 S'affranchir du champ électrique interne	45
2.1.2 Puits Quantiques de nitrures plan a	49
2.1.3 Discussion sur le champ électrique dans les BQs plan a.....	50
2.2 <i>Réduction de l'effet Stark confiné quantique dans les BQs plan a</i>	61
2.2.1 Effet d'un champ électrique latéral sur les propriétés optiques des BQs plan a.....	61
2.2.2 PL de boîtes de différentes tailles.....	63
2.2.3 Phénomènes d'écrantage	65
2.2.4 TRPL à basse température.....	66
2.3 <i>Effet de la température sur la PL des hétérostructures plan a</i>	71
2.3.1 Temps de vie radiatifs et non radiatifs	71
2.3.2 Comportement en température de la PL d'un échantillon de BQs	73
2.3.3 Informations sur la localisation des porteurs.....	75
2.4 <i>Modélisation du temps de déclin</i>	78
2.4.1 Force d'oscillateur excitonique	78
2.4.2 Force d'oscillateur et temps de déclin dans les hétérostructures.....	80
2.4.3 Localisation forte de l'exciton dans les boîtes de GaN plan a.....	84
2.4.4 μ -PL résolue en temps.....	88
2.5 <i>Anisotropie des échantillons et couche de mouillage</i>	91
2.5.1 Anisotropie des échantillons.....	91
2.5.2 Etude de cathodoluminescence de la couche de mouillage.....	96
2.5.3 PLE.....	98
3 Microspectroscopie de boîtes quantiques uniques de GaN/AlN plan a	103
3.1 <i>Sonder la boîte unique</i>	103
3.1.1 Principes de la microspectroscopie	103
3.1.2 Les premiers résultats de spectroscopie sur BQ unique de GaN.....	107

3.2	<i>Cathodoluminescence de boîtes quantiques de GaN/AlN plan a</i>	109
3.2.1	Génération de la cathodoluminescence	109
3.2.2	Spectres de CL d'une boîte unique de GaN/AlN cubique	111
3.2.3	Spectre de CL d'une boîte unique de GaN/AlN (11-20)	114
3.2.4	Difficultés expérimentales	116
3.3	<i>Développement d'un dispositif de μPL dédié à l'ultraviolet</i>	118
3.3.1	Excitation	118
3.3.2	Collection et analyse	119
3.3.3	Visualisation	120
3.3.4	Cryostat	120
3.4	<i>Largeurs de raie et diffusion spectrale</i>	122
3.4.1	Largeur et formes de raie des BQs de GaN plan a	122
3.4.2	Mécanisme de diffusion spectrale	123
3.4.3	Explication des formes de raies	128
3.5	<i>Mesures en puissance et effets de charges</i>	131
3.5.1	Comportement en puissance d'une de BQ unique	131
3.5.2	Etudes en puissance	132
3.5.3	Evolution de la forme des raies et dégradation de l'intensité de luminescence	135
3.6	<i>Contrôle des états de charge par un champ électrique appliqué</i>	138
3.6.1	Effet d'un champ électrique appliqué sur un échantillon de BQs	138
3.6.2	Dispositif expérimental	138
3.6.3	Résultats expérimentaux	140
4	Couplage aux phonons dans les boîtes quantiques de GaN/AlN plan a	145
4.1	<i>Mécanismes d'élargissement homogène des transitions</i>	145
4.1.1	Largeur homogène d'un système à deux niveaux couplé à un continuum d'états finis	145
4.1.2	Interaction électron-phonon dans les semiconducteurs	147
4.1.3	Relaxation des excitons 3D, 2D et 1D par les phonons	152
4.1.4	Couplages aux phonons dans une boîte quantique	154
4.2	<i>Couplage de l'exciton aux phonons acoustiques dans les BQs</i>	157
4.2.1	Evolution de la forme de raie d'une BQ unique avec la température	157
4.2.2	Modèle de Huang-Rhys étendu aux phonons-LA	160
4.2.3	Résultats expérimentaux et modélisation du couplage	163
4.2.4	Discussion sur la localisation de l'exciton	169
4.2.5	Elargissement de la raie zéro-phonon	171
4.3	<i>Couplage aux phonons LO</i>	175
4.3.1	Couplage d'un exciton confiné aux phonons LO	175
4.3.2	Réplique du phonon LO dans les nitrures	176
5	Expériences complémentaires	179
5.1	<i>Polarisation et champ magnétique</i>	179
5.1.1	Polarisation de la luminescence d'hétérostructures en GaN plan a	179
5.1.2	Montage et expériences	180
5.1.3	Mesures de polarisation sur un petit ensemble de boîtes	181
5.1.4	Mesures de polarisation sur boîtes uniques	183
5.2	<i>μPL de boîtes quantiques de GaN/AlN plan c</i>	188
	Annexe A	195
	Annexe B	197
	Annexe C	203

Introduction

Les semi-conducteurs de matériaux nitrures (InN, GaN, AlN) sont étudiés dans les laboratoires depuis les années 70, et leur grand potentiel d'application notamment dans le domaine des dispositifs émetteurs de lumière et dans celui de l'électronique fonctionnant à haute puissance et haute température avait déjà été évoqué à cette époque. En effet ce sont des matériaux thermiquement et mécaniquement très robustes, et la grande variation de leur largeur de bande interdite (environ 0.8 eV pour InN, 3.5 eV pour GaN, et 6.3 eV pour AlN) devrait permettre de couvrir toute la gamme spectrale allant du proche IR à l'UV. Cependant les difficultés de croissance et notamment le dopage p ont conduit la plupart des laboratoires à arrêter leurs recherches dans ce domaine. En 1993, la réalisation de la première diode électroluminescence (DEL) bleue à base de GaN et d'InGaN de haute brillance réalisée par Nakamura et ses collaborateurs de l'entreprise japonaise Nichia, a relancé l'effort de recherche sur ces matériaux et leurs dispositifs.

Contrairement aux autres DELs, celles à base de nitrures permettent d'obtenir des puissances d'émission élevées aux courtes longueurs d'onde (vert, bleu, proche UV). Entre 1996 et 2006 la puissance d'émission d'une DEL blanche a été multipliée par 800. Les DELs, reléguées depuis 30 ans au domaine des indicateurs lumineux, ont donc le potentiel pour devenir une nouvelle classe d'émetteurs compacts et de haute efficacité. Les applications sont aussi diverses que le rétro-éclairage des écrans LCD, les écrans géants, les phares de voitures, la signalisation, l'éclairage public... Les LEDs pourraient à terme devenir plus efficaces que les tubes fluorescents (90 lm/W) tout en ayant des avantages supplémentaires (accord de la longueur d'onde d'émission, designs plus variés). Les émetteurs sont actuellement très efficaces dans le bleu et le vert (10 à 12% de rendement) et de plus en plus performants dans l'UV. En 2004, des chercheurs de l'USC ont réussi à faire des diodes sur AlGaIn émettant à 269 nm avec des puissances de l'ordre du mW en continu [Adi04]. Pour atteindre de faibles longueurs d'ondes d'émission, la grande difficulté provient de la nécessité d'augmenter le pourcentage en aluminium dans l'alliage ternaire AlGaIn. Or le dopage p de l'AlGaIn est de plus en plus dur à réaliser à mesure que la teneur en Al augmente. Récemment en 2006, Yoshitaka Taniyasu et ses collaborateurs du NTT Basic research laboratories ont réussi à faire la première DEL de AlGaIn sur AlN émettant à 210 nm avec une puissance encore faible (0.02 μ W), mais il s'agit de la longueur d'onde la plus courte jamais atteinte avec un émetteur solide sous injection électrique [Tan06]. Le verrou technologique du dopage de l'AlN est donc en train de céder. Des sources de lumière compactes et bon marché émettant dans l'UV seraient utiles dans de nombreux domaines : le stockage de données, l'éclairage, la détection en biologie, la stérilisation, la lithographie optique... La quantité de données gravée sur un CD est directement limitée par la diffraction du spot laser de lecture. En réduisant la longueur d'onde de l'émetteur on augmenterait donc la capacité du disque. Dans le

domaine de l'éclairage, la plupart des diodes blanches fonctionnent actuellement à partir d'un phosphore jaune ($\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$) pompé par une diode bleue, ce qui conduit à une émission dont la couleur varie avec l'angle : plutôt jaune aux grands angles et blanc bleuté aux petits angles. Un moyen de pallier à cet inconvénient serait justement d'utiliser une DEL UV pour pomper directement un phosphore blanc (ou même de couleur quelconque), car dans ce cas la couleur de la diode de pompe ne serait pas visible. Enfin, il existe un intérêt majeur à développer des DELs émettant vers 265 nm, car c'est la longueur d'onde adaptée pour détruire les bactéries et les virus (par destruction de l'ADN). Ces sources UV pourraient donc jouer un rôle important dans le domaine de la stérilisation de surfaces ou dans la purification de l'air et de l'eau. Nous n'avons présenté ici que quelques exemples mais qui justifient déjà la véritable course aux faibles longueurs d'onde qui s'est engagée.

Paradoxalement, le développement des dispositifs est allé plus vite que la compréhension fine des mécanismes mis en jeu lors de la recombinaison radiative. La croissance de ces matériaux est encore loin d'avoir atteint le niveau des semi-conducteurs plus traditionnels tels que GaAs ($\sim 10^{10}$ dislocations/cm² pour les nitrures contre 10^6 pour GaAs), et on s'étonne que l'émission de lumière soit aussi efficace dans les puits quantiques de InGaN/GaN car les dislocations sont des défauts non radiatifs. L'explication de cette propriété réside dans une localisation des porteurs sur des dimensions de taille nanométriques ce qui les empêche de diffuser vers ces dislocations (même si l'origine de cette localisation fait encore débat). Dans ce contexte, les boîtes quantiques (BQs) auto-organisées de GaN/AlN, en confinant les porteurs dans les trois directions de l'espace, permettent également de s'affranchir des défauts non radiatifs. Elles présentent, en plus, un certain nombre de propriétés remarquables. D'une part, la différence de largeur de bande interdite exceptionnellement élevée entre GaN et AlN (environ 2.8 eV, à comparer à 1 eV pour le couple InAs/GaAs) devrait assurer une barrière de potentiel d'environ 0.8 eV pour les trous et 1.9 eV pour les électrons, ce qui fait des BQs de GaN/AlN un système de choix pour les études physiques liées au confinement. Cette grande barrière de potentiel entraîne ainsi un renforcement de la stabilité thermique des porteurs, d'où leur intérêt comme émetteurs de lumière à haute température. D'autre part, les BQs de GaN/AlN crues dans leur orientation la plus classique (0001) sont le siège d'un champ électrique interne géant de 7 à 9 MV/cm [Sim03], [Bre06]. Il en résulte une séparation spatiale des électrons et des trous confinés dans la BQ (effet Stark quantique confiné), ce qui modifie profondément les propriétés optiques : la luminescence est décalée vers les basses énergies et surtout le taux d'émission spontanée est fortement réduit.

Du point de vue des applications, il serait intéressant de s'affranchir de ce champ électrique interne pour bénéficier d'une plus grande intensité d'émission des dispositifs émetteurs de lumière avant saturation de leurs niveaux radiatifs. Mais d'un point de vue fondamental aussi car l'effet Stark confiné quantique masque un certain nombre de propriétés électroniques. Pour cette raison, les scientifiques commencent activement à travailler sur les matériaux nitrures non polaires. Une première solution consiste à utiliser des nitrures de structure cubique, qui, par raison de symétrie, ne présentent pas de champ électrique interne. Cependant la métastabilité de cette phase conduit à des échantillons de très mauvaise qualité structurale. Une autre solution consiste à travailler avec la phase hexagonale mais dans une orientation particulière, dite non polaire, qui va minimiser la formation du champ électrique. Récemment, au laboratoire, les premières BQs de GaN/AlN faites dans une de ces orientations ont été réalisées. La croissance est faite selon le plan (11-20), appelé plan **a**. Une première problématique de ce travail de thèse a donc consisté à étudier optiquement ce nouveau type d'hétérostructures. Dans le chapitre 1, nous résumerons les propriétés générales des matériaux nitrures, ainsi que les conditions de croissance des BQs de GaN/AlN en épitaxie par jets moléculaires. Puis après avoir décrit les caractéristiques essentielles d'un exciton confiné,

nous rappellerons les propriétés principales des hétérostructures de nitrures en orientation polaire, et notamment l'effet du champ électrique sur la luminescence. Le chapitre 2 sera entièrement consacré à l'étude des BQs de GaN/AlN plan **a**. Nous commencerons par discuter l'influence de cette orientation particulière sur le champ électrique interne, puis des études de photoluminescence résolue et intégrée en temps mettront en évidence une diminution de l'effet Stark confiné quantique dans ces boîtes plan **a** par rapport aux boîtes plan **c**. Une modélisation simple des temps de déclin, nous permettra de montrer que la localisation latérale de l'exciton confiné dans une boîte est plus forte que celle que l'on pourrait attendre dans des îlots de 2 nm par 20 nm. L'origine de cette localisation supplémentaire, qui peut être en partie responsable de la forte réduction de l'effet Stark confiné quantique, sera discutée. Enfin par des expériences de PLE et de cathodoluminescence nous obtiendrons des informations complémentaires sur l'anisotropie de la luminescence et de la couche de mouillage.

Parallèlement à cette problématique des nitrures non polaires, nous nous sommes attaqué à celle de l'étude des BQs uniques de GaN/AlN. Les BQs semi-conductrices permettent le confinement des porteurs suivant les trois directions de l'espace. Il en résulte une structure discrète de niveaux d'énergie, et une densité réduite d'états électroniques, ce qui conduit à des spectres de luminescence extrêmement fins. Les BQs auto-organisées réalisées en MBE présentent généralement une grande dispersion en taille ce qui se traduit optiquement par une dispersion des raies de luminescence. Le spectre d'un ensemble de boîtes est donc élargi de manière inhomogène. La microphotoluminescence (μ PL) est une technique qui permet justement d'isoler l'émission d'une BQ individuelle et donc de remonter aux propriétés optiques intrinsèques des boîtes. Dans les systèmes plus classiques de semi-conducteurs comme les arséniures ou les matériaux II-VI, cette technique expérimentale a apporté de nombreux renseignements sur la structure électronique, le remplissage des niveaux, l'effet du couplage aux phonons... Pour atteindre le même niveau de compréhension dans les BQs de GaN/AlN les chercheurs ont essayé pendant plusieurs années sans succès d'isoler la luminescence d'une BQ unique. Il a fallu attendre 2004 pour que Kako et ses collaborateurs présentent les premiers spectres d'exciton confiné dans une BQ unique de GaN. Comme la difficulté essentielle dans ces expériences semblait provenir de la présence du champ électrique interne, nous avons cherché à isoler la luminescence de BQs uniques de GaN/AlN non polaire. Au chapitre 3, nous commencerons donc par décrire les techniques de microspectroscopie en général, puis nous détaillerons le montage de μ PL dédié à l'UV, réalisé au début de ce travail de thèse. Nous présenterons ensuite nos premiers spectres de BQs uniques de GaN/AlN obtenus en microcathodoluminescence et en μ PL ainsi que les difficultés expérimentales rencontrées. Ces premières études mettent essentiellement en évidence des effets de fluctuation de charges dans l'environnement de la BQ, ce qui se manifeste par un décalage spectral de la raie de luminescence au cours du temps (diffusion spectrale) et une largeur de raie relativement grande (0.5 à 2 meV). Ces mêmes phénomènes sont, selon nous, à l'origine de l'évolution du spectre des boîtes uniques lorsqu'on augmente la puissance d'excitation, ou lorsqu'on applique un champ électrique vertical. Au chapitre 4, nous nous intéresserons au couplage exciton-phonon-acoustique dans une BQ isolée, responsable de l'apparition de bandes latérales de part et d'autre de la raie de luminescence lorsque la température augmente. En accord avec les temps de déclin, une modélisation de ce mécanisme nous permettra de mettre en évidence une faible extension latérale de l'exciton dans la boîte. Enfin au chapitre 5, nous présenterons quelques expériences récentes et moins approfondies comme l'étude de la polarisation des raies de BQs uniques ou les premiers spectres de boîtes isolées de GaN/AlN polaires.

Chapitre 1

Boîtes quantiques de semi-conducteurs nitrides

Les matériaux de nitrides d'éléments III présentent un certain nombre de propriétés physiques et électroniques qui les distinguent des semi-conducteurs usuels (arséniures, II-VI). Leur polarisation macroscopique, par exemple, explique que les puits quantiques (PQs) et les boîtes quantiques (BQs) de GaN/AlN dont la croissance est faite selon [0001] présentent un champ électrique interne géant. Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés, au contraire, à des boîtes quantiques faites dans une orientation non polaire, dans laquelle les effets du champ électrique pourraient être fortement réduits. Mais pour replacer cette étude dans son contexte, nous commencerons par présenter, dans ce chapitre, les propriétés générales des matériaux nitrides. Nous rappellerons ensuite les conditions de croissance des différentes nanostructures de GaN/AlN faites en orientations polaires ou non polaires, les effets du confinement des porteurs dans les boîtes et les puits quantiques, et enfin l'origine et les manifestations du champ électrique interne présent dans les nanostructures de nitride polaires.

1.1 Propriétés des semi-conducteurs nitrides

Dans la présentation succincte des semi-conducteurs de nitride d'éléments III (III-N) qui va suivre, les différents paramètres structuraux et électroniques des matériaux sont souvent tirés de la revue de Vurgaftman *et al.* [Vur03] dans laquelle l'auteur fait une comparaison critique des valeurs trouvées dans la littérature. On ne présentera aucune propriété des alliages ternaires car au cours de ce travail de thèse seules les hétérostructures de GaN/AlN ont été étudiées.

1.1.1 Paramètres structuraux

Structures générales

Les nitrides d'élément III sont formés à partir d'atomes d'azote (N) et d'atomes de la colonne III de la classification périodique : Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In). AlN, GaN, InN sont donc des semi-conducteurs III-V au même titre que AlAs, GaAs, InAs, mais leurs propriétés sont tellement différentes des semi-conducteurs classiques qu'on les classe généralement à part. Ils peuvent exister dans deux phases cristallines : la phase blende de zinc (ZB) et la phase wurtzite (WZ) dont les mailles sont représentées respectivement aux Figure 1.1 (a) et (b). Ces structures diffèrent seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes.

Comme on peut le voir sur les Figure 1.1 (a),(c) et (b),(d), les plans hexagonaux de gallium (ou d'azote) s'empilent suivant la séquence ABCABC selon [111] en phase ZB et suivant la séquence ABAB selon [0001] en phase WZ. La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (système cristallin cubique) correspondant à deux réseaux cubiques face centrée formés respectivement d'atomes de gallium et d'azote décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale du cube. Le paramètre de maille correspond à la longueur d'une arête du cube et est noté a . La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (système cristallin hexagonal). Elle correspond à deux réseaux hexagonaux d'atome de gallium et d'azote décalés de $(3/8)c$, c et a étant les paramètres de maille. Dans une structure idéale $c/a = \sqrt{8/3}$. La valeur des paramètres de maille dans les deux phases est donnée au Tableau 1.1.

		GaN	AlN	InN
Phase WZ	a (Å)	3.189	3.112	3.545
	c (Å)	5.185	4.982	5.703
Phase ZB	a (Å)	4.50	4.38	4.98

Tableau 1.1 – Paramètres de maille des nitrures dans les deux phases à 300 K d'après [Vur03].

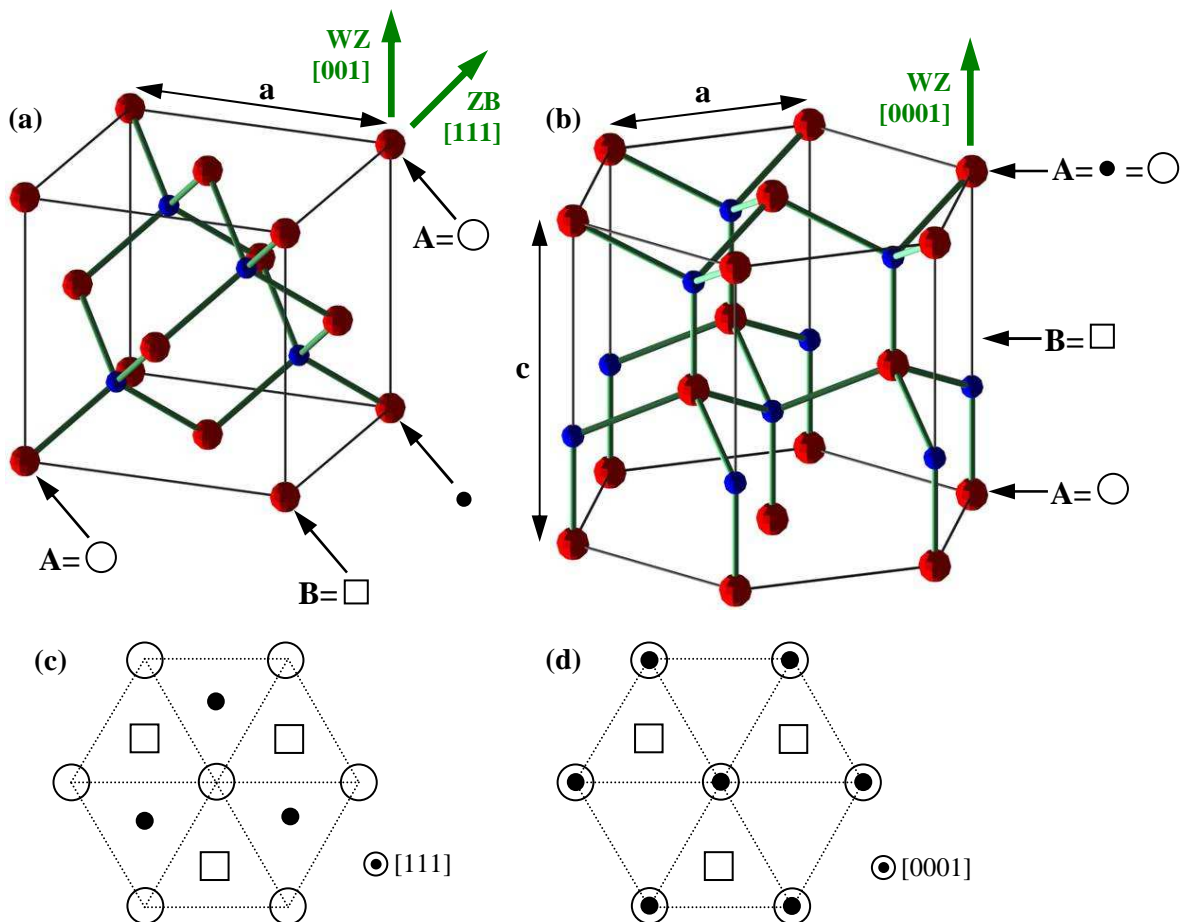


Figure 1.1 – Structures blende de zinc (a) et wurtzite (b) de semi-conducteurs III-N sur lesquelles sont mises en évidence les séquences d'empilement de couches atomiques : ABCABC en ZB et ABAB en WZ. On a aussi représenté l'empilement de ces couches dans la direction [111] pour la phase blende de zinc (c) et [0001] pour la phase wurtzite (d) [Yeh92].

Les deux phases diffèrent très peu énergétiquement, car pour chaque atome le voisinage est identique jusqu'aux deuxièmes voisins. La différence énergétique entre les deux structures, calculée dans la référence [Yeh92], est de $\Delta E = -9.88$ meV/atome pour GaN et $\Delta E = -18.41$ meV/atome pour AlN, en faveur de la phase wurtzite. Il est malgré tout possible de faire croître des nitrures en structure blende de zinc si le substrat utilisé présente lui aussi cette structure. Cependant la phase wurtzite étant plus stable, de nombreuses inclusions hexagonales vont se former en cours de croissance dégradant la qualité de la couche cubique. C'est la raison principale pour laquelle les hétérostructures épitaxiées en phase ZB sont de qualité cristalline nettement moins bonne que celles réalisées en phase WZ.

Polarité

Dans la structure wurtzite comme les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont pas équivalentes, on définit une polarité métal et une polarité azote pour différencier les deux orientations. Par convention l'axe $[0001]$ est orienté du métal vers l'azote. A la Figure 1.2 nous avons schématisé les deux situations : les structures faites selon l'orientation $[0001]$ sont dites à polarité métal (Ga, Al...) et celles faites selon $[000\bar{1}]$ à polarité azote. La polarité d'une couche ne nous renseigne pas sur la nature des atomes en surface, c'est la minimisation de l'énergie de surface qui contrôle ce paramètre (très dépendant des reconstructions de surface).

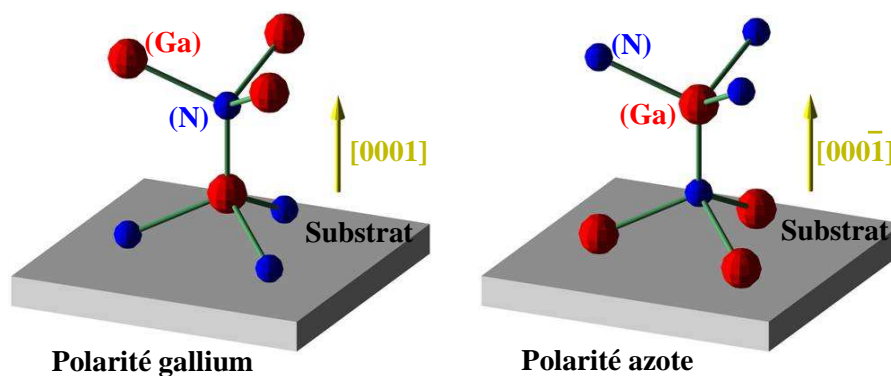


Figure 1.2 – Définition des orientations cristallographiques $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ en fonction des polarités gallium et azote du GaN wurtzite.

Propriétés mécaniques

Lors de l'épitaxie d'une hétérostructure, comme un puits quantique de GaN/AlGaN, on cherche à faire des couches cohérentes c'est-à-dire avec continuité du paramètre de maille pour éviter la formation de dislocations qui dégradent les propriétés optiques des échantillons. Dans ce cas il faut que le désaccord de paramètres de maille soit accommodé par une déformation du réseau cristallin. La couche déposée emmagasine alors une énergie élastique jusqu'à une épaisseur limite au delà de laquelle il est plus avantageux énergétiquement pour elle de relaxer cette contrainte en formant des dislocations (ou dans certaines conditions des boîtes quantiques). Cette épaisseur est appelée épaisseur critique, et elle est d'autant plus fine que le désaccord de

paramètre de maille est grand. La différence relative de paramètre de maille entre GaN et AlN est de 2.4 % et l'épaisseur critique de quelques monocouches (variant selon les orientations). Par ailleurs, le substrat peut lui aussi induire une contrainte dans la couche épitaxiée quand il s'agit d'un matériau différent de celui de la couche tampon (ce sera le cas dans nos échantillons faits sur SiC).

La contrainte dans un semi-conducteur, change le recouvrement des orbitales atomique, ce qui modifie les bandes de valence et de conduction. Dans le cas des nitrures on verra que cette contrainte induit en plus une polarisation piézoélectrique dont la discontinuité aux interfaces d'un PQ ou d'une BQ crée un champ électrique interne. Au Tableau 1.2 sont reportés les coefficients élastiques de GaN, AlN, et InN qui relie le tenseur des contraintes au tenseur des déformations par la loi de Hooke (formule (1.35)). Par raisons de symétrie, seuls cinq coefficients sont indépendants en structure wurtzite et trois en structure blende de zinc.

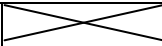
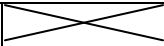


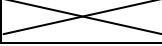
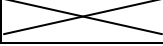
	C_{11} (Gpa)	C_{33} (Gpa)	C_{12} (Gpa)	C_{13} (Gpa)	C_{44} (Gpa)	Références
GaN (WZ)	390	398	145	106	105	[Vur03], [Pol96]
	396	392	144	100	91	[Kim96]
AlN (WZ)	396	373	137	108	116	[Vur03], [Wri97]
	398	382	140	127	96	[Kim96]
InN (WZ)	223	224	115	92	48	[Vur03], [Wri97]
	271	200	124	94	46	[Kim96]
GaN (ZB)	293		159		155	[Vur03], [Wri97]
AlN (ZB)	304		160		193	[Vur03], [Wri97]
InN (ZB)	187		125		86	[Vur03], [Wri97]

Tableau 1.2 – Coefficients élastiques de GaN, AlN et InN en structure WZ et ZB.

1.1.2 Structure de bande du matériau massif

Lors de la formation d'un semi-conducteur ou d'un métal, l'agencement périodique et compact des atomes permet un recouvrement des orbitales atomique entre proches voisins, ce qui autorise une délocalisation des électrons sur l'ensemble du cristal. Seules les orbitales atomiques périphériques sont susceptibles de se recouvrir suffisamment pour permettre cette mise en commun des électrons qui vont se regrouper dans des bandes d'énergie. A la Figure 1.3, nous avons schématisé l'apparition des niveaux liant (L) et anti-liant (AL) lors de la formation d'une liaison entre deux atomes [FisLv]. Lorsque l'on prend en compte l'ensemble des liaisons tétraédriques, ces niveaux discrets se transforment en bande d'énergie d'une certaine largeur, mais l'ordre en énergie et le caractère liant et anti-liant de ces bandes est globalement identique à celui d'une liaison simple. Deux cas peuvent se présenter selon l'amplitude du recouvrement et l'écart énergétique entre les niveaux s et p : La bande anti-liante S_{AL} peut passer au dessus de la bande liante P_L (a) ou rester en dessous (b). Après remplissage des niveaux par les 8N électrons, on constate que la dernière bande est saturée en (a) et insaturée en (b). Le premier cas correspond aux semi-conducteurs, puisque les électrons doivent franchir une bande d'énergie interdite pour atteindre les premiers niveaux excités, et le second aux métaux.

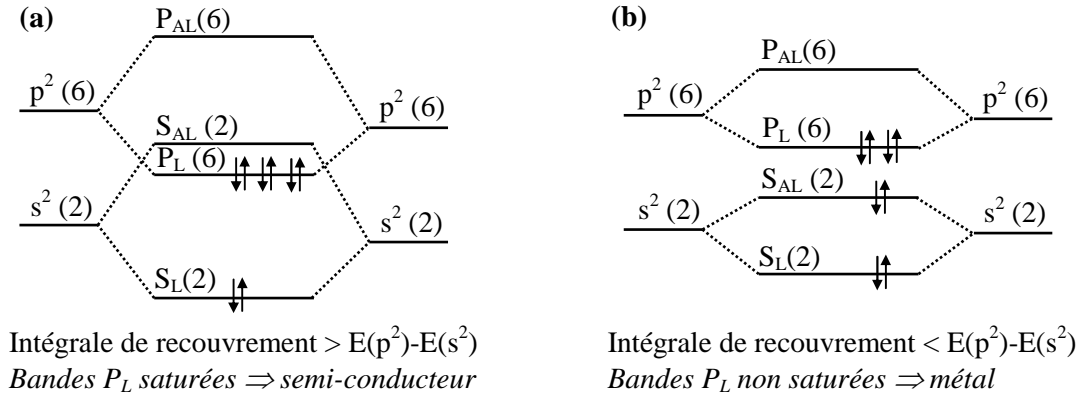


Figure 1.3 – Représentation schématique des orbitales moléculaires résultant du recouvrement des orbitales atomiques s et p lors de la formation d'une liaison chimique. Le rapport entre le recouvrement et l'écart énergétique entre les niveaux s et p détermine si la dernière bande occupée est totalement remplie (a) ou partiellement (b). Le passage de 1 à N liaisons conduit à l'apparition de bandes d'énergie. (a) correspond aux semi-conducteurs et (b) aux métaux.

Dans un semi-conducteur les propriétés électroniques et optiques sont essentiellement contrôlées par la bande pleine la plus haute en énergie appelée bande de valence et par la bande vide la plus basse en énergie appelée bande de conduction. La première a un caractère liant et une symétrie de type p et la seconde un caractère anti-liant et une symétrie de type s . Les fonctions d'onde électroniques solutions de l'équation de Schrödinger dans un réseau périodique sont données par les fonctions de Bloch : $e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ où les fonctions $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ ont la périodicité du réseau et dépendent de la bande considérée n et du vecteur \vec{k} . Dans les semi-conducteurs à gap direct, les propriétés optiques sont contrôlées par les fonctions de Bloch en centre de zone (point Γ) c'est-à-dire en $\vec{k} = \vec{0}$: $u_{n0}(\vec{r})$ (voir Annexe C).

Structure de bande d'un semi-conducteur III-N de structure ZB ou WZ

La structure de bande d'un semi-conducteur dépend de la symétrie du réseau. Or comme les matériaux nitrures existent aussi bien en phase WZ que ZB, nous avons représenté à la Figure 1.4 la structure de bande de GaN dans les deux symétries, en insistant particulièrement sur les causes de la levée de dégénérescence de la bande de valence.

En phase blende de zinc (groupe ponctuel T_d) la bande de conduction (CB) en centre de zone est dégénérée deux fois par le degré de spin et possède la symétrie Γ_6 . Comme elle est construite sur des orbitales atomiques s son moment cinétique orbital $L=0$, et le moment cinétique total de chaque bande est égal au moment cinétique de spin, soit $J=1/2$. Si on néglige le couplage spin-orbite, la bande de valence est dégénérée six fois car elle est construite sur trois orbitales p équivalentes (p_x , p_y , p_z) présentant deux degrés de spin chacune. En prenant en compte l'interaction spin-orbite (moment cinétique orbital $L=1$ et de spin $S=1/2$) la dégénérescence est levée entre les états de moment cinétique total $J=1/2$ et $J=3/2$. En $\vec{k} = \vec{0}$, les bandes de valence correspondant à $J=3/2$ et $J=1/2$ présentent respectivement les symétries Γ_8 et Γ_7 et des degrés de

dégénérescence de 4 et 2. L'écart énergétique entre les deux bandes est donné par l'énergie de couplage spin-orbite Δ_{so} . L'expression des états propres de ces bandes en centre de zone est rappelée dans l'annexe C et dans de nombreuses références comme [FisLv] ou [CarLv]. A la Figure 1.4 nous avons également reporté les courbes de dispersion des bandes de valence tirées de la référence [Vur03]. Lorsque l'on s'éloigne du centre de zone, les deux bandes Γ_8 se différencient. Celle qui présente le rayon de courbure le plus faible est appelée bande de trous lourds (HH) et l'autre bande de trous légers (LH). La bande de valence Γ_7 est notée SO car elle est découplée par l'interaction Spin-Orbite. Dans le cas où le semi-conducteur est contraint, comme c'est généralement le cas dans les hétérostructures, la dégénérescence entre les bandes LH et HH en centre de zone est levée.

Dans le cas de la structure wurtzite du GaN (groupe ponctuel C_{6v}), même avant de prendre en compte le couplage spin-orbite, l'abaissement de la symétrie entraîne une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin. L'écart énergétique entre les bandes de valence Γ_6 (dégénérescence 4) et Γ_1 (dégénérescence 2) est donné par l'énergie Δ_{cr} . L'interaction spin-orbite lève la dégénérescence de la bande Γ_6 en une bande de trous lourds (HH) Γ_8 et de trous légers (LH) Γ_7 . La bande de valence découplée par le champ cristallin (CH) devient de symétrie Γ_7 . Les énergies de toutes les bandes en centre de zone après les interactions au champ cristallin et spin-orbite sont données à la Figure 1.4 en fonction de Δ_{cr} et de l'énergie de couplage spin-orbite Δ_{so} . Les courbes de dispersion des bandes HH, LH et CH sont également représentées. Les excitons formés à partir de ces bandes de valence sont appelés excitons A, B, C. Ils sont visibles en absorption dans du GaN massif (en émission seuls A et B sont visibles). Les écarts énergétiques entre les bords de bande HH et LH d'une part et LH et CH d'autre part sont donnés respectivement par $E_{AB}=6$ meV et $E_{BC}=37$ meV [Jai00]. Pour avoir l'écart énergétique entre les excitons A, B et C ils faut tenir compte des énergies de liaison excitonique. Dans AlN $\Delta_{cr}<0$, donc CH est la bande de valence la plus haute en énergie. L'ordre des bandes de valence de la plus énergétique à la moins énergétique est CH, LH, HH ([Chu97]), ce qui est totalement inversé par rapport au GaN. Les valeurs de Δ_{so} et Δ_{cr} pour les différents nitrures d'élément III étant assez dispersées, le Tableau 1.3 résume celles que conseillent Vurgaftman *et al.* dans la référence [Vur03].

	Wurtzite			Blende de zinc		
	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN
Δ_{so} (en meV)	17	19	5	17	19	5
Δ_{cr} (en meV)	10	-169	40			

Tableau 1.3 – Energies de couplage spin-orbite Δ_{so} et au champ cristallin Δ_{cr} [Vur03].

Masse effective

En structure ZB, la courbe de dispersion de la bande de conduction au voisinage du point Γ , c'est-à-dire pour de faibles valeurs de \vec{k} , peut être calculée en perturbation par un développement au premier ordre en $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (théorie de Kane). Lorsque la BC est suffisamment éloignée de la BV pour pouvoir négliger tout mélange entre elles, la relation de dispersion peut être décrite en première approximation par une parabole autour du point Γ :

$$E_c(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e^*} \quad (1.1)$$

où l'énergie du bas de la bande est prise égale à zéro. m_e^* est la masse effective d'un électron dans la bande de conduction. En structure wurtzite, l'abaissement de la symétrie conduit à une anisotropie de la masse effective, mais comme celle-ci reste assez faible nous avons pris la valeur moyenne des masses effectives transverses et longitudinales de la référence [Vur03]. Nous avons résumé ces valeurs de m_e^* isotropes au Tableau 1.4.

La description des bandes de valence en terme de masses effectives est plus compliquée. En structure ZB, si la bande SO est suffisamment éloignée des autres on peut, comme dans le cas de la BC, lui attribuer une masse effective isotrope. Pour les bandes de trous lourds et trous légers, en revanche, les masses effectives sont anisotropes et définies à partir des paramètres de Luttinger [Vur01]. En structure WZ la description de la bande de valence est encore plus compliquée et passe par l'utilisation de 6 paramètres indépendants A_1, A_2, \dots, A_6 , qui sont les analogues en symétrie hexagonale des paramètres de Luttinger. Dans la littérature, les valeurs expérimentales des masses effectives de trous sont très dispersées, ce qui provient en partie du fait que la structure réelle de la bande de valence est fortement non parabolique. Dans les modèles simples que nous développerons par la suite nous utiliserons une masse effective isotrope pour les trous lourds, car vue la dispersion des paramètres expérimentaux et sachant que dans une boîte quantique de GaN (11-20) la symétrie est encore réduite par la contrainte, une description plus précise de la BV ne donnerait pas nécessairement des résultats plus fiables. Nous ne rappellerons donc pas tous les paramètres nécessaires à une description complète de la bande de valence (donnés dans [Vur03]), et nous nous contenterons d'utiliser une valeur moyenne isotrope proposée par Vurgaftman *et al.* dans la référence [Vur01] : $m_h^* \approx m_0$.

	Wurtzite			Blende de zinc		
	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN
m_e^*/m_0	0.2	0.31	0.07	0.15	0.25	0.07
m_{hh}^*/m_0	~1					

Tableau 1.4 – Masses effectives moyennes des électrons de la BC et des trous lourds de la BV. Vu la complexité de la BV, nous préférons ne donner que la valeur moyenne et isotrope de la masse effective des trous lourds dans GaN proposée par Vurgaftman *et al.* dans la référence [Vur01], car c'est la seule que nous utiliserons par la suite. Pour une description plus précise de la BV, se reporter à la référence [Vur03].

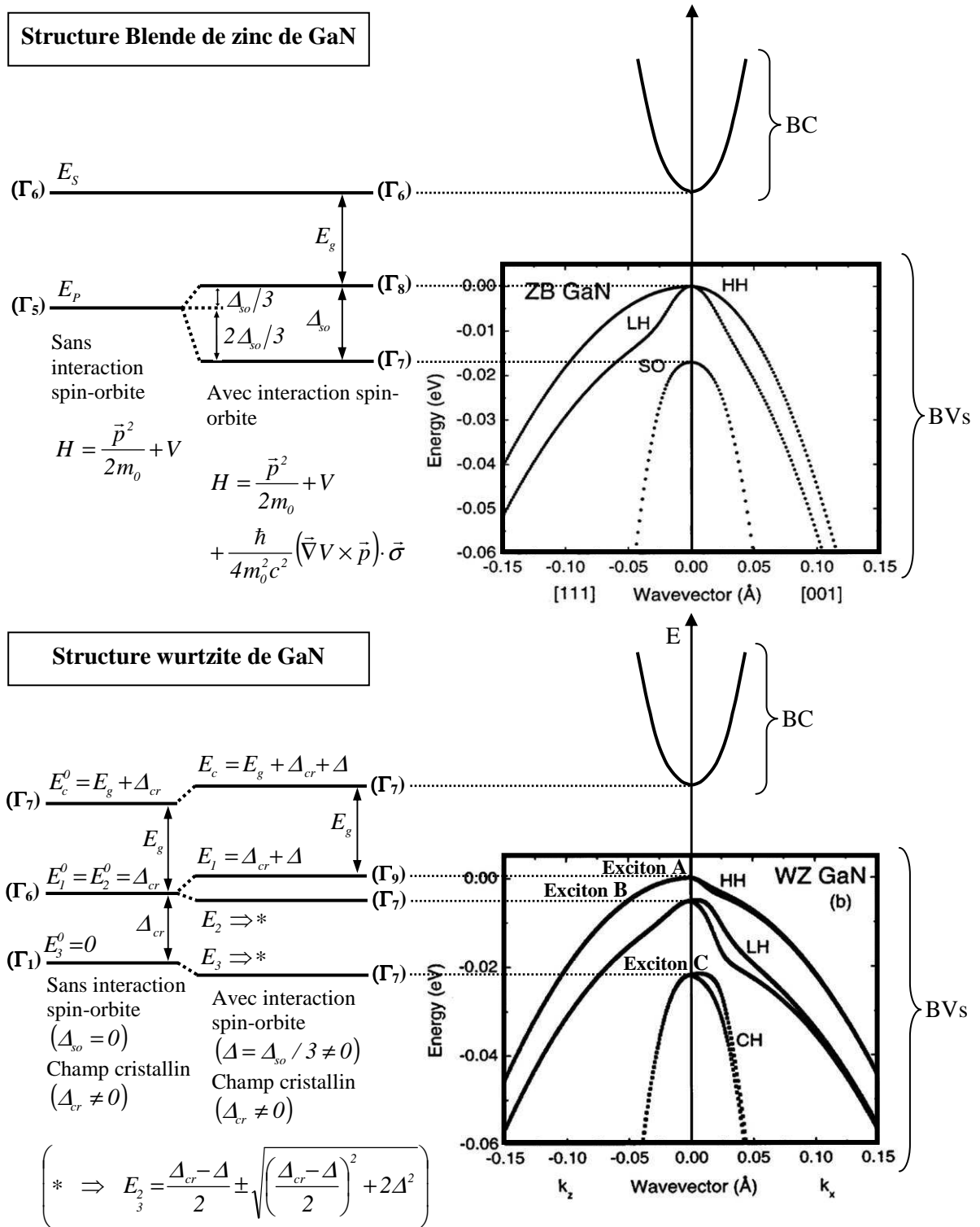


Figure 1.4 – Structure de bande du GaN massif ZB et WZ. La partie gauche des figures schématise la levée de dégénérescence des niveaux de bande de valence par le couplage spin-orbite et le champ cristallin. [FisLv], [Chu96], et la partie droite représente les courbes de dispersion calculées pour des structures ZB et WZ du GaN [Vur03].

1.1.3 Etats électroniques et propriétés optiques

Largeur de bande interdite

La largeur de bande interdite ou gap est l'écart énergétique minimum entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Lorsque les deux extremums sont situés en centre de zone, on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Dans les nitrures d'élément III seul l'AlN ZB devrait présenter un gap indirect. Dans ce cas, la recombinaison radiative entre un électron de la BC et un trou de la BV est normalement interdite, puisqu'elle ne peut pas se faire avec conservation de k . Elle n'est rendue possible que par l'émission de phonons qui permet une conservation du vecteur d'onde. L'AlN WZ, en revanche, est à gap direct et c'est le semi-conducteur considéré comme tel qui possède le plus grand gap. Pour mesurer précisément l'écart énergétique entre les bords de bandes de valence et de conduction, il faut ajouter à l'énergie mesurée (en émission ou en absorption) l'énergie de liaison excitonique E_x . Or l'incertitude sur les masses effectives nécessaires au calcul de E_x se répercute sur l'estimation du gap. Dans le Tableau 1.5 on rappelle les valeurs du gap des nitrures d'élément III à basse température.

	Wurtzite			Blende de zinc		
	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN
E_g en eV (gap à T=0 K)	3.510	6.25	0.78	Γ : 3.299 X : 4.52	Γ : 5.4 X : 4.9 (gap indirect)	Γ : 0.78 X : 2.51

Tableau 1.5 – Largeurs de bande interdite (gap) des nitrures d'élément III extrapolées à T=0 K d'après [Vur03].

C'est l'agencement de matériaux de gaps différents qui va permettre de fabriquer des hétérostructures capables de confiner spatialement les porteurs. Dans ce cas, un autre paramètre essentiel est le décalage des bandes entre les deux types de semi-conducteurs. Dans la référence [Wei96], Wei et Zunger ont calculés un décalage d'énergie entre les bandes de valence de GaN et AlN de 0.84 eV en structure wurtzite et de 0.81 eV en structure blende de zinc. Dans un puits quantique de GaN/AlN wurtzite l'électron et le trou seront donc confinés dans des puits de potentiel de profondeurs respectivement 1.93 eV et 0.81 eV.

Variation du gap avec la température

Pour décrire la variation du gap en fonction de la température on utilise généralement la loi de Varshni qui s'écrit :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.2)$$

où α et β sont des paramètres ajustables qui dépendent de la nature du semi-conducteur. C'est une loi simpliste mais commode à utiliser. Cependant pour les basses températures elle fonctionne assez mal, et un modèle plus précis a été développé par Pässler dans la référence [Pas01], [Pas02].

Comme les valeurs trouvées dans la littérature sont assez dispersées, le Tableau 1.6 résume les coefficients de Varshni moyens conseillés par Vurgaftman dans la référence [Vur03].

	Wurtzite			Blende de zinc		
	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN
α (meV/K)	0.909	1.799	0.245	0.593	0.593	0.245
β (K)	830	1462	624	600	600	624

Tableau 1.6 – Coefficients de Varshni des nitrures d'éléments III d'après [Vur03].

Potentiel de déformation

Pour qu'une hétérostructure présente de bonnes qualités optiques, nous verrons qu'il faut limiter au maximum la formation de dislocations. Il est donc préférable que la croissance d'un puits quantique ou d'un plan de boîtes quantiques de GaN/AlN, par exemple, se fasse avec continuité du paramètre de maille (on dit que la structure est pseudomorphe). En conséquence le GaN qui possède un paramètre de maille supérieur à celui de l'AlN est en compression et l'AlN proche du GaN probablement en tension. Cette déformation physique des semi-conducteurs change la position des atomes, ce qui modifie les niveaux d'énergie des bandes d'électron et de trous. Les coefficients qui relient la variation d'énergie d'une bande à une déformation sont appelés les potentiels de déformation. Ils permettent notamment de calculer l'évolution du gap avec la contrainte ou encore la discontinuité des bandes de valence et de conduction aux interfaces d'une hétérostructure pseudomorphe.

En symétrie cubique, on relie le décalage en énergie de la bande de conduction ΔE_c et le décalage moyen de la bande de valence ΔE_v dû au changement relatif de volume $\Delta V/V$ par la relation :

$$a_{c,v} = \frac{\Delta E_{c,v}}{\Delta V/V} = \frac{\Delta E_{c,v}}{(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})} \quad (1.3)$$

ϵ_{xx} , ϵ_{yy} et ϵ_{zz} sont les éléments diagonaux du tenseur de déformation de la forme $\epsilon_{xx}=(l-l_0)/l_0$ où l_0 est le paramètre de maille non contraint. $a_{c,v}$ sont les potentiels de déformation hydrostatique de la bande de conduction et de la bande de valence. Ce sont des paramètres difficiles à obtenir expérimentalement car c'est généralement le potentiel de déformation a associé au changement de gap qui est mesuré. Sa définition est donnée par la relation :

$$a = a_c - a_v \quad (1.4)$$

Comme le gap d'un semi-conducteur ZB augmente lorsqu'il est soumis à une pression hydrostatique positive ($\Delta V/V < 0$), a est négatif. La réponse à une pression hydrostatique n'est pas suffisante pour décrire l'évolution de la bande de valence sous contrainte. Il faut ajouter les potentiels b et d pour tenir compte des déformations de cisaillement (tétraogonale et trigonale). Ces termes sont notamment responsables de la levée de dégénérescence des bandes de trous lourds et trous légers dans un puits quantique en contrainte biaxiale.

En structure wurtzite, à cause de l'anisotropie du cristal il faut définir deux potentiels de déformations a_{cz} et a_{ct} pour la bande de conduction et six pour la bande de valence : D_1, D_2, \dots, D_6 . Les expressions de l'énergie des trois bandes de valence en fonction des déformations du cristal sont données aux références [Chu96], [Pen05], [Van89]. Comme les structures WZ et ZB sont identiques jusqu'aux deuxièmes voisins on a souvent recours à ce qu'on appelle l'approximation cubique qui revient à décrire la structure hexagonale comme la structure cubique la plus proche. Dans ce cas, l'évolution des bandes est bien décrite par les coefficients habituels a_v, a_c, b et d . Les valeurs des paramètres de maille trouvées dans la littérature sont très dispersées. On donne au Tableau 1.7 les valeurs typiques des paramètres a_v, a_c ou a pour la structure WZ ainsi que tous les potentiels de déformation des nitrures cubiques, en étant bien conscient qu'il s'agit d'une approximation. Nous insisterons particulièrement sur les paramètres du GaN WZ qui nous serviront au chapitre 4.

	a_c (eV)	a_v (eV)	a (eV)	b (eV)	d (eV)	Références
GaN (WZ)	-6		-6.9 -12 -8.16			[Kim96] [Ama88] [Gil95]
	9.1 ± 0.7		$a_{cz} = -4.9, a_{ct} = -11.3$ $a_{cz} = -9.6, a_{ct} = -8.2$			[Kna02] [Vur03] [Pen05]
AlN (WZ)	~ -9		-9 $a_{cz} = -3.4, a_{ct} = -11.8$			[Kim96] [Vur03]
InN (WZ)	-3		-2.8 $a_{cz} = -3.5, a_{ct} = -3.5$			[Kim96] [Vur03]
GaN (ZB)	-6.71	0.69	-7.4	-2.0	-3.7	[Vur03]
AlN (ZB)	-4.5	4.9	-9.4	-1.7	-5.5	
InN (ZB)	-2.65	0.7	-3.35	-1.2	-9.3	

Tableau 1.7 – Potentiels de déformation des nitrures d'éléments III de structure wurtzite (WZ) et blende de zinc (ZB). Rigoureusement les paramètres a_c, a_v, a, b et d ne sont définis que pour une symétrie cubique. En symétrie hexagonale l'anisotropie implique l'utilisation de 2 paramètres a_{cz} et a_{ct} et de 6 paramètres D_i . Pour ces derniers, nous ne donnons ici que les paramètres moyens obtenus dans l'approximation cubique.

1.2 Croissance de boîtes quantiques de GaN en épitaxie par jets moléculaires

Les boîtes quantiques (BQs) de GaN/AlN que nous avons étudiées sont fabriquées en épitaxie par jets moléculaires (MBE: Molecular Beam Epitaxy), par une croissance de type Stranski-Krastanow c'est-à-dire qu'il s'agit de QBs auto-organisées. Ces boîtes sont généralement d'excellente qualité structurale en comparaison des BQs obtenues par lithographie et gravure. Après avoir rappelé les conditions de croissance des matériaux nitrure d'élément III fait en MBE selon l'orientation habituelle [0001], on résumera les spécificités liées à l'orientation [11-20].

1.2.1 L'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de dépôt de couches minces réalisées sous ultra vide (10^{-11} mbar) et dans laquelle les atomes qui s'incorporent prolongent le réseau cristallin du substrat. Dans notre cas, le flux d'atomes (10^{18} à 10^{20} $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) est produit par évaporation de charges d'aluminium, de gallium ou d'indium de grande pureté chimique placées dans des cellules d'effusion pour l'élément III, et par une cellule plasma qui dissocie des molécules de N_2 pour l'élément V. Les particules traversent la chambre de croissance en régime balistique et n'interagissent qu'une fois adsorbées sur la surface de l'échantillon. Ce dernier est collé à l'indium sur un support en molybdène dont la température est contrôlée par un four.

La température doit être suffisamment haute pour donner aux atomes en surface une certaine mobilité et leur permettre de former une liaison chimique. On a schématisé à la Figure 1.5 les différents mécanismes cinétiques mis en jeu au cours de la croissance. Les atomes commencent par s'adsorber en surface (adatoms) grâce aux forces de Van der Waals puis vont diffuser sur l'échantillon jusqu'à trouver un site de plus basse énergie où ils vont se fixer en formant une liaison chimique. Les adatoms s'incorporent généralement en bord de marche atomique car c'est un minimum de potentiel, mais peuvent aussi se regrouper en îlots. Tous les atomes adsorbés ne participent pas à la croissance. Certains après avoir diffusé en surface vont se désorber avant de s'incorporer.

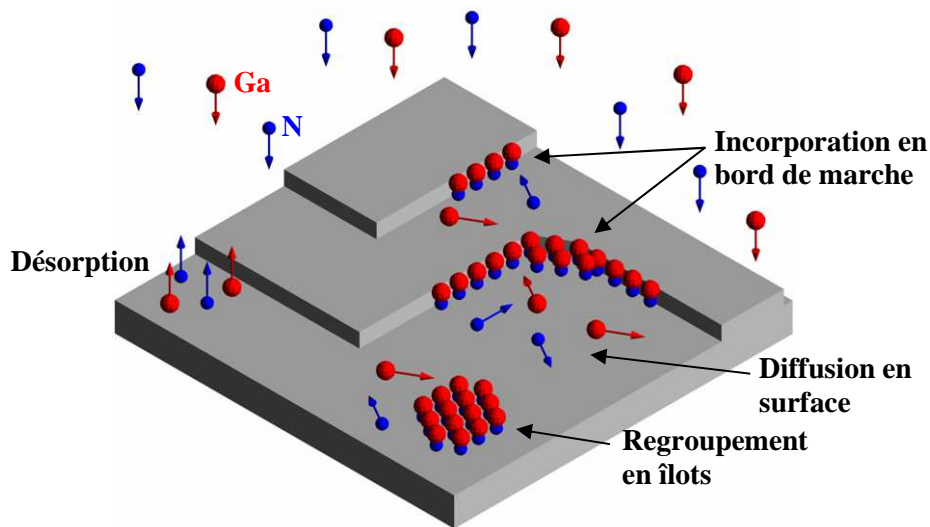


Figure 1.5 – Différents processus ayant lieu en cours de croissance à la surface de l'échantillon

La morphologie de surface peut être contrôlée *in-situ* par la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED : Reflection High-Energy Electron Diffraction). Le diagramme de diffraction donne accès à l'agencement des premières couches atomiques de l'échantillon ce qui permet notamment d'étudier l'évolution du paramètre de maille en cours de croissance (relaxation), mais aussi le nombre de couches déposées grâce aux oscillations d'intensité de la tache spéculaire. L'intersection entre la sphère d'Ewald et le diagramme de diffraction des couches atomiques supérieures permet de différencier une surface parfaitement 2D (type puits) d'une surface rugueuse (type plan de boîtes ou puits très rugueux). On peut de cette manière contrôler la transition 2D-3D lors de la formation des boîtes quantiques, que nous allons maintenant détailler.

1.2.2 Croissance d'hétérostructures en nitrures d'élément III

Selon les conditions de croissance utilisées, il est possible d'élaborer en épitaxie par jets moléculaires des PQs ou des BQs auto-organisées. Lors de la croissance cohérente d'un semi-conducteur comme GaN sur un matériau de paramètre de maille plus faible comme $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, une énergie élastique est emmagasinée dans la couche épitaxiée car le GaN est contraint. A partir d'une certaine épaisseur, appelée épaisseur critique, la couche relaxe ses contraintes soit de manière plastique en formant des dislocations de « misfit » dans le plan de croissance, soit de manière élastique en créant des îlots 3D qui font passer continûment le paramètre de maille de celui de la couche inférieure à celui du GaN. L'épaisseur critique est d'autant plus faible que la différence relative de paramètre de maille entre les deux matériaux est grande. Une croissance bidimensionnelle couche par couche est dite de type Van der Merwe, c'est celle qui est utilisée pour faire des puits quantiques, tandis que lorsqu'il y a formation de boîtes quantiques on parle de croissance de type Stranski-Krastanow. Les BQs sont posées sur une couche 2D non relaxée de deux monocouches appelées couche de mouillage.

Lors de la croissance d'une couche contrainte sur une autre, le type de relaxation mis en œuvre dépend du rapport entre le coût énergétique lié à l'augmentation de la surface libre lors de la formation des boîtes et celui nécessaire à la formation de dislocations. Les conditions de croissance permettent généralement de passer d'un type de relaxation à l'autre, notamment en changeant le rapport des flux Ga/N. Lors de la croissance d'une couche de GaN/AlN wurtzite selon l'axe [0001] (plan **c**) réalisée en excès d'azote ou jusqu'à la limite stoechiométrique (c'est-à-dire un régime où l'on n'accumule pas encore de Ga en surface) la formation de BQs apparaît à partir de 2.2 monocouches de GaN. A l'inverse, en condition riche Ga il se forme en surface une bicouche autorégulée de Ga atomique qui change l'énergie de surface et empêche la formation des boîtes. Le gallium, en jouant un rôle d'auto-surfactant permet d'inhiber la transition 2D-3D et donc de fabriquer des puits quantiques. Cependant si la relaxation est plastique il va se former dans la couche active des dislocations, qui sont des défauts non-radiatifs, et qui vont donc dégrader le rendement de luminescence. Pour cette raison les PQs sont généralement faits à partir de GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour repousser l'épaisseur critique au-delà de l'épaisseur du puits. A l'inverse, il a été montré que les BQs nucléent préférentiellement en bord des dislocations traversantes provenant du substrat, ce qui implique que non seulement ce mode de croissance génère moins de dislocations, mais surtout que les porteurs confinés dans les boîtes sont localisés dans des zones qui en sont exemptes. C'est une des raisons principales de l'intérêt d'utiliser des BQs dans les dispositifs émetteurs de lumière : la localisation 3D diminue la probabilité de recombinaison non-radiative.

Comme nous allons le voir par la suite, les hétérostructures de GaN/AlN [0001] sont le siège d'un fort champ électrique interne. Pour tenter de s'en affranchir Founta *et al.* [FouTh] ont étudié la croissance des nitrures dans la direction non-polaire [11-20] (plan **a**) à partir de substrats de SiC de même orientation [Fou05]. Ils ont constaté que, dans ce cas, les conditions d'inhibition de la transition 2D-3D d'une couche de GaN/AlN sont inversées par rapport à celles du plan **c**. En condition riche azote la surface reste lisse et le GaN croît de manière bidimensionnelle, alors qu'en condition riche gallium, entre deux et trois monocouches, la transition intervient et les boîtes se forment. Ces BQs plan **a** sont précisément celles que nous avons étudiées au cours de ce travail.

1.2.3 Les boîtes quantiques plan a

La plupart des échantillons sur lesquels nous avons travaillé contiennent un seul plan de BQs enterrées de GaN/AlN et un plan de boîtes en surface pour les études AFM. Les différentes étapes de croissance sont résumées à la Figure 1.6. Une couche tampon d'AlN, réalisée en condition riche azote, est d'abord déposée sur un substrat de carbure de silicium (SiC) de polytype 6H poli par l'entreprise NOVASiC. Puis le plan de BQs enterré est formé en condition riche gallium par une croissance de type Stranski-Krastanow et enfin recouvert par une couche d'AlN faite dans les mêmes conditions que la première. Le plan de boîtes en surface est fait de manière identique au plan enterré.

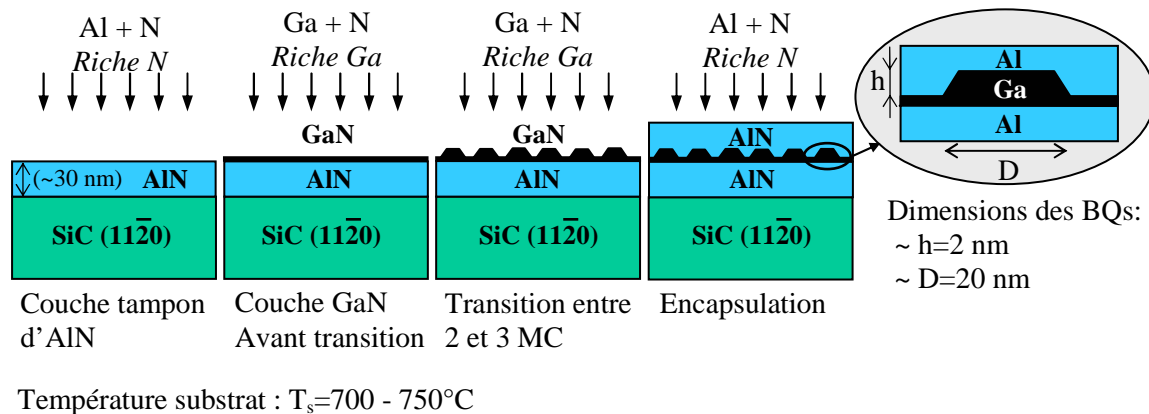


Figure 1.6 – Étapes de croissance d'un plan de BQs enterré de GaN/AlN

Selon la température de croissance, les conditions précises d'obtention des boîtes ainsi que leur morphologie changent. Comme le plan de BQs est réalisé en conditions riche gallium, au moment de la transition, un film de métal surnage en surface de l'échantillon. Deux cas peuvent alors se présenter : soit la température de l'échantillon est suffisante pour que le gallium excédentaire s'évapore après arrêt de la croissance du GaN, soit ce n'est pas le cas et il faut le consommer sous flux d'azote (le cache de gallium étant fermé). Les premiers échantillons ont été réalisés à 700°C , ce qui correspond justement à cette deuxième situation. L'excès de gallium est nécessaire pour induire la transition, mais il faut le faire disparaître avant de commencer la couche d'AlN. Comme on doit le consommer sous flux d'azote, il n'est pas possible d'arrêter la croissance des boîtes immédiatement après la transition, ce qui rend difficile le contrôle de leur taille et de leur densité. Une des problématiques étant justement de fabriquer des échantillons de faible densité pour la μPL , Founta *et al.* ont réussi à déterminer les conditions de croissance pour faire les boîtes à 750°C . Dans ce cas, les flux d'azote et de gallium peuvent être coupés immédiatement après la transition, car la température est suffisante pour que le métal s'évapore en une trentaine de secondes.

Quelque soit la température de croissance, une particularité remarquable de ces BQs est leur tendance à s'aligner selon la direction [1-100]. L'origine de cet alignement est encore à l'étude et nous y reviendrons au chapitre 2. La Figure 1.7(b) est une image AFM d'un plan de boîtes en surface fait à 750°C qui illustre bien cette propriété. On peut remarquer que lorsque la quantité de

GaN déposé diminue, la densité moyenne de boîtes décroît mais qu'elle reste grande le long d'une ligne (répartition inhomogène des BQs). Selon les conditions de croissance elle varie entre $8 \cdot 10^{10}$ et $1.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. La taille des boîtes aussi varie avec la quantité de GaN déposé et la température. La forme des BQs a été étudiée en AFM à haute résolution par Founta *et al.* sur des échantillons faits à 750°C [Fou07], [FouTh]. Il ressort de cette étude que la forme latérale des boîtes n'est pas fixée : certaines ont un profil carré, d'autres rectangulaire (le plus grand côté pouvant être orienté selon $[1-100]$ ou $[0001]$) ou trapézoïdal. Les premières études de TEM quant à elles, montrent une orientation des facettes de 30° par rapport à la base. Même si ces résultats demandent à être confirmés, il semble que les BQs faites à 700°C ont un rapport d'aspect h/D (hauteur sur diamètre) plus grand que celui des boîtes faites à 750°C . On pourrait donner comme dimensions typiques de ces boîtes $h=2 \text{ nm}$ et $D=20 \text{ nm}$. Mais rigoureusement, le rapport d'aspect n'est pas constant [Fou07]. A la Figure 1.7(a), on a représenté l'évolution du rapport d'aspect de boîtes obtenues à 750°C pour deux quantités de GaN déposé en fonction de leur hauteur. Une dépendance linéaire apparaît clairement. Quand la taille des boîtes diminue, le diamètre décroît moins vite que la hauteur. Cet aspect aura de l'importance au chapitre 2.

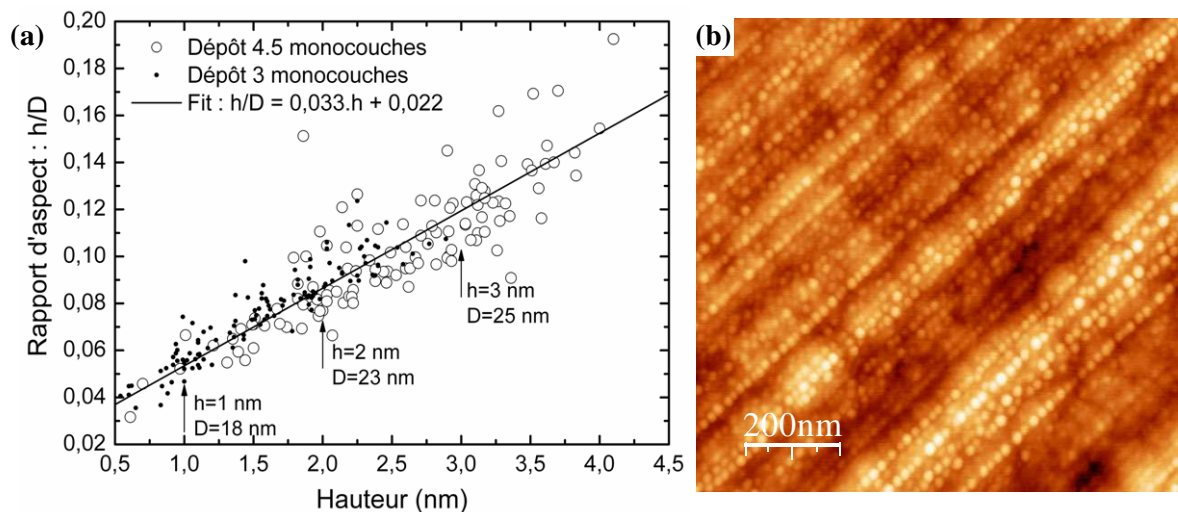


Figure 1.7 – (a) Evolution du rapport d'aspect hauteur sur diamètre (h/D) en fonction de la hauteur des boîtes, obtenue par Founta *et al.* à partir d'images AFM de deux échantillons faits à 750°C avec des quantités de GaN déposé de 3 et 4.5 monocouches [Fou07]. (b) image AFM d'un plan de BQs en surface obtenu sur un échantillon fait à 750°C .

Les échantillons de BQs auto-organisées, que nous avons étudiés en optique, ont été obtenus par une croissance de type Stranski-Krastanow en épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma, sur un substrat de 6H-SiC. Contrairement au plan (0001) , sur lequel une croissance en excès de gallium retarde, voire inhibe, la transition 2D-3D, la croissance des boîtes sur le plan $(11-20)$ est justement obtenue en condition riche Ga. Les études AFM des BQs en surface montrent que leur densité varie de $8 \cdot 10^{10}$ à $1.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ selon la température de croissance et la quantité de GaN déposé. Les boîtes sont systématiquement alignées selon la direction $[1-100]$ et présentent une forme assez mal définie (des facettes orientées à 30° par rapport à la base mais une forme latérale qui varie entre le trapèze, le carré et le rectangle allongé). Leur taille typique est de $2 \times 20 \text{ nm}$, mais plus précisément, le rapport d'aspect h/D est proportionnel à la hauteur.

1.3 Confinement dans les nanostructures

Après avoir rappelé brièvement les principales propriétés d'un exciton libre dans un cristal semi-conducteur massif, on verra comment le confinement dans un puits quantique et dans une boîte quantique quantifie les niveaux d'énergie. On comparera notamment l'énergie d'interaction coulombienne à l'énergie de confinement dans les différentes situations.

1.3.1 Exciton 3D dans un semi-conducteur massif

Lorsqu'on excite un semi-conducteur massif avec des photons d'énergie supérieure à celle du gap du matériau (E_g), on fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Les deux porteurs étant de signes opposés, ils vont pouvoir se lier par interaction coulombienne et former une entité qu'on appelle exciton. Ce couplage électrostatique abaisse l'énergie de la paire électron-trou d'une quantité E_X qu'on appelle énergie de liaison, si bien que les photons peuvent être absorbés à partir de l'énergie $E_g - E_X$. Les excitons constituent les excitations électroniques élémentaires du cristal.

Le comportement de la paire électron-trou en interaction coulombienne est très semblable à celui d'un atome d'hydrogène comme il est décrit à la référence [CohLv]. Dans l'approximation de la masse effective on peut décrire le mouvement corrélé du système à deux corps en introduisant le centre de masse et la particule réduite de vecteur position \vec{R} et $\vec{\rho}$ et de masses M^* et μ respectivement. Le changement de variables classique est alors donné par :

$$\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_i^* \vec{r}_i}{M^*}, \quad M^* = m_e^* + m_i^*, \quad \text{et} \quad \vec{\rho} = \vec{r}_e - \vec{r}_i, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_i^*} \quad (1.5)$$

où \vec{r}_e , \vec{r}_i sont les vecteurs position et m_e^* , m_i^* les masses effectives de l'électron et du trou respectivement. Comme pour l'atome d'hydrogène, l'exciton 3D présente alors différents niveaux d'énergie quantifiés donnés par la formule :

$$E_X^n = -\frac{Ry^*}{n^2} \quad \text{avec} \quad Ry^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2} = \frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2} Ry \quad (1.6)$$

où Ry^* est le Rydberg effectif et $Ry = -13.6 \text{ eV}$ le Rydberg de l'atome d'hydrogène. ϵ_r est la permittivité diélectrique relative et n le nombre quantique principal qui est un entier non nul. Quand n tend vers l'infini les niveaux d'énergie E_X^n se resserrent et tendent vers zéro. Dans cette limite, le système à deux particules correspond à une paire électron-trou sans corrélation, d'énergie égale à celle du gap du semi-conducteur.

La fonction enveloppe du niveau fondamental de l'exciton (correspondant à $n=1$) se compose d'une partie onde plane décrivant la répartition du centre de masse et d'une fonction hydrogénoïde 1s à trois dimensions caractérisant la corrélation électron-trou. Cette fonction s'écrit :

$$F_{1s}^{\vec{K}}(\vec{R}, \vec{\rho}) = \left(\frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{R})}{\sqrt{V}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{|\vec{\rho}|}{a_B}\right) \right) \quad (1.7)$$

où V est le volume du cristal, \vec{K} le vecteur d'onde du centre de masse et a_B le rayon de Bohr de l'exciton. Cette expression signifie que l'exciton dans son ensemble est délocalisé sur tout le cristal, mais que le trou et l'électron sont toujours à une distance moyenne de l'ordre du rayon de Bohr. Ce dernier est donné par la relation :

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu e^2} = a_0 \frac{m_0\epsilon_r}{\mu} \quad (1.8)$$

où $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, et m_0 la masse d'un électron. Comme nous le détaillons à l'annexe C, la corrélation électron-trou renforce le couplage entre l'exciton et le champ électromagnétique (ou force d'oscillateur) lors d'une transition optique. En absorption, on peut généralement voir les premières résonances correspondant aux plus petites valeurs de n . Si l'exciton possède un vecteur K non nul, alors son énergie contient en plus de l'énergie de liaison un terme d'énergie cinétique de la forme :

$$E_c = + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M^*} \quad (1.9)$$

dû au déplacement du centre de masse. Le tableau suivant donne les valeurs de rayon de Bohr et d'énergie de liaison de l'exciton 1s pour différents semi-conducteurs.

	AlN	GaN	GaAs	InAs	ZnSe	CdSe	ZnO
a_B (nm)	~ 1.9 [Onu02]	~ 2.8 [Pet00]	~ 11.3 [Fu99]	~ 36.9 [Fu99]	~ 4 [Pel92]	~ 5.4 [Fu99]	~ 0.9 [Vla04]
E_x^1 (meV)	~ 44 [Onu02]	~ 28 [Pet00]	~ 5.1 [Fu99]	~ 1.28 [Fu99]	~ 17 [Pel92]	~ 13.7 [Fu99]	~ 60 [Vla04]

Tableau 1.8 – Valeurs des rayons de Bohr excitoniques et des énergies de liaison fondamentales pour différents semi-conducteurs.

1.3.2 Confinement dans un puits quantique

Confinement dans un puits de potentiel

Un puits quantique est une couche bidimensionnelle d'épaisseur L d'un semi-conducteur dans un autre de plus grand gap. L est généralement inférieur ou comparable au rayon de Bohr de l'exciton ce qui induit des effets de confinement des porteurs. Pour les épaisseurs plus grandes que le rayon de Bohr, on parle plutôt de couche mince et le comportement se rapproche progressivement de celui du semi-conducteur massif [And92]. Dans l'approximation de la masse effective, on fait disparaître le caractère cristallin du matériau et on ne s'intéresse plus qu'à la fonction enveloppe des porteurs. Dans un puits quantique, les électrons et les trous sont libres de se déplacer dans le plan du puits mais sont confinés selon l'axe de croissance noté z . Dans cette direction la relation de dispersion disparaît et les niveaux d'énergie deviennent discrets.

Supposons, pour commencer, qu'il n'y a aucune interaction électron-trou. Comme les variables d'espace sont séparables dans les fonctions d'onde des porteurs, on peut scinder

l'équation aux valeurs propres entre une partie dans le plan du puits dont la solution est une onde plane 2D, et une partie suivante z que nous allons chercher à résoudre. La fonction enveloppe selon z , $\Psi(z)$, d'un porteur (électron ou trou) vérifie donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) + V(z) \Psi(z) = E \Psi(z) \quad (1.10)$$

Dans le cas simple d'un puits de potentiel $V(z)$ avec des barrières infinies les fonctions d'onde ne peuvent pas exister hors du puits et donc les conditions aux limites sont : $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$. Il en découle une quantification des niveaux énergétiques donnés par :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} \quad (1.11)$$

où n est un entier non nul, et les fonctions d'onde associées sont les fonctions trigonométriques suivantes :

$$\Psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \quad (1.12)$$

Comme la profondeur des puits de GaN/AlN est très grande pour les électrons (-1.9 eV) comme pour les trous (-0.8 eV) l'approximation du puits de potentiel à barrières infinies est raisonnable pour ce type d'hétérostructures. Nous l'utiliserons d'ailleurs aux chapitres 2 et 4 pour décrire simplement la partie selon z de la fonction d'onde de nos porteurs dans une BQ.

Le calcul du puits de potentiel carré à barrières finies est traité en détail dans la référence [CohLv]. Cette fois-ci les énergies propres ne sont plus analytiques mais se calculent facilement numériquement. En prenant l'énergie des barrières égale à 0 et celle du puits à $-V_0$ ($V_0 > 0$) les états confinés sont ceux dont l'énergie vérifient $-V_0 < E < 0$, car si $E > 0$ les fonctions d'onde sont délocalisées sur tout le cristal. Contrairement au cas du puits de potentiel à barrières infinies, la fonction d'onde peut s'étendre dans la barrière sous la forme d'une exponentielle décroissante. L'équation de la fonction d'onde dans la barrière uniquement est de la forme :

$$\Psi_B(z) \propto \exp(-\kappa|z|) \text{ où } \kappa = \sqrt{-\frac{2m^*E}{\hbar^2}} \quad (1.13)$$

Dans le cas où le puits de potentiel n'est plus carré mais de forme quelconque il devient nécessaire de chercher les états stationnaires de manière numérique.

Confinement 1D dans un potentiel quelconque

Pour pouvoir simuler, au moins de manière approximative, les effets du confinement et d'un champ électrique interne sur les propriétés optiques d'un puits quantique de GaN/AlN, nous avons réalisé un programme en C qui permet de calculer numériquement les énergies et les fonctions propres d'un électron et d'un trou confinés dans un potentiel de forme quelconque. La méthode de résolution utilisée est détaillée dans la référence [HarLv]. Nous allons en donner les étapes principales.

Le but de ce programme est de résoudre numériquement l'équation aux valeurs propres à une dimension (1.10). Nous commencerons par découper l'axe z en intervalles de Δz , puis nous créerons un potentiel $V(z)$ de forme quelconque, mais qui doit posséder un minimum pour permettre l'existence de solutions localisées. Pour résoudre l'équation différentielle il suffit d'écrire la dérivée seconde en terme de différences finies. La dérivée première, sous sa forme discrète, s'écrit :

$$\frac{d\Psi}{dz} \approx \frac{\Delta\Psi}{\Delta z} = \frac{\Psi(z + \Delta z/2) - \Psi(z - \Delta z/2)}{\Delta z} \quad (1.14)$$

et de la même manière la dérivée seconde est donnée par :

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2} \approx \frac{\left(\frac{d\Psi}{dz}\right)_{z+\Delta z/2} - \left(\frac{d\Psi}{dz}\right)_{z-\Delta z/2}}{\Delta z} \approx \frac{\Psi(z + \Delta z) - 2\Psi(z) + \Psi(z - \Delta z)}{(\Delta z)^2} \quad (1.15)$$

Sous sa forme discrétisée l'équation aux valeurs propres (1.10) s'écrit :

$$\Psi(z + \Delta z) = \left[\frac{2m^*}{\hbar^2} (\Delta z)^2 (V(z) - E) + 2 \right] \Psi(z) - \Psi(z - \Delta z) \quad (1.16)$$

Cette équation implique que si la fonction d'onde est connue en z et en $z-\Delta z$ alors sa valeur est calculable en $z+\Delta z$ pour toute valeur de E . Il est possible, de cette manière, de reconstruire de proche en proche la fonction d'onde pour toutes les valeurs de z à condition d'imposer les bonnes conditions aux limites. Comme nous recherchons des solutions localisées, il est nécessaire que le profil d'énergie potentielle présente des barrières de part et d'autres de la structure pour confiner les porteurs. Les conditions aux limites standard s'écrivent alors :

$$\Psi(z) \rightarrow 0 \text{ et } \frac{\partial}{\partial z}\Psi(z) \rightarrow 0 \text{ quand } z \rightarrow \pm\infty \quad (1.17)$$

Ce qui signifie que dans les barrières la fonction d'onde tend vers 0 progressivement. Ce type de conditions aux limites est difficile à traduire informatiquement car les fonctions d'onde sont des vecteurs de dimension finie. Il est donc préférable de procéder différemment, et d'imposer au début de la structure une barrière plate de 20 nm dans laquelle nous savons que :

$$\Psi(z - \Delta z) = \Psi(z) \exp(-\kappa|\Delta z|) \text{ où } \kappa = \frac{\sqrt{-2m^*E}}{\hbar} \quad (1.18)$$

Il nous suffira d'imposer $\Psi(z_i) = 1$ à une abscisse quelconque z_i de cette barrière plate pour fixer l'amplitude de Ψ . Cette décroissance exponentielle de la fonction d'onde dans les premiers 20 nm de barrière, représenté en encart de la Figure 1.8, détermine les conditions aux limites d'un côté de l'hétérostructure. Il ne reste plus qu'à déterminer, par dichotomie, les énergies propres pour lesquelles les fonctions d'onde tendent vers zéro dans la barrière située à l'autre bout de l'hétérostructure. La Figure 1.8 représente les fonctions d'onde électroniques reconstruites à partir de l'équation (1.16) pour le niveau fondamental E_1 d'un PQ de GaN/AlN en présence de champ électrique et pour des énergies légèrement supérieure et inférieure à E_1 . Lorsque E s'éloigne des énergies propres, les fonctions d'onde divergent quand z augmente. Le programme balaie donc toutes les énergies depuis le fond du puits jusqu'à la hauteur de la barrière et repère les changements de signes de la divergence. Par dichotomie il peut ensuite déterminer les différents niveaux d'énergie de l'hétérostructure. Il faut remarquer que l'épaisseur des barrières d'AlN ne

doit pas être choisie trop épaisse car les fonctions d'onde divergent très vite à l'intérieur. On voit bien à la Figure 1.8 que les trois énergies test sont très proches et que les fonctions d'onde sont parfaitement superposées à l'intérieur du puits. Pourtant à $z=110$ nm un très faible écart à l'énergie E_1 entraîne de grands changements pour les fonctions d'onde. Si la barrière d'AlN est choisie trop épaisse, la précision des réels de format « double » (64 bits, 15 décimales) n'est plus suffisante pour faire converger la fonction d'onde.

Ce programme est très sommaire puisqu'il ne prend en compte ni l'équation de Poisson ni l'énergie de liaison électron-trou, mais il permet de déterminer des valeurs approximatives d'énergie de luminescence, et surtout de comparer l'effet du confinement par rapport à celui d'un champ électrique interne sur les propriétés optiques comme nous le verrons au chapitre 2.

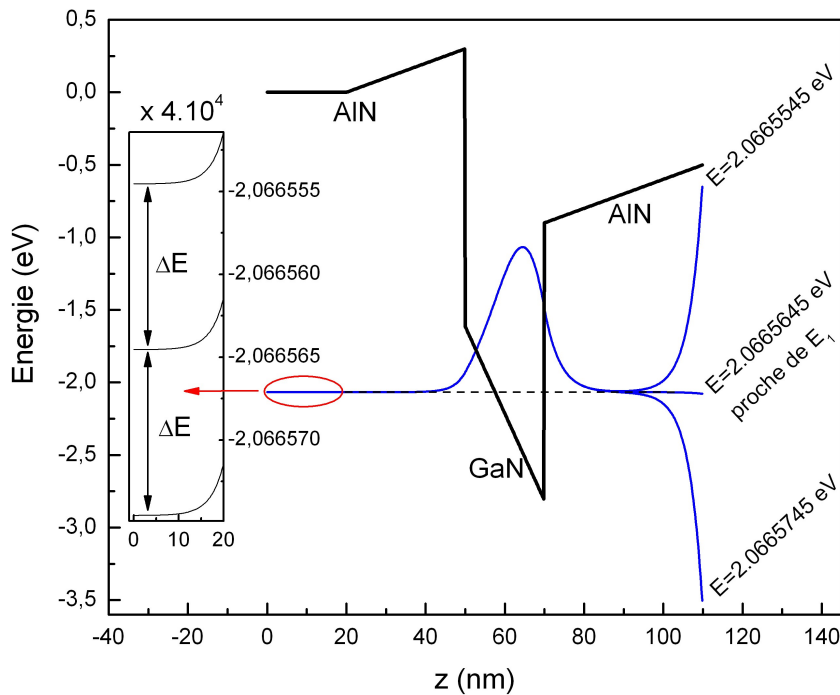


Figure 1.8 – Fonctions d'onde électronique dans un PQ de GaN/AlN en présence d'un champ électrique de 6 MV/cm calculées à partir de l'équation (1.16). Un faible écart autour de l'énergie propre E_1 entraîne une divergence rapide de la fonction d'onde dans la barrière, alors que son profil dans le puits reste à peu près constant. L'encart représente la décroissance exponentielle de la fonction d'onde entre 0 et 20 nm qui est prise comme première condition aux limites.

Exciton dans un puits quantique

Depuis le début de ce paragraphe nous avons négligé l'interaction électron-trou qui conduit, dans un semi-conducteur massif, à la formation d'un exciton. Dans la direction de croissance d'un puits assez fin c'est une approximation cohérente car les interactions coulombiennes entre porteurs sont négligeables devant les énergies de confinement. Dans le plan du puits, par contre, la formation d'un exciton quasi-2D est encore plus favorable qu'à 3D car l'énergie de liaison est renforcée par le confinement.

Une description simple d'un exciton dans un PQ de largeur L passe généralement par la séparation du mouvement du centre de masse de celui de la particule réduite en faisant un changement de variable analogue aux relations (1.5). Le puits est considéré comme suffisamment fin pour pouvoir négliger la corrélation du mouvement électron-trou suivant z et ainsi séparer les coordonnées du mouvement dans le plan $|\vec{\rho}_{//}| = \rho_{//}$ et dans la direction de croissance (z_e et z_h). Le mouvement de la particule réduite est alors décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde 1S à deux dimensions de rayon de Bohr a_{2D} qui sous sa forme normalisée s'écrit :

$$\varphi^{2D}(\rho_{//}) = \sqrt{\frac{2}{\pi a_{2D}^2}} \exp\left(-\frac{\rho_{//}}{a_{2D}}\right) \quad (1.19)$$

Ce rayon de Bohr a_{2D} , qui décrit la distance moyenne dans le plan entre l'électron et le trou, dépend en fait de l'épaisseur du puits. Nous allons en faire un paramètre variationnel appelé λ pour déterminer la fonction d'onde excitonique de l'état fondamental 1S. La fonction d'essai complète s'écrit [BesTh] :

$$\Psi_{1S}^{\vec{K}_{//}}(\vec{R}_{//}, \vec{\rho}_{//}, z_e, z_t) = \left(\frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\vec{K}_{//} \cdot \vec{R}_{//}) \right) \varphi^{2D}(\rho_{//}) \chi_e(z_e) \chi_t(z_t) \quad (1.20)$$

où $\chi_e(z_e)$ et $\chi_t(z_t)$ représentent les fonctions d'ondes de l'électron et du trou dans la direction z. La partie onde plane entre parenthèses correspond à la fonction d'onde du centre de masse dans le plan du puits. Nous n'en tiendrons plus compte dans la suite car pour le calcul du rayon de Bohr 2D et de l'énergie de liaison excitonique seule la corrélation électron-trou a de l'importance. L'équation aux valeurs propres de la particule réduite dans le plan du puits s'écrit :

$$H_{//} \cdot \varphi^{2D}(\rho_{//}) \chi_e(z_e) \chi_t(z_t) = E_{1S} \cdot \varphi^{2D}(\rho_{//}) \chi_e(z_e) \chi_t(z_t) \quad (1.21)$$

où E_{1S} est l'énergie de liaison de la paire électron-trou, chacun des porteurs possédant, en plus, leur énergie propre due au confinement selon z. L'hamiltonien de la particule réduite est donné par :

$$H_{//} = \frac{p_{//}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \sqrt{\rho_{//}^2 + Z^2}} \quad (1.22)$$

où $Z = |z_e - z_t|$. L'énergie de liaison E_{1S} s'obtient en calculant l'élément de matrice de $H_{//}$ sur l'état 1S de la particule réduite dans le plan. Si, pour simplifier le calcul, on prend pour $\chi_e(z_e)$ et $\chi_h(z_t)$ les solutions du puits de potentiel à barrières infinies, l'énergie de liaison en fonction du paramètre variationnel λ s'écrit :

$$E_{1S} = \frac{\hbar^2}{2\mu\lambda^2} - \int_{-L/2}^{L/2} \frac{2}{L} \cos^2\left(\frac{\pi}{L} z_e\right) \int_{-L/2}^{L/2} \frac{2}{L} \cos^2\left(\frac{\pi}{L} z_t\right) \times \int_0^{+\infty} 2\pi\rho_{//} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_t)^2}} \frac{2}{\pi\lambda^2} \exp\left(-\frac{2\rho}{\lambda}\right) dz_e dz_t d\rho_{//} \quad (1.23)$$

En introduisant les coordonnées réduites suivantes :

$$u = \frac{\rho}{a_B}, \quad v = \frac{z}{a_B}, \quad \alpha = \frac{\lambda}{a_B}, \quad b_0 = \frac{L}{2a_B} \quad (1.24)$$

où a_B est le rayon de Bohr 3D défini en (1.8), l'énergie $E_{1S}(\alpha)$ normalisée au Rydberg effectif Ry^* tel qu'il est donné en (1.6) se simplifie en :

$$\frac{E_{1S}}{Ry^*} = \frac{1}{\alpha^2} - \left(\frac{2a_B}{L}\right)^2 \int_{-b_0}^{b_0} \cos^2\left(\frac{\pi}{L} a_B v_e\right) \int_{-b_0}^{b_0} \cos^2\left(\frac{\pi}{L} a_B v_i\right) \int_0^{+\infty} \frac{8}{\alpha^2} \frac{u}{\sqrt{u^2 + (v_e - v_i)^2}} \exp\left(-\frac{2u}{\alpha}\right) dv_e dv_i du \quad (1.25)$$

Pour obtenir la véritable énergie de liaison de l'exciton il faut minimiser cette expression par rapport au paramètre α . La valeur $\alpha = \alpha_m$ donnant l'énergie $E_{1S}(\alpha)$ la plus faible (donc l'énergie de liaison) donne accès au rayon de Bohr de l'exciton quasi-2D par la relation : $a_{2D} = a_B \cdot \alpha_m$. Comme ces paramètres nous seront utiles ultérieurement, nous avons réalisé le calcul variationnel pour différentes largeurs de puits. La Figure 1.9 représente l'évolution du rayon de Bohr bidimensionnel et de l'énergie de liaison de l'exciton en fonction de L en unités réduites ou bien appliquée au cas d'un PQ de GaN.

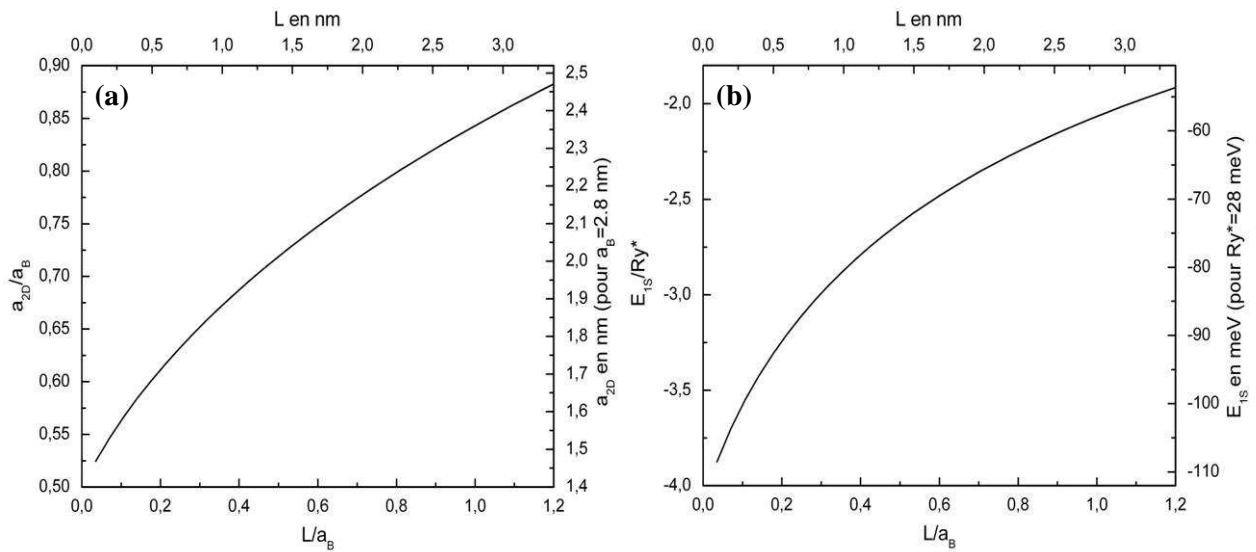


Figure 1.9 – (a) Evolution du rayon de Bohr 2D d'un exciton 1S confiné dans un PQ en fonction de l'épaisseur L . (b) Evolution de l'énergie de liaison du même exciton en fonction de L . Les courbes sont données en unités réduites (en bas et à gauche) et adaptées au cas d'un puits de GaN d'épaisseur L (en haut et à droite). Le rayon de Bohr et le Rydberg effectif de l'exciton 3D dans GaN sont pris égal à $a_B = 2.8$ nm, et $Ry^* = 28$ meV [Pet00].

1.3.3 Confinement dans une boîte quantique

Dans une boîte quantique, comme le confinement des porteurs a lieu dans les trois directions de l'espace, les niveaux d'énergie sont complètement quantifiés. Dans le cas des BQs auto-assemblées, comme celles que nous étudierons, les dimensions latérales sont environ 10 fois plus grandes que la dimension verticale (diamètre ~ 20 nm, hauteur ~ 2 nm). Lorsqu'un exciton est piégé dans une telle BQ, l'énergie de confinement vertical est très supérieure à l'énergie de confinement latéral et à l'énergie d'interactions coulombiennes. Il semble donc raisonnable de pouvoir découpler le mouvement des porteurs dans le plan de croissance du degré de liberté suivant z , comme cela a déjà été fait dans le cas du PQ. On considère généralement que l'électron

et le trou sont soumis à un potentiel bidimensionnel $V(x,y)$ avec un profil constant suivant z . Si $V(z)$ est décrit par un puits de potentiel à barrière infinie d'épaisseur L , les porteurs sont fortement confinés chacun sur leur bande et l'énergie de confinement suivant z s'écrit $n_e^2 \pi^2 \hbar^2 / 2m_e^* L^2$ pour l'électron et $n_h^2 \pi^2 \hbar^2 / 2m_h^* L^2$ pour le trou (n_e et n_h étant les nombres quantiques primaires pour l'électron et pour le trou). Pour le confinement latéral dans la boîte, deux cas peuvent se présenter [And99] :

- si les porteurs sont libres de se déplacer dans le plan sur des distances grandes devant le rayon de Bohr de l'exciton 3D (a_B), on parle d'un régime de confinement latéral faible. Dans ce cas l'attraction coulombienne va pouvoir former un exciton dont le centre de masse sera quantifié par le confinement latéral. Les processus d'interaction électrostatique sont grands devant le confinement latéral mais toujours très faibles devant le confinement vertical.
- si les porteurs sont confinés latéralement sur des distances inférieures ou de l'ordre de a_B , on parle de confinement fort. Les énergies d'interaction coulombienne sont alors faibles devant les énergies de confinement. La quantification des niveaux d'énergie est déterminée indépendamment pour l'électron et pour le trou, l'attraction coulombienne pouvant être ajoutée ensuite en perturbation.

Confinement parabolique du centre de masse

Dans un cas de confinement latéral faible où $(L_x, L_y) \gg (L_z \sim a_B)$, on peut faire l'approximation que la corrélation électron-trou est très peu perturbée par la localisation du centre de masse. Dans ce cas, la fonction d'onde de l'exciton est identique à celle du PQ étudié précédemment, mais au lieu de décrire la distribution du centre de masse par une onde plane, on choisit une fonction enveloppe localisée $\Phi(X, Y)$. En reprenant le changement de variable habituel pour passer d'une description en terme d'électron (\vec{r}_e, m_e^*) et de trou (\vec{r}_t, m_t^*) à une description en terme de centre de masse (\vec{R}, M) , et de particule réduite $(\vec{\rho}, \mu)$, la fonction d'onde excitonique d'une boîte plate s'écrit [RobTh] :

$$\Psi(X, Y, \rho_{//}, z_e, z_t) = \Phi(X, Y) \varphi^{2D}(\vec{\rho}_{//}) \chi_e(z_e) \chi_t(z_t) \quad (1.26)$$

où $\chi_e(z_e)$ et $\chi_t(z_t)$ sont les fonctions d'onde selon z et $\varphi^{2D}(\vec{\rho}_{//})$ la fonction d'onde hydrogénoïde 2D définie à la formule (1.19) et pour laquelle le rayon de Bohr bidimensionnel a_{2D} est donné à la Figure 1.9(a).

La forme réelle du potentiel latéral permettant de calculer $\Phi(X, Y)$ est difficile à estimer car elle dépend de la forme de la BQ, de l'interdiffusion des interfaces, du profil de contrainte... Un modèle simple pour décrire les premiers niveaux quantifiés du centre de masse consiste à confiner latéralement l'exciton dans un potentiel parabolique 2D de la forme [Son95], [Que92], [BesTh] :

$$V(x, y) = V_0 + \frac{1}{2} m_{e(t)}^* \omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2} m_{e(t)}^* \omega_y^2 y^2 \quad (1.27)$$

où les deux pulsations caractéristiques ω_x et ω_y dépendent de la taille de la boîte. Song et Ulloa dans la référence [Son95] montrent que l'hamiltonien décrivant le mouvement latéral du centre de masse s'écrit :

$$H_{CM} = \frac{P_{//}^2}{2M} + \frac{I}{2} M (\omega_x^2 X^2 + \omega_y^2 Y^2) \quad (1.28)$$

où $P_{//}^2 = -\hbar^2 \partial / \partial R_{//}$ représente l'impulsion du centre masse dans le plan. H_{CM} correspond exactement à l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à deux dimensions, dont l'énergie propre est donnée par :

$$E_{CM} = (n_x + 1/2) \hbar \omega_x + (n_y + 1/2) \hbar \omega_y \quad (1.29)$$

n_x et n_y étant des nombres quantiques entiers positifs ou nuls. Les fonctions propres de H_{CM} s'écrivent comme le produit de deux fonctions propres d'oscillateurs harmoniques 1D (selon X et selon Y). L'expression exacte de ces fonctions, qui fait intervenir des polynômes d'Hermite, est donnée dans la référence [Son95]. L'état fondamental, correspondant à $(n_x, n_y) = (0, 0)$, est une fonction gaussienne dont l'équation est donnée par :

$$\Phi(X, Y) = \frac{1}{\sqrt{\pi \xi_x}} \exp\left(-\frac{X^2}{2\xi_x^2}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \xi_y}} \exp\left(-\frac{Y^2}{2\xi_y^2}\right) \quad (1.30)$$

où $\xi_i = \sqrt{\hbar / M \omega_i}$ donne l'ordre de grandeur de l'extension latérale de la fonction d'onde. Par analogie avec les notations atomiques, on remarque que cette fonction est de type s. Les premiers niveaux excités correspondants à $(n_x, n_y) = (1, 0)$, $(n_x, n_y) = (0, 1)$ et $(n_x, n_y) = (1, 1)$ sont des niveaux de type p, et sont dégénérés dans une boîte isotrope. On peut continuer ainsi et définir des états d, f, etc...

Confinement fort

En régime de confinement fort, la définition d'un centre de masse n'a plus d'intérêt puisque l'énergie d'interaction coulombienne est faible devant l'énergie de confinement. On calcule donc les fonctions d'onde d'électron et de trou séparément. Si la situation est telle que $(L_x, L_y) \gg L_z$, (mais cette fois avec $a_B \geq L_x, L_y, L_z$) alors il est toujours possible d'utiliser un potentiel parabolique 2D pour confiner latéralement les porteurs. Comme précédemment, les fonctions d'onde obtenues sont de type s, p, d, etc... mais cette fois-ci pour l'électron et pour le trou. Certaines transitions sont alors interdites par symétrie car le recouvrement entre les fonctions enveloppe d'électron et de trou n'appartenant pas à la même symétrie est nul. Seules les transitions s/s, p/p, d/d, ... sont permises.

Dans les BQs de GaN/AlN on ne peut pas raisonnablement utiliser l'approximation du potentiel parabolique en confinement fort car le rayon de Bohr de l'exciton 3D est trop petit devant la dimension des boîtes. Pour être en confinement latéral fort il faudrait que $L_x, L_y \sim a_B = 2.8$ nm ce qui est bien trop faible pour un diamètre de BQ. De plus le confinement vertical est lui aussi de l'ordre de grandeur de a_B , donc même si l'exciton était localisé latéralement sur des dimensions de l'ordre de a_B , il ne serait plus possible de découpler les coordonnées dans le plan (x, y) et hors du plan (z) . Dans ce cas le calcul des niveaux d'énergie nécessite de connaître la forme exacte du potentiel localisant dans les trois directions de l'espace et de faire un calcul numérique complet.

1.4 Champ électrique interne dans les hétérostructures de nitrures

1.4.1 Polarisation spontanée et piézoélectrique dans les nitrures

L'origine du champ électrique interne dans les hétérostructures de nitrure est une conséquence directe de la polarisation macroscopique qui existe dans le matériau. Dans un cristal contenant deux atomes de natures différentes comme Ga et N, la répartition du nuage électronique le long d'une liaison Ga-N est déformée vers l'atome d'azote qui est le plus électronégatif. On peut considérer que N présente alors une charge $-\delta$ et Ga une charge $+\delta$. Lorsque le barycentre des charges négatives et positives (entre un atome N et ses voisins Ga) n'est pas confondu, il y a apparition de dipôles électriques microscopiques, dont la somme par unité de volume définit la polarisation \mathbf{P} . Si la polarisation existe indépendamment de toute contrainte, on parle de polarisation spontanée \mathbf{P}_{sp} (c'est celle qu'on trouve dans les matériaux pyroélectriques), si par contre elle est induite par une déformation du cristal (nécessairement non-centrosymétrique), il s'agit d'une polarisation piézoélectrique \vec{P}_{pz} . Comme le cristal est neutre, les charges positives et négatives des dipôles microscopiques se compensent en volume. A la surface, par contre, la séparation des charges du dernier plan de dipôle n'est plus compensée, ce qui va faire apparaître des plans de charges de signes opposés d'un côté et de l'autre du cristal (voir Figure 1.10).

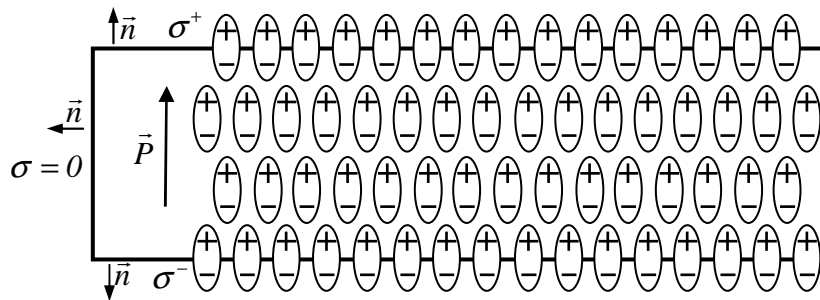


Figure 1.10 – Schéma d'un cristal présentant une polarisation macroscopique qui induit en surface l'apparition de plans de charges.

Une polarisation \mathbf{P} , quelque soit son origine, induit à la surface du cristal une densité surfacique de charge σ donnée par :

$$\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad (1.31)$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface et orienté vers l'extérieur.

Comparaison des phases wurtzite et blende de zinc

Dans la phase blende de zinc de GaN, représentée à la Figure 1.11 (a), le cristal non contraint ne présente pas de polarisation. Si le cristal est soumis à une contrainte selon l'axe [100], ou à une contrainte biaxiale perpendiculaire à cet axe, la déformation du tétraèdre élémentaire, formé par les quatre atomes de gallium entourant l'atome d'azote, ne modifie pas la position des barycentres des charges positive et négative. Ce type de contraintes biaxiales apparaît justement lors de la

croissance de puits quantiques de GaN pseudomorphes sur AlN (c'est-à-dire non relaxés plastiquement par les dislocations) selon l'axe [100]. Ceci explique pourquoi il n'existe pas de polarisation dans ces hétérostructures.

La phase Wurtzite de GaN, représentée à la Figure 1.11 (b), est la structure de plus haute symétrie compatible avec une polarisation spontanée [Nye85]. C'est-à-dire que dans une structure idéale ($c/a=1.633$) pour laquelle les tétraèdres sont réguliers, la phase hexagonale va se différencier de la phase cubique à partir des troisièmes voisins et permettre l'apparition d'un dipôle électrique élémentaire. Cependant, l'essentiel de la polarisation spontanée provient d'une déformation des tétraèdres, la liaison Ga-N étant plus courte le long de l'axe c que dans les autres directions [Yeh92]. Cet effet est d'autant plus marqué que l'on s'éloigne du tétraèdre parfait et que le caractère polaire de la liaison augmente. Bernardini *et al.* par des calculs *ab initio* ont obtenu des valeurs de la polarisation spontanée dans les matériaux nitrures qui sont reportées dans le Tableau 1.9 [Ber97]. Contrairement à la polarisation piézoélectrique, pour laquelle un changement de contrainte induit un changement de densité de charge en surface, la polarisation spontanée est difficile à estimer expérimentalement car le plan de charge qui lui est associé est écranté par des charges de surface à l'équilibre. Néanmoins en étudiant l'intensité du champ électrique dans des puits quantiques de GaN/Al_xGa_{1-x}N en fonction de la quantité d'aluminium, Simon *et al.* ont pu vérifier expérimentalement que la polarisation spontanée intervenait pour une grande part dans l'origine du champ électrique interne [Sim00], [SimTh]. Certains travaux expérimentaux ([Lep01], [Par00]) semblent relativiser l'importance de la polarisation spontanée dans AlN obtenue par Bernardini *et al.* dans la référence [Ber97]. Mais ces derniers ont montré dans des publications plus récentes ([Ber01], [Fio02]) que les valeurs de polarisation spontanée dans les alliages ternaires AlGaIn ne pouvait pas s'obtenir par une interpolation linéaire entre les valeurs de GaN et d'AlN ce qui fausse l'interprétation des mesures expérimentales. Nous retiendrons donc également les valeurs proposées par Fiorentini *et al.* dans la référence [Fio02] que conseille Vurgaftman [Vur03].

	AlN	GaN	InN	Référence
P_{sp} (Cm ⁻²)	-0.081	-0.029	-0.032	[Ber97]
	-0.09	-0.034	-0.042	[Fio02], [Vur03]

Tableau 1.9 – Valeurs de la polarisation spontanée calculées

Polarisation piézoélectrique

Lors d'une croissance pseudomorphe de puits quantiques ou de boîtes quantiques de GaN dans AlN, c'est-à-dire avec continuité du paramètre de maille, le GaN subit une compression et l'AlN une extension biaxiale. En symétrie hexagonale, une déformation longitudinale ou biaxiale selon [0001] induit une polarisation piézoélectrique, comme c'est illustré sur la maille de GaN wurtzite à la Figure 1.11 (b). En première approximation, on considère que les liaisons Ga-N sont incompressibles, mais qu'elles peuvent facilement pivoter l'une par rapport à l'autre. Dans le cas d'une compression biaxiale comme représenté sur le tétraèdre de la figure (b), les trois atomes de Ga inférieurs vont descendre et la liaison N-Ga verticale va monter en bloc, le barycentre des charges positives et négatives va donc se décaler. On peut remarquer que cette configuration est parfaitement identique à celle d'une contrainte biaxiale selon l'axe [111] en symétrie cubique.

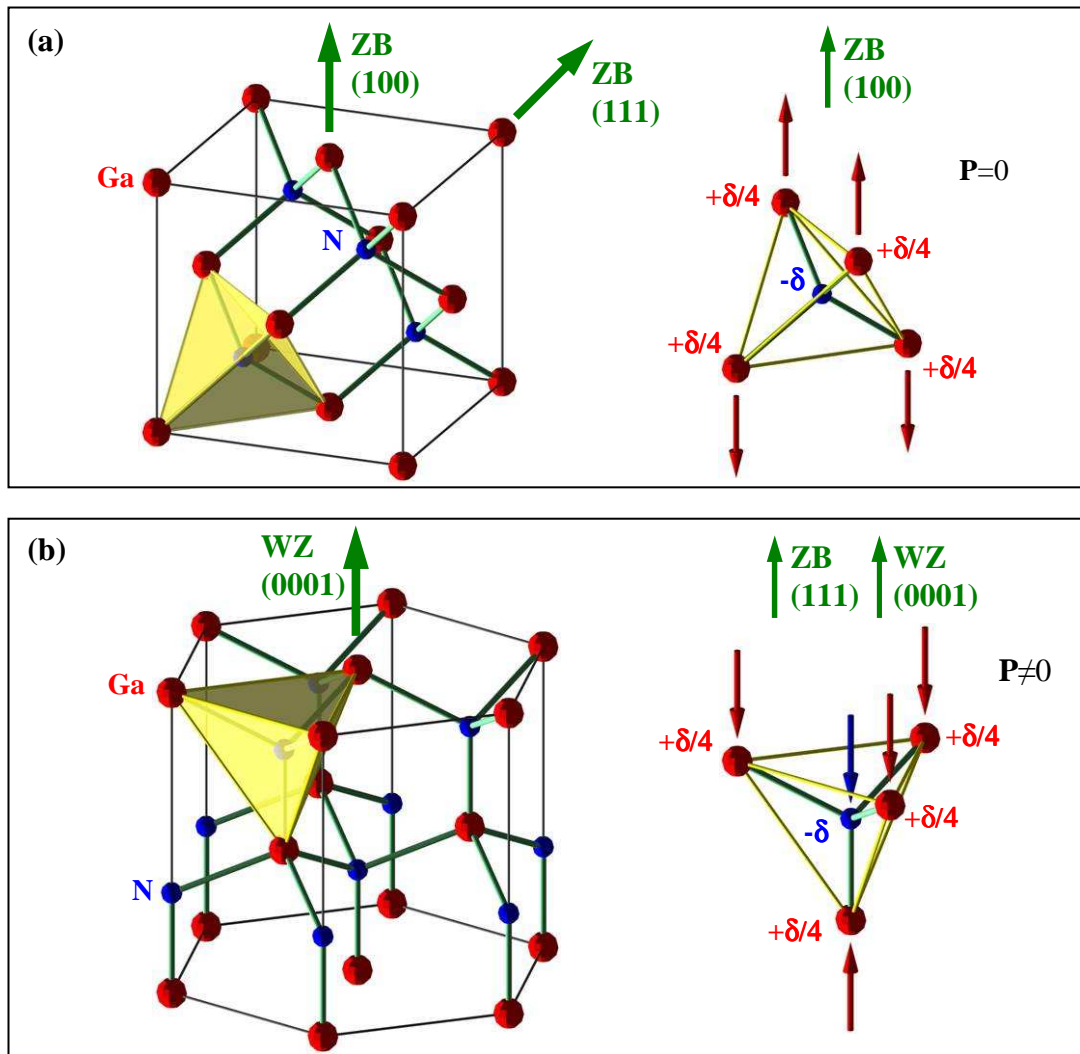


Figure 1.11 – Mailles de GaN cubique (ZB) (a) et hexagonale (WZ) (b). Les tétraèdres élémentaires de la maille cubique (a), lorsqu'ils subissent une contrainte selon [100] n'induisent pas de polarisation piézoélectrique, car les barycentres des charges positives et négatives restent confondus. A l'inverse, si la contrainte a lieu selon [111] en phase cubique ou [000-1] en phase hexagonale (b), un dipôle électrique pourra se former, créant ainsi une polarisation piézoélectrique macroscopique dans le cristal.

D'une manière générale, la polarisation piézoélectrique P_i^{pz} dans la direction i ($i=x, y$ ou z) est reliée au tenseur des contraintes d'ordre 2 σ_{jk} par les modules piézoélectriques d_{ijk} suivant :

$$P_i^{pz} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 d_{ijk} \cdot \sigma_{jk} \quad \text{ou avec la convention d'Einstein} \quad P_i^{pz} = d_{ijk} \cdot \sigma_{jk} \quad (1.32)$$

Grâce aux symétries des tenseurs, on peut alléger les calculs en utilisant la notation matricielle qui permet de manipuler les σ_{jk} comme des vecteurs et les d_{ijk} comme des matrices. Les indices muets j, k qui interviennent dans les sommes vérifient avec les nouveaux indices l la correspondance :

j,k	1,1	2,2	3,3	2,3/3,2	3,1/1,3	1,2/2,1
l	1	2	3	4	5	6

La matrice des d_{il} dans la classe cristalline 6mm qui nous concerne ne contient que trois valeurs de module différentes, les autres étant nulles. On a donc sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} P_1^{pz} \\ P_2^{pz} \\ P_3^{pz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

Lors de la croissance des hétérostructures de nitrures plan **c**, la contrainte est biaxiale dans le plan de croissance donc $\sigma_1=\sigma_2$ et la polarisation induite selon c ($i=3$) s'écrit :

$$P_3^{pz} = 2d_{31}\sigma_1 \quad (1.34)$$

Seul le module d_{31} a donc une influence sur la polarisation piézoélectrique induite par la contrainte des couches épitaxiées. Pour relier P^{pz} aux déformations qui sont facilement déduites des différences de paramètres de maille, on relie la matrice des déformations à celle des contraintes par la loi de Hooke qui, avec les simplifications dues aux symétries, s'écrit toujours pour la classe cristalline 6mm :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (c_{11}-c_{12})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

En combinant les deux équations matricielles précédentes, on peut montrer que :

$$P_3^{pz} = 2d_{31} \left(c_{11} + c_{12} - \frac{2c_{13}^2}{c_{33}} \right) \varepsilon_1 \quad (1.36)$$

avec $\varepsilon_1=\varepsilon_2=(a-a_0)/a_0$ où a est le paramètre de maille de la couche contrainte et a_0 celui du même matériau non contraint. De manière plus générale, il est possible de définir des coefficients e_{il} qui relient directement la polarisation aux déformations. La matrice des e_{il} est simplement le produit entre la matrice des d_{ik} et celle des c_{kl} . Comme les constantes piézoélectriques trouvées dans la littérature sont indépendamment données sous la forme de e_{il} ou de d_{ik} , nous rappelons la correspondance entre ces deux constantes :

$$\begin{cases} e_{31} = d_{31}(c_{11} + c_{12}) + d_{33}c_{13} \\ e_{33} = 2d_{31}c_{13} + d_{33}c_{33} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} d_{31} = \frac{e_{31}c_{33} - e_{33}c_{13}}{c_{11}c_{33} + c_{12}c_{33} - 2c_{13}^2} \\ d_{33} = \frac{e_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2e_{31}c_{13}}{c_{11}c_{33} + c_{12}c_{33} - 2c_{13}^2} \end{cases} \quad (1.37)$$

Le tableau suivant donne différentes valeurs de modules piézoélectriques trouvées dans la littérature. Pour les hétérostructures plan **c** seul d_{31} est nécessaire pour relier la déformation biaxiale de la couche à la polarisation piézoélectrique, mais en plan **a** nous verrons que d_{33} est aussi nécessaire. En revanche, nous ne nous intéresserons pas à d_{24} qui ne concerne que les contraintes de cisaillement.

	d_{33} (pm/V)	d_{31} (pm/V)	e_{33} (C/m ²)	e_{31} (C/m ²)	Références
InN	7.6	-3.5	~(0.86)	~(-0.67)	[Vur03] bilan
GaN	2.7	-1.4	~(0.78)	~(-0.49)	[Ber02] Thé.
	3.7±0.1	-1.9	1.12	-0.55	[Guy99] Exp.
	~(2.57)	~(-1.38)	0.73	-0.49	[Ber97] Thé.
	~(1.47)	~(-0.68)	0.44	-0.22	[Byk96] Exp.
	3.1±0.1	-	-	-	[Lue00] Exp.
	-	-0.9	-	-	[Im98] Exp.
	3.1	-1.6	~(0.90)	~(-0.55)	[Vur03] bilan
AlN	5.4	-2.1	~(1.53)	~(0.44)	[Ber02] Thé.
	5.6±0.2	-2.8	1.5	-0.6	[Guy99] Exp.
	~(5.41)	~(-2.39)	1.46	-0.60	[Ber97] Thé.
	~(5.66)	~(-2.41)	1.55	-0.58	[Gua94] Exp.
	5.1±0.1	-	-	-	[Lue00] Exp.
	5.4	-2.1	~(1.53)	~(0.44)	[Vur03] bilan

Tableau 1.10 – Coefficients piézoélectriques de GaN et d'AlN hexagonal trouvés dans la littérature et donnés sous la forme de d_{ik} ou e_{il} . Les valeurs données entre parenthèses sont calculées à partir des formules de conversion en utilisant les coefficients élastiques de la référence [Kim96].

On constate que les valeurs des coefficients piézoélectriques sont assez dispersées, surtout pour le GaN, pour lequel elles peuvent varier du simple au double. Pour pouvoir comparer ces constantes à celles des autres semi-conducteurs de symétrie cubique, Bernardini *et al.* ([Ber97]) appliquent une rotation au tenseur piézoélectrique blende de zinc pour ramener l'axe z selon [111], et définir ainsi des pseudo-coefficients e_{31} et e_{33} en symétrie cubique. Cette comparaison a un sens car les deux types de structures sont très proches. Le tableau suivant contient les constantes piézoélectriques de quelques semi-conducteurs classiques pour les comparer à GaN et AlN :

	e_{33} (C/m ²)	e_{31} (C/m ²)
CdTe	0.03	-0.01
ZnSe	0.04	-0.02
AlAs	-0.01	0.01
GaAs	-0.012	0.06
InAs	-0.03	0.01
ZnO	0.89	-0.51

Tableau 1.11 – Constantes piézoélectriques de différents matériaux. Les coefficients pour les semi-conducteurs cubiques correspondent à une orientation de l'axe z selon [111] car leur comportement est proche de la structure hexagonale équivalente selon [0001].

A part ZnO qui a des caractéristiques assez semblables à celles des nitrures, tous les autres semi-conducteurs classiques présentent des constantes piézoélectriques 5 à 10 fois inférieures à celles de GaN et d'AlN. Ces différences proviennent d'une plus grande ionicité des liaisons, ce qui augmente l'amplitude des dipôles microscopiques.

1.4.2 Effet Stark quantique confiné dans les hétérostructures de nitrures

Nous avons vu qu'une polarisation \vec{P} dans un cristal massif faisait apparaître un plan de charge aux interfaces de densité surfacique $\vec{P} \cdot \vec{n}$, mais qu'il est généralement compensé par des charges de surface. Comme la croissance d'un puits quantique (PQ) de GaN dans AlN se fait normalement avec continuité du paramètre de maille, le GaN se trouve en compression et l'AlN voisin du puits en extension (plus ou moins selon les épaisseurs respectives des couches). Si la croissance a lieu en phase wurtzite le long de la direction [0001], il y aura, en plus d'une polarisation spontanée \vec{P}^{sp} , apparition d'une polarisation piézoélectrique \vec{P}^{pz} . Dans une BQ, comme il y a une relaxation partielle des contraintes élastiques, le champ de déformation est plus compliqué que dans un puits, mais aboutit aussi à l'apparition d'une polarisation piézoélectrique. La polarisation totale dans une hétérostructure de nitrure s'écrit donc :

$$\vec{P} = \vec{P}^{pz} + \vec{P}^{sp} \quad (1.38)$$

Dans un PQ de GaN dans AlGaN, ou dans une BQ de GaN dans AlN, la différence de polarisation entre les deux matériaux nitrures va induire un plan de charge à chaque interface de densité surfacique :

$$\sigma = \Delta\vec{P} \cdot \vec{n} \quad (1.39)$$

Comme on peut le voir à la Figure 1.12, les deux interfaces portent chacune un plan de charge de même densité mais de signe opposé. La conservation du vecteur déplacement électrique $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{F} + \vec{P}$ à l'intérieur de l'hétérostructure permet d'écrire pour chaque interface entre le puits quantique (PQ) et la barrière (B) $\vec{D}_B = \vec{D}_{PQ}$, ce qui conduit à la discontinuité de champ électrique \vec{F} suivante :

$$\vec{F}_B - \vec{F}_{PQ} = \frac{\vec{P}_{PQ} - \vec{P}_B}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{\Delta\vec{P}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.40)$$

avec l'approximation que la constante diélectrique est la même dans les matériaux puits et barrière. On considère ensuite une hétérostructure non dopée avec des épaisseurs totales de barrière et de puits respectivement L_B , et L_{PQ} , et on appelle V_{sf} le saut de potentiel entre le niveau de Fermi en surface de l'échantillon et la bande conduction et V_{sb} le saut équivalent au niveau du substrat. Dans ces conditions les champs électriques dans le puits et dans la barrière s'écrivent :

$$\vec{F}_{PQ} = \frac{\Delta\vec{P}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{L_B}{L_B + L_{PQ}} \right) - \left(\frac{V_{sf} - V_{sb}}{L_B + L_{PQ}} \right) \quad \text{et} \quad \vec{F}_B = -\frac{\Delta\vec{P}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{L_{PQ}}{L_B + L_{PQ}} \right) - \left(\frac{V_{sf} - V_{sb}}{L_B + L_{PQ}} \right) \quad (1.41)$$

Il faut préciser que le dopage dans ces semi-conducteurs est un facteur important car les champs électriques ne sont uniformes que si les matériaux sont isolants, et qu'aucunes charges libres ne viennent écranter le champ. Si en première approximation le dopage est négligé, $V_{sf} \sim V_{sb}$, et les

épaisseurs de barrières sont considérées comme grandes devant celle du puits $L_B \gg L_{PQ}$ (ce qui est généralement le cas), alors le champ électrique à l'intérieur du PQ s'écrit simplement :

$$\vec{F}_{PQ} = \frac{\Delta\vec{P}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.42)$$

L'effet d'un champ électrique dans une BQ de GaN dans AlN (modélisée par le PQ équivalent) est représenté à la Figure 1.12. En absence de champ et en négligeant l'énergie de liaison de l'exciton, la transition fondamentale dans un puits quantique se fait à l'énergie $E_g + E_{e1} + E_{h1}$ où E_{e1} et E_{h1} sont les premières énergies de confinement de l'électron et du trou, et E_g la largeur de bande interdite du GaN. La transition a donc toujours lieu à une énergie supérieure à celle du Gap. En présence d'un champ électrique, les bandes de conduction et de valence s'inclinent, ce qui a pour conséquence de décaler spatialement les fonctions d'onde d'électron et de trou et d'abaisser l'énergie de la transition. C'est ce qu'on appelle l'effet Stark confiné quantique. L'énergie de la transition d'un PQ d'épaisseur L_z soumis à un champ F s'écrit (toujours en négligeant l'énergie de liaison de l'exciton) :

$$E = E_g(\text{GaN}) + E'_{e1} + E'_{h1} - eFL_z \quad (1.43)$$

où E'_{e1} et E'_{h1} représentent cette fois l'énergie de confinement de l'électron et du trou dans un puits triangulaire, et e la charge d'un électron.

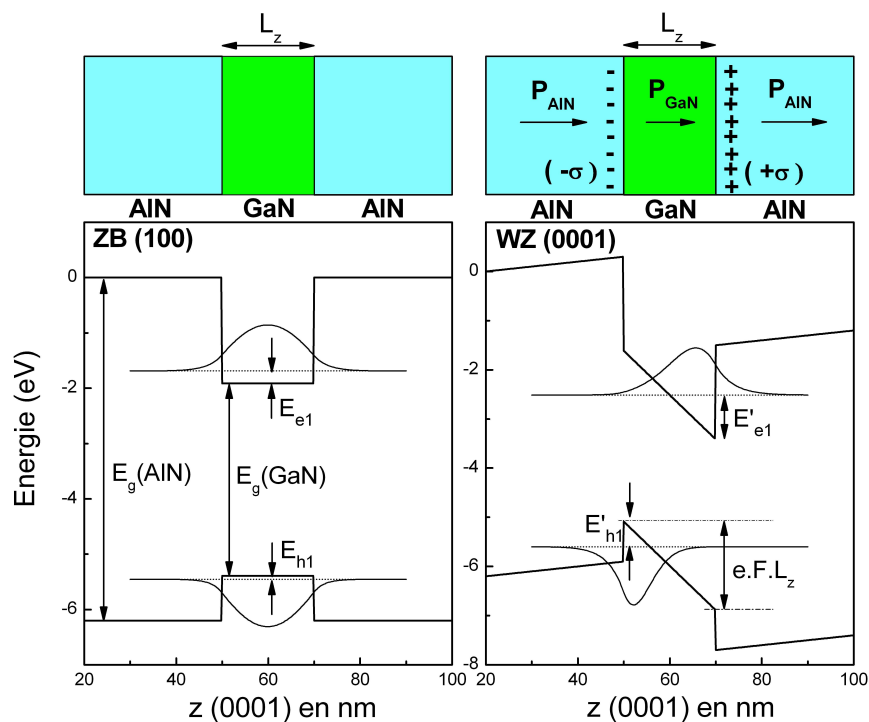


Figure 1.12 – Structure de bande d'un PQ de GaN dans AlN de largeur L_z avec et sans champ électrique interne (obtenu avec une structure Zinc Blende ou Wurtzite). Les traits en pointillés représentent les énergies de confinement des états fondamentaux d'électron et de trou, au niveau desquels les fonctions d'onde sont tracées en traits pleins. L'effet Stark confiné quantique dû au champ électrique F qui sépare les fonctions d'onde d'électron et de trou, diminue l'énergie de transition du puits.

La Figure 1.13 représente la structure de bande et les fonctions d'onde d'électron et de trou confinés dans un puits quantique de GaN dans AlN pour différentes épaisseurs L_z . Les caractéristiques principales de l'effet Stark confiné quantique y sont clairement illustrées. Dans les encarts situés en haut à droite des schémas, nous avons superposé les fonctions d'onde d'électron et de trou pour visualiser leur recouvrement. Lorsque le puits est très fin, l'énergie de confinement des porteurs est grande devant celle qui est associée au champ électrique, si bien que les fonctions d'onde et l'énergie de transition sont assez proches de celles d'un puits sans champ. Lorsque la largeur du puits augmente, le confinement diminue, et les fonctions d'onde ressentent de plus en plus le champ. On constate dans les figures (b),(c) et (d) que la forme des fonctions d'onde ne varie quasiment plus, car localement l'électron et le trou voient le même potentiel triangulaire. Ainsi, les énergies de confinement restent constantes, l'énergie de transition est abaissée par effet Stark de la quantité eFL_z . La transition peut donc même avoir lieu sous le gap de GaN. Parallèlement avec l'élargissement du puits, les fonctions d'onde d'électron et de trou sont de plus en plus séparées, ce qui diminue leur recouvrement et donc leur probabilité de recombinaison. Plus le puits est large, plus le temps de déclin radiatif est grand et donc plus la probabilité d'émettre un photon est faible. Pour la conception de dispositifs émetteurs de lumière comme les diodes électroluminescentes (DEL) qui fonctionnent à base de PQs ou de BQs, un champ électrique interne peut donc être intéressant si le but est d'induire des transitions à plus basse énergie que le gap, mais le prix à payer sera une perte d'intensité de luminescence due à la séparation des fonctions d'onde d'électron et de trou. Si l'objectif est maintenant de fabriquer des DELs fonctionnant dans l'UV, le champ électrique est alors uniquement néfaste pour les propriétés de luminescence. C'est ce qui justifie, en partie, l'effort de recherche de plus en plus important sur les nitrures non polaires.

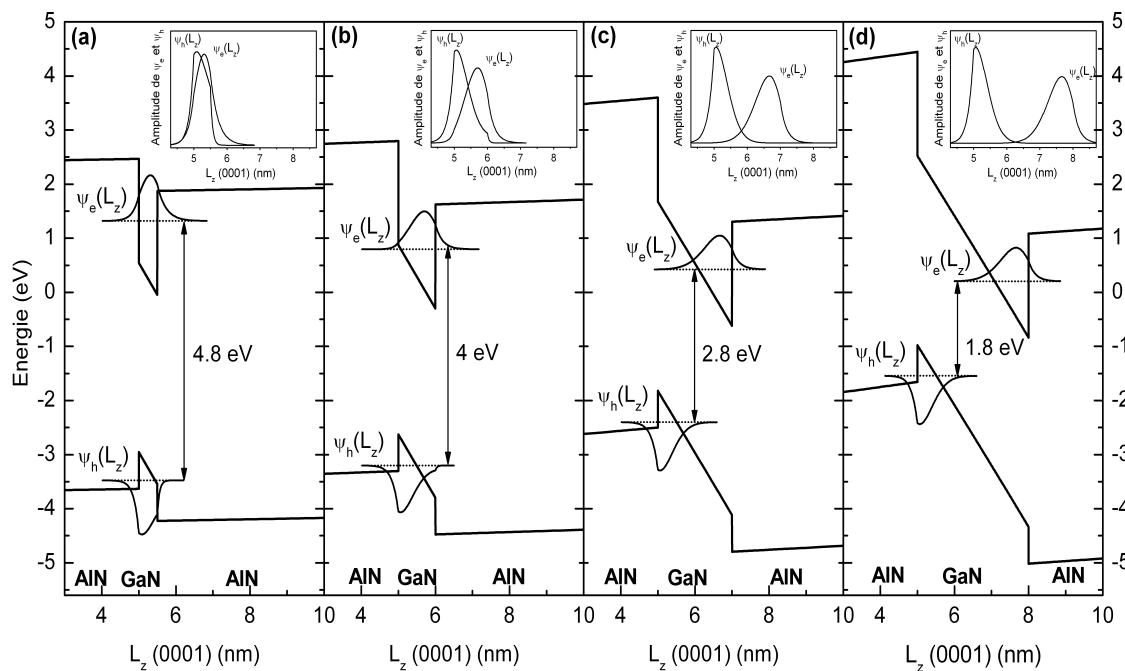


Figure 1.13 - Structure de bande d'un PQ de GaN dans AlN (wurtzite), de largeur variable : $L_z=0.5$ nm (a), $L_z=1$ nm (b), $L_z=2$ nm (c), $L_z=3$ nm (d). Les traits en pointillés représentent les énergies de confinement des états fondamentaux d'électron et de trou, et les fonctions d'onde correspondantes sont reportées sur les diagrammes et dans les encarts pour mieux visualiser leur recouvrement. L'élargissement du puits se traduit par un effet Stark confiné quantique de plus en plus fort, qui abaisse l'énergie de transition de la quantité eFL_z et diminue le recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou.

1.4.3 Propriétés optiques d'hétérostructures de nitrides

Dans cette partie, nous avons détaillé l'essentiel des paramètres clés qui gouvernent l'émission de lumière dans les hétérostructures de nitrides, à savoir la qualité structurale de ces matériaux, les propriétés de confinement des hétérostructures, et le champ électrique interne. Pour replacer l'étude de nos BQs plan **a** dans leur contexte, nous allons rappeler quelques résultats essentiels obtenus sur les hétérostructures polaires. Nous détaillerons essentiellement les travaux réalisés sur des puits et des boîtes quantiques de GaN plan **c**, car c'est le système le plus proche du nôtre, ce qui nous permettra au prochain chapitre de comparer les propriétés optiques des deux orientations, et notamment l'influence du champ électrique interne. Une autre problématique à laquelle nous serons confrontés concerne les effets de localisation. Pour cette raison, et aussi parce qu'il s'agit du système nitride le plus étudié, nous commencerons par rappeler quelques résultats sur les puits et les boîtes d'InGaN (parfois encore controversés).

Puits et boîtes quantiques de InGaN

Tous les dispositifs optoélectroniques actuels qui fonctionnent à base de nitrides, comme les diodes électroluminescentes (DEL) vertes et bleues de haute brillance, ou les diodes laser à 400 nm, sont faits à partir de puits quantiques d'InGaN dans GaN. Malgré l'utilisation massive de ces émetteurs de lumière depuis plus de dix ans, les phénomènes physiques mis en jeu dans la couche active sont toujours discutés. Le désaccord de maille entre InN et GaN étant de 11%, les puits quantiques d'InGaN et leurs barrières de GaN présentent des polarisations piézoélectriques différentes (mais comme l'a montré Bernardini [Ber97] des polarisations spontanées assez voisines). L'hétérostructure est donc le siège d'un champ électrique interne dans la direction de croissance ce qui va diminuer les énergies de transition et augmenter les temps de déclin. Expérimentalement, ces champs ont pu être mis en évidence [Tak97][Chi96][Chi98][Dam00]. L'évolution de l'énergie de luminescence et des temps de déclin pour différentes épaisseurs de puits a permis de déterminer des valeurs de champs électriques de l'ordre du MV/cm, mais avec une dispersion des résultats d'une équipe à l'autre car ces valeurs dépendent des conditions de croissance et du pourcentage d'indium [Lef01][Tak97b]. Le succès des hétérostructures à base de puits quantique d'InGaN repose principalement sur deux propriétés : premièrement, cet alliage ternaire permet une émission de lumière sur tout le visible et le proche UV, et deuxièmement les DELs à base d'InGaN présentent un rendement quantique externe supérieur à 20% ce qui n'est obtenu que dans les meilleures DELs à base d'arséniures [Gra01]. Ce deuxième point est particulièrement surprenant quand on sait que, du fait de l'absence de substrats adaptés en paramètre de maille, la densité de dislocations traversantes dans les nitrides est très importante (10^8 à 10^{10} cm⁻² contre 10^2 cm⁻² dans les arséniures). Si l'on ajoute à cela l'effet du champ électrique qui diminue la probabilité de recombinaison radiative, il est difficile de justifier un si bon rendement pour un PQ. Par la suite, il a été clairement montré que l'exciton, au niveau du puits, est en fait localisé dans les trois directions de l'espace, ce qui l'empêche de se déplacer dans le puits et d'aller se recombiner sur des défauts non radiatifs (comme les dislocations) [Gra03], [Kre02], [Mus02]. Si cette explication n'est pas mise en doute, l'origine de cette localisation, par contre, fait encore débat. De simples fluctuations d'épaisseur dans les puits d'InGaN pourraient être à l'origine de la localisation des porteurs dans ces hétérostructures, mais selon certains groupes elles ne seraient pas assez profondes pour expliquer le Stokes shift observé [Chi02]. Il pourrait s'agir aussi d'une ségrégation de phase de l'alliage ternaire InGaN, qui créerait des

clusters plus riches en InN, susceptibles de piéger efficacement les porteurs [Tak97b][Tak97]. La vérification de cette hypothèse n'est toujours pas clairement établie, pour plusieurs raisons : l'observation de clusters dans les PQs d'InGaN en microscopie électronique à transmission (MET) [Mus02], argument de poids en faveur d'une démixtion de l'InGaN, a été remise en cause quand on s'est aperçu que le faisceau d'électrons induisait lui-même des fluctuations de contraintes qui ont le même aspect que des clusters sur les clichés de MET [Sme03]. Par ailleurs, jusqu'à récemment, le gap de InN était mal connu, puisqu'il était estimé aux alentours de 1.9 eV alors qu'il semble établi aujourd'hui qu'il est plus proche de 0.7 eV [Mat02]. D'une manière plus générale, la dispersion des paramètres physiques des nitrures ajoutée aux effets de champ électrique dans un système complexe d'excitons localisés ont notablement compliqué l'interprétation des résultats optiques. Pour décorréler les effets de localisation des effets de champ électrique interne, des puits ont été fabriqués en phase cubique. Les déclin non-exponentiels observés sont cette fois uniquement imputables à une distribution d'excitons localisés [Chi01], ce qui est confirmé par les cartographies de cathodoluminescence [Chi00]. Nous reviendrons plus en détails au chapitre 2 sur la signature optique de ces effets de localisation.

Puits et boîtes quantiques de GaN

Pour bien comprendre l'intérêt et les spécificités des BQs de GaN/AlN plan **a**, que nous étudierons au chapitre suivant, nous allons décrire les principales propriétés optiques des hétérostructures plan **c**. Nous détaillerons notamment l'influence sur la luminescence du champ électrique interne, qui est plus simple à étudier dans un système binaire comme GaN que dans InGaN, car il n'y a pas de problèmes de fluctuation de composition. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la polarisation totale dans un matériau de structure wurtzite est la somme des polarisations spontanées et piézoélectriques. Dans les nitrures à polarité gallium, la polarisation spontanée est orientée selon (0001), de même que la polarisation piézoélectrique si le puits est en compression (pour une couche en tension, la polarisation piézoélectrique est orientée dans l'autre sens). De manière générale, pour les PQs de GaN/AlGaIn comme pour les BQs de GaN/AlN, le GaN est toujours en compression, donc les polarisations piézoélectriques et spontanées s'ajoutent. Comme la différence de polarisation spontanée entre GaN et AlN est grande [Ber97] et que les coefficients piézoélectriques sont presque dix fois plus importants dans les nitrures que dans les autres semi-conducteurs, ces hétérostructures vont présenter un fort champ électrique interne.

En 1998, la première mise en évidence et estimation du champ électrique interne est réalisée par Im *et al.* dans la référence [Im98] sur des PQs de GaN/AlGaIn et par Widmann *et al.* dans la référence [Wid98] sur des BQs de GaN/AlN. L'année suivante, Lefebvre ([Lef99]), Grandjean ([Gra99]) et leurs collaborateurs ont réalisé des études très détaillées des différents paramètres qui contrôlent le champ électrique dans des puits de GaN/AlGaIn. Pour une même composition de barrière, l'énergie de luminescence d'un PQ de GaN diminue lorsque sa largeur augmente à cause de l'effet Stark. Pour des puits très fins, les effets de confinement sont supérieurs à ceux du champ électrique F , et donc la transition est proche en énergie de celle d'un puits sans champ. En revanche, comme nous l'avons vu à la Figure 1.13, lorsque le puits est suffisamment large, le confinement des porteurs ne change plus et l'énergie de la transition diminue linéairement avec l'épaisseur du PQ en $-eFL_z$. En travaillant à suffisamment basse puissance d'excitation pour ne pas écranter le champ électrique par les porteurs photocréés, la pente de cette courbe donne accès

à la valeur du champ électrique interne. Comme nous allons le détailler dans le cas des BQs, l'évolution du temps de déclin en fonction de L_z donne aussi accès au champ électrique interne.

Dans le cas des BQs, comme le confinement est essentiellement vertical, on peut généralement décrire, en première approximation, le système comme un PQ (pour les effets de champ électrique interne, tout du moins). Pour mettre en évidence l'effet du champ électrique dans les BQs de GaN/AlN, Simon *et al.* ([Sim03]) ont comparé les propriétés de luminescence des boîtes plan *c* à celles des boîtes cubiques dans lesquelles il n'y a normalement ni polarisation spontanée ni polarisation piézoélectrique (à condition de négliger les contraintes selon [111]). La Figure 1.14(a), représente l'énergie de transition en fonction de la hauteur L_z des BQs pour les deux systèmes. Comme attendu, l'énergie de luminescence des boîtes cubiques tend vers celle du matériau massif à mesure que le confinement diminue. Pour les BQs hexagonales (0001), au contraire, l'énergie de transition décroît linéairement quand L_z augmente, pour atteindre des énergies inférieures de plus d'un eV au gap de GaN. En comparant les points expérimentaux aux énergies de transition calculées dans le formalisme de la fonction enveloppe pour différentes valeurs du champ électrique, les auteurs trouvent une valeur pour F de 7MV/cm. Parallèlement, par des expériences de photoluminescence intégrée et résolue en temps, ils parviennent à extraire les temps de vie radiatifs des transitions pour différentes tailles de boîtes dans les systèmes cubique et hexagonal (0001). A la Figure 1.14(b), on voit que les points expérimentaux sont bien superposés aux courbes théoriques $F=0$ MV/cm pour les boîtes cubiques et $F=7$ MV/cm pour les BQs plan *c*. La présence d'un champ électrique dans une hétérostructure sépare d'autant plus les fonctions d'onde d'électron et de trou, que le confinement est faible dans la direction du champ. Le temps de vie radiatif augmente donc fortement avec L_z pour des boîtes (0001), alors qu'il ne varie quasiment pas dans le cas des boîtes cubiques.

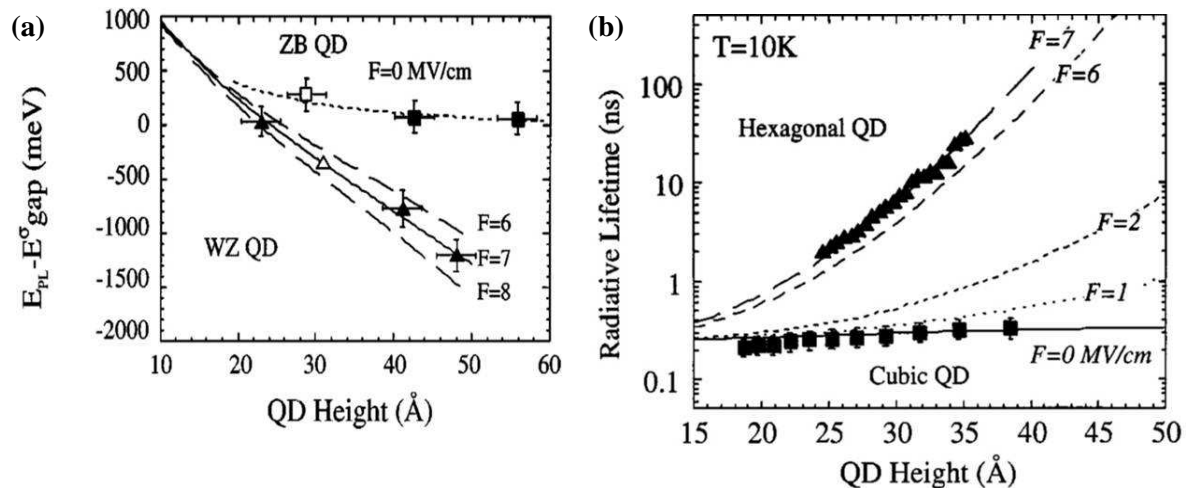


Figure 1.14 – (a) Décalage par rapport au gap de GaN de l'énergie de transition de BQs wurtzite (WZ) et zinc blende (ZB) en fonction de leur hauteur. (b) Comparaison du temps de vie radiatif des boîtes cubiques et hexagonales en fonction de leur hauteur. Dans les deux figures, la comparaison avec les courbes théoriques permet d'estimer une valeur du champ de $F=0$ MV/cm dans les boîtes ZB et $F=7$ MV/cm dans les BQs WZ. Figures issues de la référence [Sim03]

En travaillant dans des conditions de fortes excitations, Bretagnon *et al.* ([Bre03]) ont étudié, par des mesures de photoluminescence résolue en temps (TRPL : Time Resolved Photo-Luminescence), les effets d'écrantage du champ électrique interne dans les BQs de GaN/AlN par les porteurs photocréés. En suivant la position en énergie et l'intensité de luminescence des boîtes jusqu'à plusieurs centaines de μs après l'excitation par l'impulsion laser, les auteurs ont pu observer un décalage de l'énergie de transition de plus d'un eV vers les basses énergies, et une diminution d'intensité progressive sur sept ordres de grandeurs. L'effet Stark rendant les temps de déclin extrêmement longs, il est nécessaire de travailler dans des conditions d'excitation très faibles, sans quoi le champ électrique interne sera toujours partiellement écranté. Par la suite, ils ont justement montré dans la référence [Bre06] que pour déterminer une valeur du champ électrique fiable, il fallait s'assurer d'avoir moins d'une paire électron-trou par boîte. Dans la Figure 1.15(a), on voit en effet qu'à partir de 10 μs , l'énergie de la transition cesse de décroître, ce qui est le signe d'un régime sans écrantage. Parallèlement, le temps de déclin devient monoexponentiel comme on peut le voir à la Figure 1.15(b). Moyennant ces précautions, ils obtiennent un champ électrique interne dans les BQs de GaN/AlN de 9.0 MV/cm.

On a vu à l'équation (1.41) que l'expression du champ électrique dans un puits (ou une boîte) quantique dépendait, en toute rigueur, des épaisseurs totales de barrière L_B et de puits L_{PQ} ainsi que des sauts de potentiel entre le niveau de Fermi et les interfaces de l'hétérostructure, V_{sf} et V_{sb} . En faisant l'approximation $V_{sf} = V_{sb}$, et $L_B \gg L_{PQ}$ pour un puits unique nous avons trouvé une expression simple pour le champ électrique interne résumée à l'équation (1.42). Dans le cas d'un super-réseau, la largeur totale de puits devient comparable à la largeur totale de barrière, et l'expression approchée du champ dans les PQs s'écrit :

$$\vec{F}_{PQ} = \frac{\Delta\vec{P}}{\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{L_B}{L_B + L_{PQ}} \right) \quad (1.44)$$

où L_B et L_{PQ} peuvent aussi bien représenter les largeurs totales de barrière et de puits, que la largeur d'une barrière et d'un puits unique. La Figure 1.16(a) obtenue par Grandjean *et al.* représente l'évolution du champ électrique dans des super-réseaux de PQs de GaN/AlGaIn en fonction de l'épaisseur d'une barrière inter-puits L_B [Gra99]. Comme prévu par la formule précédente, le champ électrique à l'intérieur des puits diminue fortement lorsque la barrière s'affine.

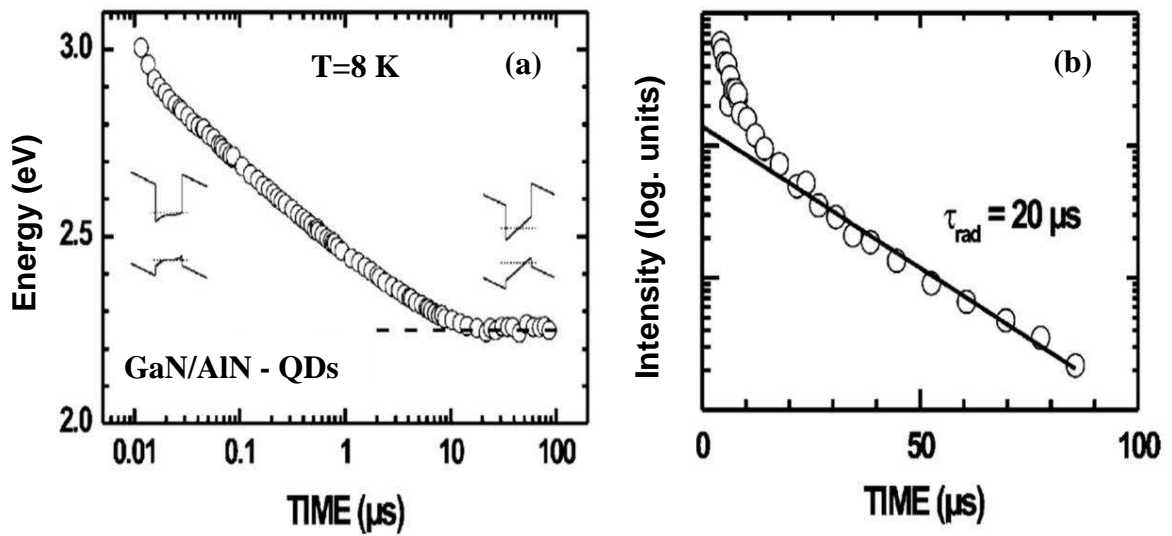


Figure 1.15 – (a) Energie de PL de BQs de GaN/AlN en fonction du temps écoulé après l'excitation. Vers 10 μs , l'énergie cesse de décroître ce qui indique qu'il reste moins d'un exciton par boîte. (b) Intensité de luminescence résolue en temps. Dans le régime sans écrantage, le déclin est monoexponentiel. Figures issues de la référence [Bre06].

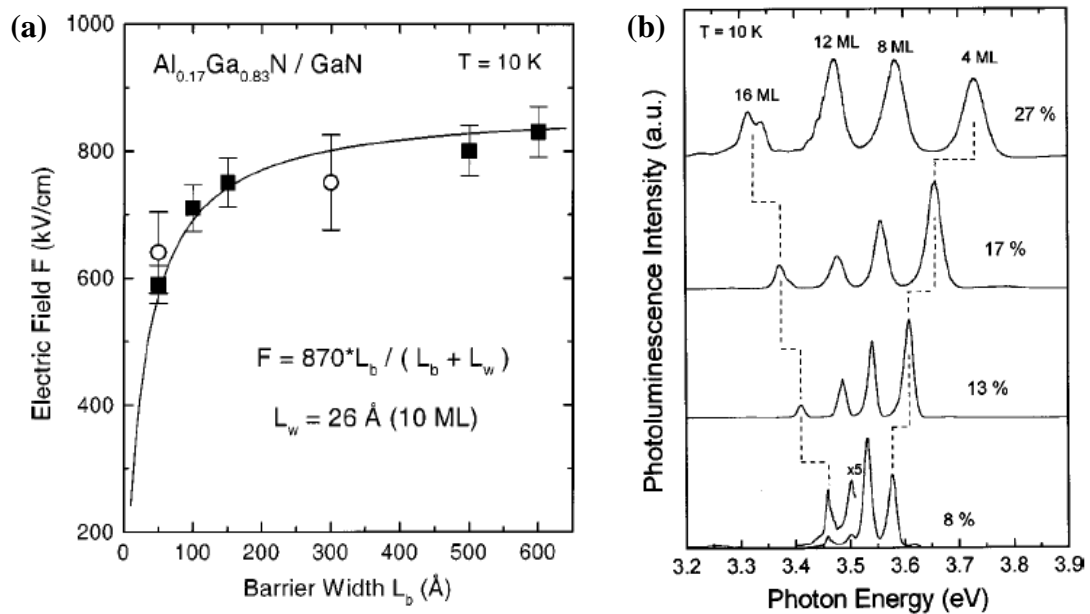


Figure 1.16 – (a) Evolution du champ électrique interne dans un super-réseau de PQs de GaN/AlGaN en fonction de l'épaisseur de barrières entre les puits. (b) Spectres de PL d'un ensemble de puits quantiques de GaN/AlGaN de 1, 2, 3 et 4 nm présentant chacun un pourcentage différent d'aluminium dans les barrières.

Un des derniers facteurs qui peut changer l'amplitude du champ électrique interne dans des PQs de GaN/AlGaN est la proportion d'aluminium dans la composition de la barrière. Comme on peut le voir à la Figure 1.16(b), les pics de PL des quatre puits d'épaisseurs 1, 2, 3 et 4 nm s'écartent les uns des autres à mesure que la barrière s'enrichit en aluminium. Pour les puits les plus fins, qui se décalent vers les hautes énergies, une augmentation du pourcentage d'aluminium entraîne un accroissement du gap de la barrière, et donc un confinement plus grand pour les porteurs. Pour les puits les plus larges, en revanche, le confinement joue moins, mais ce changement de composition augmente le champ électrique interne, et décale les transitions vers les basses énergies. En effet, plus la barrière contient d'aluminium, plus les différences de polarisations spontanée et piézoélectrique sont grandes aux interfaces GaN/AlGaN. Cette propriété a été utilisée par Simon *et al.* pour estimer l'importance de la polarisation spontanée dans ces hétérostructures [Sim00]. Contrairement à une polarisation piézoélectrique pour laquelle une variation de contrainte entraîne une variation de tension aux extrémités de l'échantillon, la polarisation spontanée est très difficile à mesurer directement, car le plan de charge qu'elle engendre en surface est fixe, et généralement compensé. En réalisant des expériences comparables à celles de la Figure 1.16(b), les auteurs ont pu déterminer la valeur du champ électrique interne pour chaque composition de barrière. Ensuite, en prenant les coefficients piézoélectriques les plus élevés de la littérature, ils ont montré que la polarisation piézoélectrique seule ne pouvait pas expliquer des valeurs de champ électrique mesurées aussi élevées. Il a été estimé que dans les BQs de GaN/AlN, la polarisation spontanée était responsable du champ électrique interne au moins pour moitié.

Chapitre 2

Propriétés optiques d'un ensemble de BQs plan a

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux propriétés générales des boîtes quantiques (BQs) de GaN/AlN dont la croissance est réalisée selon le plan (11-20) de la phase wurtzite appelé aussi plan **a**. Le changement d'orientation de la polarisation macroscopique va avoir des conséquences importantes sur les propriétés optiques des boîtes. Nous commencerons par rappeler les résultats qui ont été obtenus sur des puits quantiques de nitrures plan **a**, et nous essaierons de discuter les propriétés attendues dans le cas des BQs de même orientation. Puis nous présenterons des spectres de photoluminescence résolue et intégrée en temps sur des ensembles de BQs plan **a** d'abord obtenus à 5 K puis pour différentes températures. Il sera possible d'en tirer diverses informations sur la réduction du champ électrique interne, sur les processus non radiatifs, ou encore sur la localisation des excitons. Nous développerons ensuite un modèle simple permettant d'extraire des informations un peu plus quantitatives sur cette localisation excitonique à partir des mesures de temps de déclin. Enfin par des expériences de PLE (excitation de la photoluminescence) et de cartographies de cathodo-luminescence nous étudierons l'anisotropie des échantillons et de la couche de mouillage. Toutes les techniques classiques d'étude optiques utilisées dans ce chapitre (PL résolue et intégrée en temps, PLE, cathodoluminescence) seront détaillées dans l'annexe B.

2.1 Hétérostructures-plan a

2.1.1 S'affranchir du champ électrique interne

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les matériaux nitrures de structure wurtzite présentent à la fois une forte polarisation spontanée dans la direction [0001] (axe **c**) et des coefficients piézoélectriques 5 à 10 fois supérieurs aux semi-conducteurs classiques. En conséquence, les hétérostructures comme les puits ou les boîtes quantiques, dont la croissance est faite selon la direction de polarisation verront apparaître à chaque interface entre deux matériaux nitrures un plan de charge, conséquence de la discontinuité de polarisation. Le champ électrique interne géant qui en résulte décale la transition vers les basses énergies par effet Stark confiné quantique, pouvant même la faire passer de plus d'un eV sous le gap du matériau. Parallèlement, les fonctions d'onde d'électron et de trou étant séparées, la probabilité de recombinaison radiative diminue d'autant plus que le champ interne est grand ce qui augmente les temps de déclin.

Du point de vu des applications, il serait intéressant de s'affranchir du champ électrique interne pour plusieurs raisons. Comme l'ont montré Bretagnon [Bre06] et Kako [Kak03] le temps de déclin dans les BQs de GaN/AlN peut atteindre plusieurs μs , ce qui signifie que le temps de déclin non-radiatif est supérieur à cette valeur. Le champ électrique interne ne diminue donc pas nécessairement le rendement radiatif d'un dispositif émetteur de lumière à base de nitrures car il augmente à la fois les temps de déclin radiatif et non radiatif. Par contre, il diminue nettement le nombre de photon émis par seconde à une longueur d'onde donnée. Si on excite une BQ présentant un champ électrique interne avec une puissance de plus en plus grande, des niveaux de plus en plus hauts en énergie vont être excités et parallèlement le champ électrique interne sera progressivement écranté. Ces deux effets, qui jouent dans le même sens, auront pour conséquence de décaler les transitions vers les hautes énergies. Pour certaines applications comme les diodes électro-luminescentes (DEL) la stabilité de l'énergie de luminescence en fonction de la puissance d'alimentation est un critère important. De manière générale lors de la fabrication d'une DEL on souhaite pouvoir émettre le plus de photons possibles par seconde. Dans ce cas le champ électrique est problématique car moins les hétérostructures sont confinantes plus l'effet Stark est grand et plus l'intensité de luminescence diminue. On ne peut donc pas à la fois choisir la longueur d'onde d'émission et l'intensité de luminescence.

D'un point de vue fondamental aussi, il serait intéressant de s'affranchir du champ électrique interne dans les hétérostructures, car il masque ou du moins influence beaucoup de propriétés physiques comme le temps de déclin ou les phénomènes de localisation des porteurs. Une possibilité, comme nous l'avons vu, serait de faire croître des nitrures en phase cubique selon l'axe [100]. Pour des raisons de symétrie cette phase ne présente pas de polarisation spontanée, et dans cette orientation la polarisation piézoélectrique est nulle. Or, il s'agit d'une phase métastable, si bien que la croissance génère un grand nombre d'inclusions de phase hexagonale (thermodynamiquement stable) et de dislocations. A cela s'ajoute l'absence de substrats adaptés en paramètre de maille, ce qui dégrade encore la qualité du matériau. L'amélioration du rendement radiatif lié à la disparition du champ électrique est donc complètement camouflée par l'ensemble des processus non-radiatifs. Les BQs, qui sont généralement de meilleure qualité cristalline que le reste de l'hétérostructure, permettent, dans une certaine mesure, de limiter la perte des porteurs en les empêchant de diffuser dans la couche. Au cours de ce travail de thèse, nous avons pu étudier quelques échantillons de BQs ZB, notamment en μPL , mais leurs efficacités de luminescence étaient effectivement plus faibles que celles des BQs WZ.

Pour conserver une bonne qualité structurale, il est donc préférable de travailler avec la phase hexagonale. Dans ce cas, une autre possibilité pour réduire le champ électrique interne dans une hétérostructure, consiste à orienter les interfaces parallèlement à la polarisation. Comme c'est illustré à la Figure 2.1(d), un plan de charge n'apparaît dans un puits quantique de A/B que s'il existe une discontinuité de polarisation perpendiculairement à l'interface. Pour simplifier, nous avons considéré que seul A présentait une polarisation. Dans un puits de GaN/AlGa_xN_{1-x}, cela reviendrait à prendre la polarisation de l'AlGa_xN_{1-x} comme référence, et à ne raisonner que sur la différence de polarisation entre GaN et AlGa_xN_{1-x}. Le cas (b) correspond à la direction de croissance classique [0001] pour les nitrures de structure wurtzite. Il s'agit de la situation qui engendre le champ électrique le plus intense, car la totalité de la polarisation est perpendiculaire à l'interface. A l'inverse, si la croissance est réalisée orthogonalement à la polarisation, il n'y a plus de discontinuité de polarisation aux interfaces et donc plus de champ électrique interne. On parle dans ce cas de direction de croissance non polaire. A la Figure 2.2(a), nous avons rappelé les

différentes orientations cristallographiques dans le plan orthogonal à l'axe [0001]. Du fait de la symétrie hexagonale, seuls deux plans perpendiculaires à c (dans ceux de la Figure 2.2(a)) ne sont pas équivalents. Il s'agit du plan m ou (1-100) et du plan a ou (11-20). Les BQs étudiées dans ce chapitre sont faites à partir d'un substrat de SiC (11-20). Ce plan de croissance est représenté sur la maille hexagonale du GaN à la Figure 2.2(b).

Il est important de remarquer que la situation idéale de la Figure 2.1(c), dans laquelle le puits quantique n'est le siège d'aucun champ électrique suppose que l'interface soit parfaitement parallèle à la polarisation et qu'elle ne présente aucune rugosité. A la Figure 2.3 nous avons représenté le cas d'un puits rugueux (a) et celui d'un puits légèrement incliné par rapport à [0001] (b). Dans les deux cas, il y a apparition d'un léger champ électrique interne dans le plan du puits, qui augmente avec la quantité de surfaces latérales. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, cet effet est considéré comme étant secondaire, car toutes les études sur les PQs plan m ou plan a mettent en évidence une forte réduction du champ électrique interne en comparaison avec les PQs plan c . Le cas des BQs plan a que nous allons étudier dans tout ce chapitre, est représenté à la Figure 2.3(c). Les facettes latérales des boîtes constituent des interfaces dans la direction de polarisation qui vont engendrer des plans de charges. On verra que, malgré tout, dans cette orientation, l'effet du champ électrique interne est fortement réduit comparé aux boîtes plan c . L'effet d'un champ électrique latéral induit par une polarisation piézoélectrique a déjà été mis en évidence dans des systèmes de fils quantiques d'arséniures d'éléments trois [Liu02], [Not97], [Ilg94]. Dans ces différents travaux les auteurs observent systématiquement un décalage du signal de PL des fils vers les hautes énergies quand la puissance d'excitation augmente. Ce phénomène est interprété en terme d'écrantage du champ, ce qui diminue l'effet Stark confiné quantique.

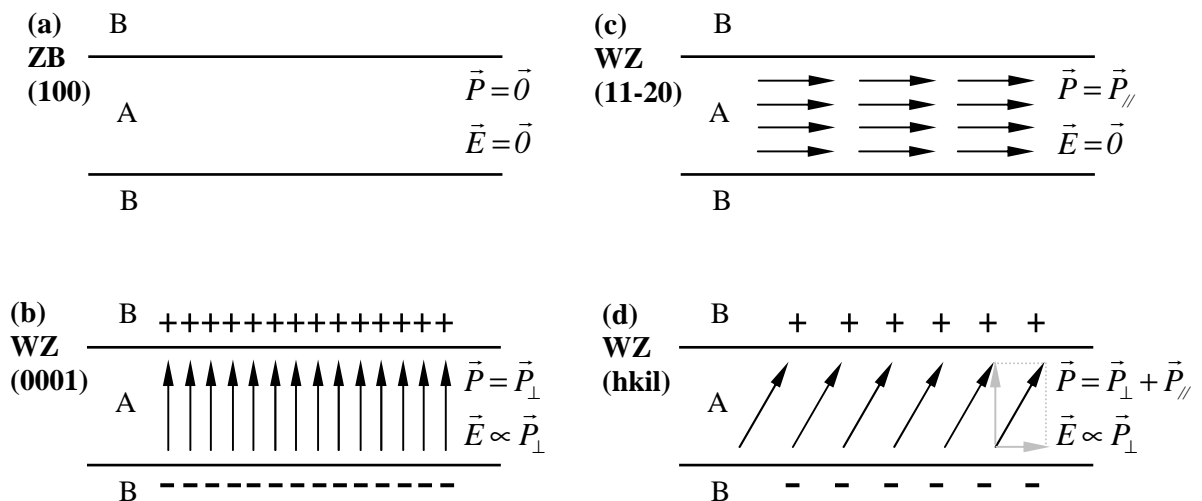


Figure 2.1 – Polarisation, plan de charge et champ électrique dans un puits quantique d'un matériau polaire A dans un matériau B. Cette illustration est une adaptation au cas des nitrures de celle de la référence [Ilg94]. (a) correspond à un PQ de structure Zinc Blende (ZB) orienté selon [100], cas pour lequel il n'existe pas de polarisation macroscopique. (b), (c) et (d) sont des PQs orientés différemment par rapport à la polarisation. Seule la composante perpendiculaire de la polarisation induit un plan de charge.

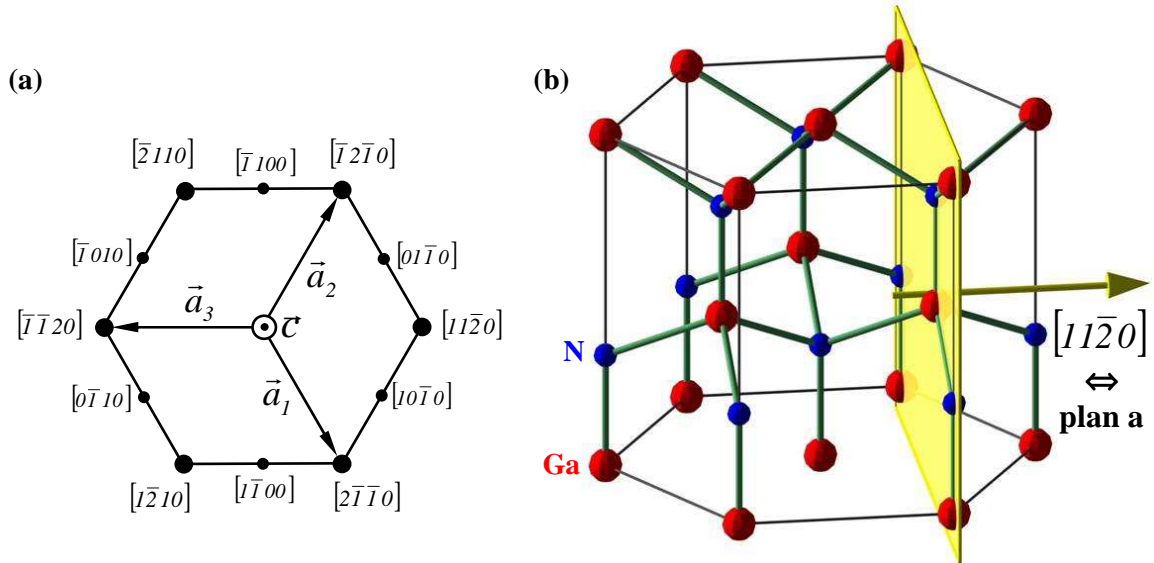


Figure 2.2 – (a) Différentes orientations cristallographiques en symétrie hexagonale représentées par leurs indices de Bravais $[hkil]$. (b) Maille hexagonale sur laquelle est représenté le plan de croissance $(11\bar{2}0)$

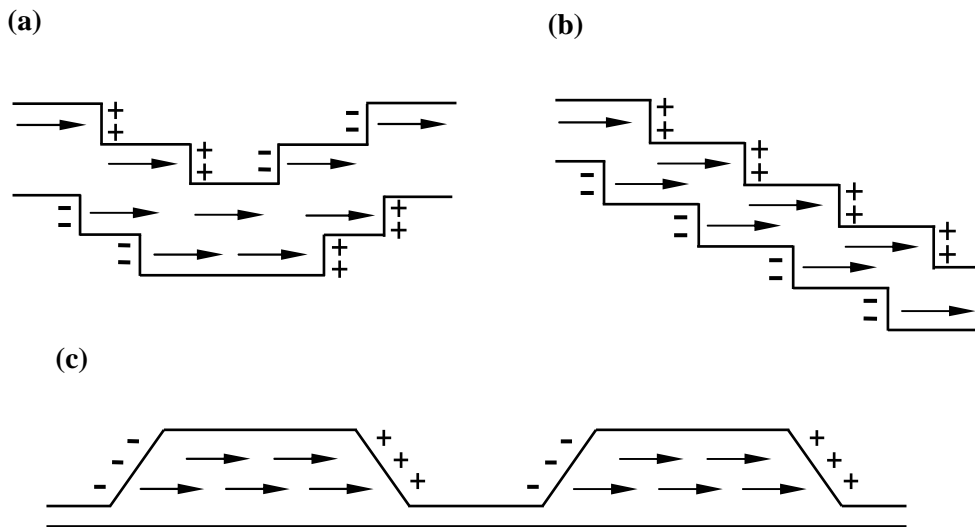


Figure 2.3 – Origine d'un champ électrique latéral dans les hétérostructures plan **a** ou plan **m**. Dans le cas des PQs réels, la rugosité (a), ou la desinclinaison (b) par rapport à l'axe **c** peuvent induire l'apparition de plan de charges. Les BQs, par nature, présentent des facettes latérales qui coupent la direction de polarisation. Dans ces trois cas, un champ électrique latéral interne doit exister.

2.1.2 Puits Quantiques de nitrures plan a

Les premiers PQs de GaN/AlGaN réalisés dans une direction non polaire ont été décrits par Waltereit *et al.* en 2000 dans la référence [Wal00]. Il s'agissait de nitrures plan **m** obtenus en épitaxie par jets moléculaires (MBE) sur un substrat de LiAlO₂ (100). Kuokstis *et al.* ont obtenu le même type de structures en 2002, par une technique de dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD) [Kuo02]. La même année, les premiers puits de GaN/AlGaN plan **a** ont été réalisés sur substrat saphir plan **r** (ou (1-102)) en MBE ([Ng02]) et en MOCVD ([Cra02]). Les études optiques de ces PQs montrent toutes une absence de champ électrique interne.

Pour mettre cet effet en évidence, Craven *et al.* ont comparé optiquement des puits quantiques de GaN/AlGaN de 2 à 7 nm d'épaisseur, en plan **c** et plan **a** [Cra04]. La Figure 2.4(a) tirée de leur article, représente l'énergie de la luminescence des deux types de puits en fonction de leur épaisseur. Contrairement aux PQs plan **c**, dans lesquels l'effet Stark décale fortement les transitions vers les basses énergies, les PQs plan **a** présentent une énergie de luminescence contrôlée par le confinement des porteurs et qui tend vers le gap du matériau massif pour les puits les plus épais. Parallèlement, l'intensité de luminescence des puits larges est nettement plus grande dans le système non polaire, grâce au meilleur recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou. Pour les puits les plus fins, par contre, l'intensité chute dans les deux cas mais sensiblement plus dans les puits plan **a**. Ce comportement est expliqué en terme de qualité structurale et de recombinaison non radiative à l'interface des puits. Les propriétés dynamiques de ces hétérostructures ont été étudiées par Akopian *et al.* dans la référence [Ako05]. Leurs spectres de PL résolue en temps, qui sont donnés à la Figure 2.4(b), présentent un profil de déclin non monoexponentiel qui s'allonge aux temps longs. En ne considérant que la partie rapide de la décroissance, les auteurs ont pu extraire des temps de déclin de 200 à 400 ps, alors qu'ils seraient de 10 à 100 ns pour des PQs plan **c** de même taille. A basse température, les processus non radiatifs étant réduits, ces temps de déclin correspondent essentiellement aux temps de vie radiatifs. Leurs diminutions de 2 à 3 ordres de grandeur dans les hétérostructures d'orientation non polaire est une conséquence de la disparition du champ électrique interne, qui entraîne un meilleur recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou et donc une augmentation de leur probabilité de recombinaison. Ces propriétés sont relativement identiques à celles obtenues en plan **m**, mais nous nous concentrerons sur l'orientation (11-20) qui correspond au plan de croissance de nos boîtes quantiques.

Il faut néanmoins nuancer l'intérêt des PQs de GaN/AlGaN (11-20) sur leur homologue (0001), car s'ils ont l'avantage de ne plus présenter de champ électrique interne, leur qualité structurale est nettement moins bonne. La densité de dislocations traversantes (DT) sur des puits quantiques plan **a** obtenus, en MOCVD, est environ deux ordres de grandeur supérieure à celle observée sur plan **c** ($\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ contre 10^8 cm^{-2}) [Cra03]. Les images de microscopie électronique en transmission montrent aussi une densité de fautes d'empilement de $3.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [Cra02]. Par ailleurs, des mesures de diffraction de rayons X et des images de microscopie à force atomique ont mis en évidence des ondulations d'épaisseur du PQ sur lesquelles nous reviendrons à la fin de ce chapitre. Dans la référence [Cra04b], Craven *et al.* étudient la formation de défauts dans des couches de GaN sur AlN faites sur substrat SiC plan **a**. La croissance d'un buffer de 200 nm d'AlN fait apparaître des structures granulaires alignées selon [1-100], sur lesquelles les couches de GaN sont ensuite déposées. Après quelques centaines de nm, le GaN parvient à re-

lisser la surface mais en ayant emprisonné un grand nombre de dislocations. Dans les échantillons de BQs de GaN plan **a** que nous avons étudiés, le buffer d'AlN présente toujours des ondulations, et parfois une structure légèrement granulaire. Les échantillons de Craven étant fait en MOCVD et les nôtres en MBE, la comparaison n'a rien d'évident, mais elle permet juste de remarquer que les nitrures (11-20) sont généralement de moins bonne qualité structurale que ceux faits dans l'orientation (0001).

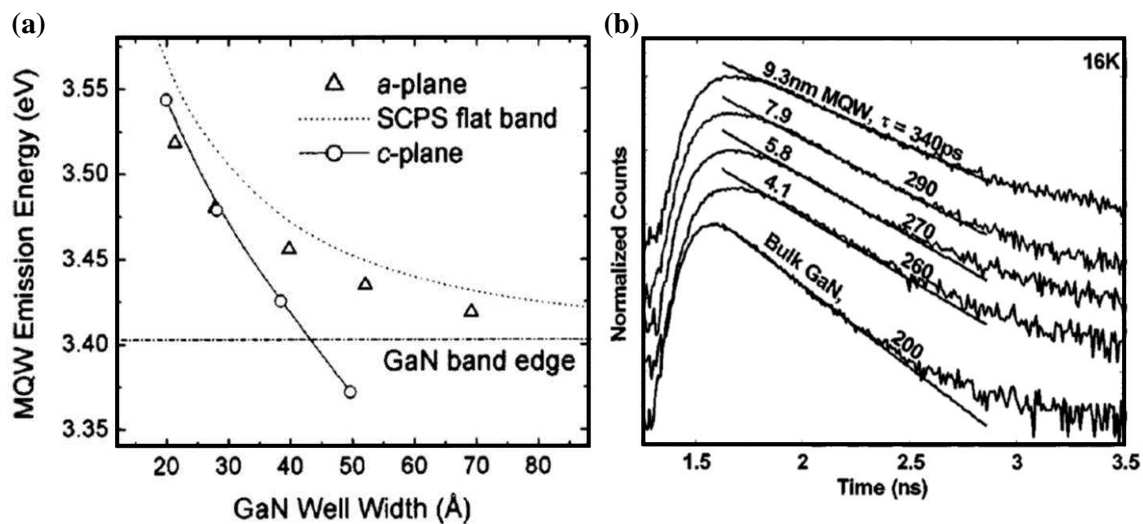


Figure 2.4 – (a) Evolution de l'énergie de transition de PQs de GaN/AlGaIn en fonction de leur épaisseur, tirée de la référence [Cra04]. Pour mettre en évidence la réduction du champ électrique, des puits de GaN plan **c** (rond) sont comparés aux puits de GaN plan **a** (triangles). La courbe en pointillés représente l'énergie de luminescence simulée pour un PQ de GaN sans champ. (b) Photoluminescence résolue en temps de 4 puits de GaN/AlGaIn plan **a** d'épaisseurs différentes et d'un échantillon de GaN massif [Ako05]. Les temps de déclin sont bien plus faibles qu'en plan **c**, et très peu dépendant des épaisseurs de puits, ce qui confirme l'absence de champ électrique interne.

2.1.3 Discussion sur le champ électrique dans les BQs plan a

L'absence de champ électrique interne qui a été observée dans les PQs plan **a** de GaN/AlGaIn est une propriété attendue pour un puits idéal car aucune interface ne coupe l'axe de polarisation. Dans une BQ de GaN/AlN plan **a**, en revanche, les charges accumulées sur les facettes latérales des boîtes devraient donner lieu à un champ électrique interne latéral. Et pourtant, expérimentalement, nous avons pu observer une forte réduction de l'effet Stark confiné quantique comparé aux BQs plan **c**, à tel point que la présence d'un éventuel champ électrique résiduel n'est pas clairement établie. Pour pouvoir discuter, au moins qualitativement, les résultats expérimentaux dans la suite de ce chapitre, il est important de déterminer comment se comporte la polarisation et le champ électrique dans la géométrie des boîtes plan **a**. Ce problème est extrêmement complexe, car pour avoir accès à la polarisation, il faut connaître exactement la forme des BQs et le profil des contraintes. Le champ électrique, quant à lui, peut être influencé par la distribution des charges, le dopage, l'interaction avec les boîtes voisines... A notre

connaissance, ce problème n'a été, en partie, traité que dans la référence [Cro06]. Les auteurs déterminent par μ -spectroscopie Raman les déformations dans des BQs plan **c** et plan **a**, et, par une modélisation, remontent au champ électrique interne dans les deux types de boîtes. Ils en concluent que le champ électrique dans les BQs [11-20] est 12 fois plus faible que dans les boîtes [0001]. Leur modélisation consiste à retirer le volume d'une BQ dans une matrice d'AlN et à y insérer une boîte de GaN présentant artificiellement le même paramètre de maille que AlN. Les contraintes sur GaN sont ensuite libérées et s'équilibrent avec celles d'AlN en induisant une déformation de la barrière et de la boîte. Les résultats de ce type de modélisation sont précis, mais assez peu intuitifs. C'est pourquoi, nous allons traiter le cas d'une BQ de GaN rectangulaire, dans le simple but de calculer des ordres de grandeurs de polarisation et de champ, et de déterminer l'origine des différences entre les boîtes plan **c** et plan **a**. Nous comparerons toujours nos estimations avec les résultats de la référence [Cro06].

Polarisation dans une BQ plan a

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la polarisation piézoélectrique dans une BQ de GaN/AlN [0001] se calcule facilement dans le cas d'un PQ en contrainte biaxiale par la formule :

$$P_3^{pz} = 2d_{31} \left(c_{11} + c_{12} - \frac{2c_{13}^2}{c_{33}} \right) \varepsilon_1 \quad (2.1)$$

où d_{ij} sont les modules piézoélectriques, c_{ij} les coefficients élastiques, et $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ les déformations dans le plan. La Figure 2.5 définit les indices associés aux directions cristallographiques du GaN ainsi que l'orientation des axes correspondants sur des BQs parallélépipédiques plan **a** et plan **c**.

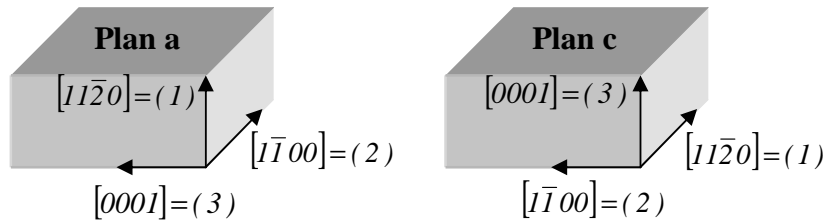


Figure 2.5 – Modèle simplifié de boîte quantique de GaN wurtzite en forme de parallélépipède à base carrée. Nous définissons ici les indices correspondant aux axes cristallographiques que nous utiliserons dans la suite de ce paragraphe.

En l'absence de cisaillement, la formule générale exprimant la polarisation piézoélectrique en fonction des contraintes est donnée par :

$$P_3^{pz} = d_{31}\sigma_1 + d_{31}\sigma_2 + d_{33}\sigma_3 \quad (2.2)$$

car $d_{31} = d_{32}$. Pour les boîtes plan **a**, comme pour les boîtes plan **c**, la contrainte provient de la différence de paramètre de maille entre GaN et AlN, et donc, seuls σ_2 et σ_3 qui agissent dans le plan de croissance sont non nuls. Cette fois ci, les deux directions n'étant pas équivalentes, il va falloir prendre en compte indépendamment les déformations ε_2 et ε_3 . La loi de Hooke nous permet de relier les contraintes aux déformations par les deux relations indépendantes suivantes :

$$\begin{aligned}\sigma_2 &= \left(c_{11} - \frac{c_{12}^2}{c_{11}} \right) \varepsilon_2 + \left(c_{13} - \frac{c_{13}c_{12}}{c_{11}} \right) \varepsilon_3 \\ \sigma_3 &= \left(c_{13} - \frac{c_{13}c_{12}}{c_{11}} \right) \varepsilon_2 + \left(c_{33} - \frac{c_{13}^2}{c_{11}} \right) \varepsilon_3\end{aligned}\quad \text{avec} \quad \varepsilon_2 = \frac{a - a_0}{a_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon_3 = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (2.3)$$

En injectant l'expression des contraintes σ_2 et σ_3 dans l'équation (2.2), on obtient la formule donnant la polarisation piézoélectrique dans une BQ plan **a** :

$$P_3^{pz} = \left[d_{31} \left(c_{11} - \frac{c_{12}^2}{c_{11}} \right) + d_{33} \left(c_{13} - \frac{c_{13}c_{12}}{c_{11}} \right) \right] \varepsilon_2 + \left[d_{31} \left(c_{13} - \frac{c_{13}c_{12}}{c_{11}} \right) + d_{33} \left(c_{33} - \frac{c_{13}^2}{c_{11}} \right) \right] \varepsilon_3 \quad (2.4)$$

Contrairement au cas des boîtes [0001], où seul d_{31} intervenait dans l'expression de la polarisation piézoélectrique, P_3^{pz} s'exprime ici en fonction de d_{31} et d_{33} , qui sont de signes opposés. Si ε_2 et ε_3 sont de même signe alors on peut montrer que σ_2 et σ_3 le sont aussi. Dans ces conditions, le terme en $d_{31}\sigma_2$ s'oppose au terme en $d_{33}\sigma_3$ dans l'expression de P_3^{pz} . Par ailleurs, d_{33} est plus grand que d_{31} ce qui explique en partie que la polarisation piézoélectrique change de sens entre les BQs plan **c** et plan **a**. Comme la polarisation spontanée P_3^{sp} ne change pas de signe, elle va s'opposer à la polarisation piézoélectrique dans les boîtes [11-20] au lieu de s'y ajouter comme dans les boîtes [0001]. C'est cette propriété qui explique que la polarisation totale $P_3 = P_3^{sp} + P_3^{pz}$ est nettement plus forte dans les BQs plan **c** que dans leurs homologues plan **a**.

La Figure 2.6 représente l'évolution des polarisations spontanées et piézoélectriques dans les deux types de BQs en fonction du paramètre de maille a , qui varie entre celui de l'AlN à celui du GaN. En effet, comme la croissance est pseudomorphe, au niveau des interfaces de la boîte, le GaN et l'AlN ont le même paramètre de maille, qui sera donc intermédiaire entre celui des deux matériaux. Dans le cas des BQs plan **a**, la situation est un peu plus compliquée car il faudrait normalement exprimer la polarisation en fonction des paramètres de maille a et de c , puisque la déformation n'a pas de raison d'être la même dans les deux directions. Pour pouvoir comparer les boîtes [0001] et [11-20], nous avons simplifié le problème en faisant évoluer les paramètres de maille a et c linéairement depuis ceux de l'AlN vers ceux du GaN. Les informations essentielles que nous apporte ce modèle simpliste sont les suivantes : La polarisation piézoélectrique dans l'AlN est de même signe que la polarisation spontanée dans les boîtes [0001] et de signe opposé dans les boîtes [11-20]. De manière générale, les polarisations piézoélectriques dans GaN et AlN augmentent avec le paramètre de maille dans les boîtes plan **a** et diminuent avec lui dans les boîtes plan **c**. Pour tous ces calculs, nous avons utilisé les valeurs de polarisation spontanée et de modules d_{31} et d_{33} déduites des calculs de Bernardini *et al.* [Ber97], et les constantes élastiques tirées de la référence [Kim96].

Comme le champ électrique interne est déterminé par la densité surfacique de charges aux interfaces ΔP , nous avons calculé et tracé cette différence de polarisation totale entre GaN et AlN pour les deux systèmes de boîtes, à la Figure 2.7. Les échantillons de BQs de GaN [11-20] étant épitaxiés sur des substrats de SiC, le paramètre de maille de l'AlN n'a aucune raison d'être complètement relaxé. Founta au cours de son travail de thèse [FouTh], a même pu mettre en évidence une relaxation très faible de l'AlN sur SiC par des mesures de diffraction de rayons X. Des couches d'AlN de 100 nm d'épaisseur sur SiC [11-20] présentaient les paramètres de maille suivants : $a=3.089$ nm et $c=5.039$ nm. Pour cette raison, à la Figure 2.7, nous avons tracé ΔP pour des valeurs de a et c variant linéairement de celles du SiC à celles du GaN, d'une part, et pour des

valeurs de a et c allant de celles de l'AlN à celles du GaN, d'autre part. La situation réelle se situe certainement entre ces deux droites. Cros *et al.* dans la référence [Cro06] calculent des valeurs de $\Delta P = -0.012 \text{ C/m}^2$ pour les boîtes plan **a**, et $\Delta P = -0.073 \text{ C/m}^2$ pour les boîtes plan **c**. Il semble donc que nos estimations soient assez correctes à condition de prendre un paramètre de maille commun très proche de celui du SiC.

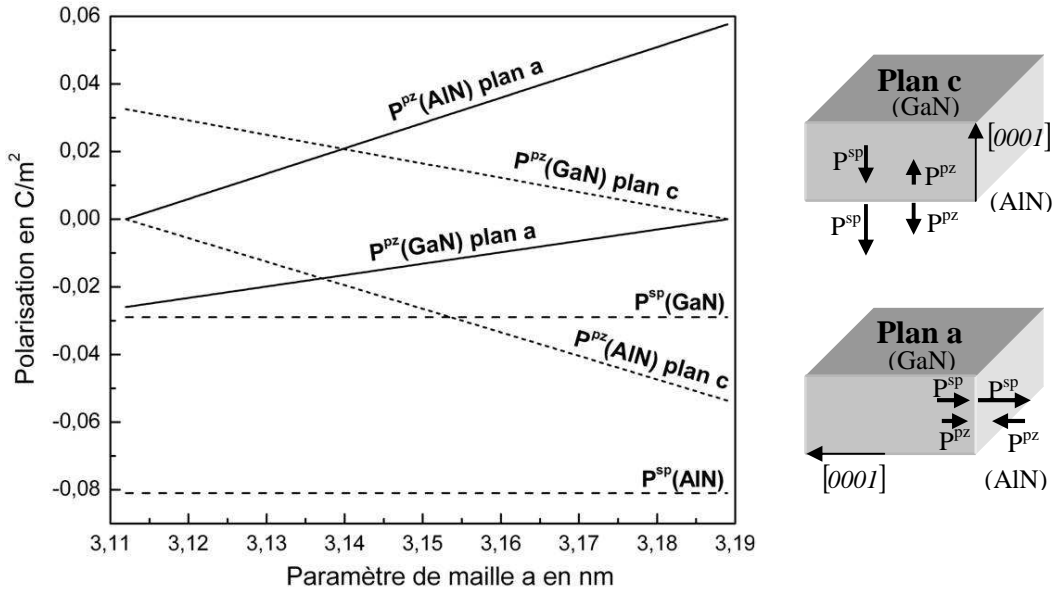


Figure 2.6 – Polarisations piézoélectriques et spontanées calculées, par un modèle très simple, pour des BQs plan **c** et plan **a** de formes parallélépipédiques. Nous avons représenté schématiquement ces boîtes et les différentes polarisations sur la partie droite de la figure.

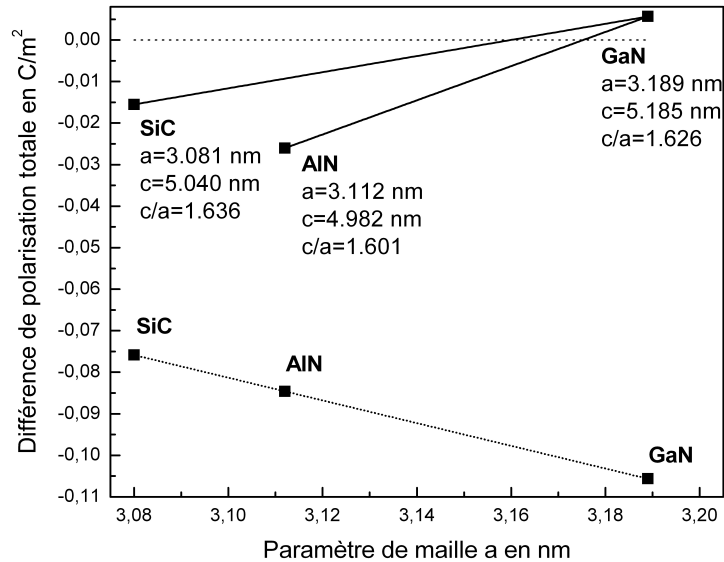


Figure 2.7 - Différence de polarisation aux interfaces GaN/AlN pour des BQs plan **c** (pointillés) et plan **a** (traits pleins) en fonction du paramètre de maille à l'interface. Pour les boîtes plan **c**, on fait varier le paramètre de maille a entre celui du SiC et celui du GaN. Pour les boîtes plan **a**, en revanche, comme les paramètres de maille a et c dans le plan ne sont pas équivalents, on fait l'approximation de faire varier linéairement a et c entre les valeurs de SiC et GaN d'une part et celles d'AlN et GaN d'autre part.

Champ électrique interne : comparaison des BQs [0001] et [11-20]

Nous allons maintenant estimer la valeur du champ électrique F dans nos deux systèmes de BQs parallélépipédiques, en tenant compte des facteurs géométriques et de la différence de polarisation ΔP entre GaN et AlN, qui est environ 6 fois plus faible dans les boîtes plan **a** que dans les boîtes plan **c** [Cro06]. Nous commencerons par calculer le champ électrique entre deux plaques parallèles de dimension $2d_a$ sur $2d_c$, distantes de $2R$, et chargées uniformément avec une densité surfacique de charge $\sigma=+\Delta P$ pour l'une et $\sigma=-\Delta P$ pour l'autre Figure 2.8(a).

Comme illustré à la Figure 2.8(b), nous commençons par déterminer le champ électrique élémentaire $d\vec{F}$ induit par un fil de longueur $2d_c$ et de charge totale $dQ=-2\sigma d_c \cdot dz$ en un point B distant de d_b . Un simple calcul d'électrostatique nous donne [LumLv] :

$$d\vec{F}(B) = \frac{-2\sigma d_c \cdot dz}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d_b \sqrt{d_b^2 + d_c^2}} \frac{\vec{ZB}}{|\vec{ZB}|} \quad (2.5)$$

Pour calculer le champ électrique créé par une plaque de dimension $2d_a$ sur $2d_c$ au point B, il suffit de faire la somme de tous les champs élémentaires induits par un fil entre $-d_a$ et $+d_a$. Si l'origine de l'axe x est placée à mi-distance entre les deux plaques (à R de chacune d'elles), le champ électrique total $F(x)$ créé par les deux armatures sur l'axe x s'écrit :

$$F(x) = \frac{\sigma}{\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[a \tan \left(\frac{d_c d_a}{(R-x)\sqrt{d_c^2 + d_a^2 + (R-x)^2}} \right) + a \tan \left(\frac{d_c d_a}{(R+x)\sqrt{d_c^2 + d_a^2 + (R+x)^2}} \right) \right] \quad (2.6)$$

Si d_a et d_c tendent vers l'infini, les arctangentes tendent vers $\pi/2$, et nous retrouvons bien l'expression du champ induit par un condensateur plan infini :

$$F(x) = \frac{\sigma}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.7)$$

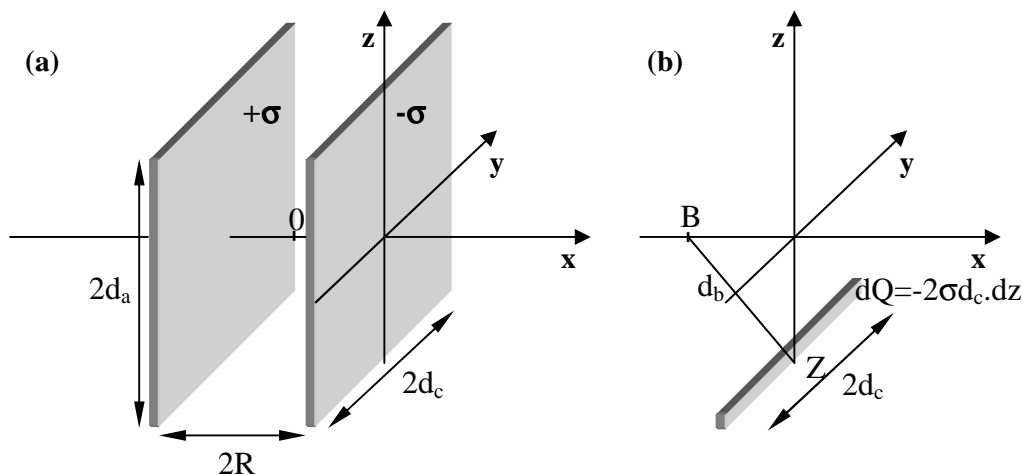


Figure 2.8 – (a) Schéma d'un système de deux plaques parallèles chargées de dimensions finies, représentant les plans de charges qui apparaissent selon (0001) et (11-20) dans les BQs plan **c** et plan **a** respectivement. (b) Pour calculer le champ électrique sur l'axe x entre les deux armatures, on commence par déterminer celui qui est induit par un fil de même largeur, puis on intègre le résultat sur la hauteur des plaques.

Pour décrire le champ électrique dans une boîte plan **c** parallélépipédique à partir de la formule (2.6), nous prenons $d_c=d_a$ comme diamètre de la BQ et $2R$ comme hauteur. Pour les boîtes [11-20], nous gardons la même formule mais cette fois, $2d_a$ correspond à la hauteur et $d_c=R$ correspond au diamètre. Dans les deux systèmes, l'axe x de la Figure 2.8(a) est alors identique à l'axe [0001]. Il est important d'insister sur le fait que ce type de modèles n'a pas d'autre prétention que celle de calculer des ordres de grandeurs du champ électrique interne, et de déterminer qualitativement l'influence des paramètres géométriques sur ce champ. Seule une modélisation précise tenant compte de la forme de la boîte et des champs de contraintes, (cf. [Cro06], [And00]), peut aboutir à des résultats fiables. Nous utiliserons les valeurs de densité surfacique de charge de la référence [Cro06], à savoir : $\Delta P=-0.012 \text{ C/m}^2$ pour les boîtes plan **a**, et $\Delta P=-0.073 \text{ C/m}^2$ pour les boîtes plan **c**.

Dans ces conditions, il est possible de calculer les valeurs du champ électrique interne en fonction de x , c'est-à-dire en tout point de l'axe [0001] qui traverse les plaques en leur centre. Dans le cas des BQs plan **c** (resp. plan **a**) on sonde la hauteur (resp. la largeur) de la boîte. La Figure 2.9 représente le champ électrique F en fonction de x pour 4 tailles de BQs différentes, en supposant un rapport d'aspect de 10 pour les deux systèmes de boîtes. En réalité, les BQs [0001] ont plutôt un rapport d'aspect de 5, mais cette approximation nous permet de comparer deux boîtes rigoureusement identiques dans lesquelles seule l'orientation de l'axe **c** change. Les différentes hauteurs considérées sont : $h=1, 2, 3$ et 4 nm . Dans les deux systèmes le profil de champ est donc symétrique par rapport au centre de la boîte, et présente ses valeurs minimums autour de $x=0 \text{ nm}$. Dans le cas des boîtes plan **c**, les variations relatives de champ électrique entre le centre et la surface du parallélépipède sont de l'ordre de 0.1% alors que dans les boîtes plan **a**, F augmente d'un facteur 10. Nous touchons ici à la limite de notre modèle, car en bord de BQ un champ électrique induit par les faces latérales d'un parallélépipède n'est pas du tout équivalent à celui qui provient des facettes à 30° d'une pyramide tronquée. Dans la référence [Cro06], les auteurs montrent, en effet, que les variations de champ dans une boîte pyramidale sont bien plus faibles que dans une boîte en forme de pavé. En revanche dans les BQs plan **c**, le champ est moins sensible à ce changement de géométrie, car les plans de charges sont portés par deux grandes surfaces parallèles dans les deux cas. Dans une pyramide tronquée de hauteur 3 nm et de largeur 20 nm , une réduction de champ électrique d'un facteur 12 est attendue entre les boîtes plan **a** et plan **c** ([Cro06]). En choisissant un rapport d'aspect de 10, il est certain que la réduction de F sera encore plus grande puisque l'aire des faces latérales diminue.

Dans cette discussion, ni les auteurs de la référence [Cro06] ni nous n'avons pris en compte les effets du confinement. Or dans une BQ pyramidale le confinement vertical a tendance à localiser les porteurs au centre de la boîte, là où le champ est justement le plus faible. Par ailleurs, plus le rapport d'aspect de la BQ diminue, plus le modèle de boîte parallélépipédique devient valable car les perturbations induites par l'inclinaison à 30° des facettes sont repoussées loin du centre. Les valeurs de champ présentées à la Figure 2.9(b) deviennent donc d'autant plus justifiables que le rapport d'aspect est grand. Nous verrons que cette discussion a de l'importance, car dans les BQs [11-20], les études AFM semblent montrer que le diamètre diminue moins vite que la hauteur. Les boîtes de petite taille, qui sont celles que nous avons le plus étudiées, sont donc les mieux décrites par notre modèle simpliste. Sans être plus quantitatif, nous pouvons conclure que le champ électrique est nettement moins fort dans les BQs plan **a** que dans les BQs plan **c**, et qu'une estimation de ce champ allant d'une centaine à quelques centaines de kV/cm au centre de la boîte semble réaliste.

Le champ électrique dans une BQ plan **c**, présenté à la Figure 2.9(a), est de l'ordre de 8.4 MV/cm. La formule habituellement utilisée pour estimer F dans ce type de boîte est celle d'un puits infini, c'est-à-dire celle du condensateur plan (2.7). Avec une telle approximation on trouverait un champ de 9.3 MV/cm, ce qui est supérieur de 10% à notre estimation. Pour plus de précision, nous avons voulu ajouter le champ induit par une couche de mouillage de 0.5 nm à celui que nous avons calculé pour une BQ parallélépipédique isolée. Nous avons donc retranché au champ électrique du condensateur plan infini (qui ne dépend pas de la distance entre les armatures), le champ induit par un pavé de même diamètre que notre boîte mais de hauteur 0.5 nm. Le calcul abouti à une valeur totale de $F=8.64$ kV/cm. On constate que la correction de champ apportée par la couche de mouillage à l'intérieur de la BQ est faible. Par contre, elle ajoute à F une contribution notable à l'extérieur de la boîte.

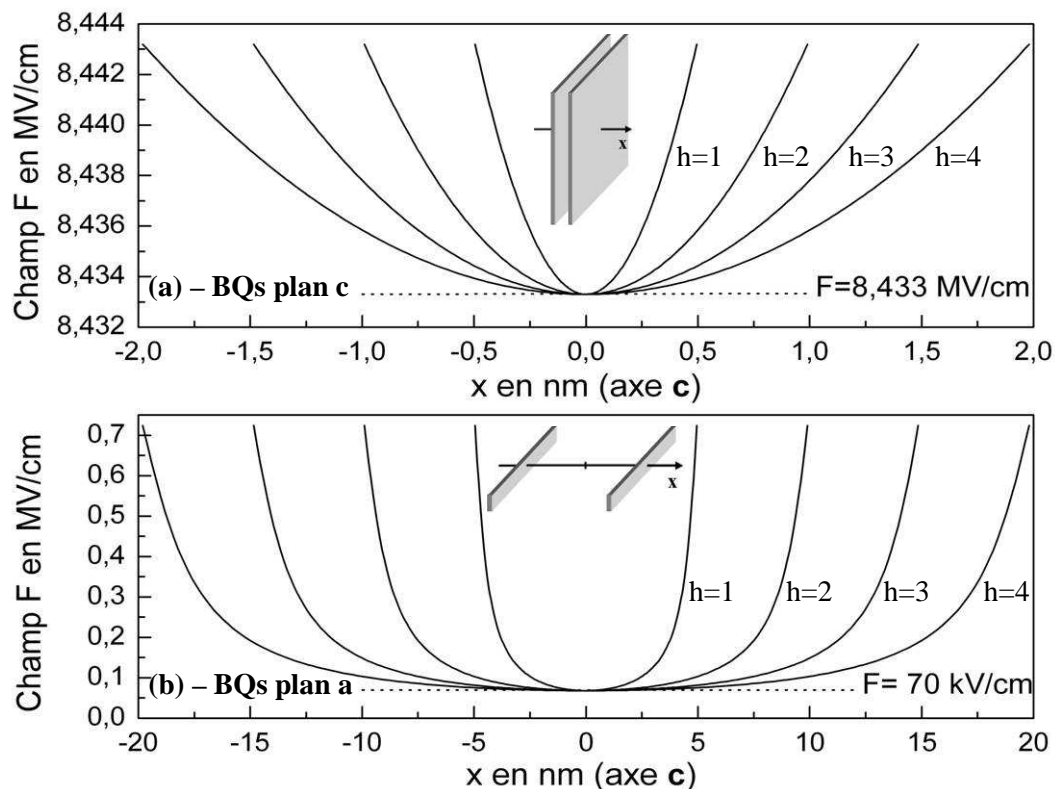


Figure 2.9 – Champ électrique en fonction de x dans une BQ parallélépipédique plan **c** (a) et plan **a** (b), pour quatre tailles de boîtes de hauteurs : 1, 2, 3 et 4 nm. Nous avons imposé un rapport d'aspect entre diamètre et hauteur de 10 dans les deux systèmes pour permettre une meilleure comparaison. La coordonnée x , dont l'origine est prise au centre de la boîte, correspond au déplacement selon l'axe de direction [0001] qui passe par le centre des faces (cf. schémas).

La Figure 2.10 représente l'évolution du potentiel électrostatique V le long de l'axe x , pour les deux types de BQs. La formule (2.6) étant difficilement intégrable formellement, nous avons intégré numériquement les profils de champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la boîte. Comme déjà mentionné, la couche de mouillage change assez peu le potentiel à l'intérieur de la boîte, mais conditionne beaucoup son évolution à l'extérieur. Un puits de 0.5 nm seul, présenterait un potentiel constant à l'extérieur du puits. La décroissance observée est donc uniquement un

effet local lié à la présence de la boîte. Moyennant des précautions déjà évoquées, la Figure 2.10 illustre bien la réduction du champ électrique interne dans les BQs plan **a** comparée à leurs homologues plan **c**. Pour résumer, cette réduction de F résulte d'une corrélation d'effets géométriques et d'une diminution de la discontinuité de polarisation (donc de σ). Pour en déduire l'effet sur les propriétés optiques (effet Stark), il est nécessaire d'ajouter au potentiel électrostatique le profil de bande de l'hétérostructure. Pour les BQs (0001), un modèle de puits décrit assez bien le potentiel associé à la différence de gap entre GaN et AlN, mais dans l'orientation (11-20), la forme pyramidale des boîtes entraîne un confinement latéral moins brusque qu'en plan **c**, ce qui va centrer l'exciton dans la partie où le champ est le plus faible.

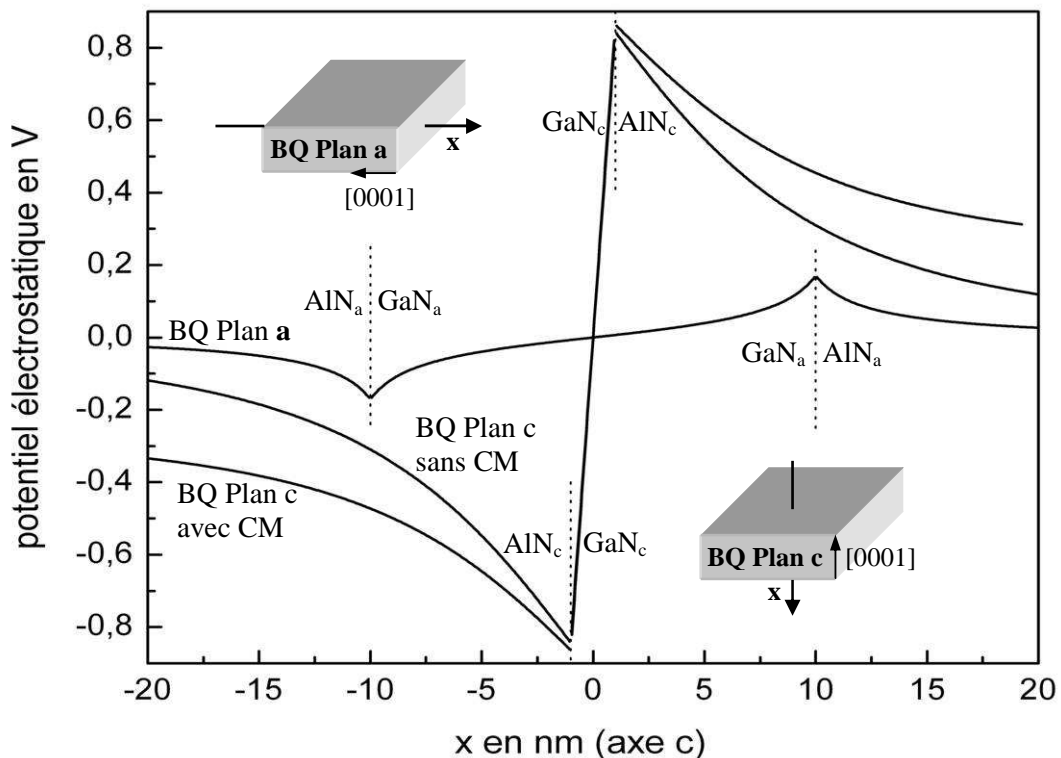


Figure 2.10 – Evolution du potentiel électrostatique dans des boîtes plan **c** et plan **a** de 2 nm sur 20 nm, le long de l'axe [0001] passant par le centre des faces (voir sur le schéma des boîtes). Dans le cas des BQs plan **c**, nous avons tracé deux courbes selon que la couche de mouillage (CM) est prise en compte ou non dans le calcul.

Influence des BQs voisines sur le champ électrique interne

La couche de mouillage dans les boîtes plan **a** ne doit pas avoir d'influence sur le champ électrique, puisqu'elle est orientée parallèlement à la polarisation. En revanche, on peut se demander dans quelles mesures les BQs voisines modifient le champ électrique interne. Comme les boîtes plan **a** sont naturellement alignées le long de l'axe [1-100], nous avons modélisé l'environnement d'une BQ selon le schéma de la Figure 2.11(a). Les boîtes situées sur la même ligne que celle qui est modélisée sont repérées par $V=1, V=2, V=3\dots$ et l'influence des BQs situées au-delà des cinquièmes voisines ($V=5$) seront négligées. Les parallélépipèdes ont tous les mêmes dimensions, et sont distants entre eux de LV . La position des boîtes sur les lignes voisines

n'étant pas connue, nous avons modélisé ces rangées d'îlots par un seul bloc de même largeur et de même hauteur que les BQs, mais s'étendant en longueur jusqu'aux cinquièmes voisines (distance à partir de laquelle nous estimons que le voisinage n'a plus d'influence sur le champ électrique interne). Ces rangées de boîtes sont repérées par $L=1, L=2, L=3\dots$ et comme précédemment, l'influence des lignes situées au-delà de $L=5$ pourra être négligée. La distance entre deux rangées est notée LL . Comme le nombre de charges accumulées sur les faces latérales de ces barres est directement contrôlé par la densité de boîtes sur une rangée, la densité surfacique de charges des Li s'écrit :

$$\sigma = \frac{2d_c}{2d_c + LV} \Delta P \quad (2.8)$$

où $\Delta P=0.012 \text{ C/m}^2$ dans notre cas.

A partir de ce modèle simple, et en choisissant LV et LL correctement, il est possible de calculer les variations du champ électrique interne induites par les BQs voisines, pour n'importe quelle densité de boîte. Nous avons considéré les deux situations suivantes : celle où les boîtes sont bien séparées les unes des autres avec $LV=LL=2d_c=2R=20 \text{ nm}$, et celle où les boîtes se touchent, dans ce cas, on peut estimer comme à la Figure 2.11(b), qu'elle sont séparées de 3.5 nm . Dans le deuxième cas, la densité surfacique de charges des barres calculée par la formule (2.8) est de 0.010 C/m^2 contre 0.06 C/m^2 dans le premier cas.

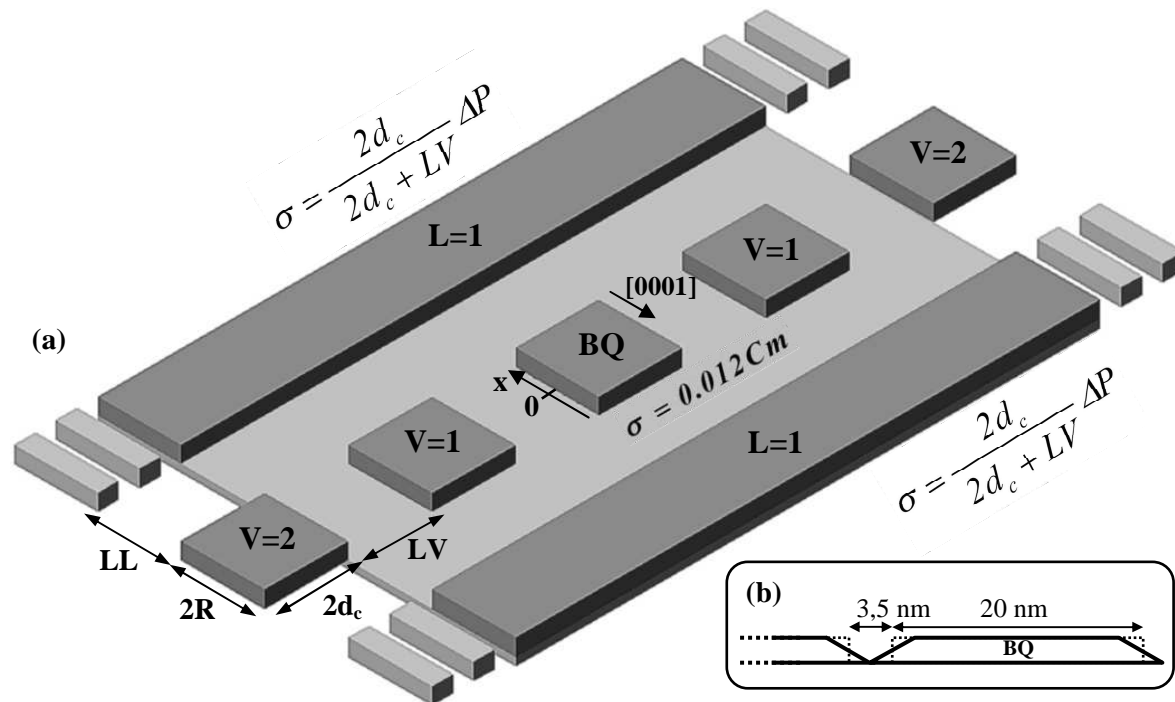


Figure 2.11 – (a) Schéma du modèle utilisé pour calculer le champ électrique induit par les BQs voisines sur celle du centre. Le long de la ligne, $V=1$ correspond aux premières boîtes voisines, $V=2$ aux secondes et ainsi de suite. Les rangées de BQs suivantes sont représentées par des barres dont la densité surfacique de charge σ est déterminée par la densité de boîtes le long d'une rangée. $L=1$ correspond à la première ligne voisine, $L=2$ à la seconde, etc. L'encart (b) illustre comment on peut déterminer l'écart entre deux boîtes parallélépipédiques correspondant à deux boîtes réelles qui se touchent. Les faces latérales du « pavé » passent par le milieu des facettes à 30° .

A partir de ce modèle, nous avons regardé les variations de champ électrique interne dans une BQ donnée lorsque nous ajoutons progressivement $V=1, V=2, V=3 \dots$, puis les lignes $L=1, L=2, L=3 \dots$, pour les deux densités de boîtes. Les courbes de la Figure 2.12 résument les résultats de ces calculs. La notation $F(V, L)$ signifie que le champ électrique interne d'une BQ donnée, n'est modifié que par les boîtes voisines d'une même ligne jusqu'à V et par les lignes voisines jusqu'à L . La Figure 2.12(a) représente $F(V, L=0)-F(V=0, L=0)$ en fonction de x et pour différentes valeurs de V . Sur la Figure 2.12(b) où sont reportées les valeurs de la courbe précédente pour $x=0$, on s'aperçoit que les boîtes voisines d'une même ligne augmentent le champ électrique interne, et d'autant plus qu'elles sont denses. L'essentiel de la correction provient des BQs $V=1$. Le champ électrique supplémentaire le plus grand que peuvent induire des boîtes voisines V , ne dépasse pas 20 kV/cm. Sur les Figure 2.12(c) et (d), nous avons représenté le même type de courbe qu'en (a) et (b), mais pour $F(V=5, L)-F(V=5, L=0)$. On constate que les lignes L ont pour effet de diminuer le champ électrique interne, d'autant plus que les boîtes sont denses. Cette fois-ci, la correction à apporter à $F(V=5, L=0)$ est négative, et vaut au maximum 50 kV/cm. Notre modèle est probablement plus fiable quand il s'agit de prendre en compte le champ électrique induit par les BQs voisines comme ici, que lorsqu'il est l'utilisé pour estimer le champ à l'intérieur d'une boîte isolée. En effet, la modification du champ électrique due à l'inclinaison des faces latérales des boîtes, devient négligeable quand on s'éloigne du plan de charge. Seul compte le nombre de charges et la distance. De telles corrections ne sont pas complètement négligeables comparées au champ électrique interne estimé précédemment. Mais pour prendre correctement en compte ce type d'effets il faudrait connaître précisément la répartition spatiale des boîtes. Or c'est un paramètre qui varie beaucoup d'un échantillon à l'autre.

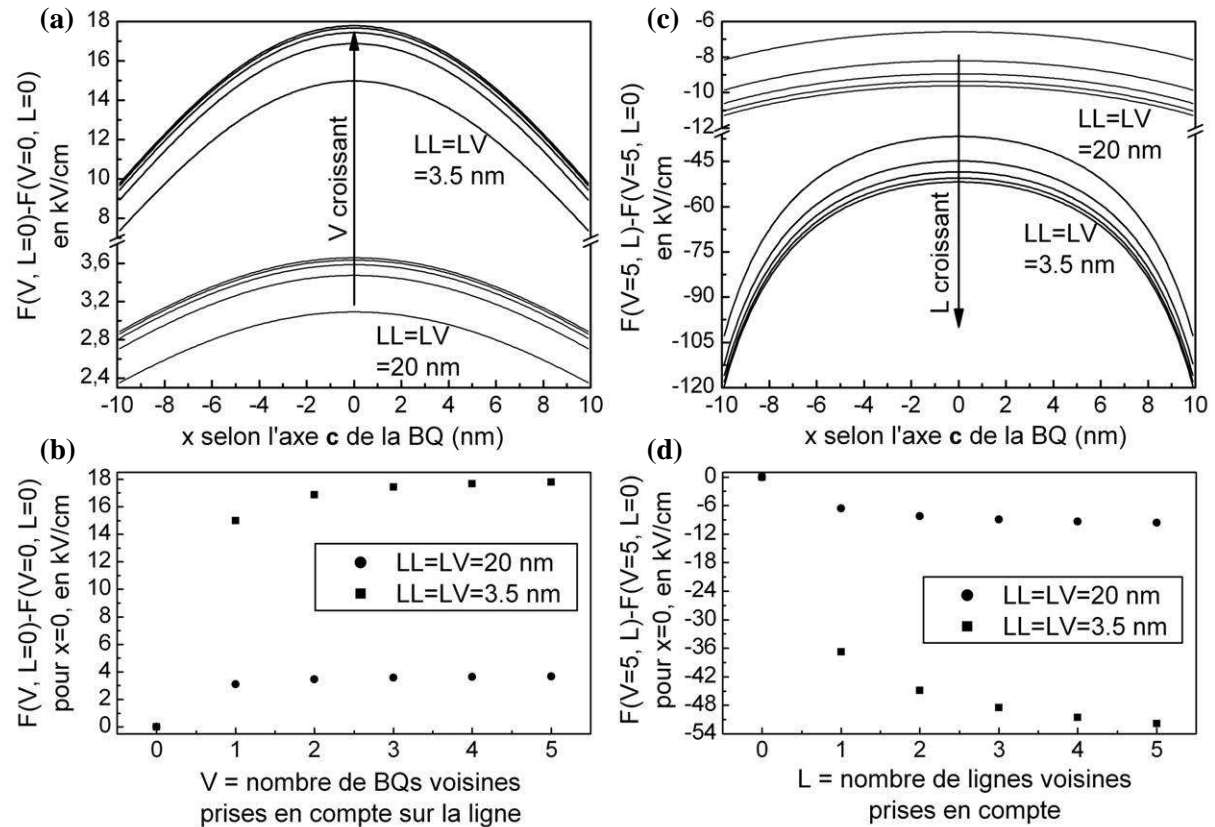


Figure 2.12 – Influence des BQs voisines sur le champ électrique interne dans une boîte donnée. On note $F(V, L)$ le champ calculé en prenant en compte les V premières boîtes voisines sur la rangée contenant la BQ étudiée et les L premières lignes voisines. La figure (a) représente l'évolution de $F(V, L=0) - F(V=0, L=0)$ en fonction de x , pour V variant de 1 à 5 et pour des boîtes espacées de 20 nm ou de 3.5 nm. Sur la figure (b), les valeurs précédentes en $x=0$ sont tracées en fonction de V . Les figures (c) et (d) représentent de la même manière l'évolution de $F(V=5, L) - F(V=5, L=0)$ en fonction de x et de L . Les BQs de la rangée centrale ($V \neq 0$) augmentent le champ électrique interne, tandis que les lignes voisines ($L \neq 0$) le diminuent.

En modélisant simplement les BQs de GaN/AlN par un parallélépipède rectangle, nous avons pu discuter l'origine de la réduction du champ électrique interne F dans les boîtes plan a par rapport aux boîtes plan c. Premièrement, les différences de polarisations piézoélectriques et spontanées s'ajoutent dans les BQs [0001] tandis qu'elles se retranchent dans les BQs [11-20]. Cette différence de polarisation, qui est responsable de l'apparition d'un plan de charges aux interfaces GaN/AlN, est trouvée 6 fois plus faible en plan a qu'en plan c [Cro06]. En chargeant les faces horizontales du parallélépipède pour modéliser les boîtes plan c ou les faces latérales pour modéliser les boîtes plan a, un simple calcul d'électrostatique nous a permis d'évaluer F à 8.4 MV/cm dans le premier cas et à quelques centaines de kV/cm dans le second. Comme le montre la référence [Cro06], une BQ en forme de pyramide tronquée conduirait à un champ encore plus faible. Nous avons enfin vérifié que l'influence des boîtes voisines conduisait à de légères modifications de F : les BQs de la même rangée augmentent F d'au plus 20 kV/cm tandis que les lignes voisines diminuent F d'au plus 50 kV/cm.

2.2 Réduction de l'effet Stark confiné quantique dans les BQs plan a

2.2.1 Effet d'un champ électrique latéral sur les propriétés optiques des BQs plan a

Pour pouvoir discuter les résultats expérimentaux qui vont suivre, nous allons commencer par faire quelques remarques sur l'effet du champ électrique latéral dans nos boîtes. Nous avons vu que le champ électrique interne dans les BQs plan **a** devait être nettement plus faible que dans les BQs plan **c**. Cela ne signifie pas pour autant que son effet sur les propriétés optiques soit négligeable, car dans l'effet Stark confiné quantique, la dimension L du confinement est essentielle. Plus L est grand, plus le champ électrique peut séparer facilement les fonctions d'onde d'électron et de trou, réduisant ainsi leur recouvrement et décalant la transition vers les basses énergies.

Pour visualiser cet effet nous avons utilisé notre programme informatique décrit au chapitre 1, qui permet de calculer les fonctions d'onde d'électron et de trou dans un potentiel quelconque à une dimension. Nous l'avons appliqué au cas d'un puits quantique de GaN dans AlN de largeur L dans lequel existe un champ électrique F . Ce programme ne prend pas en compte l'énergie de liaison de l'exciton, ni l'équation de Poisson ; il se contente de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger pour un électron et pour un trou lourd, respectivement dans des bandes de conduction et de valence inclinées par le champ F . A défaut d'être quantitatifs, ces résultats nous permettent de dégager des tendances. Il faut néanmoins garder à l'esprit que pour de très faibles champs, l'effet Stark sera certainement négligeable devant l'énergie de liaison de l'exciton. La Figure 2.13 représente le recouvrement électron-trou, le temps de déclin, et le décalage de l'énergie de transition en fonction de F , pour trois valeurs de L : 5, 10 et 15 nm.

Comme attendu, une augmentation de L ou de F diminue le recouvrement entre les fonctions d'onde d'électron et de trou et augmente le décalage de la transition vers les basses énergies. Mais cette figure met surtout en évidence que le recouvrement décroît plus vite que l'énergie de transition avec L . Par exemple : un champ électrique de $F=450$ kV décale la luminescence d'un puits de $L=5$ nm de -47 meV, conduit à un recouvrement de 0.6 et à un temps de déclin de $\tau=1.6$ ns. Pour obtenir le même décalage en énergie avec un puits de $L=15$ nm de large, un champ de $F=80$ kV suffit, mais dans ce cas, le recouvrement passe à 0.09 et le temps de déclin à $\tau=66$ ns. Il est certes abusif de vouloir modéliser la dimension latérale d'une boîte quantique par un puits épais, mais cette remarque nous permet de mettre en évidence que les systèmes de BQs plan **a** et plan **c** ne sont pas forcément directement comparables. Même s'il existait un fort champ F dans les boîtes [11-20], il n'est pas évident que nous pourrions observer un décalage de la luminescence de 1 eV comme dans les boîtes [0001], car le recouvrement électron-trou y serait alors beaucoup plus faible et l'écrantage deviendrait inévitable. Il serait donc encore plus difficile d'observer la luminescence du niveau fondamental (sans écrantage) que dans les BQs plan **c** [Bre06].

Par ailleurs, on s'attend à ce que l'écrantage du champ électrique par les porteurs photocréés soit beaucoup plus efficace en plan **a** qu'en plan **c**. En effet, le plan de charges dû à la discontinuité de polarisation est porté dans le premier cas, par les facettes latérales des boîtes, et dans le second cas, par les faces supérieures et inférieures. Reprenons un modèle simple de boîte parallélépipédique de dimension latérale 15 nm et de hauteur 2 nm, et une densité surfacique de charge $\sigma=0.073$ C/m² pour les boîtes [0001] et $\sigma=0.012$ C/m² pour les boîtes [11-20]. On s'aperçoit qu'une face latérale de BQ plan **a** porte environ 2 charges, alors qu'une face

longitudinale de BQ plan c en porte une centaine. Les effets d'écrantage devraient être beaucoup moins progressifs en orientation non polaire qu'en orientation polaire, et avec très peu de charges il devrait être possible d'écranter complètement le champ électrique interne.

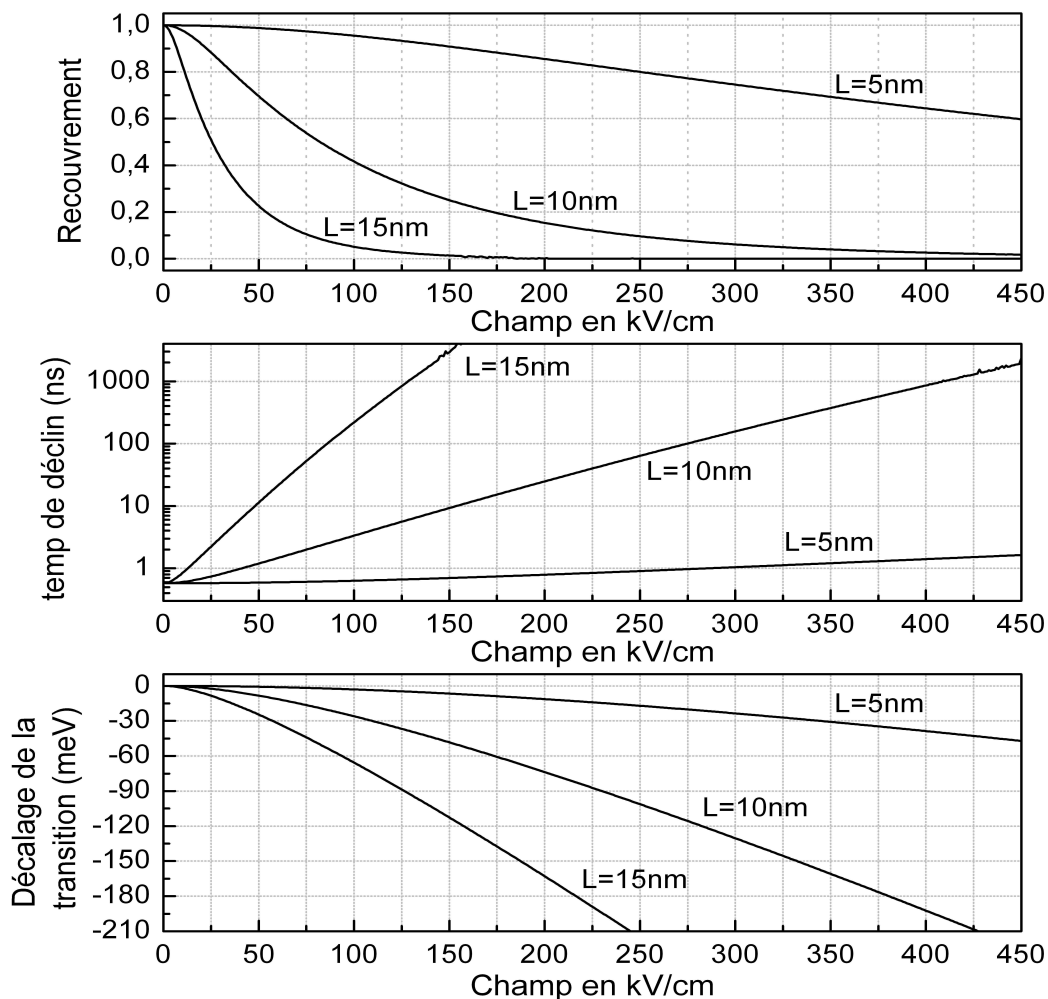


Figure 2.13 – Effet d'un champ électrique F sur les propriétés optiques de trois puits quantiques de GaN/AlN d'épaisseurs L différentes. Un calcul simple de fonction enveloppe permet de tracer le recouvrement entre les fonctions d'onde d'électron et de trou, le temps de déclin, et le décalage de l'énergie de transition en fonction de F . Le programme ne prend pas en compte l'énergie de liaison de l'exciton, ni l'équation de Poisson. Il ne donne que des ordres de grandeur.

Un calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des porteurs confinés dans un PQ de largeur L et soumis à un champ F nous a permis de vérifier que pour une valeur de F donnée le recouvrement entre les fonctions d'onde d'électron et de trou diminuait plus vite que l'énergie de transition lorsque L augmente. Comme dans une BQ plan a le champ agit selon le diamètre, on peut s'attendre à une augmentation notable du temps de vie radiatif sans une grande diminution de l'énergie de transition comme en plan c. Les phénomènes d'écrantage devraient donc être importants. De plus, nous avons estimé que la différence de polarisation entre GaN et AlN engendrait environ 2 charges sur une face latérale de boîte parallélépipédique plan a et une centaine de charges sur une face horizontale de boîte plan c de même forme.

2.2.2 PL de boîtes de différentes tailles

Nous allons commencer la description des propriétés optiques des BQs [11-20] en présentant des spectres de PL obtenus pour des boîtes de tailles différentes. Comme nous ne savons pas encore précisément dans quelles mesures les paramètres de croissance influencent la luminescence des BQs, nous ne présenterons que les spectres obtenus sur trois séries d'échantillons fabriqués dans les mêmes conditions mais pour des quantités de GaN déposées différentes. Les trois familles d'échantillons de la Figure 2.14 devront être comparées entre elles avec prudence car les substrats et les conditions de croissance sont différents.

Les spectres de PL de la Figure 2.14(a) proviennent des premiers échantillons de boîtes de GaN/AlN plan **a** obtenus au laboratoire. Sur un substrat de SiC [11-20] dopé, un buffer d'AlN de 28 nm est déposé, suivi d'un plan de BQs de GaN obtenu à 700°C en condition riche gallium, puis d'un espaceur de 20 nm d'AlN, et enfin d'un second plan de boîtes identiques en surface pour les études AFM. La quantité déposée de GaN varie de 4 à 35 monocouches, et les hauteurs de boîtes observées de 2.2 à 6.2 nm avec un rapport d'aspect entre diamètre et hauteur d'environ 10. Mais les boîtes qui luminescent à basse énergie ont plutôt l'aspect de gros îlots coalescés dont la hauteur sature quand on augmente la quantité de GaN déposée. Ces échantillons correspondent donc plutôt à des îlots de tailles données posés sur un puits qui s'épaissit. C'est pourquoi il est préférable de représenter dans l'encart de la figure (a) l'énergie de transition en fonction de la quantité de GaN déposé plutôt qu'en fonction de la taille des boîtes. Contrairement aux hétérostructures plan **c**, l'énergie de luminescence tend vers une valeur limite, quand le confinement diminue. Le fait que la luminescence de certaines boîtes ait lieu sous le gap du GaN massif laisse supposer que la transition est encore influencée par de l'effet Stark. Mais pour être rigoureux, il faudrait considérer le gap de GaN contraint dans le plan (11-20), ce qui d'une part est difficile à calculer dans cette orientation et d'autre part demande de connaître précisément l'état de contrainte du GaN dans les boîtes (ce qui n'a pas encore été fait). De plus l'intensité de luminescence des deux échantillons qui émettent à plus basse énergie est très faible, et leur spectre ressemble plus à une bande de défauts qu'à un pic de boîtes. Comme le prévoyaient les calculs précédents, le comportement des BQs plan **a** est très différents de celui des BQs plan **c**. En orientation polaire, des boîtes de 5 nm de hauteur, par exemple, émettraient 1 eV sous le gap, alors qu'ici elles luminescent autour de 3.5 eV et avec une intensité plus grande.

Les échantillons de la Figure 2.14(b) sont des superréseaux de BQs faits dans les mêmes conditions que les précédents, mais avec des quantités de GaN moindres. Dans cette série, l'énergie de luminescence semble tendre vers une valeur limite située au dessus du gap de GaN. Pourtant, comme cela a été vérifié en TEM, les plans de boîtes ont tendance à onduler de plus en plus lorsque l'on se rapproche de la surface, ce qui devrait augmenter les interfaces GaN/AlN le long de l'axe [0001] et donc le champ électrique interne latéral. A cause d'un problème de sur-estimation de la vitesse de croissance de l'AlN, les espaceurs déposés entre deux plans de BQs sont trois fois plus fins que prévus, et ne parviennent pas à relisser complètement la surface. Dans ce cas, les boîtes, qui ont tendance à se former les unes au dessus des autres, vont engendrer une ondulation des couches épitaxiées. Malgré cela, l'effet Stark ne semble pas dominer la luminescence. Cette série illustre aussi un comportement assez général dans nos échantillons : plus la luminescence est haute en énergie, plus le spectre est large. Les propriétés de confinement expliquent bien cet effet, puisque pour une fluctuation de hauteur de boîte donnée, la variation de l'énergie de transition sera d'autant plus grande que le confinement est grand. En présence d'un fort effet Stark confiné quantique, les spectres à plus basse énergie seraient aussi élargis à cause

du champ électrique F (d'une quantité environ égale à $\Delta E = -eF\Delta L$, où E , L et e sont respectivement l'énergie de transition, l'épaisseur du PQ, et la charge élémentaire).

Enfin, les échantillons de la Figure 2.14(c) sont très similaires à ceux de la Figure 2.14(a), mais sont faits à plus haute température (750°C et non plus à 700°C). Nous avons vu au chapitre 1 qu'en travaillant à plus haute température, il est possible d'obtenir des boîtes moins hautes, moins denses et de tailles mieux contrôlées. Les hauteurs de boîtes n'étant pas toute déterminées précisément dans cette série, nous avons représenté, ici encore, l'énergie de luminescence en fonction de la quantité de GaN déposé. Comme d'habitude, les spectres se décalent vers les basses énergies et s'affinent quand le nombre de monocouches augmente. Des statistiques AFM d'échantillons similaires montrent que des BQs émettant à 3.88 eV ont des dimensions de $1.6\text{ nm} \times 19\text{ nm}$ alors que celles qui luminescent à 3.68 eV sont de $2.6\text{ nm} \times 25\text{ nm}$. Les formes latérales des îlots étant plutôt rectangulaires ou trapézoïdales, nous ne donnons ici qu'un rayon moyen. Comme il est difficile d'estimer le gap contraint de GaN dans les BQs et que l'épaisseur de la couche de mouillage n'est pas connue, la simulation de l'énergie de transition en fonction de la hauteur des boîtes, réalisée avec notre programme, donne des résultats très approximatifs. Nous discuterons plus en détail de l'épaisseur de la couche de mouillage à la fin de ce chapitre.

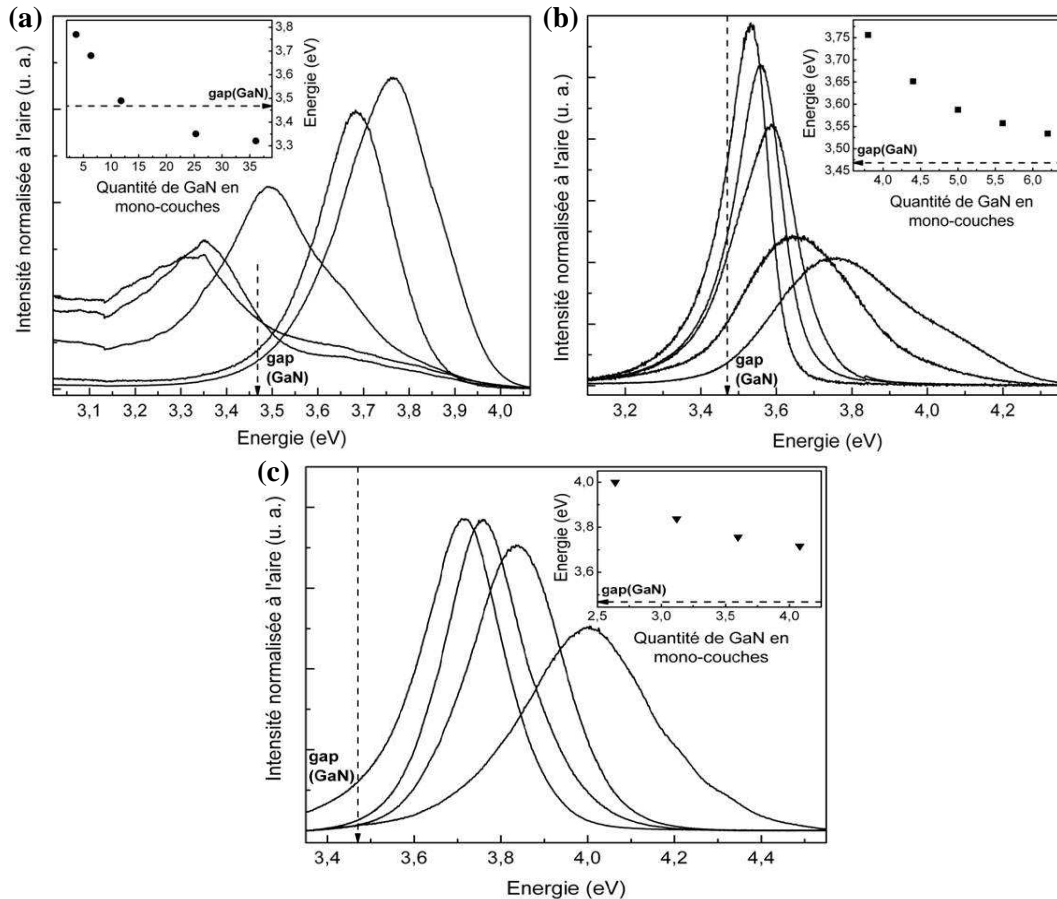


Figure 2.14 – Spectres de PL de trois séries d'échantillons de BQs de GaN/AlN plan a obtenues chacune dans les mêmes conditions, mais avec des quantités de GaN déposées différentes. (a) Chaque échantillon contient un plan enterré et un plan en surface de boîtes obtenu à 700°C ; les trois spectres les plus bas en énergie correspondent à des BQs très coalescées. (b) Super-réseau de BQs du même type mais pour des quantités déposées de GaN ne dépassant pas 6 monocouches, et un espaceur d'AlN anormalement faible (induisant des ondulations des plans de boîtes). (c) Série d'échantillons contenant un plan enterré et un plan en surface de BQs obtenus à 750°C .

Nous avons étudié des séries d'échantillons de BQs de GaN/AlN plan a différant par la quantité de GaN déposé. Les spectres de PL mesurés s'affinent et se décalent vers les basses énergies quand la quantité de GaN augmente et le maximum du signal de luminescence semble tendre vers une limite située autour du gap non contraint de GaN.

2.2.3 Phénomènes d'écrantage

Nous avons ensuite étudié la PL de certains de ces échantillons de BQs en fonction de la puissance d'excitation pour mettre en évidence des effets d'écrantage d'un éventuel champ électrique. Les courbes (a) et (b) de la Figure 2.15 correspondent aux échantillons de la Figure 2.14(c) émettant à 3.83 eV et 3.71 eV, et (c) correspond à un échantillon de BQs fait à 700°C semblable à celui de la Figure 2.14(a) qui luminesce à 3.8 eV. Les spectres sont normalisés au maximum de la courbe, et décalés verticalement pour faciliter leur comparaison. Dans les trois cas la puissance d'excitation varie sur presque 5 ordres de grandeur. En supposant une densité de boîtes faible (10^{10} cm^{-2}), et une absorption du laser maximum dans la couche de mouillage (1%), on calcule que si les temps de déclin sont inférieurs à 8 ns, l'exciton confiné dans la boîte aura le temps de se recombiner avant l'arrivée du suivant, et on ne verra aucun écrantage même à 100 W/cm². Si les manifestations d'un léger effet Stark confiné quantique sont difficiles à voir par cette technique, elles seront facilement observables en PL résolue en temps. Ce que nous cherchons à vérifier, au contraire, c'est si aucun écrantage n'a lieu même à très faible puissance. Nous avons vu que, dans les boîtes plan **a**, un éventuel champ électrique serait très facile à écranter, et parallèlement, à cause des grandes dimensions latérales, le temps de déclin pourrait être gigantesque même avec un champ relativement faible (cf. Figure 2.13). Il est donc possible d'imaginer que la luminescence observée dans nos échantillons ne provienne jamais du premier exciton, celui-ci ayant un temps de vie trop long, mais peut être du deuxième ou du troisième, puisqu'il suffit seulement de quelques charges pour écranter le champ. En supposant cette fois une grande densité de boîtes ($2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), une absorption du laser minimum dans la couche de mouillage (prise à 1/1000), on peut assurer que si l'effet Stark entraîne des temps de déclin qui ne dépassent pas 50 ms, on devrait voir un effet d'écrantage du champ pour les plus faibles puissances.

La forme des spectres sur les courbes (a) et (b) est rigoureusement identique quelque soit la puissance d'excitation. Nous pouvons donc raisonnablement en conclure que jusqu'à 100 W/cm², aucun écrantage du champ n'est à l'œuvre dans ces boîtes. Par contre, les spectres de la Figure 2.15(c) montrent une évolution notamment à basse puissance. La partie basse énergie du spectre est très rapidement saturée, tandis que la partie haute énergie ne varie presque pas. Un tel comportement serait parfaitement cohérent avec l'écrantage rapide d'un effet Stark très grand. De plus, cet échantillon a été fait sur un substrat désorienté d'au moins 5°, ce qui ajoute au champ latéral, un champ verticale de $\sin(5^\circ)$ fois celui qui existe dans des boîtes plan **c**, c'est-à-dire 780 kV/cm. Il faut malgré tout rester prudent sur ces conclusions, car parallèlement à la luminescence basse énergie du spectre, l'importance relative de la luminescence de la bande de défaut (bande bleue de l'AlN) augmente aussi. Aux très faibles puissances on est sensible à tous les types de centres radiatifs dont les temps de déclin sont longs, et qui sont saturés en condition normale d'excitation.

Nous avons réalisé des spectres de PL sur différents échantillons de BQs de GaN/AlN plan a pour des densités de puissances d'excitations variant de 3 mW/cm^2 à 100 W/cm^2 . Dans cette gamme de puissances nous avons estimé que si les temps de déclin radiatif étaient compris entre 8 ns et 50 ms nous devrions observer un écrantage du champ électrique interne ou du moins une émission provenant de boîtes contenant plusieurs excitons. Sur les échantillons fait à 750°C aucun décalage n'est observé alors que sur celui fait à 700°C on observe un affinement du spectre quand la puissance augmente qui pourrait éventuellement être la signature d'un champ électrique interne (mais aussi d'une mauvaise qualité de l'échantillon...).

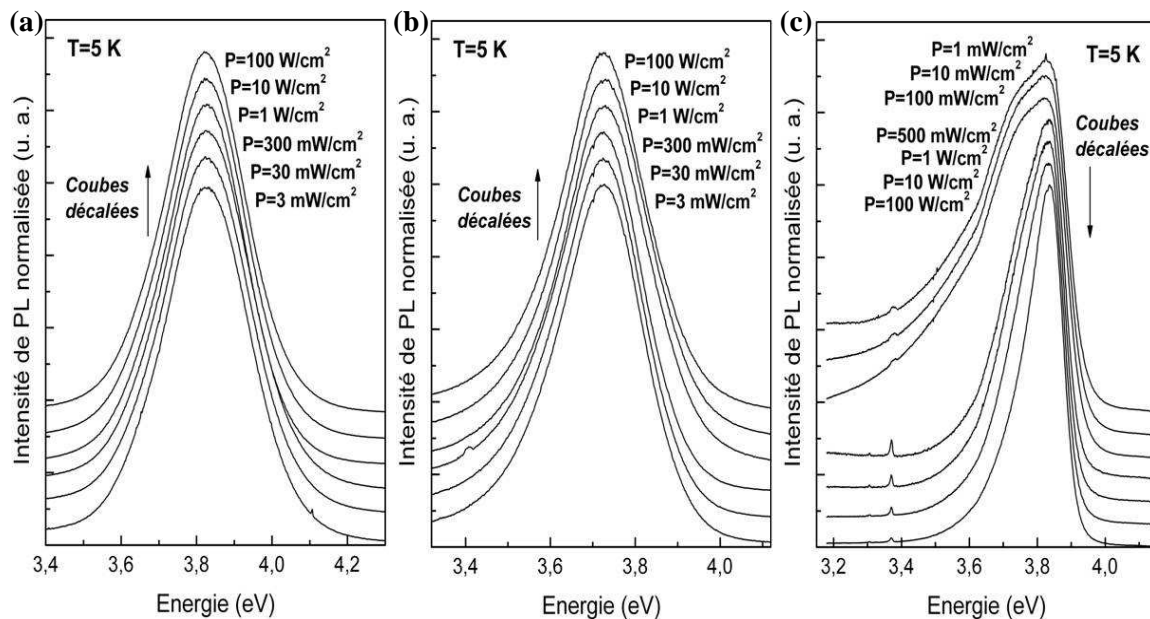


Figure 2.15 – Evolution de la forme du spectre de PL en fonction de la puissance d'excitation pour trois échantillons différents. (a) et (b) correspondent à deux échantillons de BQs faites à 750°C de la Figure 2.14(c). Les courbes une fois normalisées sont parfaitement superposables. Il n'y a visiblement aucun écrantage d'un éventuel champ dans cette gamme de puissance. (c) correspond à un échantillon de boîtes faites à 700°C semblables à ceux de la Figure 2.14(a). Cette fois, à basse puissance un élargissement vers les basses énergies apparaît.

2.2.4 TRPL à basse température

La PL résolue en temps (TRPL) est sûrement la technique la plus adaptée pour mettre en évidence la présence ou non d'un champ électrique interne. En effet, les temps de déclin sont très sensibles à l'effet Stark confiné quantique, car en séparant les fonctions d'onde d'électron et de trou, le champ diminue la probabilité de recombinaison radiative. Ces expériences répétées sur plusieurs échantillons de BQs [11-20], nous ont permis de dégager deux types de comportement assez différents : Certains échantillons présentent, dans la partie basse énergie du spectre, une luminescence très lente dont la durée est généralement bien plus longue que la gamme d'enregistrement ($\sim 2 \text{ ns}$). D'autres, en revanche montrent sur tout le spectre un déclin de PL rapide, non-exponentiel, et strictement identique quelque soit l'énergie d'émission. Cependant,

même dans les échantillons présentant un déclin lent aux temps longs, l'intensité totale décroît de plus de 90% en moins de 2 ns, ce qui est radicalement différent du comportement des BQs plan c.

La Figure 2.16 représente le signal de PL résolue en temps normalisé pour différentes énergies de transition, ainsi que l'évolution de la forme du spectre en fonction du temps, pour l'échantillon de la Figure 2.15(c). Comme il fallait s'y attendre aux vues des résultats précédents, la partie basse énergie du spectre présente un déclin qui devient extrêmement lent aux temps longs. Cette composante qui s'apparente presque à un fond continu, devient de moins en moins intense jusqu'à disparaître quand l'énergie d'émission augmente. Le même phénomène explique que les spectres de PL intégrés sur des tranches temporelles se décalent vers les basses énergies quand le temps augmente. Dans la référence [Ilg94], Ilg *et al.* observent un comportement similaire, mais moins marqué, dans des fils de InAs/GaAs présentant un champ piézoélectrique latéral. Ils précisent bien que la diminution du temps de vie dans la partie haute énergie du spectre peut aussi bien être due à de l'écrantage qu'au simple fait que l'effet Stark est plus faible quand le confinement est plus grand. Dans notre cas, s'il s'agissait d'écrantage, nous pourrions nous attendre à ce que le déclin à très basse énergie (correspondant à des transitions peu écrantées), soit retardé par rapport au déclin de la partie écrantée du spectre. Or dans tous les échantillons étudiés, le temps de montée est strictement identique quelque soit l'énergie d'émission, et le déclin commence exactement au même moment. Nous avons d'abord été tenté d'expliquer le comportement dynamique de ces spectres par l'existence de deux contributions différentes : une rapide provenant des BQs et une lente à plus basse énergie provenant, par exemple, de défauts. Par la suite, nous avons constaté sur des échantillons de plus grosses boîtes, émettant à plus basse énergie, que les contributions « temps court » et « temps long » de la luminescence se décalaient de la même manière avec la diminution du confinement. Elles sont donc visiblement toutes les deux liées aux dimensions des BQs. On pourrait aussi imaginer qu'une partie des excitons soit piégée dans un « réservoir » comme des états d'excitons noirs, et qu'ils relaxent ensuite très lentement vers les états brillants des boîtes. Des fluctuations d'épaisseur de la couche de mouillage pourraient théoriquement aussi jouer ce rôle, mais comme celle-ci est difficile à voir en cathodoluminescence, il est peu probable que des excitons y séjournent longtemps. Par contre dans la référence [Kak03], [Kak03b], Kako *et al.* remarquent que la couche de mouillage sur des échantillons de BQs de GaN/AlN plan c présente deux temps de déclin : un court de 240 ps, et un long de l'ordre de 20 ns. L'origine de ce temps long n'a pas été clairement établie, mais les auteurs avancent l'hypothèse qu'une partie des porteurs pourrait être localisée dans des pièges aux interfaces et relâchée vers les boîtes avec un temps caractéristique de 20 ns. Cette description en termes de pièges est cohérente avec toutes leurs observations, car ce temps long se retrouve aussi dans les courbes de déclin des boîtes qui sont alimentées par la couche de mouillage. Quand la taille des BQs augmente, le début du déclin ralentit à cause de l'effet Stark confiné quantique, mais le temps long de 20 ns est toujours présent et constant quelque soit la dimension des boîtes.

Sur les quatre échantillons faits à 750°C de la Figure 2.15(c), seul celui qui émet à plus basse énergie présente une légère augmentation des temps de déclin quand l'énergie de transition diminue. Les autres montrent une luminescence rapide et identique sur tout le spectre comme on peut le voir à la Figure 2.17. Le temps de déclin est de l'ordre de 220-250 ps, mais en réalité les courbes ne sont pas mono-exponentielles. Le début de la décroissance présente une pente compatible avec des temps de déclin de 80 ps alors qu'après 1.8 ns la pente de la courbe correspondrait plutôt à un temps de déclin de l'ordre de 500 ps. En moins de 2 ns presque toute la luminescence est retombée à zéro. Les défauts non-radiatifs pourraient être responsables de cette accélération de la luminescence par rapport à l'échantillon précédent, mais nous verrons au paragraphe suivant que jusqu'à 100 K, la forme des courbes de déclin ne change pas. Les centres

non-radiatifs étant thermo-activés, cela signifie qu'ils ne jouent aucun rôle dans la dynamique de la luminescence (au moins jusqu'à 100 K). Tous ces arguments montrent clairement qu'il n'y a pas d'effet Stark confiné quantique dans ces échantillons, ou du moins que celui-ci n'est pas mesurable. Il est cependant surprenant de ne trouver aucune variation des courbes de déclin en fonction de l'énergie de transition, car même sans présence de champ électrique interne, les temps de déclin sont sensés diminuer légèrement quand l'énergie de luminescence augmente (dépendance en $1/E$). Dans la suite de ce chapitre nous développerons un modèle simple qui montrera que si la localisation latérale des excitons est plus forte que celle imposée par la taille des boîtes et surtout sans corrélations avec la hauteur, il est possible de décorréler le temps de déclin et l'énergie de la luminescence.

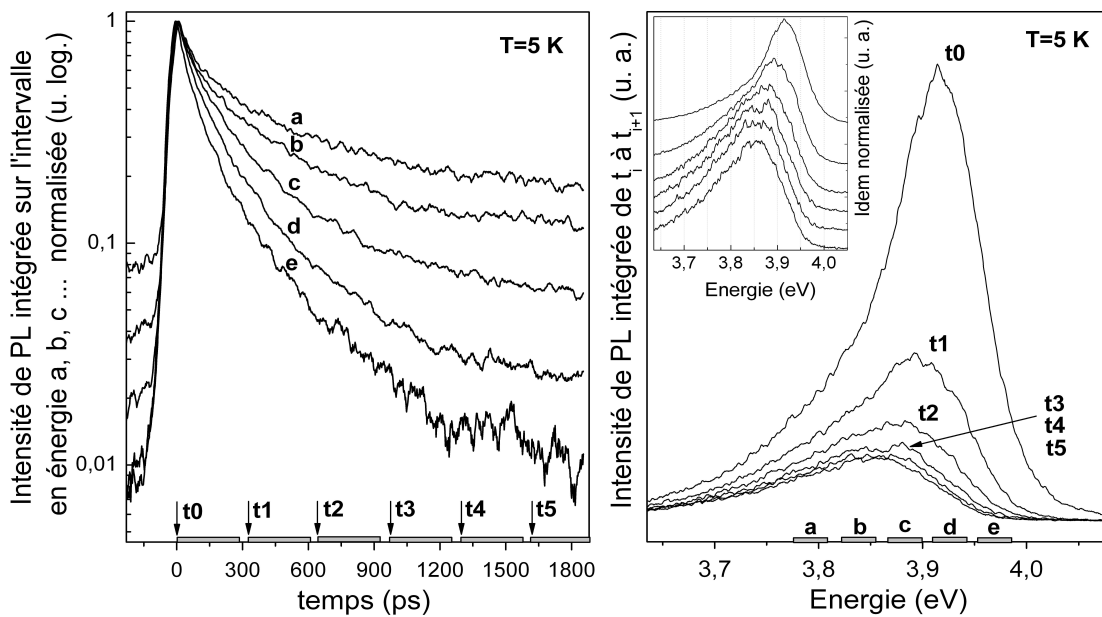


Figure 2.16 – Courbes de PL résolue en temps d'un échantillon de BQs plan a, pour différentes énergies de transition, et évolution de la forme du spectre en fonction du temps. Cet échantillon, correspondant à celui qui a été étudié en puissance à la Figure 2.15(c), présente une luminescence lente aux temps longs.

Le résultat important de ce paragraphe est qu'il existe des échantillons de BQs de GaN/AlN en orientation non-polaire, qui ne présentent rigoureusement pas d'effet Stark confiné quantique. Même si nous ne comprenons toujours pas bien dans quelles conditions la luminescence lente apparaît dans certains échantillons fait à 700°C, il semble qu'elle soit toujours absente pour les petites boîtes. Ceci est assez cohérent avec l'explication d'un champ électrique interne créé par les faces latérales des boîtes, car lorsque leur hauteur est très faible, tous les paramètres jouent dans le sens d'une diminution de l'effet Stark. Tout d'abord, comme nous l'avons vu au chapitre 1, le diamètre diminue moins vite que la hauteur, donc le champ électrique interne sera plus faible dans les petites BQs que dans les grandes. Le nombre de charges sur les facettes sera, lui aussi, de plus en plus réduit, et il n'est pas aberrant de penser que le dopage résiduel de nos échantillons, que nous ne connaissons pas, puisse compenser la majeure partie de ces charges. A cela s'ajoute le fait que l'énergie de liaison de l'exciton peut augmenter significativement avec le confinement, ce qui s'oppose à la séparation des fonctions d'onde d'électron et de trou par un éventuel champ électrique interne. Et enfin, comme nous le verrons, si les excitons sont localisés sur une distance

inférieure au diamètre des boîtes, l'amplitude de l'effet Stark se trouve encore diminuée. Cette description est appuyée par le fait que dans la série d'échantillons fait à 750°C (Figure 2.14(c)), seul celui qui correspond aux boîtes les plus grandes présente un allongement modéré du temps de déclin.

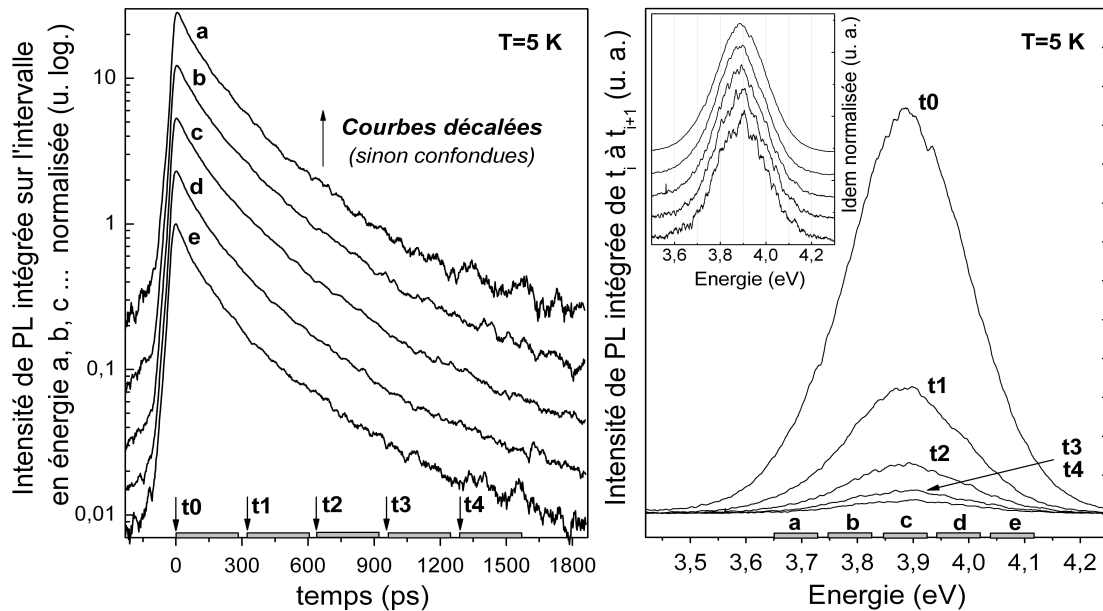


Figure 2.17 – Courbes de PL résolue en temps d'un échantillon de BQs plan *a* fait à 750°C, pour différentes énergies de transition, et évolution de la forme du spectre en fonction du temps. Cet échantillon correspond à celui que nous avons étudié en puissance à la Figure 2.15(a). Sa luminescence est très rapide, non-exponentielle et surtout parfaitement identique quelque soit l'énergie de transition.

Pour terminer ce paragraphe, nous allons faire quelques remarques sur les puits quantiques (PQ) de GaN (11-20) et montrer que l'origine d'un éventuel champ électrique interne dans les boîtes n'est probablement pas due uniquement aux facettes latérales. Après avoir compris les conditions de croissances favorisant la transition 2D-3D, Founta *et al.* ont réussi à inhiber cette transition dans les conditions riche azote de la croissance du GaN, ce qui leur a permis de réaliser les premiers puits de GaN/AlN (11-20). Nous avons donc eu l'occasion, à la fin de ce travail de thèse, de comparer la luminescence des puits à celle des boîtes de GaN/AlN. Nous resterons cependant prudents sur les conclusions à en tirer car les propriétés structurales de ces puits ont été peu étudiées. Alors qu'une disparition complète du champ électrique interne dans un PQ est attendue (s'il est parfait), la Figure 2.18 montre que les courbes de PL résolue en temps présentent un déclin lent aux temps longs comme nous en avons observé dans certaines BQs. Malgré une rugosité de la couche de GaN visible au RHEED, on s'attendrait à trouver dans ce PQ un champ électrique latéral nettement plus faible que dans des BQs émettant à la même énergie (c'est-à-dire négligeable dans le cas présent). Il est bien sûr possible que ce temps long n'ait rien à voir avec de l'effet Stark, mais une ondulation de la couche de GaN pourrait facilement expliquer l'existence d'un champ électrique important dans le plan du puits, comme expliqué à la Figure 2.3(a). Et justement, il a récemment été mis en évidence que des vagues orientées selon [1-100] et distantes d'une trentaine de nm pouvaient se développer au cours de la croissance d'un buffer d'AlN sur SiC (11-20). Nous reviendrons sur l'origine possible de cette anisotropie, qui a aussi été observée

par d'autres équipes travaillant sur la croissance de nitrures plan **a** [Cra04], [Li04]. Il est important de remarquer que Akopian *et al.* dans la référence [Ako05] justifie la disparition du champ électrique interne dans des puits de GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N plan **a** par les faibles valeurs des temps de déclin observés (260 à 340 ps). Or ils admettent que ces temps sont extraits sur le début de la décroissance, car ensuite le déclin devient plus lent aux temps longs. Ce comportement est assez similaire mais moins marqué que dans notre PQ (ce qui n'est pas étonnant puisque la discontinuité de polarisation est bien plus forte dans le système GaN/AlN que dans GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N). Ainsi, il est possible que la dynamique de recombinaison d'une partie de nos échantillons de BQs soit bien influencée par un champ électrique interne, mais que ce dernier soit plus relié à des ondulations de la couche épitaxiée qu'aux facettes latérales des boîtes. [11-20] est une direction critique car la moindre désorientation peut entraîner un champ électrique interne. Ceci explique peut être la dispersion de comportement que nous avons pu observer dans nos échantillons.

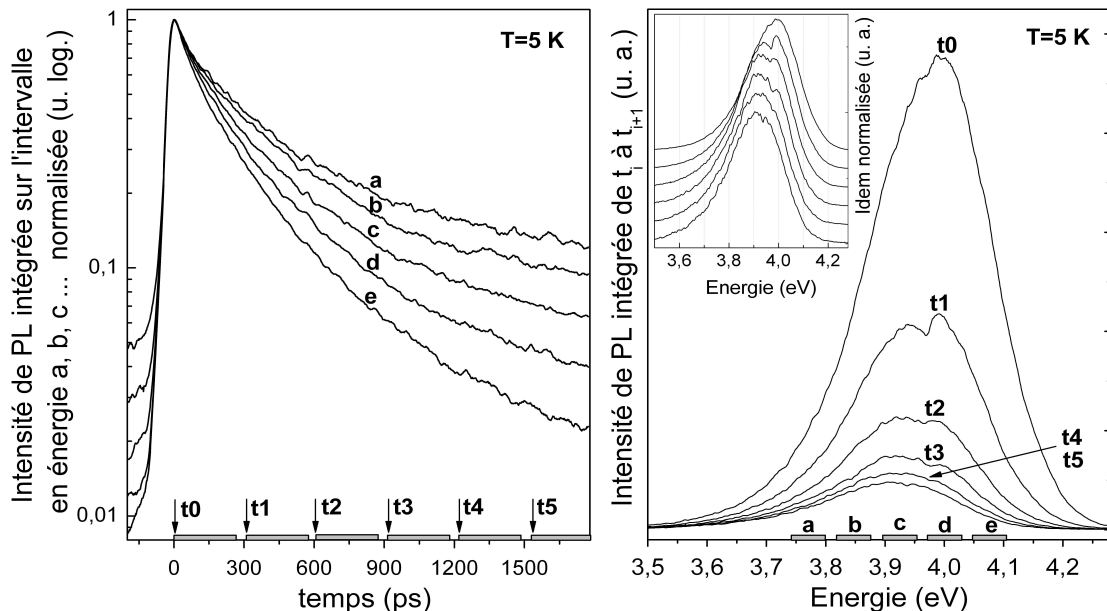


Figure 2.18 – Courbes de PL résolue en temps d'un PQ de GaN/AlN plan **a**, pour différentes énergies de transition, et évolution de la forme du spectre en fonction du temps. Contre toute attente, ce puits présente une luminescence lente aux temps longs, qui pourrait provenir d'un champ électrique interne lié à des ondulations de la couche épitaxiée. De plus, le déclin change avec l'énergie de transition, ce qui peut s'expliquer par des fluctuations d'épaisseur du puits.

Le point important à retenir de cette étude, est qu'il est possible de trouver des échantillons de BQs plan **a** dans lesquels l'effet Stark confiné quantique est inexistant. Il s'agit généralement de petites BQs. D'autres échantillons présentent une luminescence lente aux temps long dont l'origine n'est pas encore bien comprise mais qui pourrait être due à de l'effet Stark confiné quantique. Dans ce cas, l'origine du champ électrique pourrait provenir soit des facettes des boîtes quand elles sont assez grandes pour induire un plan de charge significatif, soit d'ondulations de la couche épitaxiée qui peuvent produire un champ électrique, comme expliqué à la Figure 2.3(a). Il est malgré tout possible que l'origine de cette luminescence lente n'ait rien à voir avec un champ électrique interne et soit liée à des porteurs localisés dans des pièges aux interfaces et relâchés vers les boîtes avec un temps caractéristique très lent comme cela a été proposé par Kako *et al.* [Kak03].

2.3 Effet de la température sur la PL des hétérostructures plan a

2.3.1 Temps de vie radiatifs et non radiatifs

Le but de ce paragraphe est de monter le type d'information qu'il est possible d'extraire de l'évolution en température des spectres de PL résolue et intégrée en temps. Nous rappellerons notamment comment accéder aux temps de vie radiatifs et non radiatifs à partir des mesures expérimentales. Ce formalisme a été bien détaillé dans le cas des puits par Gurioli et Martinez-Pastor dans les références [Gur91], [Gur92] et [Mar93],

Le déclin de la luminescence en fonction du temps reflète la perte de population du niveau radiatif considéré. Si le temps de déclin de la luminescence est noté τ_L , alors l'évolution de la population de ce niveau est donné par l'équation :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_L} \quad (2.9)$$

Les processus radiatifs comme non-radiatifs contribuent à diminuer le nombre n d'excitons susceptibles de se recombiner. A la température T , le temps de déclin de la luminescence $\tau_L(T)$ est relié aux temps de déclin radiatif $\tau_R(T)$ et non radiatif $\tau_{NR}(T)$ par :

$$\frac{1}{\tau_L(T)} = \frac{1}{\tau_R(T)} + \frac{1}{\tau_{NR}(T)} \quad (2.10)$$

En supposant que les processus de relaxation sont bien plus rapides que les mécanismes de recombinaison, l'intensité de luminescence $A_L(t)$ à l'instant t s'écrit :

$$A_L(t) = \frac{An}{\tau_R} = \frac{An_0 \exp(-t/\tau_L)}{\tau_R} \quad (2.11)$$

où A est une constante de normalisation qui relie l'intensité de luminescence à la population. En intégrant cette expression par rapport au temps entre zéro et l'infini, on obtient la relation suivante valable pour chaque température T :

$$I_L(T) = I_0 \frac{\tau_L(T)}{\tau_R(T)} = I_0 \eta(T) \quad (2.12)$$

où $I_L(T)$ est l'intensité intégrée, I_0 un facteur de normalisation que nous détaillerons et $\eta(T)$ le rendement d'émission de l'hétérostructure qui s'écrit :

$$\eta(T) = \frac{\tau_{NR}(T)}{\tau_{NR}(T) + \tau_R(T)} \quad (2.13)$$

A partir des valeurs expérimentales de $\tau_L(T)$ et $I_L(T)$, il est possible d'obtenir les temps de déclin radiatif et non radiatif en combinant les expressions précédentes :

$$\tau_R(T) = I_0 \frac{\tau_L(T)}{I_L(T)} = \frac{\tau_L(T)}{\eta(T)} \quad (2.14)$$

$$\tau_{NR}(T) = \tau_L(T) \frac{I_0}{I_0 - I_L(T)} = \tau_L(T) \frac{1}{1 - \eta(T)} \quad (2.15)$$

Nous voyons que pour déterminer $\tau_R(T)$ et $\tau_{NR}(T)$, il est nécessaire de faire une hypothèse sur $\eta(T)$ à une température donnée. Généralement dans les échantillons de bonne qualité on considère qu'il n'y a pas de processus non radiatifs à basse température et on impose $\eta(0)=1$. Cette façon d'extraire les temps de vie radiatif et non radiatif a aussi été utilisée pour l'étude des BQs de GaN [Sim03]. Dans ce cas, les formules sont strictement identiques mais valables uniquement pour une longueur d'onde et donc normalement une hauteur de boîte (si le temps de déclin est supposé uniforme à une longueur d'onde donnée). Toutes ces procédures appellent un certain nombre de remarques.

A la formule (2.12), la dépendance en température de l'intensité intégrée $I_L(T)$ est supposée uniquement due à la dépendance en température du rendement d'émission $\eta(T)$ car I_0 n'est sensé être qu'une constante de normalisation indépendante de la température. Ce dernier point est loin d'être évident, c'est pourquoi nous allons détailler les différents processus qui permettent de passer d'une intensité d'excitation laser I_{exc} à l'intensité de luminescence finale qui arrive sur le détecteur $I_L(T)$. En termes de rendements la chaîne d'évènements pourrait se résumer par la formule suivante :

$$I_L(T) = I_{exc} \cdot \eta_{abs} \cdot \eta_{relax} \cdot \eta_{rad} \cdot \eta_{collec} \quad (2.16)$$

- η_{abs} représente le rendement d'absorption du laser incident, c'est-à-dire le nombre de paires électron-trou créées divisé par le nombre de photons incidents. Dans le cas d'un puits de bonne qualité il est de l'ordre de 1%. Contrairement à ce qui est généralement supposé, η_{abs} dépend de la température car l'écart d'énergie entre deux niveaux confinés d'électron et de trou change avec T suivant une loi de type Varshni.
- η_{relax} décrit le rendement de relaxation. Dans un PQ, tous les photons d'énergie supérieure à la transition peuvent être absorbés. Les porteurs créés vont ensuite relaxer vers les niveaux radiatifs en émettant des phonons. Dans le cas des BQs, les porteurs sont créés dans la couche de mouillage et relaxent ensuite vers les boîtes. η_{relax} est le rapport entre le nombre de tous les porteurs créés dans l'hétérostructure par le nombre des porteurs qui arrivent jusqu'au niveau radiatif. Pour pouvoir considérer η_{relax} comme indépendant de la température il faudrait travailler avec des matériaux parfaits sans défauts non radiatifs. Dans le cas des BQs de nitrures, par exemple, les dislocations, en grand nombre dans la couche de mouillage, vont probablement faire disparaître des paires électron-trou au cours de leur relaxation vers les boîtes. Comme ces processus sont thermo-activés, il est presque certain que η_{relax} dépend de T. Une solution pour s'affranchir de cette perte de porteurs consisterait à pomper directement dans les niveaux excités de la boîte quantique.
- η_{rad} correspond au rendement d'émission, c'est-à-dire le rendement de la formule (2.13) que nous avons appelé η et qui dépend de T par l'intermédiaire de $\tau_R(T)$ et $\tau_{NR}(T)$.
- η_{collec} représente le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de coups détectés sur la CCD. Contrairement aux autres rendements, η_{collec} n'a pas de raison de dépendre de la température car il est uniquement lié au montage expérimental (l'indice du matériau varie avec la température ce qui modifie un peu le nombre de photons perdus par réflexion totale interne, mais cet effet est négligeable).

Cette manière d'extraire les temps de vie radiatifs et non radiatifs est importante dans l'étude de vrais puits quantiques c'est-à-dire quand le Stokes Shift est très faible, car dans ce cas le temps de déclin radiatif augmente avec la température (comme nous l'expliquerons au paragraphe 2.4) tandis que le temps de déclin non radiatif diminue avec elle. Pour un exciton en confinement fort

dans une boîte quantique, le temps de vie radiatif est sensé être indépendant de la température (tant que l'énergie thermique est faible devant l'écart entre deux niveaux confinés). Dans ce cas, la dépendance en température du temps de déclin est uniquement due au temps de vie non radiatif.

2.3.2 Comportement en température de la PL d'un échantillon de BQs

Pour toutes les raisons exposées au paragraphe précédent, nous n'avons pas voulu extraire des temps de déclin radiatif et non radiatif de nos spectres de PL résolue et intégrée en temps. Par ailleurs, les courbes de déclin n'étant pas strictement mono-exponentielles, nous ne pouvons pas définir de véritables temps de déclin. Il est possible que le mécanisme impliqué dans la recombinaison radiative soit plus compliqué qu'un simple système à deux niveaux, à l'origine de courbes exponentielles. L'autre hypothèse, sur laquelle nous reviendrons, consiste à considérer que l'énergie d'émission peut être décorrélée du temps de déclin : si pour une même énergie de transition les boîtes présentent des temps de déclin différents, le profil de déclin sera la somme de plusieurs exponentielles décroissant plus ou moins vite. Pour avoir une idée de l'évolution du temps de déclin moyen en fonction de la température nous avons tout de même extrait, pour chaque courbe, un temps caractéristique τ_L tel que :

$$\int_0^{\tau_L} I(t) dt = \left(\int_0^{+\infty} I(t) dt \right) \left(1 - \frac{1}{e} \right) \quad (2.17)$$

Cette formule définit τ_L comme le temps à partir duquel la population d'excitons prête à se recombiner n'est plus que de 1/e fois la population totale. Mais cette façon de définir τ_L ne donne aucune information sur la forme de la courbe de déclin. Elle pourrait être proche ou éloignée d'une exponentielle, et pourtant présenter le même τ_L . Nous verrons au paragraphe 2.4.4 que ces courbes de déclin peuvent également être ajustées avec des exponentielles étirées de formule (2.37). Dans ce cas, le paramètre β est un bon indicateur du caractère exponentielle des courbes (plus il est proche de 1, plus le déclin est exponentiel). Mais le temps caractéristique τ n'est plus clairement relié à un déclin de population.

La Figure 2.19(b) représente l'évolution de ce temps de déclin moyen ainsi que l'intensité intégrée des spectres de PL en fonction de la température, pour l'échantillon de BQs de la Figure 2.17. On s'aperçoit que le temps de déclin ne varie pas entre 5 et 80-100 K alors que l'intensité intégrée des spectres diminue franchement dès 50 K. On peut vérifier sur la Figure 2.19(a) que les courbes de déclin sont effectivement strictement superposées jusqu'à 80-100 K. Ces résultats amènent plusieurs remarques. Tout d'abord, aucun processus non radiatif pour les porteurs piégés dans les boîtes n'intervient avant 100 K, ce qui confirme indirectement l'absence d'effet Stark confiné quantique dans cet échantillon. En effet, le fait de ne pas voir de changement dans les courbes de déclin en fonction de l'énergie de transition aurait pu s'expliquer par un temps caractéristique de coupure imposé par des mécanismes non-radiatifs. Cette expérience prouve que ce n'est pas le cas, et que l'effet Stark est bien réduit dans l'échantillon de la Figure 2.17. Par ailleurs, comme au-delà de 50 K, l'intensité intégrée décroît alors que le temps de déclin est encore stable, c'est que le nombre de porteurs qui arrivent dans les boîtes diminue. Comme nous l'avons déjà mentionné, il est très probable qu'une partie des excitons créés dans la couche de mouillage par le laser de pompe se recombine non-radiativement sur des dislocations au cours du

processus de relaxation vers les BQs. Ce phénomène a de plus toutes les chances d'être thermo-activé car les excitons dans la couche de mouillage sont libres de se déplacer dans le plan. Ceci confirme bien que η_{relax} dépend de la température, et donc que l'extraction des temps de vie radiatifs et non-radiatifs par la procédure décrite au paragraphe 2.3.1 n'est pas fiable.

Nous avons aussi étudié à la Figure 2.20 l'évolution des courbes de déclin en fonction de la température pour un échantillon de boîtes présentant un déclin lent aux temps long, et d'autant plus lent que l'énergie de transition est faible. Cette composante de la luminescence est longue et peu intense, donc elle est difficile à mesurer c'est pourquoi les temps de déclin sont extraits sur le début de la décroissance en ramenant artificiellement à zéro l'intensité du signal de PL vers 2 ns. Cette procédure néglige une partie du déclin, mais elle permet tout de même de dégager des tendances. Dans l'encart de la Figure 2.20 on a comparé l'évolution de ces temps de déclin en fonction de la température à ceux de la Figure 2.19(b). La diminution de τ_D accélère aussi à partir de ~ 100 K, mais le plateau à basse température est moins franc. Les processus non radiatifs semblent donc prendre de l'importance dès 100 K ce qui peut paraître surprenant pour des BQs de GaN/AlN qui sont fortement confinantes.

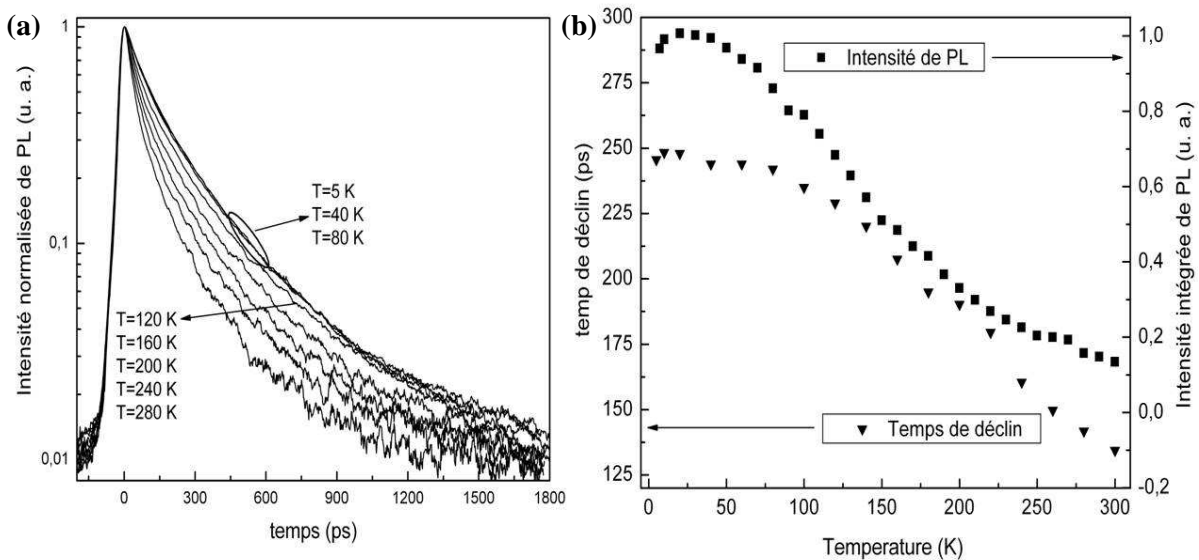


Figure 2.19 – (a) Spectres normalisés de PL résolue en temps pour différentes températures de l'échantillon de BQs de GaN/AlN plan a de la Figure 2.17. Jusqu'à 80-100 K les courbes sont parfaitement superposées. (b) Evolution de l'intensité intégrée et du temps de déclin de ces spectres en fonction de la température. (Les expériences sur l'intensité de PL sont faites avec le laser argon doublé continu à une puissance d'excitation de $P=200$ mW/cm²).

Bien que les courbes de PL résolue en temps ne soient pas exponentielles, nous avons extrait un temps caractéristique moyen pour rendre compte de la vitesse du déclin. Dans l'échantillon de BQs de GaN/AlN plan a qui ne présentait aucune manifestation d'effet Stark confiné quantique (Figure 2.17), nous avons pu vérifier que le temps de déclin moyen ne variait pas jusqu'à 100 K. Le temps de déclin observé à basse température correspond donc bien au temps de vie radiatif. Dans le cas d'un échantillon dont les courbes de déclin présentent une faible contribution lente aux temps long, on note aussi une accélération du temps de déclin à partir de 100 K mais le palier à basse température est moins marqué.

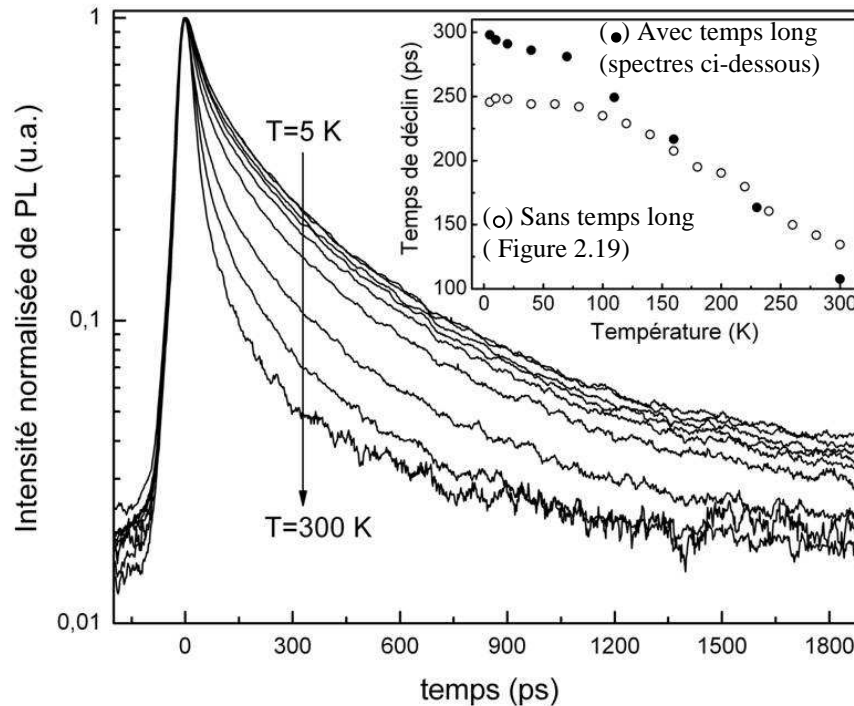


Figure 2.20 – Spectres normalisés de PL résolue en temps pour différentes températures de l'échantillon de BQs qui luminesce à plus basse énergie sur la Figure 2.14(c). Dans cette série, c'est le seul échantillon qui commence à présenter une luminescence lente aux temps longs. Dans l'encart, on compare l'évolution des temps de déclin de cet échantillon et de celui de la Figure 2.19 (qui appartiennent tous deux à la série de la Figure 2.14(c)).

2.3.3 Informations sur la localisation des porteurs

Nous avons répété les mêmes expériences sur le PQ de la Figure 2.18. Les courbes de déclin de ce puits présentant une luminescence lente aux temps longs, nous avons encore une fois fait l'approximation d'extraire τ_L sur les deux premières nanosecondes. La Figure 2.21 représente l'évolution en température des temps de déclin pour l'échantillon de PQ et pour celui de BQs de la Figure 2.19. Si le puits était de très bonne qualité, τ_L devrait commencer par augmenter avec la température en suivant l'évolution du temps de vie radiatif, puis finir par diminuer lorsque les processus de recombinaison non-radiative prennent le dessus. Dans notre cas le comportement est assez similaire à celui des boîtes et τ_L est quasiment constant jusqu'à ~ 100 K. Ceci semble indiquer une localisation des porteurs à basse température. Au-delà de 100 K, comme on peut s'y attendre, la diminution du temps de déclin est plus rapide que dans les BQs car les excitons sont plus libres de se déplacer dans le plan du puits et de rencontrer une dislocation. Sur l'encart de la Figure 2.21 représentant l'évolution de l'intensité intégrée de PL en fonction de la température, on peut vérifier que, comme dans les autres systèmes, la luminescence diminue plus vite pour les puits que pour les boîtes. Bien que la diminution d'intensité soit plus probablement due à une perte d'excitons au niveau de la couche de mouillage lors des processus de relaxation qu'à un échappement des porteurs hors des boîtes, nous allons quantifier cette perte d'intensité par une pseudo énergie d'activation caractéristique E_a . Lorsque la décroissance de l'intensité intégrée I est liée à un échappement des porteurs, alors $I(T)$ est donnée par la formule suivante :

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + a \cdot \exp(-E_a / (k_B T))} \quad (2.18)$$

où a est une constante et k_B la constante de Boltzmann. Dans le cas des BQs on trouve $E_a=41$ meV et dans le cas du puits $E_a=36$ meV.

Il faut néanmoins rester prudent avec ces résultats car ces puits, réalisés récemment, ont été encore très peu caractérisés. Les premières images AFM d'un puits non enterré montrent une forte rugosité de la surface, qui n'est malgré tout pas comparable avec la taille des BQs. Ces résultats, qui demanderaient à être confirmés sur des puits de meilleure qualité, semblent indiquer que la localisation des excitons à basse température est essentiellement due à des rugosités d'interface. A plus haute température, en revanche, si l'énergie thermique est supérieure à l'énergie de localisation, les excitons devraient redevenir 2D dans le cas du puits et rester 0D dans le cas d'une BQ. C'est probablement ce qui explique une diminution d'intensité intégrée presque cinq fois plus grande dans le cas du puits que dans le cas des boîtes.

Dans un puits quantique de bonne qualité, donc spectralement fin, il est connu qu'une faible localisation des porteurs entraîne une dépendance en température de l'énergie de transition en forme de S. Les excitons localisés dans les zones les plus épaisses du PQ se recombinent à plus basse énergie que lorsqu'ils sont délocalisés sur l'ensemble du puits. Cette transition se produit lorsque l'énergie thermique est suffisante pour dépiéger les excitons. Dans le cas de nos boîtes quantiques, il est peu probable que cette évolution en S de l'énergie de luminescence soit observable, car pour chaque taille de boîte l'échappement aura lieu à une température différente. Il est d'ailleurs très probable que seul le trou s'échappe des petites localisations, ce qui entraînerait un changement de l'énergie de transition beaucoup plus faible. Nous avons malgré tout reporté à la Figure 2.22 le maximum de l'énergie de transition (déterminé par un fit gaussien du sommet du spectre) en fonction de la température pour les échantillons de puits et de boîtes. Comme on peut le voir la PL de l'échantillon de BQs semble suivre à peu près la loi de Varshni dont la courbe est tracée avec les paramètres donnés au chapitre 1. A l'inverse l'échantillon de puits présente une évolution de la luminescence plus compliquée qui s'éloigne de celle des boîtes dès 75 K (6 meV). Nous pensons qu'à basse température les excitons sont localisés dans des fluctuations d'interfaces ce qui expliquerait par ailleurs la grande largeur du spectre. A plus haute température il est probable que les porteurs les moins confinés s'échappent de leur site de localisation pour relaxer vers un autre de plus basse énergie. Cet effet de thermalisation serait alors compatible avec un décalage de l'énergie moyenne de transition de quelques dizaines de meV vers les basses énergies.

Les premiers spectres de PL résolue en temps d'un PQs de GaN/AlN plan a ont montré une luminescence lente aux temps long comme dans certaines BQs. Le temps de déclin moyen τ_D extrait sur les deux premières ns est relativement constant à basse température ce qui est le signe d'une localisation des excitons. Au-delà de 100 K, en revanche, τ_D décroît plus vite avec la température que dans le cas des boîtes ce qui semble indiquer un dépiégeage des porteurs qui deviennent de cette manière plus sensible aux défauts non radiatifs. L'énergie de transition, contrairement à celle des BQs, ne suit pas la loi de Varshni mais décrit une évolution en S qui peut éventuellement s'expliquer par un effet de transfert thermoactivé des porteurs depuis des localisations peu profondes vers des localisations plus profondes. Nous resterons malgré tout prudent quand à ces résultats car ces échantillons de puits ont encore été assez peu étudiés.

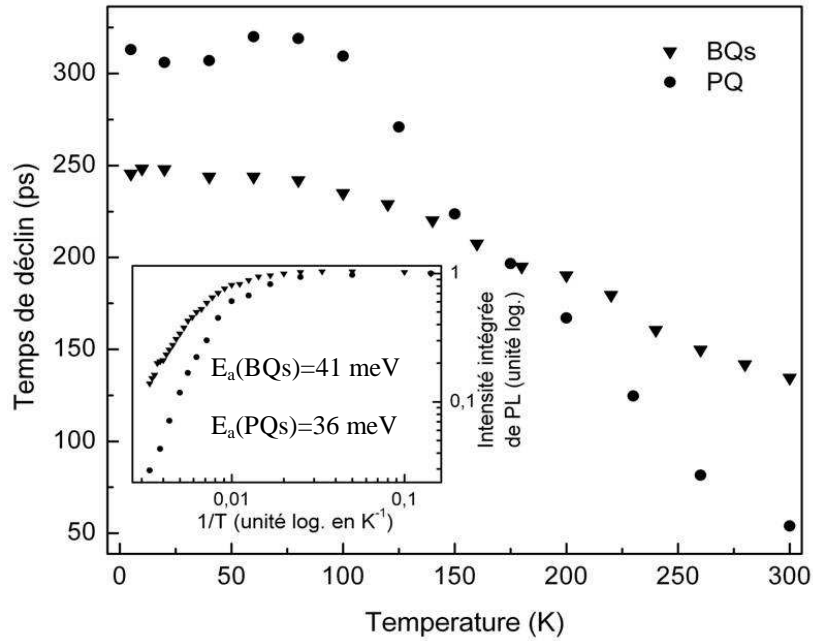


Figure 2.21 – Evolution des temps de déclin de l'échantillon de PQ comparée à ceux des BQs de la Figure 2.19. Dans les deux cas le temps de déclin est presque constant jusqu'à 100 K puis décroît à plus haute température. Cette décroissance est plus marquée dans le cas du puits que dans le cas des boîtes. L'encart représente la dépendance en température de l'intensité intégrée des spectres des échantillons de PQ et de BQs (excités avec le laser argon). Comme attendu, la perte de luminescence dans le cas des puits est plus grande que dans le cas des boîtes. Cette perte d'intensité est décrite empiriquement par la formule (2.18) et l'énergie d'activation associée E_a .

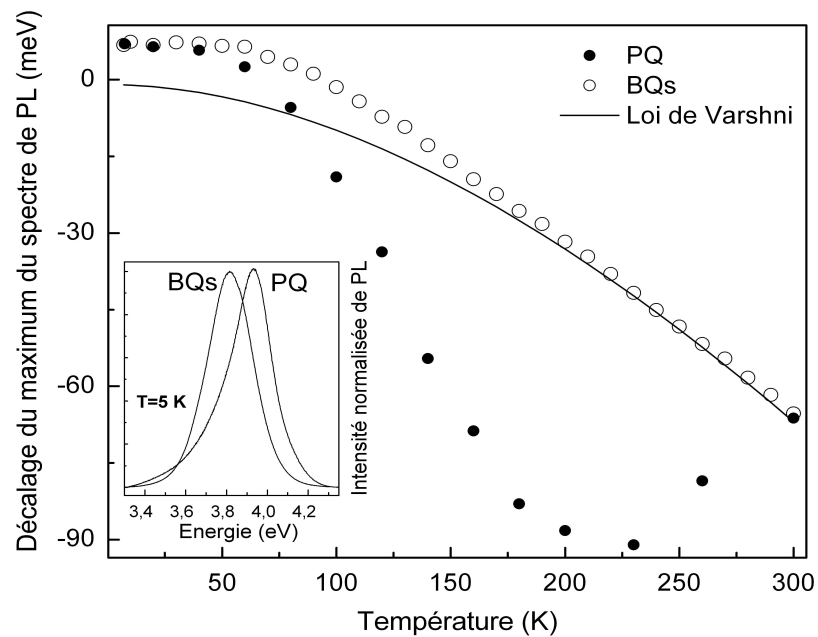


Figure 2.22 – Décalage de la position en énergie du maximum du spectre de PL d'un plan de BQs et d'un PQ en fonction de la température. Les spectres étant très larges ce maximum est déterminé en réalisant un fit gaussien uniquement sur le sommet de la courbe. Les points expérimentaux sont comparés à la loi de Varshni, tracée à partir des paramètres du Tableau 1.6.

2.4 Modélisation du temps de déclin

2.4.1 Force d'oscillateur excitonique

L'absorption et l'émission de photons par un matériau semi-conducteur sont deux phénomènes symétriques et gouvernés par le couplage du champ électromagnétique aux états initial et final de la transition. La force de ce couplage est généralement décrite par une quantité sans unité appelée « force d'oscillateur » (FO), dont on a défini les principales propriétés à l'annexe C. La force d'oscillateur d'une transition entre un état initial i et un état final f s'écrit :

$$f_{\vec{e}} = \frac{2}{m_0 \hbar \omega_{fi}} \left| \langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \quad (2.19)$$

où \vec{e} est le vecteur unitaire définissant la polarisation du champ électromagnétique en interaction avec les deux états, et $\hbar \omega_{fi} = E$ correspond à l'énergie de la transition. Si on s'intéresse à une transition de bord de bande, les états i et f représentent l'état d'un électron sans interactions excitoniques respectivement dans une des bandes de valence (BV) et dans la bande de conduction (BC). La force d'oscillateur f_{cv} se simplifie en :

$$f_{cv} = C \frac{E_p}{E} \quad \text{où} \quad E_p = \frac{2 \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2}{m_0} \quad (2.20)$$

E_p est l'élément de matrice de Kane en énergie généralement tabulé pour tous les semi-conducteurs et C est une constante dépendant de la bande de valence et de la polarisation du champ électromagnétique considérée dont les valeurs sont expliquées à l'annexe C et rappelées dans le tableau ci-dessous pour un matériau de structure cubique.

C en unité $\left \langle S p_x iX \rangle \right ^2$	p_x	p_y	p_z
$\left \langle BC p_\alpha BV (\text{trous lourds}) \rangle \right ^2$	$1/2$	$1/2$	0
$\left \langle BC p_\alpha BV (\text{trous légers}) \rangle \right ^2$	$1/6$	$1/6$	$2/3$
$\left \langle BC p_\alpha BV (\text{spin orbite}) \rangle \right ^2$	$1/3$	$1/3$	$1/3$

Tableau 2.1 – Eléments de matrice au carré de p_α ($\alpha=x,y,z$) entre deux états de Bloch d'un semi-conducteur de structure blende de zinc, exprimé en unité $\left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2$.

Dans le cas d'une transition excitonique, l'état initial correspond à l'exciton et l'état final au vide d'exciton. Avec la transformation habituelle qui consiste à repérer l'exciton non plus par les coordonnées de l'électron \vec{r}_e et du trou \vec{r}_t , mais par les coordonnées du centre de masse \vec{R} et de la masse réduite $\vec{\rho}$ de l'exciton, la fonction enveloppe de l'exciton s'écrit :

$$F(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \Phi(\vec{R}) S(\vec{\rho}) \quad \text{où} \quad \vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_t^* \vec{r}_t}{m_e^* + m_t^*} \quad \text{et} \quad \vec{\rho} = \vec{r}_e - \vec{r}_t \quad (2.21)$$

Avec cette transformation la force d'oscillateur f_x de l'exciton s'écrit :

$$f_x = C \frac{E_p}{E} \left| \int_V d^3 \vec{R} \Phi(\vec{R}) S(\vec{0}) \right|^2 \quad (2.22)$$

Cette formule définit la force d'oscillateur d'un exciton construit sur une bande de valence et une bande de conduction particulière correspondant à la constante C. Pour décrire des phénomènes d'émission et d'absorption, il faut tenir compte des différentes polarisations possibles dans le premier cas et des différents états de spin dans le second. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe suivant.

Cas des semi-conducteurs wurtzites :

Les formules précédentes ont été obtenues pour des semi-conducteurs de symétrie cubique (ex : blende de zinc). Les directions x, y et z étant équivalentes en absence de contrainte, un unique paramètre E_p est suffisant pour décrire les éléments de matrice de p_α entre un état de bande de valence et un état de bande de conduction. Dans les semi-conducteurs de structure wurtzite, même en absence de contrainte, la direction [0001] et les directions [11-20] et [1-100] ne sont pas équivalentes. Il faut donc définir deux paramètres de Kane en énergie E_{pz} et E_{px} reliés aux éléments de matrice interbande correspondant par :

$$\begin{aligned} E_{pz} &= \frac{2}{m_0} \left| \langle S | p_z | iZ \rangle \right|^2 \\ E_{px} &= \frac{2}{m_0} \left| \langle S | p_y | iY \rangle \right|^2 = \frac{2}{m_0} \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Ces constantes ainsi que la structure de bande électronique ont été calculées par Chuang et Chang dans la référence [Chu96], en appliquant les modèles de Kane puis de Luttinger-Kohn à un semi-conducteur wurtzite massif ou contraint.

Comme nous l'avons rappelé au chapitre 1, avant même de prendre en compte le couplage spin orbite, le champ cristallin lève la dégénérescence des états de Bloch de la bande de valence entre les états de bande de trous lourds et trous légers d'une part et ceux de la bande de champ cristallin d'autre part (plus basse en énergie). Les fonctions d'onde de bord de bande calculées en tenant compte du couplage spin orbite sont donc différentes de celles obtenues en symétrie cubique. Le Tableau 2.2, tiré de la référence [Chu96], donne le carré des éléments de matrices $\left| \langle BC | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | BV \rangle \right|^2$ pour une polarisation $\vec{\epsilon}$ le long de l'axe \vec{c} (z) et perpendiculaire à l'axe \vec{c} , pour les trois types de bande de valence.

$ \langle BC p_\alpha BV \rangle ^2 =$	$\vec{\epsilon} // \text{à l'axe } \vec{c}$	$\vec{\epsilon} \perp \text{à l'axe } \vec{c}$
$ \langle BC p_\alpha BV (\text{trous lourds}) \rangle ^2$	0	$(m_0/4)E_{px}$
$ \langle BC p_\alpha BV (\text{trous légers}) \rangle ^2$	$b^2(m_0/4)E_{pz}$	$a^2(m_0/4)E_{px}$
$ \langle BC p_\alpha BV (\text{champ cristallin}) \rangle ^2$	$a^2(m_0/4)E_{pz}$	$b^2(m_0/4)E_{px}$
Somme	$(m_0/2)E_{pz}$	$(m_0/2)E_{px}$

Tableau 2.2 – Eléments de matrice au carré de p_α ($\alpha=x,y,z$) entre deux états de Bloch d'un semi-conducteur de structure wurtzite pour une polarisation $\vec{\epsilon}$ parallèle ou perpendiculaire à l'axe \vec{c} . E_{px} et E_{pz} sont définis par les équations (2.23).

Les paramètres a et b vérifient la propriété $a^2 + b^2 = 1$, et leur expression exacte, donné à la référence [Chu96], dépend de la contrainte et des énergies de champ cristallin et de couplage spin orbite. En négligeant le mélange des bandes de valence, on peut considérer que l'exciton le plus bas en énergie est construit sur la bande de trous lourds. Les éléments de matrice, correspondant à la première ligne ne dépendent donc pas de a et b. Les auteurs donnent les valeurs $E_{px} = 15.7 \text{ eV}$ et $E_{pz} = 13.9 \text{ eV}$.

2.4.2 Force d'oscillateur et temps de déclin dans les hétérostructures

Formalisme du polariton :

Les excitons libres dans un cristal infini ne peuvent pas se recombiner radiativement, à cause de la conservation du vecteur d'onde [Hop58]. Le seul mode de photons susceptible de se coupler à l'exciton est celui qui possède le même vecteur d'onde, mais dans ce cas il y a formation d'un état stationnaire appelé polariton. Il n'y a donc pas de densité d'état pour le déclin radiatif, mais seulement un couplage fort entre deux niveaux discrets. L'énergie dans le matériau oscille entre un état d'exciton et un état de photon. Dans un cristal massif, les excitons libres deviennent visibles dès que l'invariance par symétrie de translation est brisée, ce qui arrive par l'intermédiaire des phonons, des impuretés, et des interfaces de l'échantillon. La force d'oscillateur n'en est pas pour autant réduite puisqu'elle décrit l'interaction entre le champ électromagnétique et l'exciton. Elle est donc liée au couplage entre la partie photon et la partie exciton du polariton.

Dans le cas des PQs, la brisure de l'invariance par translation le long de la direction de croissance fait disparaître la condition de conservation du vecteur d'onde dans cette direction ce qui ouvre des canaux de déclin radiatif. La règle de sélection impose uniquement une conservation du vecteur d'onde dans le plan, donc les excitons de vecteurs $\vec{k}_{//}$ peuvent interagir avec tous les photons de vecteurs \vec{k}_0 pourvu que $\vec{k}_{0//} = \vec{k}_{//}$ (quelque soit \vec{k}_{0z}). Il y a donc une densité d'état pour le déclin radiatif. Il existe deux types d'excitons :

- Ceux dont le vecteur d'onde vérifie $k_{//} > k_0$. Ce sont des excitons non-radiatifs.
- Ceux dont le vecteur d'onde vérifie $k_{//} < k_0$. Ceux-ci sont observables en optique car ils ont un temps de vie fini.

Les probabilités de déclin radiatif de ces excitons 2D dépendent donc de la force d'oscillateur mais aussi de la densité d'états de photons dont l'émission est permise [And95], [And92] ou [Cit93]. Lorsque la température augmente les états d'exciton de grand k (non radiatif) deviennent de plus en plus peuplés. Le temps de déclin radiatif augmente car la probabilité pour un exciton de vérifier $k_{//} < k_0$ diminue. Andreani *et al.* ont montré que le temps de déclin radiatif augmentait proportionnellement à la température [And90].

Dans la référence [And92], Andreani *et al.* ont étudié théoriquement l'évolution de la force d'oscillateur dans des PQs de CuCl en fonction de leur épaisseur. Tout en considérant des puits suffisamment fins pour permettre une recombinaison radiative, les auteurs ont étudiés deux régimes d'épaisseurs : le puits quantique dans lequel le rayon de Bohr a_B de l'exciton est de dimension comparable à l'épaisseur du puits L_z et la couche mince où $L_z \gg a_B$. Quand $L \sim a_B$, électrons et trous sont chacun quantifiés selon z dans des niveaux discrets. Les interactions coulombiennes entre les deux porteurs n'induisent alors que des perturbations sur les niveaux d'énergie. On dit que l'exciton est en confinement fort. Dans ces conditions, lorsque L_z diminue l'énergie de liaison augmente, ainsi que la force d'oscillateur. A l'inverse si $L_z \gg a_B$ les interactions coulombiennes entre électron et trou sont supérieures aux énergies de confinement et entraînent la formation d'un exciton. Cette fois ci, c'est le centre de masse de l'exciton selon z qui est quantifié. Pour un exciton presque 3D, la force d'oscillateur étant proportionnelle au volume de l'exciton, celle-ci augmente avec L_z . Il existe donc un minimum de la force d'oscillateur qui a lieu vers $3a_B$. Le mélange des bandes de valence pour $k_{//} \neq 0$ complique les calculs. C'est pourquoi les auteurs ont choisi de travailler sur CuCl, matériau dans lequel la bande de spin orbite, qui est non dégénérée, est située au dessus des bandes de trou lourd et trou léger. Dans le cas du PQ à barrières infinies, quand L_z tend vers 0 l'énergie de liaison de l'exciton est 4 fois plus grande que celle de l'exciton 3D et le rayon de Bohr a_B deux fois plus faible. Mais en réalité, les barrières étant de hauteur finie, l'exciton s'étend de plus en plus dans la barrière à mesure que le puits s'affine.

Volume de cohérence :

Le formalisme du polariton pour décrire le temps de vie radiatif est basé sur la conservation du vecteur d'onde qui n'est imposé que lorsque le centre de masse de l'exciton est cohérent sur des distances $l_c \gg \lambda$ où λ est la longueur d'onde de la lumière émise. Tous les phénomènes qui réduisent la longueur de cohérence de l'exciton entraînent aussi un relâchement sur la condition de conservation du vecteur d'onde, et donc sur les conditions d'application de la théorie du polariton. Nous avons calculé à l'annexe C la force d'oscillateur f_x d'un exciton libre dans un cristal massif et celle d'un exciton lié à une impureté $f_{x \text{ lié}}$ selon le modèle de Rashba et Gurgenishvili [Ras62]. Dans chacun des cas, la composante hydrogénoïde est prise de type 1s. Les forces d'oscillateur sont alors données par :

$$f_x = \frac{V}{\pi a_x^3} f_{cv} \quad \text{et} \quad f_{x \text{ lié}} = 8 \left(\frac{\lambda}{a_x} \right)^3 f_{cv} \quad (2.24)$$

où f_{cv} est la force d'oscillateur de la transition de bord de bande, V le volume du cristal, a_x le rayon de Bohr de l'exciton 3D, et λ le rayon de l'extension du centre de masse. On parle généralement de force d'oscillateur géante dans le cas de l'exciton lié car λ étant plus grand que a_x la force d'oscillateur par impureté de l'exciton lié est plus grande que la force d'oscillateur par maille de l'exciton libre. Mais on remarque d'une manière générale que la force d'oscillateur est donnée par f_{cv} que multiplie le rapport entre le volume de cohérence du centre de masse et celui de la partie hydrogéoïde (donné par le rayon de Bohr).

Dans la référence [Fel87], Feldmann *et al.* obtiennent des résultats similaires pour des excitons quasi-2D dans des PQs de GaAs/GaAlAs. Ils montrent théoriquement et expérimentalement qu'il existe une relation entre le temps de vie radiatif de l'exciton et sa largeur de raie qui correspond au temps de cohérence de phase dans le cas d'une transition homogène. De la même manière, ils montrent que la force d'oscillateur d'un exciton 2D de partie hydrogéoïde f_x s'écrit :

$$f_x^{2D} = f_{cv} \frac{2S}{A_x} \quad (2.25)$$

où S est la surface du puits quantique et A_x l'aire de l'exciton 2D. Cependant le fait que la transition ait une largeur finie indique que d'autres états que $k=0$ contribuent à la transition optique. Feldmann a proposé l'idée que les excitons ont une aire de cohérence A_c qui est déterminée par la largeur homogène Γ_h . Dans ce cas il trouve :

$$f_x^{2D} = f_{cv} \frac{A_c}{A_x} \quad (2.26)$$

Cette formule reste valable dans le cas d'un exciton quasi-2D dont le centre de masse est limité sur une certaine dimension du puits, ce qui définit une aire de cohérence. On comprend qualitativement que plus l'extension latérale du centre de masse est grande plus la force d'oscillateur sera grande.

Avec un formalisme différent, Andreani *et al.* ont aussi calculé la force d'oscillateur d'un exciton localisé dans un PQ de GaAs/AlAs par des fluctuations d'interfaces d'une monocouche. Dans ce cas la fonction d'onde d'exciton est quasiment celle d'un puits à la différence que l'extension du centre de masse est limitée. La Figure 2.23 tiré de leur article montre l'évolution calculée de la force d'oscillateur en fonction du rayon b de la localisation latérale. Comme attendu ils constatent que les grandes valeurs de b correspondent à un régime de confinement du centre de masse, la force d'oscillateur de l'exciton localisé valant approximativement le produit de la force d'oscillateur par unité de surface multiplié par l'aire du défaut. Il s'agit donc d'un régime de force d'oscillateur géante. Pour les faibles valeurs de b , comme le confinement est très faible, l'exciton va s'étendre de plus en plus dans la barrière à mesure que b diminue. Le centre de masse se trouve encore une fois localisé et donc la force d'oscillateur augmente à nouveau. La courbe présente un minimum ayant lieu pour $b \sim a_B$ comme vérifié expérimentalement dans la référence [Hou05]. Ce régime dépend beaucoup de la hauteur de la barrière. Si elle est très haute, comme dans le cas de l'AlN, les fonctions d'onde d'électron et de trou resteront fortement confinées dans la limite des faibles valeurs de b et la force d'oscillateur sera de la forme :

$$f_x = C \frac{E_p}{E} \quad (2.27)$$

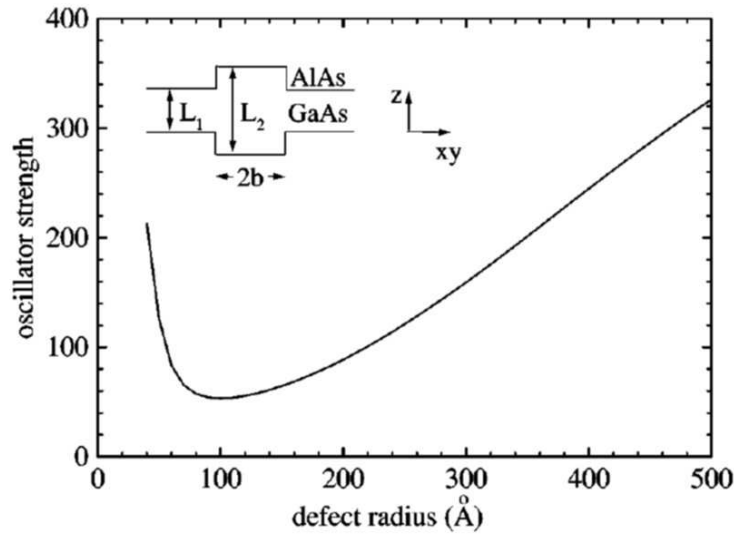


Figure 2.23 – Evolution de la force d'oscillateur de l'exciton lourd le plus bas en énergie localisé dans une fluctuation d'une monocouche d'un puits de GaAs/AlAs de largeur $L_1=40$ Å en fonction du rayon du piège b . Cette figure est tirée de la référence [And99]

Temps de déclin d'excitons localisés :

Dans le cas où le volume de cohérence de l'exciton est très faible devant la longueur d'onde de la luminescence, il n'y a plus de condition de conservation du vecteur \vec{k} ou d'une de ses composantes au cours de la transition. Le temps de déclin est alors relié à la force d'oscillateur par une formule identique à celle qui est utilisée pour les transitions électroniques dans les atomes (coefficient A d'Einstein) :

$$\tau = \frac{3m_0c^3 4\pi\epsilon_0}{2ne^2\omega^2 f} \quad (2.28)$$

où n est l'indice de réfraction du cristal, ω la pulsation de transition, m_0 la masse de l'électron, et f la force d'oscillateur totale, c'est-à-dire sommée sur les trois polarisations d'émission possibles :

$$f = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \quad \text{avec} \quad f_{\alpha} = \frac{2}{m_0\hbar\omega_f} \left| \langle f | p_{\alpha} | i \rangle \right|^2 \quad \text{où} \quad \alpha = x, y, z \quad (2.29)$$

Il est important de regarder le domaine de validité de cette formule. Dans une boîte quantique de taille comparable au rayon de Bohr de l'exciton, la quantification complète des niveaux électroniques rend le système très semblable à un atome. Par contre dans le cas d'un exciton en confinement du centre de masse, comme celui étudié par Andreani à la Figure 2.23, on peut se demander comment passer continûment d'une description « boîte quantique » à une description « puits quantique », dans lequel la formule (2.28) ne s'applique plus. Citrin dans la référence

[Cit93] étudie justement le cas d'un exciton quasi-2D en confinement du centre de masse. La partie hydrogénoïde de la fonction d'onde est identique à celle du puits de même épaisseur et dans la direction z l'électron et le trou sont dans leur état quantifié de plus basse énergie. La boîte est choisie suffisamment large pour que les écarts d'énergie entre les différents états associés à la quantification du centre de masse soient faibles devant tous les autres écarts énergétiques, si bien que pour une température suffisante ($>1K$ dans ce cas) ces états excités peuvent être occupés. Citrin trouve une dépendance affine du temps de déclin avec la température comme dans le puits à la différence que dans ce cas le temps de déclin tend vers une valeur finie à température nulle. Une manière d'expliquer qualitativement que l'occupation de niveaux excités rallonge le temps de déclin, est de considérer la transformée de Fourier de la fonction enveloppe du centre de masse. Plus les états sont excités plus ils contiennent de composantes de Fourier de haute fréquence en k , qui sont justement des états non radiatifs. En augmentant la température on peuple de plus en plus d'états qui sont de moins en moins radiatifs, donc le temps de déclin augmente. De cette manière, la description du phénomène est plus continue. On ne pourra utiliser la formule (2.28), décrivant la recombinaison radiative d'un système à deux niveaux, que si l'énergie thermique est faible devant l'écart entre deux niveaux excitoniques. Le régime de force d'oscillateur géante n'est donc valable que jusqu'à la température qui permet le peuplement de niveaux excités ; ensuite le temps de déclin va augmenter avec la température.

2.4.3 Localisation forte de l'exciton dans les boîtes de GaN plan a

Le paragraphe précédent nous a montré que l'analyse de la force d'oscillateur d'une transition est un moyen simple de sonder l'extension latérale de l'exciton dans les puits ou les boîtes quantiques. Comme nous le verrons au chapitre suivant, l'évolution de la forme d'une raie de boîte unique en fonction de la température semble indiquer que les excitons sont localisés sur des dimensions inférieures à la taille des BQs. Parallèlement la dépendance en température des temps de déclin de la Figure 2.21 présente un palier jusqu'à 100 K pour les échantillons de boîtes comme pour les échantillons de puits, ce qui peut encore s'expliquer par des effets de localisation des excitons. Nous allons donc étudier plus précisément la force d'oscillateur dans nos BQs pour en déduire des informations sur l'extension latérale des fonctions d'onde excitoniques.

Choix d'une fonction d'onde excitonique

Comme le rayon de Bohr de l'exciton dans le GaN massif est $a_{\text{GaN}}=2.8$ nm [Ram98], on s'attend à ce que l'exciton localisé dans une BQ de GaN soit en confinement fort verticalement (confinement vertical ~ 2 nm) mais en confinement du centre de masse latéralement (diamètre de la boîte ~ 20 nm). Nous avons choisi de décrire l'exciton par une fonction d'onde quasi-2D limitée latéralement par une distribution gaussienne du centre de masse ce qui revient à faire l'approximation que le confinement latéral n'introduit qu'une localisation du centre de masse et ne perturbe pas le mouvement relatif électron-trou. Les sauts de bande de valence et de conduction étant respectivement de 0.8 eV et de 1.9 eV dans les hétérostructures de GaN/AlN, nous pourrions prendre comme fonction d'onde selon l'axe de croissance les solutions du puits de potentiel infini de largeur L . Notre fonction s'écrit alors :

$$F(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \left(\frac{1}{\xi\sqrt{\pi}} e^{-R^2/2\xi^2} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{\pi a_{2D}^2}} e^{-\rho/a_{2D}} \right) \left(\frac{2}{L} \cos(\pi z_e/L) \cos(\pi z_t/L) \right) \quad (2.30)$$

\vec{R} et $\vec{\rho}$ sont les vecteurs position du centre de masse et de la masse réduite dans le plan. Le premier terme de l'équation correspond à la distribution gaussienne du centre de masse de largeur à mi hauteur 2ξ où ξ est appelé paramètre de localisation. Rigoureusement, la largeur à mi hauteur vaut 2.35ξ mais par simplicité nous appellerons abusivement largeur à mi hauteur 2ξ , ce qui ne changera rien aux calculs. Le second terme est une fonction hydrogénoïde décrivant la corrélation électron-trou dans un puits quantique infini. a_{2D} est le rayon de Bohr de l'exciton quasi-2D dans un puits de largeur L . Il s'obtient par un calcul variationnel qui consiste à trouver la valeur de a_{2D} qui minimise l'énergie de liaison de l'exciton (Figure 1.9). Il faut donc calculer un rayon de Bohr 2D pour chaque épaisseur de puits. Le dernier terme de l'équation correspond aux fonctions d'onde solution d'un PQ de barrières infinies et de largeur L . Comme le confinement est fort dans cette direction, l'électron et le trou sont repérés directement par leurs coordonnées z_e et z_h . Cette fonction d'onde nous servira également au chapitre 4 pour calculer le couplage exciton-phonons.

Calcul de la force d'oscillateur

La force d'oscillateur pour notre exciton s'obtient à partir de la formule générale (2.22) :

$$f_x = f_{cv} \left| \int_V d^3\vec{R} \Phi(\vec{R}) S(\vec{0}) \right|^2 \quad \text{avec} \quad \left| \int_V d^3\vec{R} \Phi(\vec{R}) S(\vec{0}) \right|^2 = \left| \int_V d^3\vec{R} \left(\frac{1}{\xi\sqrt{\pi}} e^{-R^2/2\xi^2} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{\pi a_{2D}^2}} \right) \right|^2 \quad (2.31)$$

où f_{cv} est la force d'oscillateur de la transition électron trou en bord de bande. Si le mélange des bandes de valence est négligé et que l'exciton est construit uniquement sur la bande de trou lourd, alors la force d'oscillateur pour chaque polarisation s'écrit :

$$f_{cv}^x = f_{cv}^y = \frac{2}{m_0 E} \frac{m_0}{4} E_{px} = \frac{E_{px}}{2E} \quad \text{et} \quad f_{cv}^z = 0 \quad (2.32)$$

ce qui donne, en faisant la somme sur les trois polarisations :

$$f_{cv} = \sum_{\alpha} f_{cv}^{\alpha} = \frac{E_{px}}{E} \quad (2.33)$$

Après simplification, l'expression générale est donnée par :

$$f_x = \frac{8E_{px}}{E} \left(\frac{\xi}{a_{2D}} \right)^2 \quad (2.34)$$

où E est l'énergie de transition. Dans le cas particulier d'un exciton fortement confiné dans toutes les directions de l'espace, les interactions coulombiennes sont négligeables devant les énergies de confinement, et la fonction enveloppe de l'exciton est généralement décrite comme le produit des fonctions d'onde d'électron et de trou. En faisant l'approximation que les fonctions d'onde des deux porteurs se recouvrent parfaitement, l'intégrale au carré de la fonction enveloppe vaut 1. Dans ce cas la force d'oscillateur s'écrit simplement :

$$f_x = \frac{E_p}{E} \quad (2.35)$$

Discussion sur la localisation

Comme nous ne considérons que des excitons localisés, la formule (2.28) permet de passer de la force d'oscillateur au temps de déclin. Nous allons maintenant calculer la force d'oscillateur dans trois régimes de localisation :

- i) La fonction d'onde quasi-2D (2.30) s'étend latéralement sur toute la BQ, son volume de cohérence n'étant limité que par le potentiel de confinement latéral imposé par la barrière d'AlN.
- ii) La même fonction d'onde excitonique subit une localisation latérale plus forte. Ce cas est traité en prévision des résultats de μ PL du chapitre 4, où nous trouverons pour la même fonction d'onde quasi-2D un paramètre de localisation $\xi=2.1$ nm.
- iii) L'exciton est latéralement en confinement fort, les effets de confinement dominant les effets d'interactions coulombiennes. Dans ce cas la force d'oscillateur est donnée par la formule (2.35).

i) Pour traiter ce premier cas, il est nécessaire de déterminer le paramètre ξ correspondant au confinement latéral dans la BQ. Les images de microscopie électronique à transmission (MET) et d'AFM à haute résolution montrent que les BQs ont la forme de pyramides tronquées avec des facettes latérales orientées à 30° . La forme de la base est assez irrégulière, allant du rectangle au trapèze en passant par le carré. Etant donné la grande différence de gap entre AlN et GaN, il est raisonnable de considérer que le centre de masse de l'exciton est limité latéralement par une barrière infinie dans un cylindre de diamètre égale à celui du sommet de la pyramide tronquée D_t . A la Figure 2.24 nous avons superposé la fonction trigonométrique solution d'un puits de potentiel infini d'épaisseur D_t à la gaussienne de largeur à mi hauteur $D_t/2$. A quelques pourcents près, cette gaussienne correspond au meilleur ajustement de la fonction trigonométrique. Ces remarques n'ont pas valeur de démonstration, mais justifient assez bien de prendre $\xi=D_t/4$. Par un simple calcul géométrique, le paramètre de localisation peut être relié au diamètre total D de la boîte (mesuré en AFM) et à sa hauteur h par la formule :

$$\xi \approx \frac{D - 2\sqrt{3}.h}{4} \quad (2.36)$$

En appliquant cette formule au centre de la distribution de taille des boîtes (pour un échantillon comparable à ceux de la Figure 2.17) : $h=1.6$ nm et $D=19$ nm, on obtient $\xi \approx 3.4$ nm. L'application de la formule (2.34), conduit à une valeur de la force d'oscillateur de $f \approx 100 \pm 10$, l'incertitude provenant du calcul de a_{2D} (car l'épaisseur de la couche de mouillage sous les boîtes n'est pas connue précisément, et a_{2D} est justement estimé à partir de l'épaisseur totale du confinement). Le temps de déclin radiatif associé à cette force d'oscillateur est de $\tau_r = 20 \pm 2$ ps ce qui est bien inférieur à l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales plutôt de l'ordre de 250 ps. Ce premier résultat semble montrer que la localisation du centre de masse de l'exciton est plus grande que celle que nous avons estimée avec la formule (2.36). Ceci est en accord avec nos conclusions du chapitre 4.

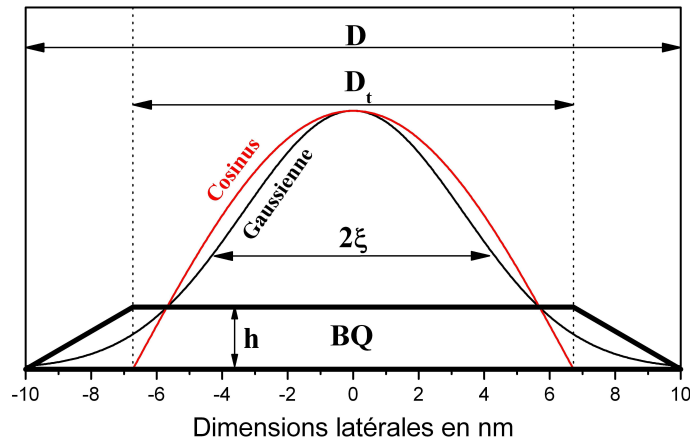


Figure 2.24 – Comparaison d'une fonction gaussienne de largeur à mi hauteur $2\xi = D/2$ et de la fonction propre en cosinus du niveau fondamental d'un puits de potentiel infini de largeur D_t . Ce schéma permet de justifier qualitativement qu'une largeur à mi hauteur de $2\xi = D_t/2$ est un choix raisonnable pour le paramètre de localisation de la gaussienne.

ii) Si le même calcul est répété avec le paramètre de localisation obtenu par les études de μ PL, c'est-à-dire $\xi = 2.1$ nm, on trouve une force d'oscillateur de $f = 40 \pm 5$ ce qui correspond à un temps de déclin radiatif de $\tau_r = 50 \pm 5$ ps. Cette valeur est toujours inférieure d'un facteur 4 ou 5 à celle que nous avons mesuré en PL résolue en temps. Il faut rappeler que les valeurs d'incertitude que nous donnons ne concernent que le choix de l'épaisseur du puits utilisé dans le calcul de a_{2D} . En prenant en compte les approximations de notre modèle de fonction d'onde, l'incertitude est certainement plus grande.

iii) Puisque la localisation des excitons est visiblement assez forte dans nos BQs, nous allons nous placer maintenant dans le cas du confinement fort dans lequel le recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou est considéré comme total. La force d'oscillateur donné par la formule (2.35) est de $f \approx 4$ ce qui conduit à un temps de déclin radiatif $\tau_r \approx 500$ ps. Cette valeur est environs deux fois supérieure au temps de déclin expérimental moyen, et dans l'hypothèse d'un confinement fort τ_r est certainement sous estimée car les fonctions d'onde d'électron et de trou ne se recouvrent jamais parfaitement (ce qui diminuerait encore la force d'oscillateur).

Le régime de localisation de l'exciton est donc certainement intermédiaire entre le confinement fort et celui de force d'oscillateur géante. Il est difficile d'être plus quantitatif dans nos conclusions pour plusieurs raisons : premièrement les valeurs numériques du paramètre de Kane sont assez dispersées dans la littérature. Nous avons utilisé la valeur calculée à la référence [Chu96] de $E_{px} = 15,7$ eV, mais les auteurs de la référence [Vur01] recommandent l'utilisation de $E_p = 14$ eV et d'autres études ont abouti à une valeur de $E_p = 7.7$ eV [Im96]. Par ailleurs, en phase cubique une valeur de $E_p = 25$ eV est recommandée par Vurgaftman *et al.* ce qui en confinement fort nous conduirait à un temps de déclin de l'ordre de 300 ps. Deuxièmement le facteur $8(\xi/a_{2D})^2$ qui amplifie la force d'oscillateur à la formule (2.34) par rapport au cas du confinement fort est dû à la nature excitonique de la fonction d'onde quasi-2D. Lorsque ξ se rapproche de a_{2D} , il est de moins en moins justifié de pouvoir factoriser la fonction enveloppe excitonique en une partie décrivant le centre de masse et l'autre partie traitant la corrélation électron trou comme si le puits

était infini. Le facteur d'amplification de la force d'oscillateur devrait être réduit pour cette raison. Il est donc probable que la description de notre exciton se situe entre les deux régimes, ce qui est plus difficilement modélisable.

A ce stade, rappelons qu'à la Figure 2.19 nous avons été surpris de voir une diminution du temps de déclin à partir de 100 K alors que les porteurs devraient être confinés dans les BQs au moins jusqu'à 300 K. Il existe une autre explication que les processus non radiatifs pour justifier la diminution du temps de déclin avec la température. On peut considérer qu'en dessous de 100 K les excitons sont plus fortement localisés que ne l'impose la dimension latérale des boîtes. Si au dessus de 100 K les excitons sont dépiégés et que leur centre de masse s'étend sur toute la BQ, alors le temps de déclin devrait diminuer.

Le rayon de Bohr d'un exciton dans du GaN massif étant environ 5 fois plus petit que les dimensions latérales du confinement dans les BQs, nous avons décrit la fonction enveloppe d'un exciton confiné dans une boîte par une fonction d'onde quasi-2D où la distribution du centre de masse est décrite par une gaussienne de largeur à mi hauteur 2ξ . Nous avons constaté qu'en prenant une valeur du paramètre de localisation ξ imposé par la taille latérale des BQs, le temps de déclin estimé était de 20 ps, ce qui est bien plus court que les 250 ps moyens obtenus expérimentalement. En réduisant l'extension latérale de l'exciton nous avons vu que la force d'oscillateur diminuait donc que le temps de déclin augmentait. A l'extrême limite, si l'exciton est considéré comme étant fortement localisé, les fonctions d'onde d'électron et de trou se recouvrent parfaitement, et le temps de vie radiatif calculé est de l'ordre de 500 ps, ce qui est cette fois ci 2 fois plus grand que les valeurs expérimentales. La précision de notre modèle n'est sûrement pas suffisante pour prédire un temps de déclin à mieux qu'un facteur 2. Par contre il nous permet de conclure que la localisation latérale de l'exciton est plus forte que celle imposée par les BQs.

2.4.4 μ -PL résolue en temps

Les résultats de PL résolue en temps nous ont montré que l'extension dans le plan des excitons dans nos BQs était plus faible que les dimensions caractéristiques du confinement latéral. Par contre, l'origine de cette localisation n'est pas connue. Il pourrait simplement s'agir d'un agencement des champs de contraintes dans la boîte qui en changeant localement le gap du GaN créeraient des minima de potentiel capables de localiser les excitons sur de faibles dimensions. Une autre propriété à ne pas négliger est que le déclin n'est pas monoexponentiel. Or si une BQ peut être considérée comme un système à deux niveaux, son déclin de luminescence devrait être exponentiel. On s'attend à ce que la localisation latérale soit liée au diamètre de la boîte, et l'énergie de transition essentiellement à la hauteur. La hauteur h et diamètre D sont reliés par le rapport d'aspect $RA=D/h$. Dans nos BQs, les études AFM ont montré que le RA n'était pas constant, et que la hauteur, en moyenne, augmentait plus vite que le diamètre ($RA\sim 16$ pour $h=1$ nm et $RA\sim 8$ pour $h=3.5$ nm). Mais même si elle n'est pas constante, il existe toujours une relation entre hauteur et diamètre moyen, si bien que même sur un ensemble de boîtes le déclin devrait être exponentiel. Un déclin non monoexponentiel pourrait donc s'expliquer si le paramètre de localisation latéral est découplé de l'énergie d'émission de la boîte. Par exemple une rugosité d'interface de dimension inférieure à celle de la BQ pourrait localiser latéralement l'exciton, mais

l'énergie de transition resterait essentiellement contrôlée par le confinement vertical (donc la hauteur de la boîte). Ces rugosités étant de taille aléatoire, une énergie donnée correspondrait à une distribution de temps de déclin.

Il est connu que le déclin de la luminescence d'excitons confinés dans des structures semi-conductrices désordonnées de basse dimensionnalité présente un déclin non monoexponentiel [Che92]. Dans ce cas, l'intensité s'ajuste bien avec une exponentielle étirée (Stretched exponential) qui s'écrit :

$$I = I_0 \exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right) \quad (2.37)$$

Dans la référence [Chi01] Chichibu *et al.* utilisent cette fonction pour décrire les courbes de déclin de PQs de InGaN/GaN cubique. Ils en déduisent que la luminescence provient d'excitons localisés dans des nanostructures désordonnées comme des clusters d'indium. Dans notre cas, comme les semi-conducteurs sont des binaires, il n'est pas possible d'avoir des fluctuations de composition, par contre une localisation due à des fluctuations d'interfaces reste vraisemblable. En ajustant les courbes de la Figure 2.17 avec une exponentielle étirée, on trouve $\tau=145$ ps et $\beta=0.67$. Le problème de cette fonction est qu'elle ne donne pas de renseignements sur les mécanismes microscopiques responsables de la forme des courbes de déclin.

Si notre hypothèse est juste, selon laquelle les courbes de déclin non exponentielles s'expliquent par une somme d'exponentielles de temps caractéristiques différents, le temps de déclin d'une BQ unique devrait être monoexponentiel. (Rigoureusement, ceci n'est vrai que si la BQ est assimilée à un système à deux niveaux ; mais si les états noirs sont pris en compte cette hypothèse n'est plus totalement exacte, et le déclin devrait être biexponentiel. Dans beaucoup de systèmes de semi-conducteurs, le déclin est malgré tout exponentiel). Pour cette raison nous avons essayé d'obtenir des spectres résolus en temps de boîtes isolées en couplant notre montage de μ PL à celui de PL résolue en temps décrit à l'annexe B. Comme il s'agit de nos premiers résultats, il faut rester prudent quand à leur interprétation. Nous avons préféré les présenter dans cette partie plutôt que dans un chapitre de μ PL car n'ayant obtenu que très peu de spectres exploitables pour faire une véritable étude, ces résultats n'ont d'intérêt que dans le cadre d'une discussion qualitative sur l'origine des temps de déclin. Le montage de μ PL sera donc décrit et expliqué en détail au prochain chapitre. En résumé, le dispositif de PL résolue en temps est le même que celui utilisé pour l'étude des ensembles de boîtes, mais l'excitation et la collection se font à travers un objectif de microscope. Il est possible de cette manière de focaliser le laser titane saphir triplé sur des ouvertures de 300 nm dans un masque d'aluminium servant à réduire le nombre de BQs sondées.

Les expériences de μ PL résolues en temps (TR μ PL) sont bien plus difficiles à réaliser que celles de μ PL classiques car la boîte sondée émet moins de photons et on les détecte moins bien. La source d'excitation étant un laser pulsé de fréquence 76 MHz, on ne peut émettre qu'un photon environ tous les 13 ns alors qu'en travaillant proche du seuil de saturation de la boîte avec un laser continu on peut en émettre un tous les 300 ps. De plus la conversion du cristal tripleur nous limite la puissance moyenne de sortie à 3 mW. Généralement il est préférable d'exciter très faiblement les boîtes pour éviter d'amplifier les effets de charges, mais dans le cas de la TR μ PL nous aurions besoin d'un peu plus de puissance pour compenser la faible sensibilité de détection de la streak camera. Ces détails expérimentaux nous obligent à intégrer les spectres pendant une demi heure à une heure ce qui ne présenterait pas de grande difficulté si on pouvait repérer à l'avance des

ouvertures présentant des spectres bien isolés en μ PL classique. Or, comme nous le verrons au chapitre 3, le principal problème de nos BQs de GaN/AlN plan a est que leur luminescence se dégrade sous faisceau en quelques heures. A chaque nouvelle expérience il faut donc commencer par trouver des raies de boîtes uniques. En utilisant un détecteur CCD, c'est un travail fastidieux mais qui ne présente pas trop de difficultés car on dispose d'une sensibilité de détection suffisante pour obtenir un spectre en quelques secondes ou en quelques dizaines de secondes. En μ PL résolue en temps, par contre, il est facile de se positionner sur une ouverture en détectant la luminescence sur la caméra de visualisation, mais pour commencer à voir si le spectre contient des structures de BQs uniques il faut intégrer une bonne dizaine de minutes. Ces difficultés, ajoutées à un manque de stabilité du montage sur ces échelles de temps d'intégration, expliquent que nous n'ayons pu obtenir que quelques spectres exploitables de TR μ PL.

Le plus intéressant est présenté à la Figure 2.25. Sur le spectre intégré en temps présenté dans l'encart, on peut distinguer des structures relativement marquées dans la partie haute énergie de la luminescence. Malgré la grande largeur de ces pics, nous sommes convaincu qu'ils proviennent d'un petit nombre de boîtes, car dans les quelques spectres où nous avons pu isoler des structures, elles étaient toutes plus larges que celles observées avec le laser argon. Cet élargissement peut en partie s'expliquer par la faible résolution du monochromateur (fentes 100 μ m), mais surtout par une évolution probable des spectres pendant le temps d'intégration. Nous avons en effet pu vérifier sur deux spectres de la même ouverture réalisés à la suite et intégrés chacun 40 minutes que la raie principale étudiée s'était déplacée spectralement d'une quantité de l'ordre de sa largeur de raie. A la Figure 2.25, même si la partie structurée contient plusieurs raies de boîtes uniques (difficiles à séparer), les courbes de déclin A, B et C extraites autour des trois pics principaux devraient être essentiellement dus à une BQ chacune. En effet, les trois courbes de déclin apparaissent bien plus monoexponentielles que dans les ensembles de boîtes, et les temps de déclin ne semblent pas évoluer de manière monotone avec l'énergie de transition. Dans ce cas il paraîtrait surprenant que chaque pic provienne d'un groupe de boîtes présentant le même temps de déclin, et que ce temps de déclin change de manière importante d'un pic à l'autre (et de manière non monotone).

Nous avons vu que le temps de vie radiatif d'un exciton confiné quasi-2D est essentiellement contrôlé par son extension latérale alors que son énergie de transition est plutôt imposée par son confinement vertical. Une façon d'expliquer que les courbes de déclin d'un ensemble de BQs de GaN plan a ne sont pas monoexponentielles est de considérer que la localisation latérale est aléatoire (ex : rugosité d'interface). Dans ce cas, tous les excitons confinés dans des boîtes de hauteur comparable luminesceront environ à la même énergie, mais chacun pouvant présenter un temps de déclin différent selon son extension latérale. Ceci expliquerait d'une part que le déclin n'est pas monoexponentiel (il s'agirait d'une somme d'exponentielles de temps caractéristiques différents) et d'autre part que les courbes de déclin sont rigoureusement identiques quelque soit l'énergie de luminescence, ce qui est inattendu même pour des boîtes sans champ électrique interne. A l'inverse, le déclin de la PL d'une boîte unique devrait être monoexponentiel. C'est précisément ce que les premiers spectres de TR μ PL semblent confirmer.

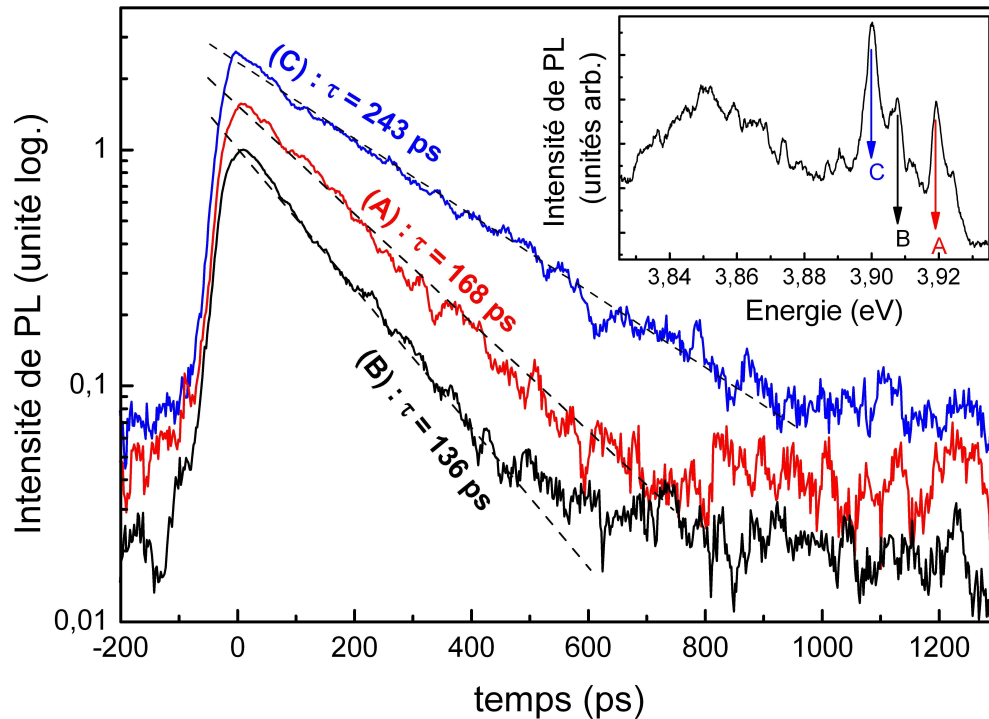


Figure 2.25 – Spectres de μ PL résolue en temps correspondant aux trois pics notés A, B, C dans la partie haute énergie du spectre intégré en temps (représenté en encart). Les courbes sont décalées verticalement pour les rendre plus lisibles. Les courbes de déclin sont bien plus monoexponentielles que celles obtenues sur des ensembles de boîtes, et les temps de déclin n'évoluent pas de manière monotone avec l'énergie de transition.

2.5 Anisotropie des échantillons et couche de mouillage

2.5.1 Anisotropie des échantillons

Nous avons vu au chapitre 1 que les BQs de GaN/AlN plan **a** s'alignaient naturellement en cours de croissance selon la direction [1-100]. Cet agencement particulier est bien visible sur les Figure 2.26(a) et (b), qui correspondent aux images AFM et MEB (FEG) du plan de boîtes en surface d'un même échantillon. La distance entre deux lignes varie d'un échantillon à l'autre, mais est souvent de l'ordre d'une trentaine de nm. Un buffer d'AlN comparable à celui utilisé dans les échantillons de BQs présente des ondulations orientées selon [1-100], et dont la périodicité est du même ordre de grandeur que celle des lignes de boîtes. Ces deux morphologies de surface ont probablement la même origine. Enfin, des échantillons de boîtes ont été réalisés sur des substrats vicinaux ou non avec des désorientations pouvant aller jusqu'à 8° , et l'écart entre les lignes de boîtes reste comparable. Cette organisation est donc visiblement intrinsèque à l'orientation (11-20). Dans la référence [Fou07], Founta *et al.* proposent deux explications possibles pour cet alignement. L'anisotropie de la relaxation de contrainte dans le buffer d'AlN provenant de l'anisotropie de la différence de paramètre de maille entre l'AlN et le SiC (+1% selon [1-100] et -1.2% selon [0001]) pourrait conduire à une ondulation de la surface d'AlN

comme cela a été également observé dans la référence [Ono02]. Les fautes d'empilement, qui se propagent perpendiculairement à l'axe [0001] pourraient aussi créer une anisotropie des contraintes en surface, ou du moins des conditions favorables de nucléation. Cette explication est cohérente avec la densité de ce type de défauts dans les nitrures plan **a** ($\sim 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [Cra02], [Has03]), ainsi qu'avec la longueur et la perfection des lignes de boîtes qui semblent suivre des plans atomiques sur plusieurs micromètres.

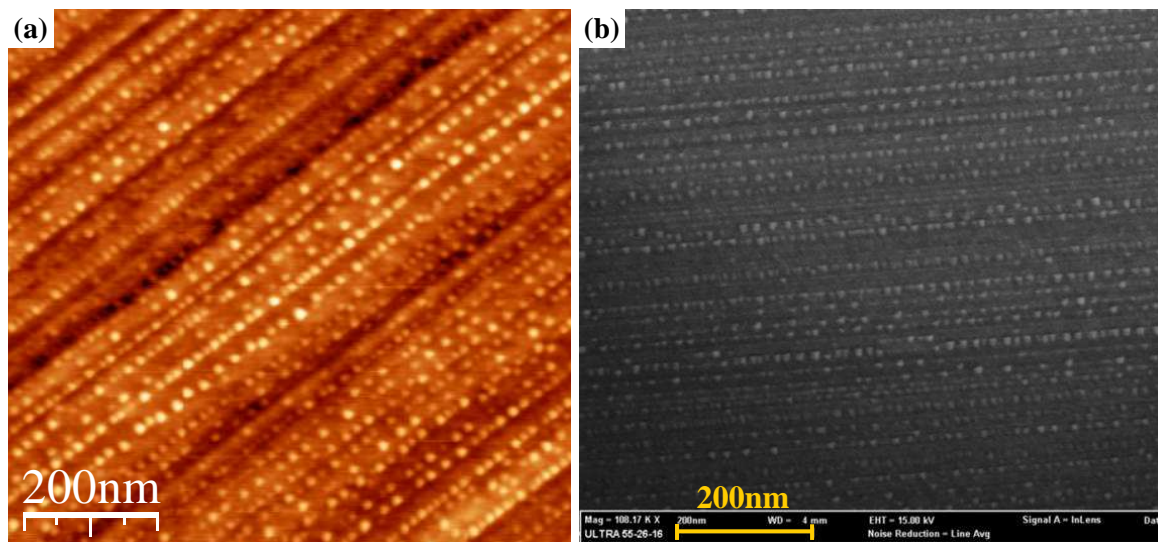


Figure 2.26 – (a) Image AFM d'un plan de BQs en surface. (b) Image du même plan en surface (à un autre endroit) obtenu en microscopie électronique à balayage.

Nous avons voulu voir en cartographie de cathodoluminescence s'il était possible d'observer une signature de cet alignement des boîtes. Nous expliquerons au chapitre 3 comment, en travaillant à forte tension d'accélération, on peut réduire le nombre de boîtes sondées par le spot électronique, et donc améliorer la résolution de l'image. Le nombre de boîtes excitées est même suffisamment faible pour pouvoir isoler la luminescence de boîtes uniques. Mais même dans ces conditions, on est limité par la taille du spot électronique et surtout par la longueur de diffusion des porteurs. Expérimentalement, nous avons pu vérifier que la limite de résolution de nos images est au mieux de 100 nm, il n'est donc pas envisageable de distinguer des rangées de boîtes distantes de 25 nm par cette méthode. Cependant, sur des cartographies de CL comme celles de la Figure 2.27 et de la Figure 2.28, filtrées spectralement à une longueur d'onde d'émission des boîtes, on s'aperçoit que la luminescence provient de lignes granuleuses distantes de 200 à 300 nm et orientées selon [1-100]. Nous verrons au chapitre 3 que les zones de l'échantillon sur lesquelles on peut isoler le spectre d'une BQ unique sont également visibles en cartographie. Mais à l'inverse lorsqu'on réalise le spectre complet d'un point brillant (représenté en noir sur l'image), on s'aperçoit que la lumière provient généralement de plusieurs BQs.

Il est important de remarquer qu'en plan **c**, les échantillons de BQs ne présentent pas ce comportement. Dans la référence [Cho02], Cho *et al.* observent, en effet, sur un échantillon de BQs de GaN/AlGaIn que la CL des boîtes se répartit uniformément sur la surface de l'échantillon.

De même dans la référence [Yao06], Yao *et al.* parviennent, sur des échantillons de basse densité (3.10^9 cm^{-2}), à séparer la luminescence des BQs individuelles. A chaque énergie d'émission, ils voient apparaître de nouvelles boîtes, situées à des positions différentes, et aucun alignement de la luminescence n'est reporté. Cette anisotropie de CL est donc spécifique à notre orientation.

La Figure 2.27 représente douze cartographies de cathodoluminescence d'un échantillon de BQs de GaN/AlN plan **a**. La longueur d'onde imagée est comprise entre 260 nm et 370 nm, mais l'essentiel du spectre de luminescence est compris entre 290 nm et 340 nm. Pour collecter le plus de signal possible, les fentes du monochromateur sont ouvertes au maximum (2 mm), ce qui correspond à une intégration de toutes les longueurs d'ondes dans une largeur de 1.4 nm autour de 300 nm. Nous pouvons faire trois remarques importantes sur cette figure : i) La luminescence filtrée à une longueur d'onde est alignée dans la direction d'alignement des boîtes. Ceci est inattendu, car si la distribution en taille des boîtes est aléatoire, elles ont beau être alignées la luminescence filtrée à une longueur d'onde devrait être uniformément répartie. ii) Les lignes n'existent que sur une certaine largeur spectrale. Sur les images (d), (e) et (f) par exemple, dans la bande qui s'étend de (B, 5) à (E, 5), la ligne du haut existe dans les trois images (donc sur environ 30 nm) alors que celle du bas n'est vraiment visible qu'en (e) (donc sur moins de 10 nm). iii) La luminescence ne provient pas véritablement de lignes mais de points alignés dont les plus petits ont la taille de la résolution de l'image de CL soit environ 100 nm. Grâce à des repères faciles à retrouver d'une cartographie à l'autre, comme la ligne noire aux images (b), (c), (d), (e) située entre (D, 2) et (E, 2) ou la zone blanche aux images (e), (f), (g) située en (D, 6), on peut vérifier que l'échantillon bouge très peu sur toute la série d'acquisition. Il est malgré tout assez difficile de distinguer entre deux images de CL le cas où la luminescence a lieu rigoureusement au même endroit du cas où elle est légèrement décalée (d'une distance malgré tout supérieure à notre résolution).

On a donc répété la même expérience, sur un échantillon équivalent mais gravé, si bien que la dérive de l'échantillon peut être repérée par rapport aux bords d'une méso de 5 μm . Sur la Figure 2.28 nous avons représenté quatre cartographies de CL filtrés à 340 nm, 330 nm, 320 nm, et 310 nm pour couvrir l'essentiel du spectre d'émission des boîtes. Cette fois encore, la luminescence provient de spots alignés selon [1-100], et avec une périodicité des rangées de l'ordre de 200 nm. Comme on peut le voir, par exemple, sur la zone B de la méso, la luminescence semble provenir des mêmes lignes quelque soit l'énergie d'émission, tandis que entre deux lignes ou dans la zone A, aucun photon n'est jamais émis. Ce résultat est assez surprenant, car sur les images AFM, il existe en effet souvent des terrasses sur lesquelles il manque quelques lignes de boîtes, mais certainement pas avec cette régularité quasiment périodique. Il doit donc exister des zones de l'échantillon où les boîtes émettent très peu de lumière. Deux raisons peuvent expliquer qu'une BQ émette moins de photons : soit elle contient des centres non radiatifs, soit il y a moins de porteurs qui relaxent vers elle. Dans le second cas, soit moins de porteurs sont créés dans le matériau, soit des porteurs sont perdus en cours de relaxation. En cathodoluminescence, les électrons incidents ont plusieurs centaines voire plusieurs milliers de fois l'énergie de la bande interdite de la barrière, donc le nombre de porteurs créés ne devrait pas varier de manière significative d'une zone à l'autre de l'échantillon. Par contre, la relaxation des excitons vers les boîtes est très sensible aux dislocations et à la qualité de la couche qui peut très bien fluctuer de manière périodique.

Il est difficile de donner une explication cohérente de ces différentes observations, mais nous allons proposer quelques pistes. Nous avons vu au chapitre 2 qu'en cours de croissances deux échelles d'anisotropie se développent : tout d'abord, au niveau de la couche tampon précédant le plan de BQs, les images AFM ont montrées des ondulations de l'AIN avec une période comparable à celle des lignes de boîtes [FouTh]. La conclusion était qu'il pouvait s'agir d'une relaxation anisotrope de l'AIN contraint sur SiC ou bien de fautes d'empilement qui déboucheraient en surface et pourraient influencer la nucléation des boîtes. Mais Founta *et al.* ont également observé une ondulation plus ample de la couche épitaxiée de période presque dix fois plus grande (200 à 300 nm) et qui pourrait, elle aussi, résulter d'une relaxation anisotrope des contraintes. Contrairement à la première, cette période est compatible avec celle des rangées de spot lumineux obtenues en cartographie de CL. Une possibilité serait que les contraintes orientent les dislocations traversantes suivant des lignes créant ainsi de manière périodique des zones de meilleure qualité structurale, mais pour le moment il n'existe aucun lien clair entre les deux phénomènes. Parallèlement, le fait que certaines lignes de boîtes apparaissent ou disparaissent selon la longueur d'onde sélectionnée, semble indiquer que les toutes les boîtes émettant à une même énergie se regroupent sur une même ligne. Il peut y avoir deux explications à cela. Soit la hauteur des boîtes est corrélée le long d'une ligne, ce qui est en cours d'étude mais pas encore clairement mis en évidence, soit l'épaisseur de la couche de mouillage fluctue d'une ligne à l'autre ce qui serait assez cohérent avec les résultats de PLE que nous présenterons plus loin. Dans ce second cas, la luminescence de l'ensemble des boîtes serait plus ou moins décalée en énergie selon l'épaisseur de la couche de mouillage sous jacente et les lignes brillantes proviendraient essentiellement des boîtes dont la taille correspond au maximum de la distribution.

Les images AFM et MEB montrent que les BQs sont alignées selon l'axe [1-100]. L'origine de cet alignement d'après Founta *et al.* [Fou07] peut s'expliquer soit par une relaxation anisotrope des contraintes entre des matériaux de paramètres de maille différents (car les directions [0001] et [1-100] ne sont pas équivalentes) soit par des fautes d'empilement qui pourraient modifier les conditions de nucléation selon des lignes de direction [1-100]. Les cartographies de CL filtrées à différentes longueurs d'onde montrent que la luminescence provient de lignes granuleuses de 100 à 200 nm de largeur également alignées selon [1-100]. L'analyse de ces images nous a amené à conclure que soit les BQs sont de hauteur comparable le long d'une ligne et donc elles luminescent à la même énergie soit l'épaisseur de la couche de mouillage sous jacente fluctue, décalant ainsi l'ensemble de la luminescence des boîtes le long de lignes de direction [1-10]. Cette explication est cohérente avec la morphologie de la couche tampon d'AIN qui présente, elle aussi, des ondulations de surface avant même la croissance des boîtes. On a vu qu'il était aussi possible que les dislocations ou du moins des défauts non radiatifs s'organisent aussi selon des lignes car périodiquement des zones de l'échantillon ne luminescent à aucune longueur d'onde.

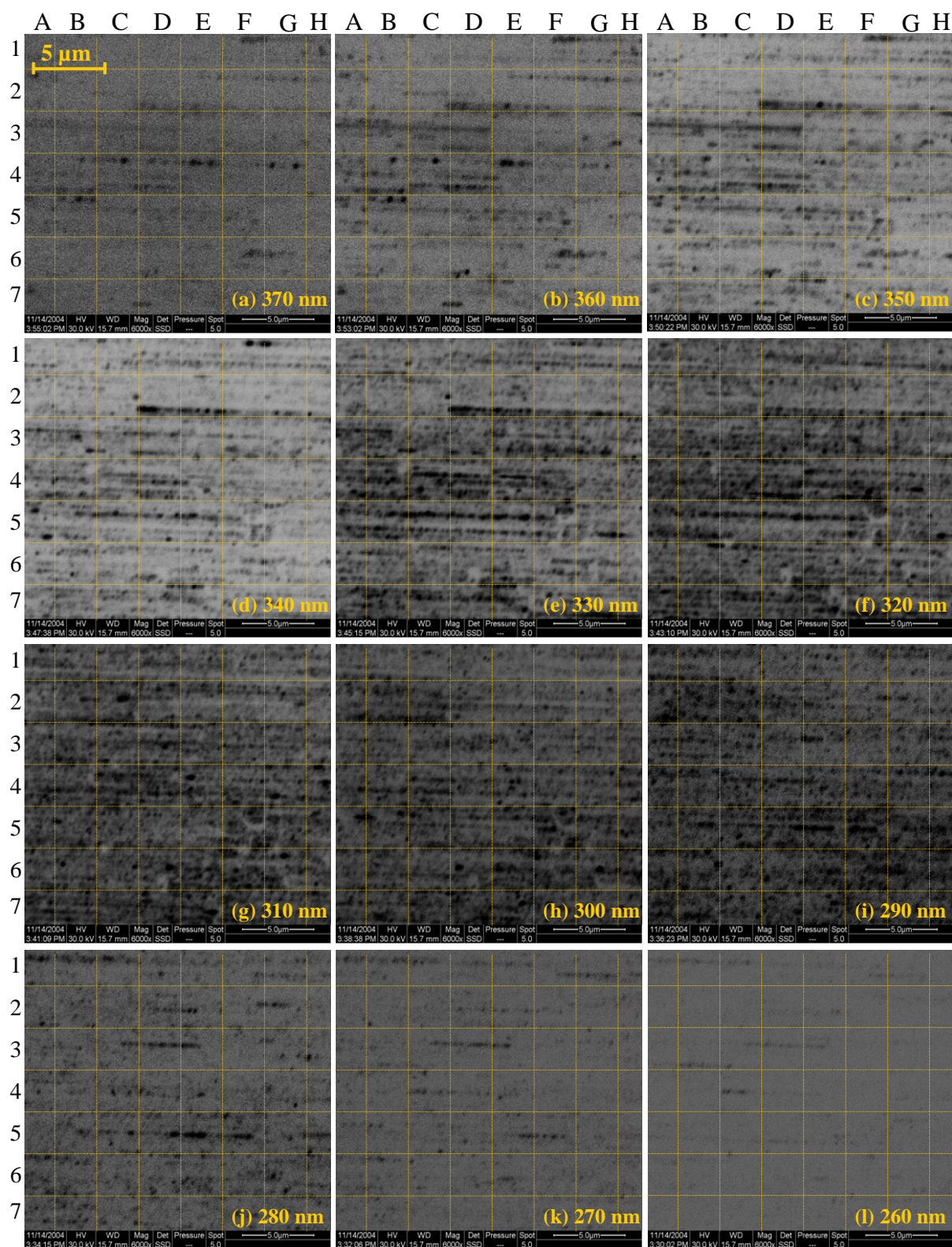


Figure 2.27 – Cartographies de CL d'un échantillon de BQs de GaN (11-20), obtenues avec une tension d'accélération de 30 kV et filtrées à des longueurs d'onde variant de 10 nm en 10 nm de 370 nm (a) à 260 nm (l). La luminescence des boîtes est essentiellement comprise entre 290 nm et 340 nm.

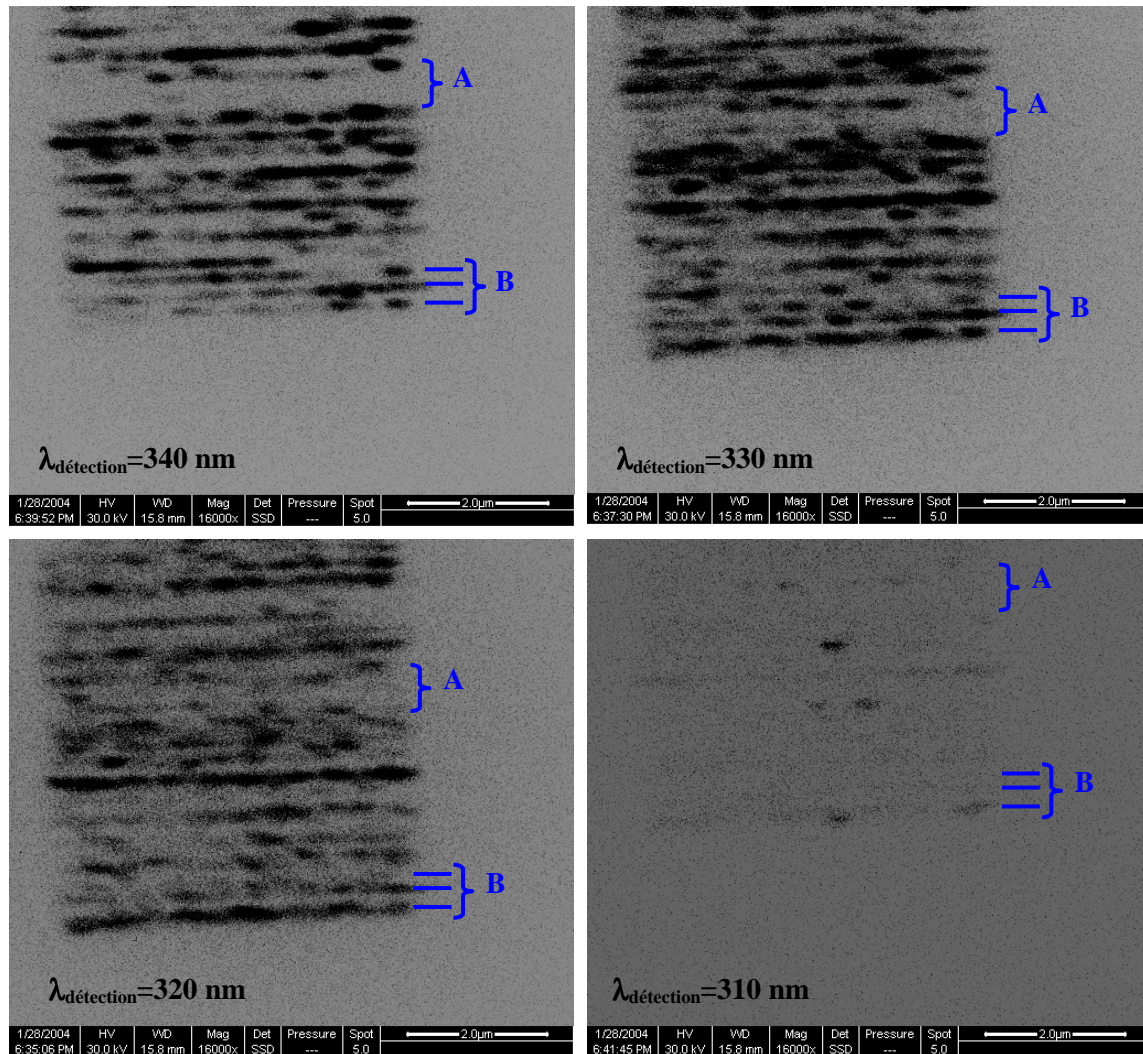


Figure 2.28 – Cartographies de CL d'une méso de 5 μm de coté sur un échantillon de BQs de GaN (11-20), obtenues avec une tension d'accélération de 30 kV et filtrées à la longueur d'onde de (a) 340 nm, (b) 330 nm, (c) 320 nm, et (d) 310 nm.

2.5.2 Etude de cathodoluminescence de la couche de mouillage

En utilisant la même technique de cartographie de CL, nous avons essayé de voir si la couche de mouillage présentait des fluctuations d'épaisseurs qui pourraient conduire à une anisotropie de collection des porteurs. Malheureusement, la densité de BQs est très grande ($5 \cdot 10^{10}$ à $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), et la relaxation des porteurs vers les boîtes très efficace si bien qu'on ne voit presque pas la luminescence de la couche de mouillage. Par ailleurs, même si elle était visible, l'alignement des boîtes induirait certainement sur la cartographie de CL des fluctuations d'intensité dans la direction [1-100]. Il semble que la vitesse de relaxation soit déterminante pour que ces arguments soient valables, car dans la référence [Cho02], les auteurs mettent en évidence la luminescence de la couche de mouillage d'un échantillon de BQs de GaN/AlGaIn de densité comparable à la nôtre. La répartition spatiale de la luminescence est d'ailleurs assez homogène.

L'échantillon de la Figure 2.14(c) qui émet vers 4 eV présente une densité de boîtes très faibles en moyenne, mais toutes regroupées selon des lignes séparées par de grandes terrasses 2D comme le montre la Figure 2.29(b). Cet échantillon correspond à la quantité de GaN critique à partir de laquelle la transition 2D-3D intervient. Par analogie avec les boîtes plan c, les parties 2D devraient avoir la même épaisseur que la couche de mouillage. La Figure 2.29(a) correspond au spectre de CL de cet échantillon obtenu en balayant une zone de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ avec le faisceau électronique. Deux pics de luminescence sont visibles, l'un à 4.05 eV et l'autre à 4.68 eV. Le premier correspond bien au signal des boîtes obtenu en PL, et le second est attribué aux terrasses 2D. La Figure 2.30 permet de vérifier que les cartographies de CL filtrées au maximum des deux pics de luminescence sont complémentaires : là où se trouve l'émission des boîtes, celle du puits est faible et vice et versa. L'énergie de transition de ce puits correspond à une épaisseur de GaN estimée à 4 monocouches, et elle est comparable à celle de la couche de mouillage dans les échantillons de BQs plan c. Il faut remarquer que l'émission de ce pic haute énergie commence, en fait, à partir de 5.5 eV, ce qui suppose des fluctuations d'épaisseurs du puits. Signalons aussi que des terrasses aussi planes sont plutôt inhabituelles dans ces échantillons, et que les puits quantiques ou simplement les buffers d'AlN présentent généralement des ondulations de surface pouvant aller jusqu'au avoir l'aspect de fils quantiques. Il est aussi possible que le plan de boîtes en surface soit différent du plan enterré.

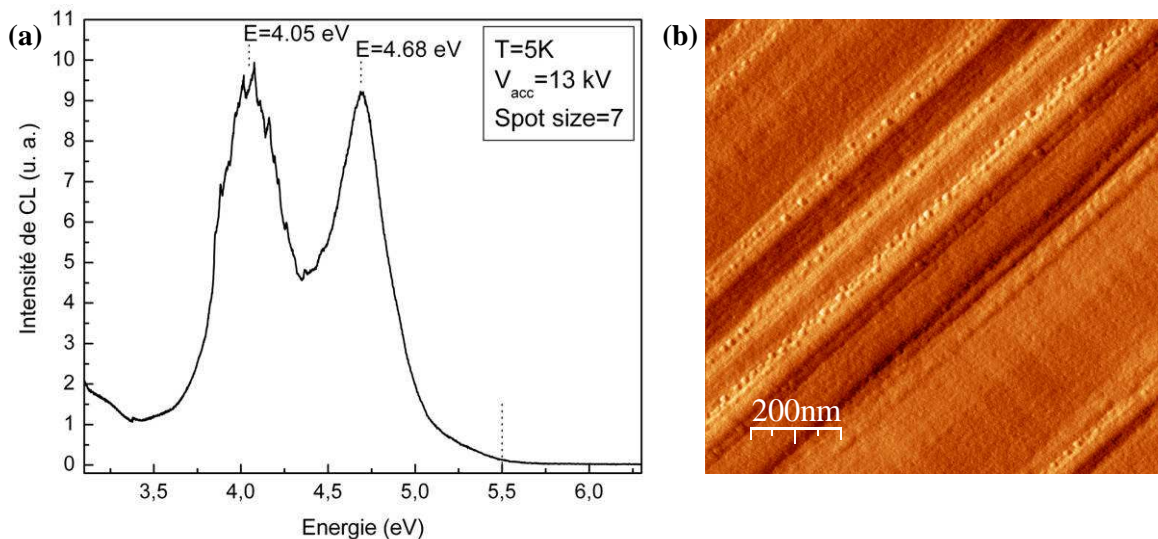


Figure 2.29 – (a) Spectre de cathodoluminescence basse température d'un échantillon de BQs de GaN/AlN (11-20) très basse densité, obtenu en balayant un faisceau électronique de 800 nm de diamètre, d'énergie 13 keV sur une surface de $10\mu\text{m}$ par $10\mu\text{m}$. (b) Image AFM en contraste de phase du plan de boîtes en surface fait dans les mêmes conditions que le plan enterré. Les boîtes se distribuent de manière dense selon des lignes, séparées entre elles par de larges terrasses 2D assimilables à une couche de mouillage. Les pics à basse et haute énergie du spectre (a) correspondent respectivement aux BQs et à ces terrasses 2D.

Sur un échantillon de BQs de très basse densité dans lequel les lignes de boîtes sont séparées par de larges terrasses 2D, nous avons estimé que le puits quantique correspondant à l'épaisseur critique de la transition devrait luminescer vers 4.68 eV. On ne peut pas pour autant en conclure que la couche de mouillage sous les boîtes a la même épaisseur que ce puits.

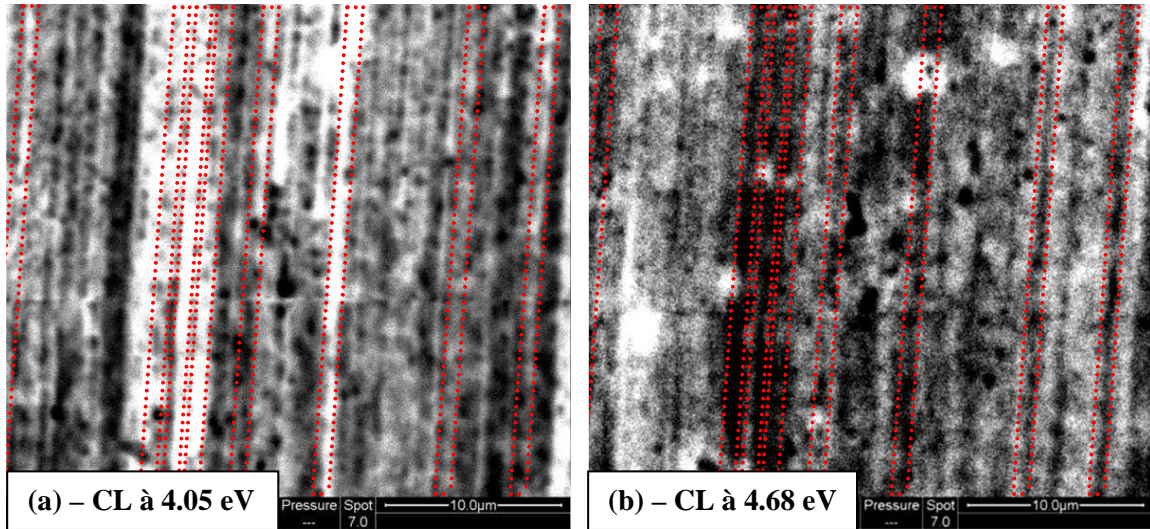


Figure 2.30 – Cartographies de CL de l'échantillon basse densité, filtrées aux énergies d'émission des boîtes (a) et des terrasses 2D (b). Les cadres en pointillés mettent en valeur la complémentarité des images : le puits émet dans les zones où les boîtes n'émettent pas.

2.5.3 PLE

Comme les processus de relaxation de la couche de mouillage vers les boîtes nous empêchent de détecter directement sa luminescence nous avons réalisé des expériences de PLE. Comme le rappelle l'annexe B, cette technique consiste à détecter la luminescence des boîtes à leur énergie de transition tandis l'énergie d'excitation varie. Ceci permet de sonder les niveaux supérieurs susceptibles d'absorber les photons incidents pour créer des excitons qui vont relaxer ensuite vers les boîtes. Plus précisément, on peut représenter l'intensité de luminescence $I_L(\lambda_{exc})$ qui arrive sur le photomultiplicateur en terme de rendement comme nous l'avons déjà fait à la formule (2.16), mais cette fois l'intensité est fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} . Les différents processus permettant de passer de l'excitation à la luminescence sont résumés par la formule suivante :

$$I_L(\lambda_{exc}) = I_{exc}(\lambda_{exc}) \cdot \eta_{abs} \cdot \eta_{relax} \cdot \eta_{rad} \cdot \eta_{collec} \quad (2.38)$$

- η_{abs} est le rendement d'absorption des photons incidents. C'est celui que nous cherchons à déterminer car il reflète directement la densité d'états des niveaux à partir desquels peut avoir lieu l'excitation des BQs. Il est possible d'absorber dans les niveaux excités des boîtes, mais comme leur densité d'état est faible ces transitions seront difficiles à détecter. Par contre cette technique permet de visualiser clairement la couche de mouillage car elle possède une densité d'état très grande décrite par une fonction de type Heavyside (marche d'escalier). La barrière devrait être encore plus facile à voir, mais dans notre cas, la source d'excitation n'atteint pas l'énergie de la bande interdite de l'AlN.
- η_{collec} et η_{rad} correspondent aux rendements d'émission et de collection. Comme la luminescence est toujours détectée à la longueur d'onde d'émission des boîtes, ces

deux rendements n'ont pas de raisons de changer avec la longueur d'onde d'excitation.

- η_{relax} décrit le rendement de relaxation. Contrairement aux deux précédents il est très probable que celui-ci varie avec la longueur d'onde d'excitation car les chemins de relaxations changent selon l'énergie du niveaux à partir duquel est créé l'exciton. Par exemple, un exciton créé dans le niveau excité d'une BQ a beaucoup moins de chance de rencontrer une dislocation qu'un exciton créé dans la couche de mouillage qui lui est libre de se déplacer dans le plan.
- $I_{\text{exc}}(\lambda_{\text{exc}})$ est l'intensité de la source d'excitation à la longueur d'onde λ_{exc} . La source d'excitation accordable en énergie dont nous disposons est une lampe xénon filtrée par un monochromateur, qui sélectionne une longueur d'onde et l'envoie dans une fibre optique. En sortie la source de lumière est étendue spatialement ($\sim 1 \text{ mm}^2$) et ne peut fournir que des puissances très faibles (10 à 50 μW selon l'ouverture des fentes du monochromateur). Comme l'intensité d'excitation varie avec λ_{exc} il est nécessaire de normaliser $I_L(\lambda_{\text{exc}})$ par $I_{\text{exc}}(\lambda_{\text{exc}})$ pour avoir accès aux différents rendements, qui sont les véritables paramètres que nous cherchons à mesurer.

Pour avoir un rapport signal sur bruit correct, et éviter des temps d'intégration de plusieurs heures, nous avons le plus souvent travaillé sur des échantillons contenant plusieurs plans de BQs.

La Figure 2.31 représente les spectres de PLE à basse température d'un super-réseau de BQs détectés à différentes énergies d'émission : S1, S2, S3, S4. Les quatre courbes ont à peu près la même allure et présentent un maximum vers 4.5 eV. Comme les états excités des boîtes émettant de S1 à S4 ne sont pas attendus à la même énergie, une augmentation de l'absorption identique dans les quatre cas est à relier à la couche de mouillage. Les porteurs sont alors créés dans un continuum, puis relaxent de manière non résonnante dans les boîtes. Cependant, la densité d'états dans un puits étant décrite par une fonction de Heavyside, on ne s'attend pas à observer un pic d'absorption. Par ailleurs ce maximum apparaît plus bas en énergie que les 4.68 eV où la couche de mouillage serait attendue. La formation d'un exciton dans un puits induit une résonance dans le spectre d'absorption à plus basse énergie que l'absorption du puits. Dans notre cas, l'élargissement inhomogène résultant d'une fluctuation d'épaisseur de la couche de mouillage masque très probablement cette résonance.

La Figure 2.32(a) représente le spectre de PLE à température ambiante d'un plan de boîtes unique. Le pic d'absorption est décalé à 4.6 eV et beaucoup plus marqué que précédemment. Pour s'assurer encore une fois que le signal n'est pas lié à des états excités de boîtes, nous avons réalisé des spectres de PL pour quatre énergies d'excitation différentes à la Figure 2.32(b). La création de porteurs dans les états excités, changerait la distribution des boîtes qui émettent et donc la forme du spectre. Or les quatre courbes ont exactement la même forme.

La couche de mouillage n'est probablement pas rigoureusement 2D. Comme nous l'avons déjà mentionné, le buffer d'AlN présente des ondulations de même période que les lignes de boîtes. Il n'y a donc pas de raison que la couche de mouillage ait une structure de puits parfaitement 2D. Par ailleurs des images de TEM récentes, montrant la coupe d'un échantillon de boîtes le long des lignes, a permis d'estimer l'épaisseur de la couche de mouillage à 1 nm. Ce résultat est très surprenant car sur cet échantillon la quantité de GaN déposée ne serait pas

suffisante pour faire croître un puits homogène de 1 nm. La seule explication envisageable est que la couche de mouillage soit inhomogène et plus épaisse sous les rangées de boîtes. On peut donc imaginer qu'il existe des états délocalisés au niveau des lignes, semblables à des fils quantiques (FQ), et d'énergie intermédiaire entre celle des boîtes et celle de la couche de mouillage 2D. Ceci expliquerait que l'absorption commence très bas en énergie et présente un maximum généralement inférieur à 3.68 eV. Dans ces conditions, les pics de PLE pourraient provenir de ces réseaux de « fils ». Nous avons d'abord été tenté d'expliquer cette forme piquée du spectre par la densité d'états des FQs présentant elle aussi des maximums à chaque énergie d'un niveau confiné latéral. Mais pour observer un seul pic avant l'absorption du puits, il faudrait un confinement latéral très fort, ce qui ne semble pas compatible avec des ondulations au mieux de la même taille que le diamètre des boîtes.

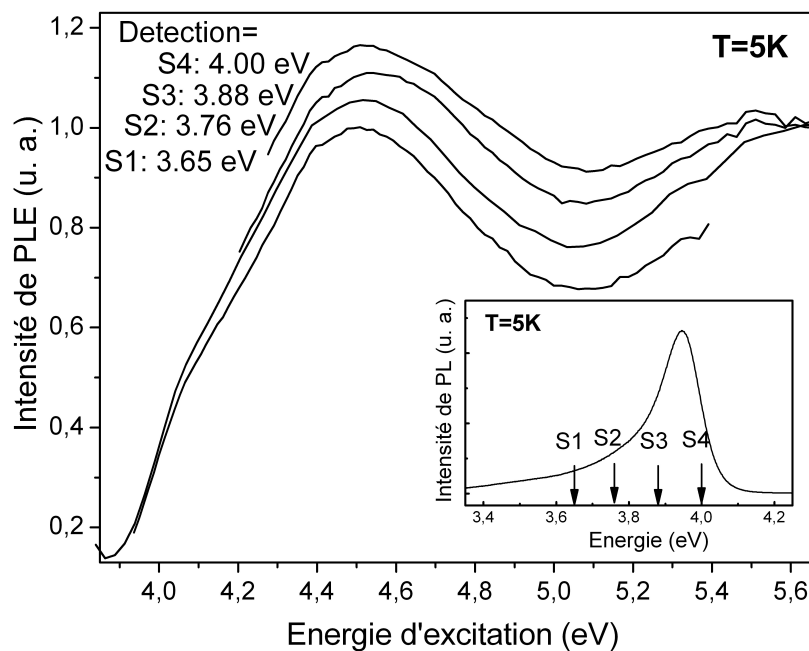


Figure 2.31 – Spectres de PLE d'un super-réseau de BQs de GaN plan a obtenus à basse température et pour différentes énergies de détection S1, S2, S3 et S4, comme représenté sur le spectre de PL en encart. Les quatre courbes, qui sont décalées verticalement pour permettre une meilleure comparaison, sont quasiment identiques. Cela signifie que l'absorption à 4.5 eV n'est pas due à des niveaux excités de boîtes mais plutôt à la couche de mouillage.

On dit généralement que la PLE sonde une densité d'états, mais nous avons vu en réalité qu'elle mesure $\eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{relax}}$. En pratique, le signal de PL détecté est normalisé par l'intensité de la lampe. Si à cause de chemins de relaxation différents, moins de porteurs sont perdus dans la couche de mouillage quand on excite à 4.6 eV qu'à 5 eV, on observera une décroissance du signal de PLE même si la densité d'état est identique. Dans ces conditions, nous proposons un mécanisme pour expliquer la forme des spectres de PLE. L'absorption autour de 4.5 eV serait due aux pseudo-fils quantiques situés sous les lignes de boîtes et plus épais que la couche de mouillage strictement 2D (attendue plus haut en énergie). Il est possible que la qualité structurale le long de ces lignes soit meilleure que sur le reste de l'échantillon, ce qui nous ferait perdre

moins de porteurs sur des défauts non radiatifs. De plus, les excitons sont créés directement au niveau des boîtes, ce qui devrait rendre les processus de relaxation très efficaces. A l'inverse, autour de 5 eV, les porteurs sont formés dans la couche de mouillage 2D sur tout l'échantillon. Les excitons sont alors beaucoup plus sensibles aux défauts non radiatifs et proportionnellement leur nombre peut diminuer. Cette explication est aussi cohérente avec un pic beaucoup plus marqué à température ambiante qu'à basse température, mais pour être rigoureux il faudrait réaliser l'expérience sur le même échantillon. La légère remontée du signal au-delà de 5.2 eV n'est probablement pas physique. Dans cette gamme d'énergie la lampe fournit une puissance d'excitation très faible, si bien que l'on est de plus en plus sensible à la lumière résiduelle existant dans la salle d'optique et à d'éventuels problèmes de normalisation par son intensité.

Enfin, à la Figure 2.33, le même type d'expériences ont été répétées sur deux super-réseaux de BQs de la Figure 2.14(b). Les échantillons émettant à 3.72 eV et 3.54 eV correspondent respectivement à des quantités de GaN déposées de 3.8 et 6.2 monocouches. Les maxima des spectres de PLE sont décalés de plus de 100 meV, ce qui semble indiquer que, contrairement au comportement d'une couche de mouillage en plan c, l'épaisseur de GaN présent sous les BQs change. Il est possible que les boîtes assez denses le long des lignes coalescent lorsque la quantité de GaN déposée devient grande, ce qui augmente l'épaisseur du pseudo-fil sur lequel elle sont positionnées. Sur l'échantillon émettant à 3.54 eV, le spectre de PLE présente un épaulement à 3.9 eV. Nous avons pu vérifier à la Figure 2.33(b) que le spectre de PL est strictement identique quelque soit l'énergie d'excitation. Ce deuxième maximum dans le spectre de PLE correspond donc toujours à un état délocalisé.

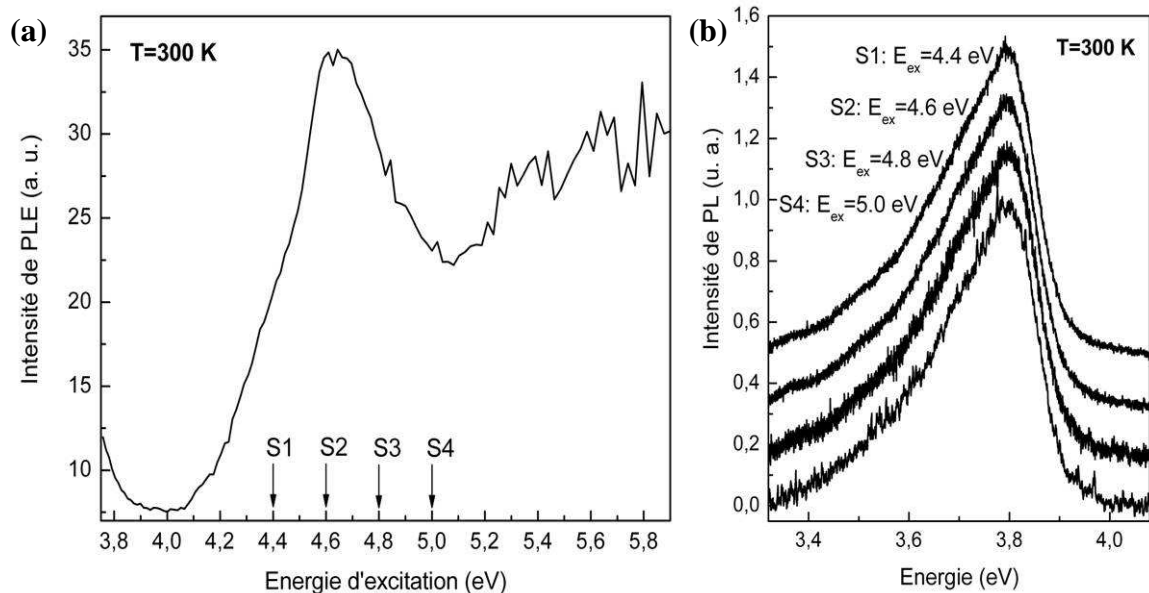


Figure 2.32 – (a) Spectre de PLE obtenu à température ambiante sur un échantillon contenant un seul plan de BQs de GaN plan a. (b) Spectres de PL correspondant aux énergies d'excitation S1, S2, S3, S4 marqués à la figure (a). Encore une fois les spectres sont décalés pour faciliter leur comparaison, mais sont parfaitement superposables, ce qui signifie que les niveaux absorbant sont des niveaux de couche de mouillage.

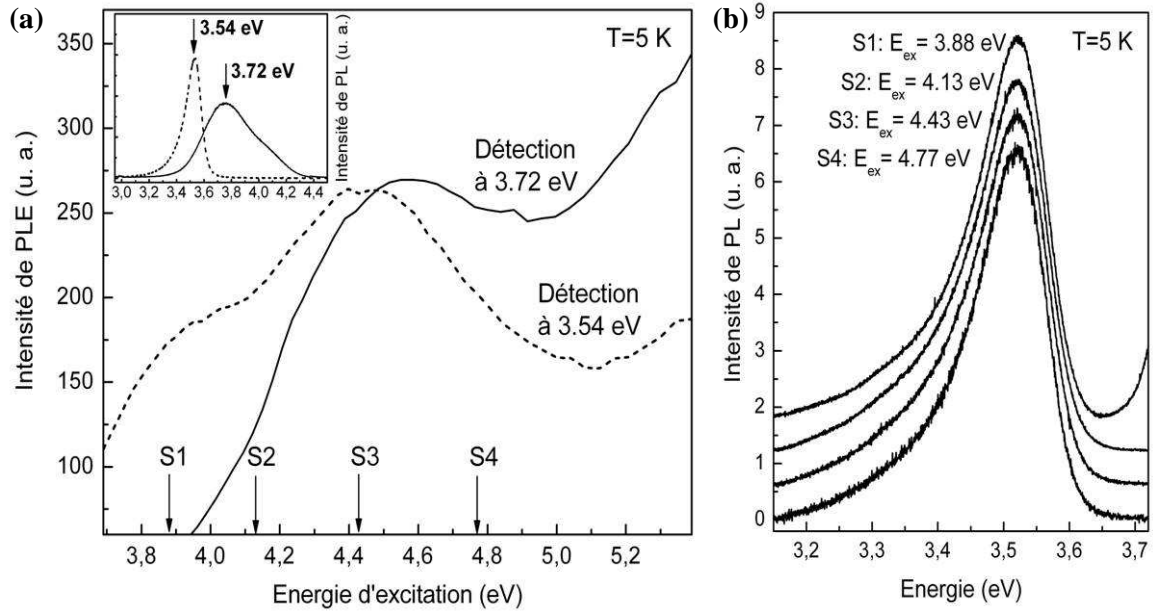


Figure 2.33 – (a) Spectres de PLE de deux super-réseaux de BQs de GaN plan a de tailles différentes obtenus à basse température. Les spectres de PL de ces deux échantillons sont donnés en encart. Pour vérifier que la bosse à 3.9 eV sur le spectre de PLE en pointillé est toujours due à des états de couche de mouillage nous avons réalisé les spectres de PL, donnés à la figure (b), pour les quatre énergies S1, S2, S3, S4 et en effet, aucune différence n'a pu être constatée.

Les spectres de PLE ont montré que les états délocalisés sous des boîtes absorbaient généralement plus bas en énergie que ne le ferait un puits 2D comme celui étudié en CL au paragraphe 2.5.2. Nous en avons déduit, en accord avec d'autres expériences, que l'épaisseur de GaN sous les boîtes qui luminescent doit être plus grande que l'épaisseur moyenne de la couche de mouillage. Par ailleurs plus la quantité de GaN déposée est grande plus l'absorption se décale vers les basses énergies ce qui indique que l'épaisseur de GaN sous les boîtes augmente encore. Nous avons attribué la diminution du signal de PLE autour de 5 eV à une perte d'un plus grand nombre de porteurs au cours des processus de relaxation (qui changent avec l'énergie d'excitation).

Chapitre 3

Microspectroscopie de boîtes quantiques uniques de GaN/AlN plan a

Dans ce chapitre nous présenterons nos premières études sur boîtes quantiques (BQs) uniques de GaN/AlN non polaires. Nous commencerons par décrire les techniques expérimentales de microspectroscopie utilisées en détaillant particulièrement le montage de microphotoluminescence (μ PL) optimisé pour l'UV que nous avons réalisé au début de ce travail de thèse. Nous montrerons ensuite que des effets de fluctuations de charges dans l'environnement de la boîte sont responsables de l'élargissement des raies de BQs uniques par diffusion spectrale. Nous mettrons aussi en évidence l'existence de différents états de charge discrets de la boîte qui en changeant entraînent des sauts spectraux importants des raies de BQs uniques. C'est selon nous une origine de la déformation des spectres lorsque la puissance d'excitation augmente. L'application d'un champ électrique dans la direction de croissance semble permettre un certain contrôle de ces états de charges.

3.1 Sonder la boîte unique

Les BQs de GaN dans AlN sont de plus en plus étudiées car leurs applications potentielles sont nombreuses (laser UV, éclairage, etc). Cependant les techniques de spectroscopie classiques utilisées pour les étudier ne donnent accès qu'à la luminescence moyenne d'un grand nombre de BQs, si bien que les propriétés électroniques d'une boîte isolée sont encore mal connues. Ainsi, pour une étude fondamentale des BQs de GaN/AlN comme pour l'optimisation de dispositifs, il est indispensable d'accéder à la luminescence d'un émetteur unique et d'en comprendre la physique.

3.1.1 Principes de la microspectroscopie

Pour accéder au spectre de luminescence d'une BQ unique, nous avons eu recours à deux techniques différentes de microspectroscopie : la microphotoluminescence (μ PL) et la microcathodoluminescence (μ CL). En μ PL, la BQ est excitée par un laser d'énergie supérieure à la transition observée, et en μ CL, l'excitation est fournie par des électrons accélérés provenant généralement d'un microscope électronique à balayage (MEB).

En μ PL, dans des échantillons où la densité de BQs est suffisamment faible, il est possible, d'exciter et d'isoler la luminescence de quelques boîtes en focalisant le faisceau laser le mieux possible. Théoriquement, la taille du spot est limitée par la diffraction à une taille de l'ordre de

λ/NA , ce qui nous donnerait un spot de 0.75 μm de diamètre avec un objectif d'ouverture numérique (NA) de 0.4. Mais dans la pratique, ni les optiques ni les réglages n'étant parfaits, on atteint au mieux des tailles de spot de l'ordre du micromètre. Dans ces conditions, il faut des densités au moins inférieures à 10^9 boîtes/ cm^2 (10 boîtes/ μm^2) pour espérer isoler directement la luminescence d'une BQ.

En μCL , les électrons ont une énergie de plusieurs keV, et donc une longueur d'onde très faible (quelques millièmes à quelques centièmes d'Angström). La taille du spot électronique est alors uniquement limitée par la conception du MEB, et atteint quelques nm pour les plus petites tailles de diaphragme. En cathodoluminescence, les paires électron-trou sont obtenues par des collisions élastiques et inélastiques entre les atomes du semi-conducteur et les électrons énergétiques, ce qui va élargir la zone sondée. Les porteurs libres, qui vont relaxer vers les BQs, sont en fait créés dans un volume en forme de poire nettement plus large que le faisceau initial. Un dernier paramètre à prendre en compte en μCL comme en μPL est justement la diffusion des excitons dans le matériaux. Les porteurs une fois créés peuvent diffuser dans la couche sur des distances variant de quelques nm à quelques μm selon la qualité structurale avant de relaxer vers des boîtes [Bar03]. Dans nos BQs (11-20) la longueur de diffusion semble réduite puisque, comme nous le verrons, il est possible de sélectionner la luminescence d'un petit nombre de boîtes directement avec le faisceau d'électron.

La densité de BQs de GaN dans AlN en phase cubique comme en phase hexagonale (11-20) est très difficile à maîtriser et relativement grande (10^{11} cm^{-2}). Une explication à cette difficulté de croissance a été apportée par les études de microscopie électronique en transmission (TEM). Pour les boîtes cubiques et hexagonales (0001), il a été montré que la nucléation se faisait préférentiellement en bord de dislocation. Comme les boîtes sont auto-organisées, il est probable que les dislocations, en grand nombre dans les nitrures, jouent le rôle de centres de nucléation. Néanmoins en augmentant la température de croissance, pour accroître le rayon de capture, et en optimisant la quantité de GaN déposée, il a été possible de diminuer un peu la densité jusqu'à 5.10^{10} cm^{-2} pour les boîtes (11-20). Avec de telles densités il est malgré tout impossible d'isoler directement une boîte unique en μPL , ni de travailler confortablement en cathodoluminescence, car la moindre vibration du montage nous fera perdre la zone étudiée. Il faut donc changer de stratégie et isoler un minimum de boîtes directement sur l'échantillon. Pour limiter le nombre de BQs sondées, on peut soit utiliser un masque opaque d'aluminium contenant des ouvertures de quelques centaines de nm, soit directement graver la couche active de l'échantillon en ne laissant intacte que des petits plots de quelques centaines de nm, appelés mésas.

Réalisation de mésas par lithographie électronique et gravure ICP

Nos premiers essais pour isoler une BQ unique en μCL et en μPL ont été faits sur des échantillons à mésas. Les étapes de fabrication sont résumées dans la Figure 3.1 On commence par déposer à la tournette quelques centaines de nanomètres d'une résine électro-sensible sur l'échantillon (dans notre cas de l'UV3) qui est ensuite recuite à 135°C . Puis par lithographie électronique (réalisée avec un MEB dédié à cette utilisation) la résine est insolée suivant la forme des motifs que l'on désire graver, recuite à 145°C et développée par du LDD26W. Ceci conduit alors à un masque en résine UV3 avec des ouvertures aux endroits insolés. On dépose alors une couche de 50 nm de Nickel par évaporation cathodique, qui après lift-off ne restera accroché qu'aux endroits précédemment développés. La dernière étape consiste à graver la couche

épitaxiée par gravure ICP chlorée (Inductively Coupled Plasma), qui est une forme de gravure ionique réactive permettant de régler indépendamment le caractère mécanique ou chimique de l'attaque. Après avoir dissous le masque de Nickel restant à l'acide nitrique dilué on obtient des petits plots isolés de couche active. Pour pouvoir se repérer plus facilement sur l'échantillon, nos mésas sont regroupés par paquets d'une cinquantaine, en leur donnant des tailles différentes et des agencements asymétriques, comme représenté sur la Figure 3.2(a). Comme seules les plus petites mésas nous intéressent, on les positionne entre deux plus grosses pour mieux les repérer lors de la visualisation. Les motifs de 50 mésas sont à leur tour répliqués plusieurs dizaines de fois sur l'échantillon. Cet agencement permet de se repérer facilement sur l'échantillon et de retrouver d'un jour sur l'autre une méssa intéressante.

Expérimentalement il nous a été difficile d'obtenir des mésas d'une taille inférieure à 200 nm, même pour des insulations de taille nominales de 100 nm. Pour que les plus petites ouvertures de résines soient correctement développées la dose d'électrons que notre MEB doit envoyer entraîne un élargissement de la zone insolée. En conséquence, comme on arrive à le voir sur la Figure 3.2(b) le nombre de BQs est encore grand sur les plus petites mésas. Heureusement la densité de BQs n'étant pas homogène, ces tailles de plots nous ont permis d'isoler le spectre de quelques boîtes. L'avantage principal des mésas en μ -spectroscopie est de permettre une très bonne extraction de la luminescence par les faces latérales des plots, évitant ainsi de perdre la majeure partie des photons en réflexion totale interne. Le principal inconvénient provient malheureusement aussi de ces faces latérales. La BQ dans une petite méssa est très proche des interfaces, et donc peut être fortement influencée par des charges qui s'y piègent ou par des effets de courbures de bandes. Comme nous le verrons par la suite, la diffusion spectrale dans une méssa est très importante. Le deuxième inconvénient est l'aspect destructif de cette technique : si la gravure se passe mal, l'échantillon est perdu.

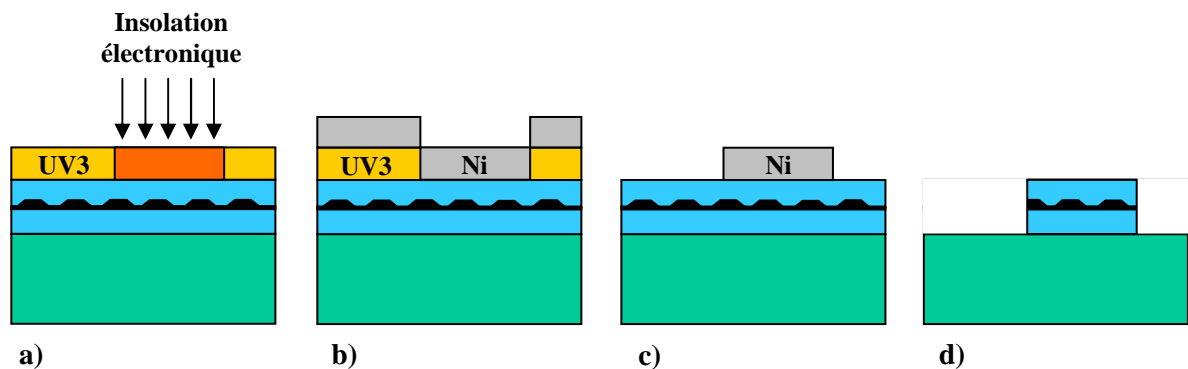


Figure 3.1 – Différentes étapes d'élaboration des mésas : a) dépôt à la tournette de la résine UV3 et lithographie électronique, b) Développement de la résine et dépôt de nickel, c) lift-off du nickel, d) gravure de la méssa par ICP (SiCl4).

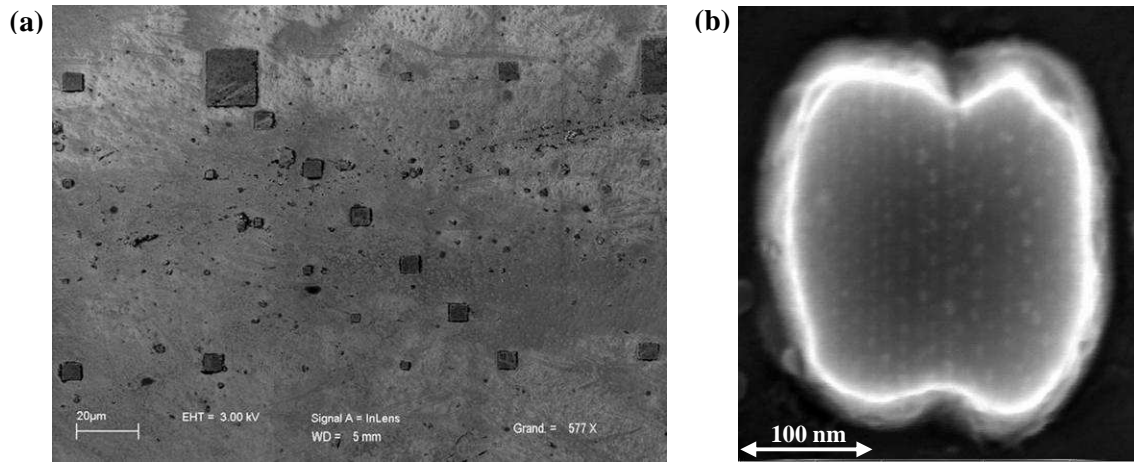


Figure 3.2 – Photos de mésas obtenues par microscopie électronique à balayage : (a) ensemble de mésas de tailles allant de 15 μm à 250 μm , (b) méssa de 250 μm sur laquelle on peut distinguer les BQs alignées du plan de surface.

Réalisation d'un masque en aluminium par « lift-off » de nano-billes de polystyrène

Nous avons souvent travaillé avec des masques en aluminium car cette technique présente l'avantage d'être réversible dans les nitrures. En effet, l'acide chlorhydrique permet de dissoudre facilement le masque sans endommager l'échantillon (ce qui n'est pas le cas des matériaux II-VI). Nous aurions donc pu, comme le font couramment les spectroscopistes qui travaillent sur boîtes uniques, faire des masques métalliques et dessiner les ouvertures par lithographie électronique exactement de la même manière que pour les mésas. Cependant, comme notre étude était relativement exploratoire, il était nécessaire de pouvoir faire des masques assez facilement, d'une part pour interagir rapidement avec les chercheurs étudiant la croissance des boîtes, et d'autre part pour ne pas perdre trop de temps sur un échantillon qui pouvait s'avérer être sans intérêt. Pour cette raison, nous avons utilisé une technique classique et simple pour faire des masques à partir de nano-particules de polystyrène [Fis84]. L'inconvénient majeur de cette technique est que les billes sont déposées au hasard ; il est donc impossible de se repérer sur l'échantillon. Cependant, comme nous le verrons, la luminescence des BQs uniques se dégrade assez vite, et il est rare de pouvoir travailler sur la même boîte plus d'une journée. Dans notre cas, le repérage sur l'échantillon est donc un problème secondaire.

Les différentes étapes d'élaboration de ces masques sont représentées sur la Figure 3.3. On commence par passer l'échantillon dans un plasma d'oxygène pour rendre la surface plus hydrophile. Puis on dépose une goutte d'une solution colloïdale de nano-billes de quelques centaines de nm, dont la concentration aura été préalablement optimisée. On sèche alors directement l'échantillon à la soufflette d'azote et on vérifie la densité de billes au microscope optique. 100 nm d'aluminium sont ensuite déposés par évaporation cathodique. La dernière étape consiste à enlever les billes et le métal déposé dessus. Cette étape se déroule facilement, si le diamètre de la bille (ici 300 nm) est supérieur à trois fois l'épaisseur de métal déposé, ils suffi alors de frotter légèrement la surface aluminée sur du papier optique mouillé. Avec des billes de 200 nm, il est encore possible d'ouvrir les trous de la même manière, mais cette fois il est préférable de laisser tremper l'échantillon dans du trichloréthylène pour dissoudre des billes

éventuellement incrustées dans l'aluminium. La Figure 3.4 est une photo de MEB de masques obtenu par cette technique. La qualité des ouvertures est très bonne et la taille parfaitement contrôlée. C'est aussi cet aspect qui en fait une technique très souple d'utilisation, comparée à la fabrication de masque utilisant la lithographie. En effet celle-ci se termine par une attaque chimique de l'aluminium qui, si elle est mal contrôlée, peut conduire à une sur-gravure des ouvertures, et donc à un masque inutilisable.

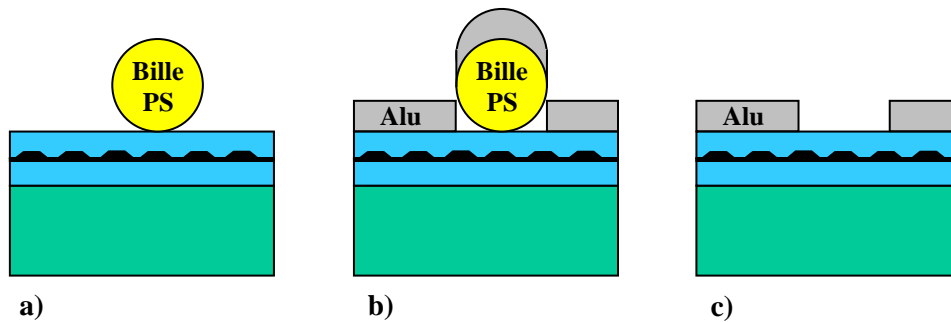


Figure 3.3 – Différentes étapes d'élaboration d'un masque non lithographié : a) Dépôt de la solution colloïdale de billes de PS, b) Dépôt d'aluminium, c) Lift-off de l'aluminium et ouverture des trous

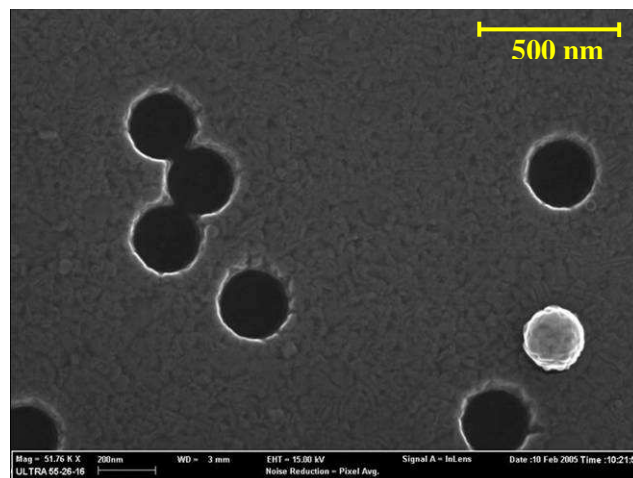


Figure 3.4 – Photo obtenue en microscopie électronique à balayage d'un masque en aluminium fabriqué par lift-off de nano-billes de polystyrène (on peut voir à droite une bille encore présente)

3.1.2 Les premiers résultats de spectroscopie sur BQ unique de GaN

Depuis les années 90, époque où les premiers spectres de boîtes quantiques uniques d'InAs ont été observés [Mar94], les techniques de microspectroscopie sont devenues de plus en plus courantes, et les propriétés des BQs de mieux en mieux comprises. Cependant, ce n'est que très récemment que des BQs isolées de GaN ont pu être observées. Cette difficulté provient en partie

d'une moins bonne maturité des nitrures comparée à d'autres semi-conducteurs comme les arséniures, mais peut aussi s'expliquer par des propriétés intrinsèques aux hétérostructures GaN comme le champ électrique interne, ainsi qu'à des difficultés expérimentales propres à l'optique UV.

Résultat de μ CL

La première observation du spectre de luminescence d'une BQ unique de GaN a été effectuée en cathodoluminescence sur des boîtes auto-assemblées de GaN sur AlGaIn non recouvertes faites par MOCVD [Pet99]. Les auteurs ont pu corrélérer des images MEB de haute résolution des BQs avec les images correspondantes de CL à la longueur d'onde d'émission des boîtes. Ils ont montré que les spots d'émission étaient superposés avec la position des boîtes. Cependant les BQs étudiées avaient des tailles typiques de 100 nm par 40 nm, ce qui conduit à des propriétés de confinement quasiment inexistantes pour l'exciton piégé. Il se comporte alors comme dans le semi-conducteur massif.

Résultats de μ PPL

Les premiers résultats de spectroscopie de boîte unique de GaN dans AlN datent vraiment de 2004 et ont été obtenus par S. Kako de l'équipe de Y. Arakawa de l'université de Tokyo [Kak04]. En travaillant sur un échantillon de BQs auto-assemblées (de taille typique 4 nm par 20 nm), faites en MOCVD, ils ont pu isoler la luminescence d'une BQ unique et étudier son comportement en puissance. De cette manière, ils ont ainsi pu mettre en évidence le biexciton et lui ont trouvé une énergie de liaison négative de 30 meV. Rappelons que comme cette transition met en jeu deux excitons, son intensité de luminescence suit une évolution quadratique avec la puissance, et son énergie d'émission est décalée de celle de l'exciton par les interactions coulombiennes entre porteurs. L'énergie négative du biexciton obtenue peut s'expliquer par la présence du champ électrique interne qui sépare fortement les électrons et les trous, augmentant du même coup les interactions électrons-électrons et trous-trous. Il est important de noter que la luminescence de boîtes uniques n'est séparable que dans la partie haute énergie du spectre (correspondant donc aux petites boîtes), alors que dans tous les autres systèmes, il est possible d'isoler des raies fines dans les parties haute et basse énergie de la distribution des BQs. De plus les largeurs de raies sont au mieux de 6 meV ce qui est trois ordres de grandeur plus large que dans les BQs d'InAs. Les auteurs ont identifié cet élargissement comme étant de la diffusion spectrale, résultant de fluctuations de champ électrique local au voisinage de la BQ. Nous reviendrons en détail sur l'explication de ce phénomène.

Par la suite une équipe de l'université de Stanford en collaboration avec celle de Tokyo a réussi à faire des mesures de corrélations de photons sur boîte unique GaN, mettant, entre autre, en évidence que la luminescence des pics fins provient bien d'une BQ unique [San05]. Ces deux dernières années l'équipe de l'université de Tokyo s'est intéressée à l'influence sur une boîte unique d'un champ électrique appliqué dans la direction de l'axe de croissance [Nak05], et perpendiculairement à cet axe [Nak06]. Dans les deux cas, ils ont pu rendre compte des évolutions de l'effet Stark confiné quantique en modélisant l'exciton dans une boîte hexagonale soumis aux mêmes champs électriques. Très récemment, tous ces acteurs, qui travaillent en collaboration, ont reporté dans la référence [Kak06] la réalisation d'une source de photon unique à partir d'une BQ

unique GaN fonctionnant à 200 K. Ils ont réalisé, pour cela, des expériences d'auto-corrélation et de corrélation croisée sous excitation continue sur les spectres isolés de l'exciton et du biexciton à basse température et des expériences de corrélation sous excitation pulsée à 3.5 K et à 200 K.

3.2 Cathodoluminescence de boîtes quantiques de GaN/AlN plan a

Les premiers spectres de boîtes quantiques uniques de GaN/AlN obtenus au laboratoire ont été réalisés en cathodoluminescence par Jean-Philippe Garayt sur des BQs de GaN cubique [Gar05]. Comme la difficulté à observer une boîte unique de GaN polaire semblait liée à la présence du champ électrique interne, nous avons décidé de concentrer nos efforts sur les BQs non polaires. Les premières à avoir été fabriquées au laboratoire étant les BQs de GaN/AlN cubique, nous avons commencé nos études de microspectroscopie sur ce type d'échantillons. Par la suite, comme nous l'avons montré au chapitre 2, il s'est avéré que la croissance de nitrures dans la direction (11-20) permettait de faire des BQs dans lesquelles l'effet Stark confiné quantique semblait aussi fortement réduit [Fou05], [FouTh]. La luminescence de ces échantillons était par ailleurs bien plus intense, ce qui rendait l'étude de la boîte unique plus commode. L'essentiel de nos résultats a donc été obtenu sur ce type de BQs. Remarquons que nous parlons souvent de phase hexagonale ou cubique, alors que pour être précis il faudrait les appeler wurtzite et blende de zinc. Nous utiliserons indépendamment les deux dénominations.

3.2.1 Génération de la cathodoluminescence

La cathodoluminescence est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des semi-conducteurs à grand gap, car les électrons utilisés pour exciter la luminescence ont toujours une énergie bien supérieure à celle de la bande interdite. Dans le cas des BQs de GaN/AlN, les excitons sont créés directement dans la barrière d'AlN (6.25 eV) et pourront ensuite relaxer vers les boîtes.

Le montage expérimental se construit autour d'un microscope électronique à balayage Quanta 200 de la société FEI qui permet à la fois d'imager la surface de l'échantillon en microscopie électronique à balayage classique, et de fournir des électrons d'énergie comprise entre 500 eV et 30 keV pour générer la cathodoluminescence. La particularité de ce montage est qu'il contient un cryostat permettant de contrôler la température de l'échantillon entre 5 K et 300 K. Les photons émis sont ensuite collectés par un miroir parabolique et renvoyés dans un monochromateur Jobin Yvon HR 460. La luminescence une fois dispersée peut être détectée soit par une caméra CCD pour obtenir le spectre, soit par un photomultiplicateur pour reconstruire des cartographies de cathodoluminescence à une longueur d'onde d'émission sélectionnée. Le montage expérimental est décrit en détail dans l'annexe B.

Quand les électrons de haute énergie pénètrent dans l'échantillon, ils interagissent fortement avec les atomes par des collisions élastiques et inélastiques successives. A mesure qu'ils perdent leur énergie, ils engendrent des électrons secondaires, des électrons Auger, des rayons X, et créent des paires électrons trous dans le semi-conducteur (il faut dépenser environ trois fois l'énergie du

gap pour générer une paire électron-trou). Tous ces processus de désexcitation ont lieu dans un volume de l'échantillon en forme de poire appelé volume de génération. Les porteurs générés dans cette zone vont ensuite pouvoir diffuser avant de se recombiner radiativement dans un volume plus grand appelé volume de recombinaison, et qui va déterminer la résolution spatiale de la cathodoluminescence. La Figure 3.5(a) représente schématiquement les différentes causes de dégradation de la résolution spatiale. Le diamètre d_p du faisceau d'électrons incident peut atteindre au mieux quelques nanomètres mais dans nos conditions d'utilisation il est de l'ordre de 100 nm. La longueur de diffusion diminuant quand le nombre d'impuretés ou de dislocations augmente, on s'attend, dans les nitrures, à une faible diffusion des porteurs comme reporté dans la référence [Bar03]. Il est donc probable que ce soit le volume de génération qui limite notre résolution spatiale. Ce volume de génération a été modélisé par différentes équipes [Eve71][Mat73], donnant ainsi accès à la quantité d'énergie déposée dans l'échantillon en fonction de la profondeur z . Pour des tensions d'accélération de 5kV à 30 kV, en normalisant les énergies par l'énergie des électrons incidents et la profondeur par la longueur de pénétration suivante

$$R_e \approx \frac{0.04}{\rho} E^{1.75} \quad (3.1)$$

(R_e étant en μm , ρ en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et E en keV), l'équation décrivant l'énergie déposée en fonction de la profondeur est indépendante de l'énergie des électrons et peut s'approximer par le polynôme suivant :

$$g\left(\frac{z}{R_e}\right) = 0.6 + 6.21\left(\frac{z}{R_e}\right) - 12.4\left(\frac{z}{R_e}\right)^2 + 5.69\left(\frac{z}{R_e}\right)^3 \quad (3.2)$$

Cette formule nous permet donc de tracer l'énergie déposée dans la couche en fonction de l'épaisseur pour différentes tensions d'accélération des électrons (Figure 3.5(b)). Plus on accélère les électrons, plus l'énergie est libérée profondément dans le matériau. En changeant la tension d'accélération il est donc possible de sonder des couches plus ou moins profondes de l'échantillon. Par exemple, dans nos échantillons habituels sur substrat SiC constitués d'un plan de boîtes de GaN encapsulé entre deux couches d'AlN de 30 nm, la tension optimum pour créer le maximum de paires électron-trou dans la région du plan de boîtes est de 6 kV.

Lors de nos expériences de μCL si l'échantillon était masqué nous travaillions effectivement à une tension proche de 6kV pour créer le maximum de photons. En revanche, lors des mesures où nous avons essayé d'isoler au mieux la luminescence de boîtes uniques sur des échantillons non masqués, nous avons remarqué qu'il était possible d'isoler le signal d'un minimum de BQ en travaillant à la tension d'accélération maximum (30 kV). Les simulations Monte-Carlo de la Figure 3.6 réalisées avec le programme Casino illustrent bien l'influence de la tension d'accélération sur la résolution spatiale. Dans ces simulations, le logiciel a calculé les trajectoires de 500 électrons subissant des collisions aléatoires avec les atomes de notre échantillon, et a reconstruit de cette manière le volume de génération pour des tensions d'accélération de 6 kV et 30 kV. Comme le montre la Figure 3.6(a), à faible tension d'accélération, la poire d'excitation est assez large au niveau du plan de boîtes, tandis qu'à forte tension d'accélération, le faisceau d'électrons ne s'est presque pas élargi (cf. Figure 3.6(b)), et la zone où les boîtes sont excitées est déterminée par le diamètre d_p du faisceau incident éventuellement corrigé de la diffusion des porteurs.

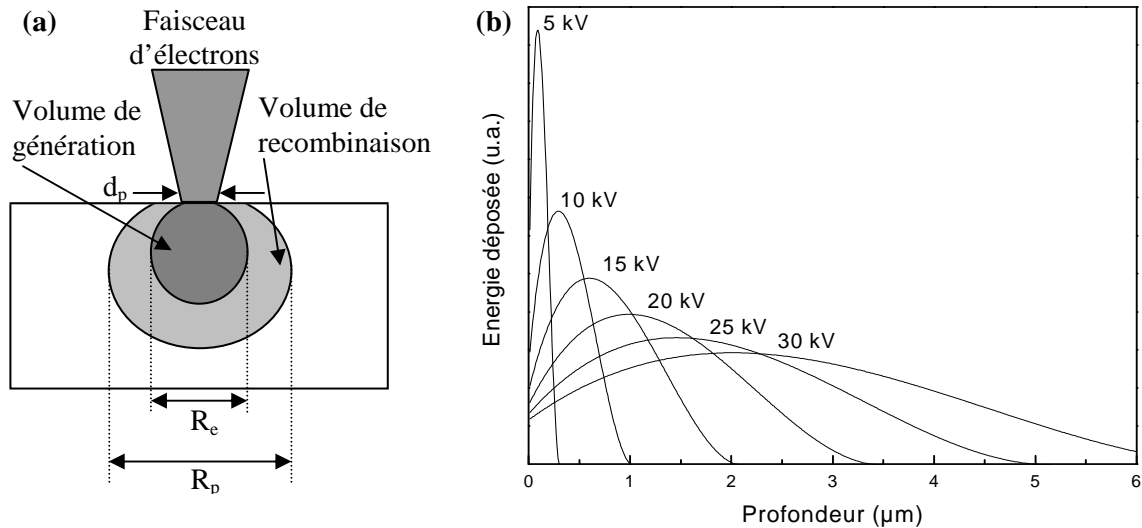


Figure 3.5 – (a) schéma représentant l'interaction du faisceau d'électrons avec le semi-conducteur. Les porteurs sont créés dans le volume de génération puis diffusent avant de se recombiner dans le volume de recombinaison. (b) Ce modèle simplifié de volume de génération sphérique permet de calculer l'énergie déposée en fonction de la profondeur dans une couche d'AlN pour différentes tensions d'accélération.

3.2.2 Spectres de CL d'une boîte unique de GaN/AlN cubique

Le premier échantillon étudié en CL, a été fabriqué en MBE comme décrit dans le chapitre 1, sur un pseudo-substrat composé de $3 \mu\text{m}$ de SiC-3C déposé par MOCVD sur un substrat de Si (001). Il contient un unique plan de boîtes quantiques de GaN encapsulé entre deux couches d'AlN de 40 nm. Les BQs présentent une hauteur et un diamètre moyens respectivement de 1.6 nm et 13 nm. Pour s'affranchir d'une densité relativement élevée ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), l'échantillon a été gravé pour former des mésas dont les plus petites atteignent 200 nm de côté. Grâce à la faible épaisseur de la couche épitaxiée, il a pu être gravé jusqu'au SiC ce qui permet une évacuation efficace des charges apportées par le faisceau électronique car SiC est un bon conducteur. C'est un point important car nous verrons que les problèmes d'accumulation de charges sont critiques pour les expériences de μCL . Les mêmes mesures faites sur substrats saphir sont quasiment impossibles.

A mon arrivée au laboratoire, les premiers spectres de BQs uniques de GaN cubique, avaient déjà été obtenus par Jean-Philippe Garayt (cf. Figure 3.7(b), Figure 3.8(a)) [Gar05]. Les spectres que j'ai réalisés par la suite ont confirmé les premiers résultats. A basse température, et sur les plus petites mésas, il est possible d'isoler des raies fines de BQs uniques, toujours dans la partie haute énergie de la distribution des boîtes et d'autant plus fines qu'elles sont à haute énergie. La Figure 3.7 représente des spectres typiques de BQs isolées obtenus à 5 K avec une tension d'accélération de 6 kV. Les largeurs à mi hauteur des raies de luminescence varient entre 2 meV et 8 meV selon les boîtes étudiées, ce qui est bien plus faible que les largeurs obtenues sur boîtes hexagonales dans la référence [Pet99], mais nettement plus large que celles observées dans d'autres systèmes comme les BQs d'InAs ([Mar94]) et même dans les BQs d'InGaN ([Rac03]). Un autre résultat frappant est la forte asymétrie de la raie qui présente systématiquement des structures ou une aile basse énergie. Ce résultat a d'abord été interprété comme la manifestation

d'un fort couplage de l'exciton confiné avec les phonons longitudinaux acoustiques (LA), comme cela avait pu être observé dans une moindre mesure dans les BQs II-VI ([Bes01]). Cependant, il serait difficile de trouver des phonons LA suffisamment énergétiques pour étaler le spectre jusqu'à 50 meV sous la raie 0-phonon. De plus, si l'asymétrie de la raie à basse température était due à un couplage aux phonons LA, l'effet devrait être d'autant plus spectaculaire à plus haute température, ce qui n'est pas observé à la Figure 3.8. L'origine de la largeur et de la forme de raie est plus certainement reliée à des phénomènes de fluctuations de charge dans l'environnement proche de la BQ qui induisent des variations de champ électrique local. Nous détaillerons plus en détail ces phénomènes d'effets de charges dans le paragraphe suivant, dédié à la diffusion spectrale. Le spectre de la Figure 3.7(c) est le plus fin que nous ayons observé en CL, et a été obtenu sur un échantillon non gravé, simplement en travaillant à 30kV et en focalisant au mieux le faisceau d'électrons.

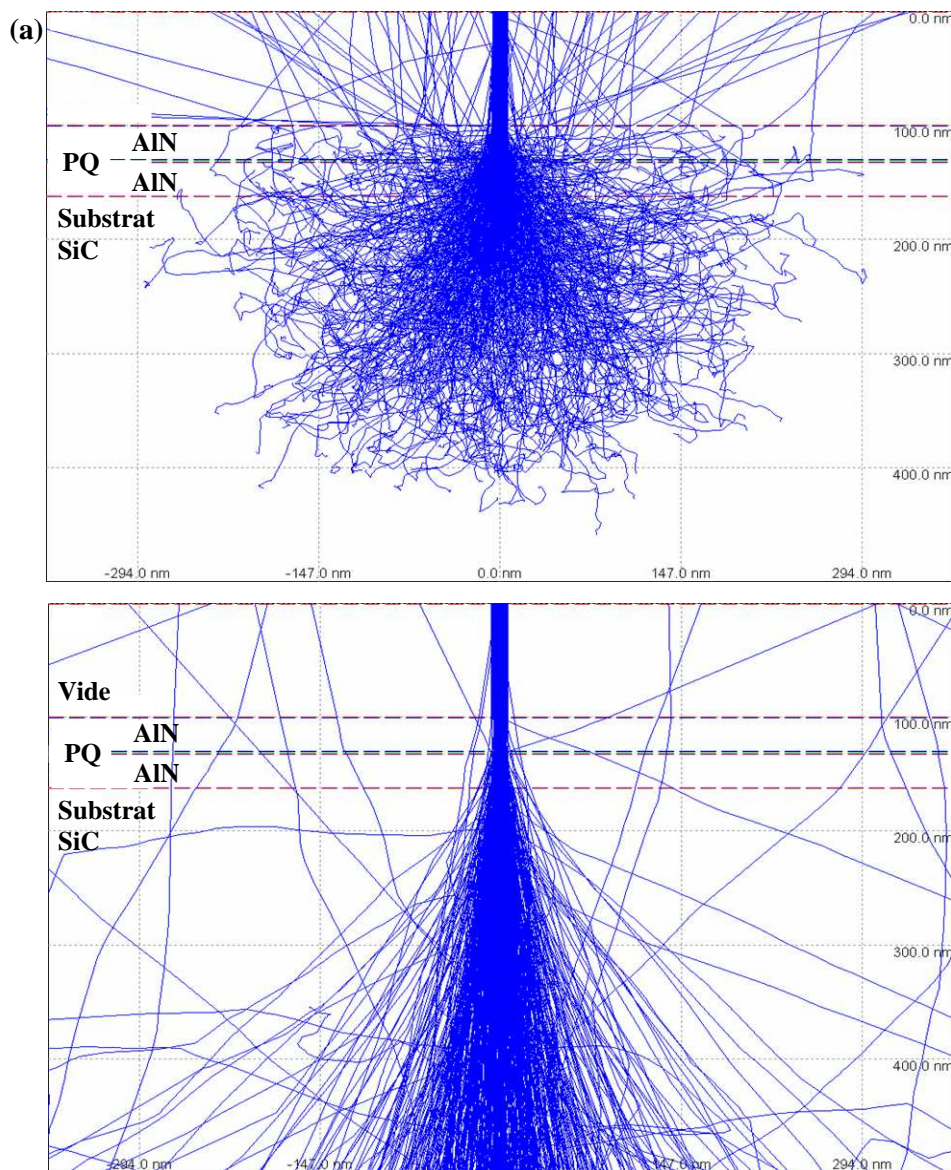


Figure 3.6 – Simulation Monte-Carlo effectuée avec le logiciel Casino, représentant la trajectoire de 500 électrons pénétrant dans un puits quantique de GaN (2nm) entouré de barrière de 30 nm d'AlN sur substrat de SiC, avec des tensions d'accélération de (a) 6 kV et (b) 30 kV.

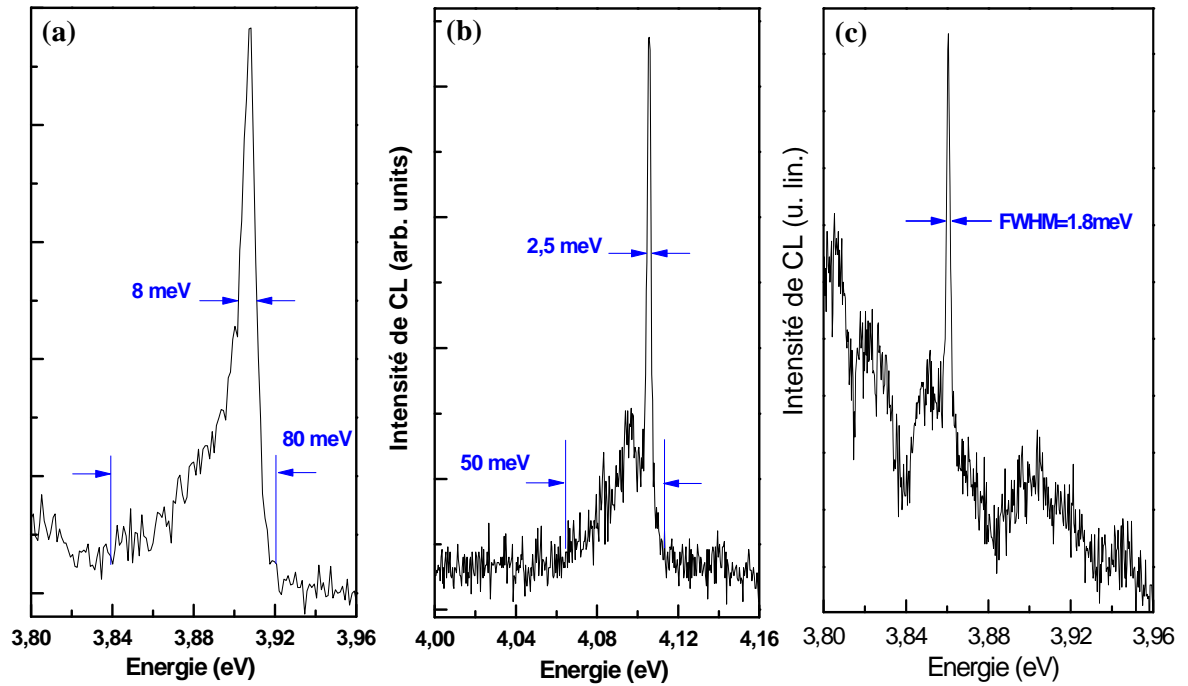


Figure 3.7 – Spectres de BQs uniques de GaN dans AlN cubique réalisés en μ CL à 5 K. (a) et (b) sont obtenus sur des mésas d'environ 200 nm à une tension d'accélération de 6 kV, et (c) sur un échantillon non gravé avec une tension d'accélération de 30 kV.

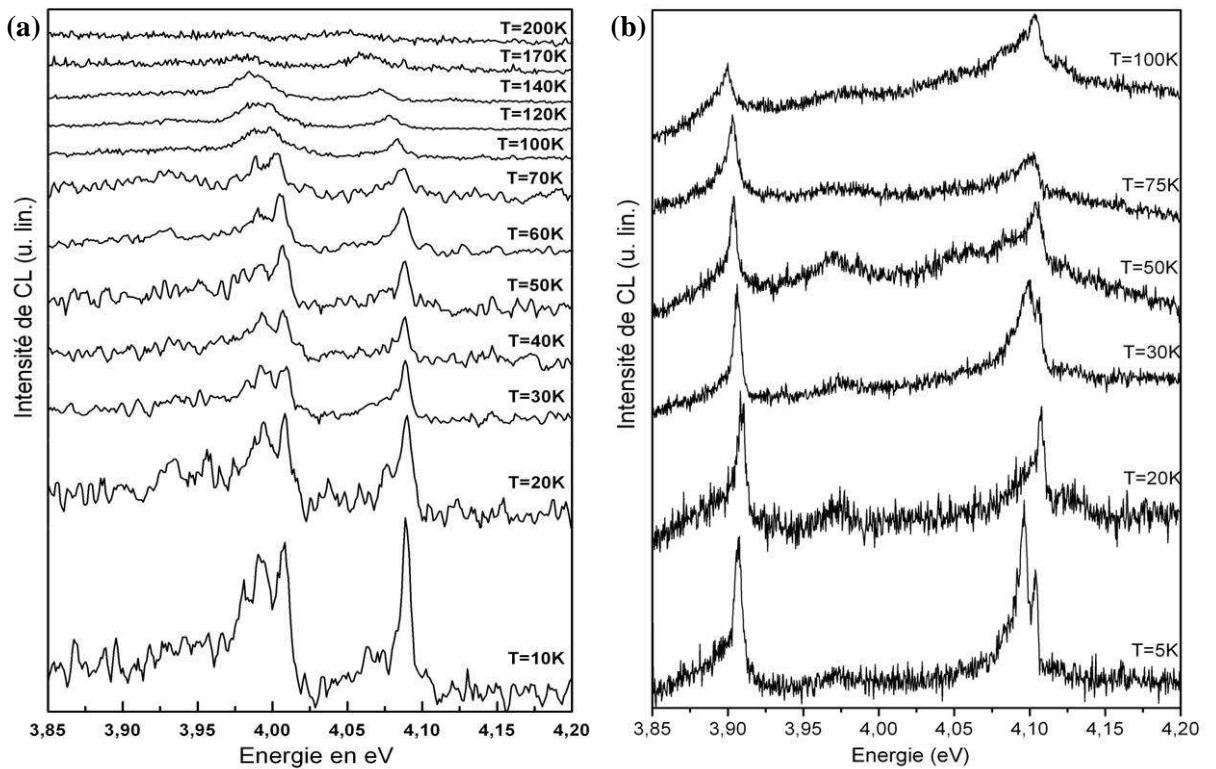


Figure 3.8 – Spectres de BQs uniques de GaN dans AlN cubique réalisé en μ CL à différentes températures.

3.2.3 Spectre de CL d'une boîte unique de GaN/AlN (11-20)

Les résultats obtenus en cathodoluminescence sur les BQs de GaN hexagonal en orientation (11-20) sont assez semblables à ceux présentés précédemment pour les boîtes cubiques, mais ces échantillons luminescent plus intensément et la probabilité d'isoler un spectre de boîte unique sur une méso est nettement plus grande. Comme la phase cubique est une phase métastable, le nombre de dislocations créées en cours de croissance est toujours plus grand que pour la phase hexagonale. La perte de luminescence dans les échantillons de phase cubique peut certainement s'expliquer par des recombinaisons non radiatives sur les dislocations en grand nombre ([Das01], [Ros97]) au moment de la relaxation des paires électron-trou vers les boîtes. En moyenne, les raies isolées sur les boîtes (11-20) sont plus fines qu'en cubique, mais de forme assez semblable. Comme le montre la Figure 3.9, les raies peuvent présenter trois types de comportement. Le plus souvent, elles sont assez larges (quelques meV) et asymétriques comme sur le spectre (a), avec la même traînée basse énergie que nous avons observé en cubique. Mais les raies peuvent être également plus fines avec une largeur de l'ordre du meV comme sur les spectre (b) et (c). Dans ce cas, elles sont souvent accompagnées d'une raie fine de plus faible intensité située quelques meV à plus basse énergie (cas (b)). Nous verrons que ces formes de raie sont encore une fois probablement liées à des interactions avec des charges piégées dans l'environnement de la BQ.

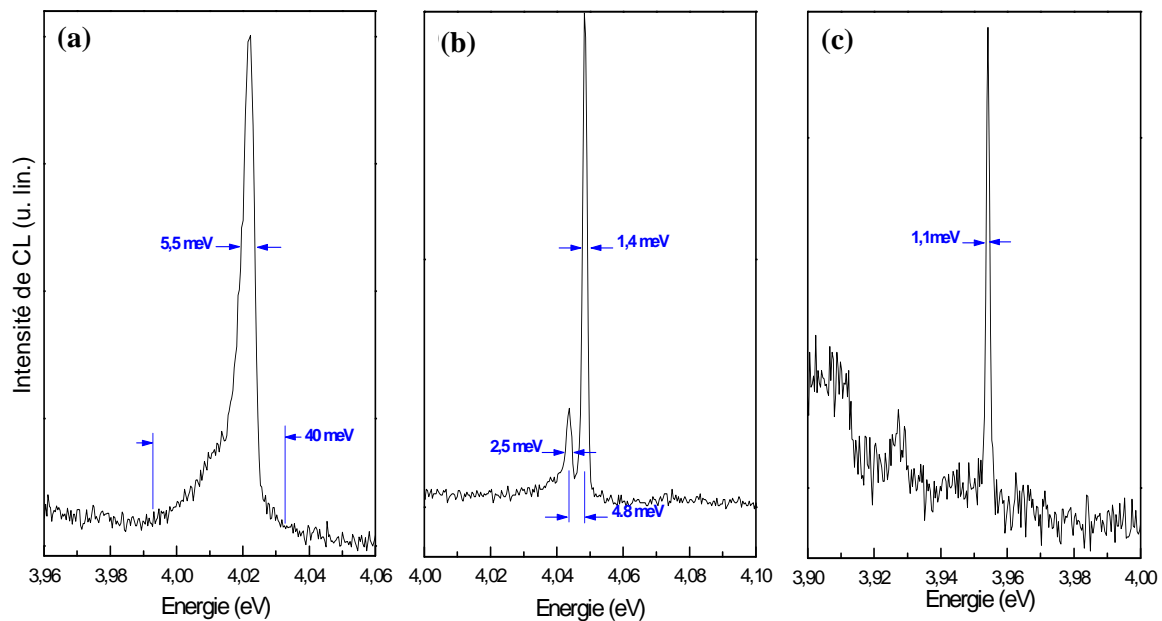


Figure 3.9 - Spectres de BQs uniques de GaN dans AlN (11-20) réalisés en μ CL à 5 K. (a) est obtenu sur une méso d'environ 200 nm à une tension d'accélération de 6 kV, et (b) et (c) sur un échantillon non gravé avec une tension d'accélération de 30 kV.

Nous avons donc réussi à obtenir des spectres de CL de BQs uniques de GaN/AlN de structure wurtzite (11-20) et blende de zinc. Dans les deux cas, nous n'avons pu les isoler que dans la partie haute énergie de la luminescence correspondant aux toutes petites boîtes. Les raies sont toujours assez larges (1 à 8 meV), et généralement asymétriques ou bien présentant une raie satellite de plus faible intensité située 4-5 meV à plus basse énergie. Nous montrerons que la largeur et la forme des raies sont probablement contrôlées par des effets de charge.

C'est avec des échantillons de BQs de GaN (11-20) que nous avons vraiment développé et utilisé la technique décrite précédemment qui consiste à travailler à une tension d'accélération de 30 kV et à optimiser la focalisation sur l'imagerie de CL pour avoir la meilleure résolution spatiale possible. Cette technique s'est imposée d'elle-même quand nous avons constaté que les cartographies de CL filtrées à une longueur d'onde d'émission des boîtes se présentaient sous la forme de spots lumineux alignés selon [1-100] (cf. paragraphe 2.5, Figure 2.27 et Figure 2.28). Parallèlement, les spectres obtenus en mode spot (c'est-à-dire sans balayage du faisceau d'électrons) sont très structurés. On montre même sur la Figure 3.10 qu'il est possible par cette technique d'isoler le signal d'une BQ unique (b) et de l'imager en CL (a). La taille de la tache de luminescence semble bien être la convolution d'un émetteur quasi-ponctuel (la BQ) avec un faisceau électronique de diamètre 100 nm. La diffusion des porteurs créés au cours de l'excitation semble donc effectivement négligeable dans nos échantillons, car elle n'induit aucune perte de résolution.

Cependant, s'il est possible d'imager en CL une BQ unique, la réciproque n'est pas vraie. Une tache de luminescence en imagerie contient généralement la contribution de plusieurs boîtes. Nous avons vu au paragraphe 2.5 que l'origine de cet alignement de la luminescence dans les cartographies de CL était difficile à expliquer. Comme régulièrement des zones alignées ne luminescent jamais nous supposons que certains défauts non radiatifs comme les dislocations migrent en cours de croissance à cause des contraintes anisotropes et se regroupent suivant des lignes. Mais ce phénomène ne suffirait pas à expliquer l'alignement de la luminescence, car beaucoup de rangées de spot brillant existent sur une largeur spectrale plus faible que celle du spectre de l'ensemble des boîtes. Ceci suggère que soit la hauteur des BQs est corrélée suivant une ligne, soit la couche de mouillage subit des fluctuations d'épaisseur dans une direction décalant la luminescence de toutes les boîtes qui se trouvent au dessus. La première hypothèse est en cours de vérification, mais la seconde semble assez cohérente avec les résultats de PLE et les premières images de TEM.

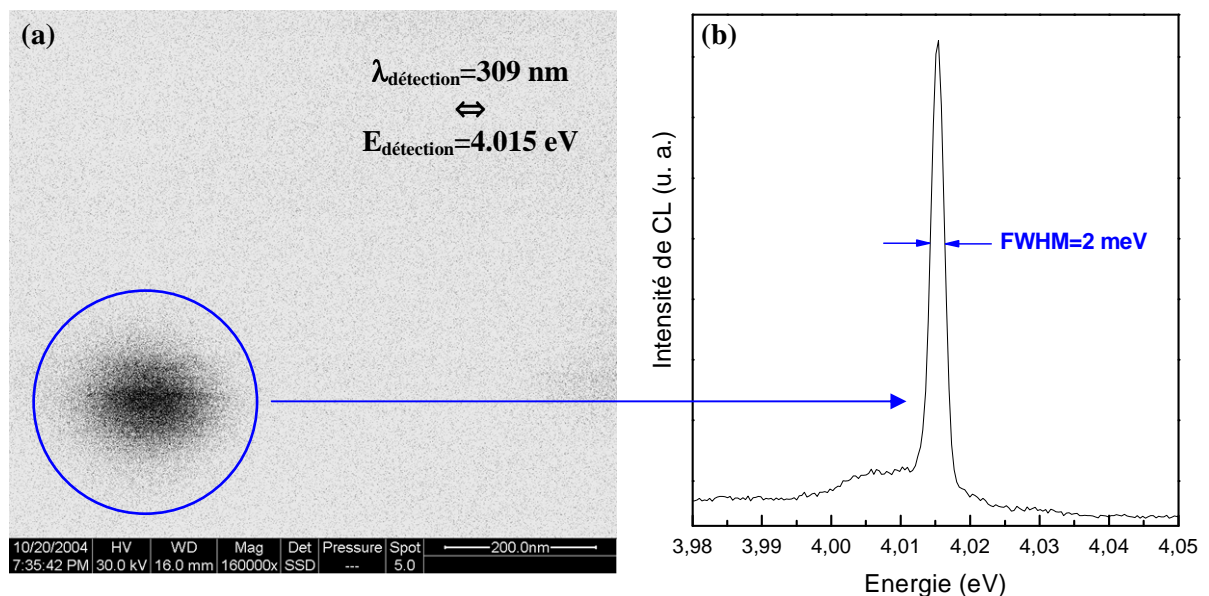


Figure 3.10 – (a) Image de CL d'une BQ unique de GaN (11-20) obtenue avec une tension d'accélération de 30 kV et filtrée à la longueur d'onde 309 nm. (b) Spectre de CL correspondant.

En travaillant à la tension d'accélération la plus forte (30 kV), il est possible d'améliorer la résolution des cartographies de CL car le plan de boîtes est situé dans la queue de la poire d'excitation et la longueur de diffusion des porteurs est faible. Nous avons pu de cette manière isoler la luminescence de quelques BQs uniques, et mettre en évidence un alignement de la luminescence selon la direction [1-100].

3.2.4 Difficultés expérimentales

Malgré ces résultats encourageants, la CL s'est avérée être une technique difficile pour l'étude de la boîte unique. Tout d'abord, le substrat doit être conducteur pour évacuer les électrons du faisceau incident, sans quoi les charges s'accumulent et il se crée un effet de miroir électrostatique. C'est pour cette raison que nous n'avons jamais réussi à étudier les échantillons de BQs de GaN (0001) fait sur substrat saphir en μ CL. Ce problème existe aussi, mais dans une moindre mesure, sur nos échantillons. Le but étant de focaliser un faisceau d'électrons toujours sur une même zone de 200 nm, les charges finissent souvent par s'accumuler et par dévier le faisceau. Lors de l'acquisition d'un spectre, il est difficile de savoir précisément combien de temps les électrons excitent effectivement la méso (le faisceau est régulièrement dévié de la méso le temps que les charges s'évacuent). Une des solutions consiste à travailler en mode image et non plus en mode spot pour pouvoir voir la dérive de la méso et la corriger en temps réel. Mais comme le montage n'est pas équipé de platines piézoélectriques, c'est une manœuvre très délicate. Les échantillons masqués, en revanche, ne posent pas de problèmes, puisque le masque en aluminium permet d'évacuer rapidement les charges.

Un autre problème de la CL est celui des dépôts. Il est bien connu que l'utilisation d'un MEB salit l'échantillon aux endroits sondés par un dépôt de carbone. C'est ce que nous avons régulièrement observé dans les zones balayées longtemps par le faisceau électronique (cf. Figure 3.11(b)). Mais le plus gênant est de travailler à basse température (~ 5 K), car dans ces conditions, l'échantillon est un des points les plus froids de la chambre, et donc les molécules de gaz, en nombre encore conséquent dans un vide de 10^{-7} mbar, vont toutes se coller dessus. A cela s'ajoute le fait que ces molécules sont souvent ionisées par le faisceau et quand l'échantillon se charge négativement faute d'évacuer les électrons assez vite, il attire à lui toutes ces molécules positives, ce qui accélère encore le processus. La Figure 3.11(a) représente ce type de dépôt qui est moins important dans la zone rectangulaire directement balayée par les électrons. De manière générale, le dépôt est plus important autour de la zone de travail que directement sous le faisceau, mais toutes les deux ou trois heures, on finit quand même par perdre le signal de luminescence des boîtes et il est impératif de réchauffer l'échantillon pour désorber ce dépôt.

Le problème principal de cette technique est qu'elle dégrade très vite les propriétés d'émission des BQs de GaN. La luminescence d'une boîte unique dure généralement moins d'une heure, ensuite le signal diminue et finit par disparaître de manière irréversible. Cet effet peut être lié à la diffusion des défauts et des dislocations induite par le faisceau d'électrons comme reporté dans la référence [Sie06], ce qui conduit à une dégradation de la CL, mais aussi à un dépôt systématique de matière carbonée dans les zones sondées par les électrons. Il est difficile de faire la différence entre ces deux types de dégradation. De plus, avec ce montage, on ne peut pas

facilement contrôler le nombre de porteurs injecté dans une boîte, car on ne peut pas changer le courant de filament, le changement de diaphragme n'est pas progressif, et en changeant la tension d'accélération on change aussi la profondeur où sont créées les paires électron-trou. Les études en fonction de la puissance sont pourtant essentielles, car elles permettent de choisir le régime d'excitation dans lequel on se trouve (faible excitation, saturation, biexciton...). Enfin, comme nous le verrons par la suite, les charges libres influencent fortement les propriétés de luminescence d'une boîte unique ; l'excitation laser est donc plus propre de ce point de vue là. Cette source d'excitation est plus souple à utiliser (la puissance se change facilement) et moins énergétique que les électrons (elle devrait moins détériorer le matériau).

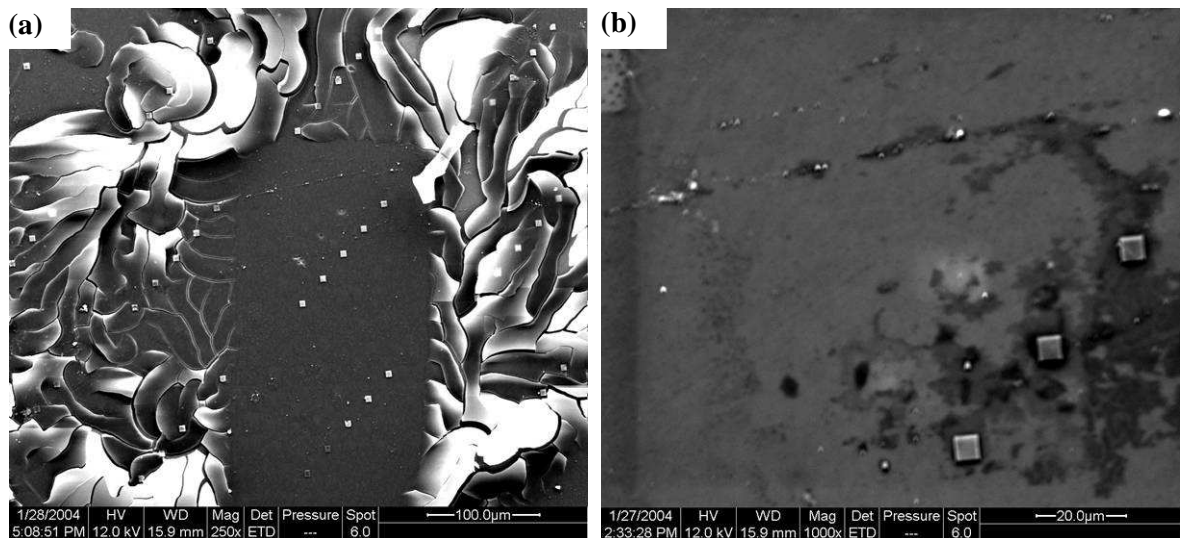


Figure 3.11 – Image de microscopie électronique à balayage (a) d'un dépôt formé après plusieurs heures d'utilisation (le balayage électronique semble avoir ralenti le phénomène dans la partie centrale) (b) d'un dépôt de carbone dans les zones où le faisceau d'électrons est resté longtemps.

Les principaux problèmes rencontrés en CL sont donc : un effet de miroir électrostatique dû à l'accumulation de charges qui dévie les électrons de la mésa, une dégradation des BQs sous faisceau en une heure environ, des problèmes de dépôts réversibles ou irréversibles et la difficulté à contrôler la puissance d'excitation.

3.3 Développement d'un dispositif de μ PL dédié à l'ultraviolet

Pour pallier aux difficultés rencontrées en cathodoluminescence nous avons monté un dispositif de microphotoluminescence (μ PL) optimisé pour l'ultraviolet dont la version finale, après diverses évolutions, est représentée Figure 3.13. L'excitation est fournie par un laser Argon continu doublé dont le faisceau à 244 nm est focalisé par un objectif de microscope à lentille sur un échantillon collé dans le cryostat. Un système de visualisation permet, par l'intermédiaire d'une lampe, de lames semi-réfléchissantes et d'une caméra sensible dans l'UV, de voir les mésas gravées sur l'échantillon ainsi que le spot d'excitation laser. Des platines de translation mécanique et piézoélectrique permettent par des réglages grossiers puis fin de superposer le spot laser avec la méso pour exciter une boîte unique. La photoluminescence est ensuite collectée par le même objectif, dispersée par un spectromètre à réseau, et enfin analysée sur une CCD. Comme le développement de ce dispositif représente une part significative du travail de thèse, nous allons détailler les différentes parties de ce montage en insistant sur les spécificités liées aux longueurs d'onde UV.

3.3.1 Excitation

Laser

La source d'excitation dont nous disposons est un laser continu Argon *BeamLok 2065* de la société *Spectra-Physics* pouvant fournir différentes longueurs d'onde du visible à l'UV. Pour exciter des BQs de GaN, seul le faisceau à 305 nm était suffisamment intense et à haute énergie pour être utilisé. Comme l'énergie d'excitation est inférieure à celle de la couche de mouillage, les paires électron-trou sont créées par transitions croisées entre un état lié d'électron et un état de trou de la couche de mouillage [Kam01], [Vas02]. Cette excitation est encore possible pour des BQs émettant vers 330 nm, mais certainement plus pour celles qui luminescent aux alentours de 300 nm. Or ce sont justement celles qui présentent les raies les plus fines comme nous l'avons vu en CL. Les premiers essais de μ PL faits dans ces conditions n'ont effectivement donné aucun résultat. Nous nous sommes donc doté du doubleur extra-cavité *WaveTrain* de chez *Spectra-Physics* qui permet de convertir la raie à 488 nm du laser Argon en un faisceau à 244 nm avec un rendement supérieur à 10%. Le doubleur fonctionne grâce à une cavité externe contenant un cristal de BBO, et à un étalon placé dans le laser qui permet de rendre le faisceau à 488 nm monomode longitudinalement. La cavité, dont la longueur est ajustée en continu pour assurer la résonance du faisceau pompe, emmagasine alors une grande densité de photons, ce qui rend possible la conversion non linéaire de 488 nm à 244 nm dans le cristal de BBO. Ce n'est qu'à partir de l'installation de cette source laser que nous avons pu obtenir les premiers résultats de μ PL.

Focalisation

La focalisation en μ PL n'est pas cruciale si on dispose d'un laser assez puissant, et de mésas suffisamment espacées. Dans ce cas, un large spot est même gage de stabilité, car en cas de vibrations, la méso reste dans le faisceau d'excitation. Dans notre cas, il est préférable de travailler avec le spot le plus petit possible car cela nous permet de séparer plus facilement des

trous aléatoires dans les masques d'aluminium obtenus par la technique des nano-billes de polystyrène. Pour réduire la taille du spot à sa limite de diffraction, le laser passe dans un extenseur de faisceau de manière à remplir toute la pupille de l'objectif. En pratique la taille du spot est comprise entre $1\ \mu\text{m}$ et $2\ \mu\text{m}$. La collection de la PL se fait par le même objectif de microscope que la focalisation du laser d'excitation. Ce type d'optique est peu couramment adapté pour l'UV à $244\ \text{nm}$ et surtout difficilement achromatique. Pour commencer nous avons donc opté pour un objectif à miroir de type Cassegrain qui avait l'avantage d'être parfaitement achromatique. Le fonctionnement de cet objectif est rappelé Figure 3.12(a). Le faisceau laser collimaté rentre dans l'objectif par un trou au centre du miroir primaire, puis est focalisé par une combinaison d'un miroir convexe et du miroir concave. Il s'est avéré que cet objectif focalisait très mal le laser, car le spot au lieu d'être gaussien était fendu en quatre ce qui rendait les réglages difficiles et le montage instable. Cette déformation était certainement une conséquence de l'« araignée » qui tient le miroir secondaire comme on peut le voir sur la Figure 3.12(b). Nous avons donc acheté un nouvel objectif de microscope à lentille relativement achromatique chez OFR qui a donné de bien meilleurs résultats.

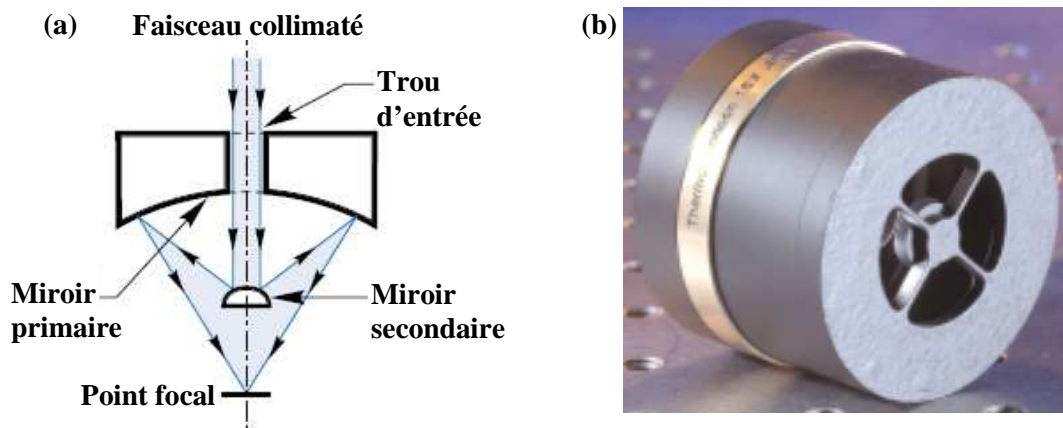


Figure 3.12 – (a) Schéma de principe et (b) photo d'un objectif de microscope à miroir de type Cassegrain

3.3.2 Collection et analyse

Il est essentiel de choisir un objectif avec la plus grande ouverture numérique possible pour collecter le maximum de photons. Comme notre objectif est à l'extérieur du cryostat, nous sommes limité par une distance de travail de 3 à 4 mm. Nous avons donc choisi un objectif de distance focale 10 mm et d'ouverture numérique $NA=0,4$. La luminescence, une fois collectée, est focalisée sur les fentes d'entrée du monochromateur par une lentille achromatique UV. D'une manière générale toutes les optiques sont spécifiques à l'UV, car la silice ordinaire absorbe cette gamme de longueurs d'ondes. Nous avons eu notamment beaucoup de problèmes avec les lames semi-réfléchissantes, car malgré les garanties des constructeurs, le laser à $244\ \text{nm}$ dissipe toujours une partie de son énergie dans les revêtements séparateurs et les matières organiques composant certaines lames séparatrices UV, ce qui finit par les détériorer. Nous nous sommes donc contenté d'une simple lame de silice UV, qui transmet donc 90% de la luminescence, mais réfléchit seulement 10% du laser.

Le signal de PL de la BQ est dispersé par un monochromateur TRIAX 550 de focale 550 mm muni de réseaux 600 tr/mm, 1200 tr/mm et 1800tr/mm blazés pour l'UV. Pour caractériser expérimentalement la résolution du monochromateur avec le réseau le plus dispersif (1800 tr/mm), nous avons mesuré la largeur des deux raies du laser Argon situées autour de 302 nm pour différentes ouvertures des fentes. L'élargissement des spectres pour des fentes de 6 μm à 100 μm est bien décrit par la fonction suivante :

$$\Delta\lambda = 0,015 + 0,35.S \quad (3.3)$$

où S représente l'ouverture des fentes en mm et $\Delta\lambda$ la largeur des raies en nm. En dessous de 10 μm $\Delta\lambda$ cesse de diminuer et tend vers 0.02 nm. Au-delà de 0.1 mm, $\Delta\lambda$ sature autour de 0.055 nm car la mesure est faite en μPL et donc la résolution n'est plus imposée par les fentes mais par la taille du spot laser. Pour ces mesures nous travaillions encore avec l'objectif Cassegrain ce qui explique la grande largeur de ce spot. Avec le nouvel objectif, nous pouvons estimer que toute la luminescence passe au moins au travers de fentes ouvertes à 0.05 mm. Pour la suite nous considérons que les raies les plus fines que nous pouvons observer sont comprises entre 0.02 nm et 0.03 nm. Il est intéressant de remarquer que plus la longueur d'onde est faible plus notre résolution en énergie se dégrade. Dans le visible à 550 nm une raie de largeur $\Delta\lambda = 0.03$ nm correspondrait en énergie à $\Delta E = 120 \mu\text{eV}$, alors qu'à 300 nm, $\Delta E = 420 \mu\text{eV}$. La luminescence est enfin collectée par un détecteur CCD backthinning (optimisé pour l'UV) refroidi à l'azote liquide, et analysée par le logiciel spectramax de Jobin Yvon.

3.3.3 Visualisation

Pour superposer une méssa avec le spot laser il est nécessaire de visualiser l'échantillon. Nous avons commandé à cet effet une caméra monochrome pour laquelle le revêtement anti-UV recouvrant habituellement la CCD n'a pas été déposé. Nous avons d'abord éclairé la surface avec une lampe blanche fibrée, mais nous avons constaté que le contraste était meilleur en utilisant une LED proche-UV (~400 nm) commerciale, d'abord parce que l'émission est plus monochromatique, mais aussi parce que notre montage est optimisé pour l'UV. Les grands déplacements du cryostat sont réalisés par une platine micrométrique trois axes mécanique, d'une précision de l'ordre du μm , c'est-à-dire légèrement insuffisante pour superposer précisément le laser et la méssa. Pour les réglages fins, l'objectif de microscope est monté sur une platine piézoélectrique deux axes, l'axe de focalisation étant moins critique. Nous pouvons ainsi optimiser les réglages de position directement en maximisant la luminescence avec les piézos.

3.3.4 Cryostat

Le dernier élément essentiel du montage est le cryostat. Nous travaillons avec un *microstat* de chez *OXFORD instruments* qui présente une grande stabilité en température. Dans la plupart des cryostats, l'échantillon est inséré jusqu'à la fenêtre par une tige métallique, si bien que lorsque la température change la dilatation du métal sur une grande longueur entraîne un déplacement important de l'extrémité de la tige, et donc une mauvaise stabilité. Dans le *microstat*, en revanche, la fenêtre se dévisse et l'échantillon est collé directement à l'intérieur du cryostat sur un support optimisé pour compenser la dilatation en température. Le constructeur donne une dérive du support de 0.15 μm /heure pour une température constante.

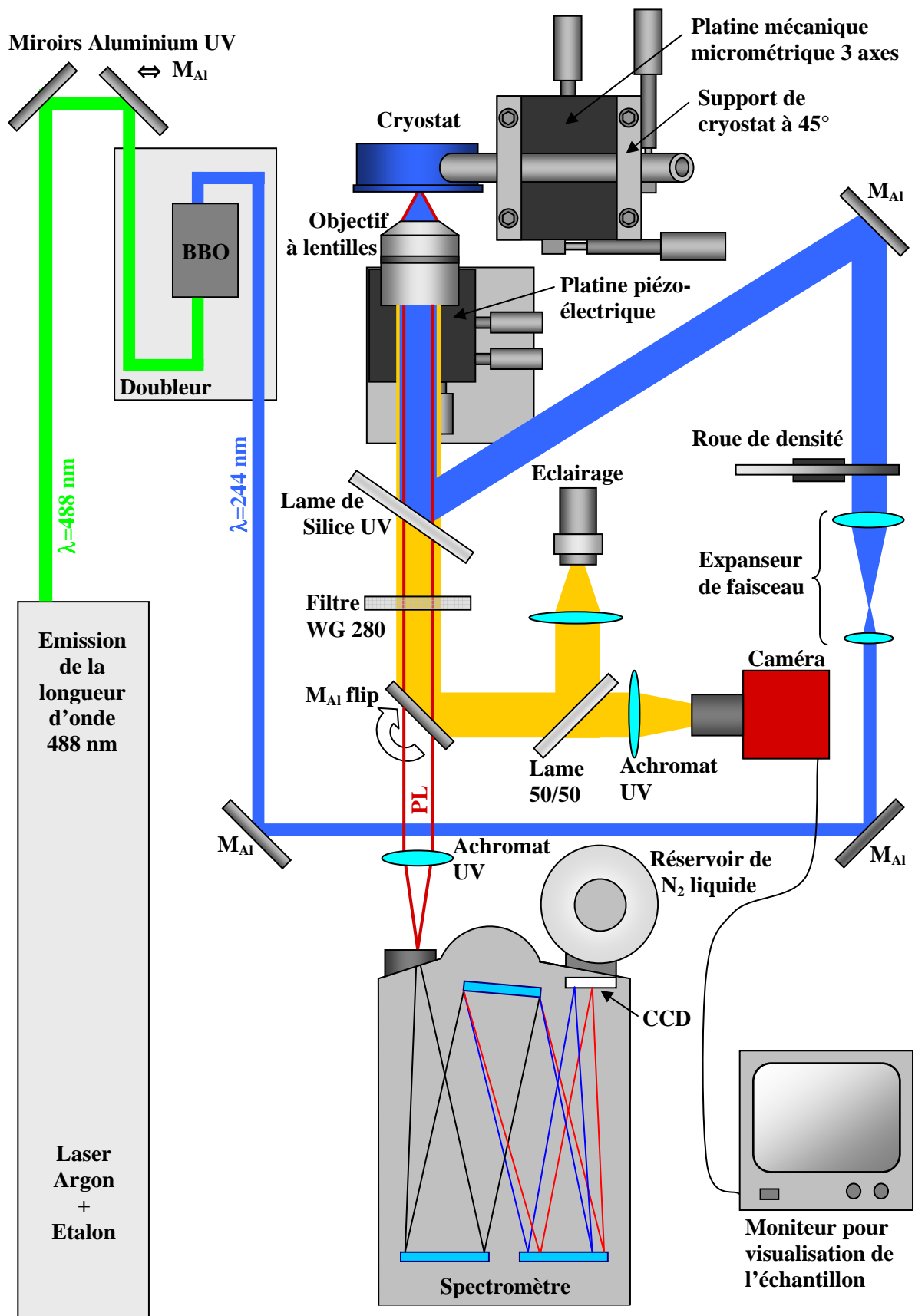


Figure 3.13 – Version finale du dispositif expérimental de μ PL conçu pendant la thèse.

3.4 Largeurs de raie et diffusion spectrale

3.4.1 Largeur et formes de raie des BQs de GaN plan a

Le montage de μ PL une fois optimisé, nous a permis d'étudier la luminescence de BQs uniques de GaN/AlN. Nous ne montrerons ici que les résultats sur les boîtes (11-20), car l'échantillon de BQs de GaN cubique utilisé dans les premières expériences de CL a été dégradé et les plus récents n'ont donné que peu de résultats sur ce montage. Nous présenterons par la suite des spectres typiques de ces BQs sans détailler l'origine des échantillons dont ils sont issus, car les résultats sont qualitativement les mêmes. La Figure 3.14 représente trois spectres de μ PL faits à basse température dans des conditions d'excitation similaires, mais pour des ouvertures de masque de plus en plus petites. Comme en μ CL, nous ne parvenons à isoler des raies de boîtes uniques que dans la partie haute énergie du spectre et plus précisément au-delà de 3.8-3.9 eV. Sur certains échantillons, pour lesquels la quantité de GaN déposée est réduite au minimum requis pour induire une transition, les boîtes sont en moyenne plus petites et donc l'énergie d'émission plus haute (~ 4.1 eV). Dans ce cas, il est possible d'isoler des structures fines sur presque toute l'étendue du spectre. Cependant si on peut isoler des raies de largeur très faible comme sur la Figure 3.14(c), on observe la plupart du temps des raies larges et irrégulières comme en CL. La Figure 3.14(b) donne une explication possible de ce phénomène. A haute énergie, ces structures larges se composent en fait de plusieurs raies fines, qui ne sont plus séparées à basse énergie. Le but serait maintenant de comprendre pourquoi les raies fines s'agencent par paquets. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, on soupçonne que les BQs plan a soient de taille assez homogène le long d'une ligne et que l'épaisseur de la couche de mouillage fluctue. Il est donc probable que chaque paquet de raies provienne des boîtes d'une même ligne, et leurs énergies de transition devraient être assez proches. Une autre explication consiste à considérer que chaque ligne correspond à un état de charge différent d'une même boîte. Nous détaillerons dans le prochain paragraphe ce mécanisme.

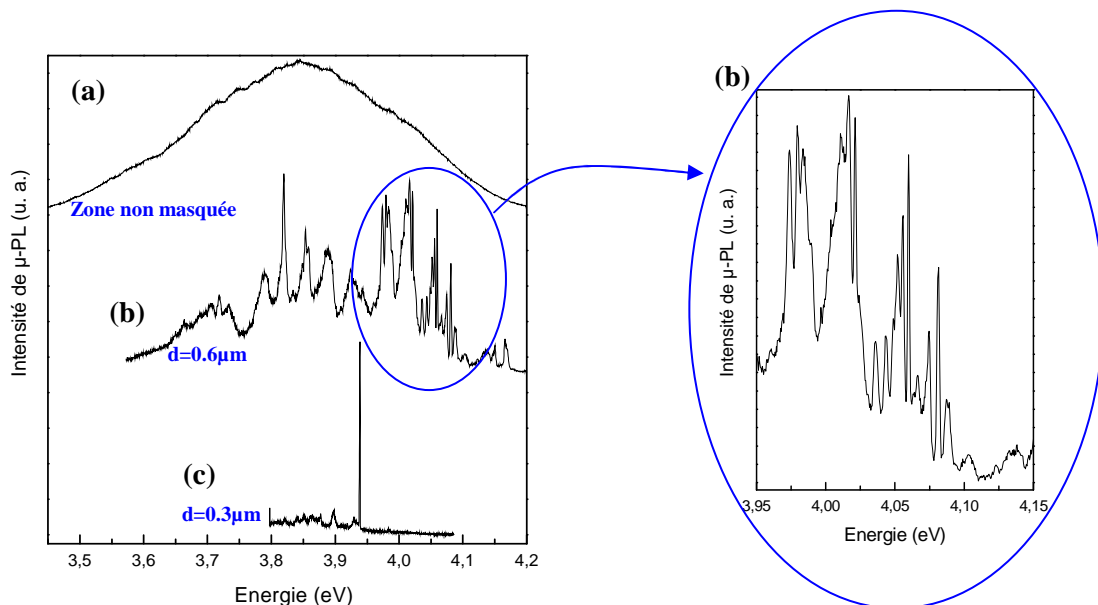


Figure 3.14 – Spectres de μ PL à basse température d'un plan de BQs de GaN (11-20) obtenus sur une zone non masquée pour (a), et à travers des ouvertures de $0.6 \mu\text{m}$ pour (b) et de $0.3 \mu\text{m}$ pour (c). (Un zoom de la partie haute énergie du spectre (b) permet de voir des structures amassées par paquets)

La Figure 3.15 montre l'aspect habituel des raies de BQs uniques observées à basse température. On est frappé par la ressemblance de ces spectres avec ceux de la Figure 3.9 obtenus en CL. Comme précédemment les raies sont souvent asymétriques avec une aile basse énergie pour (a), ou bien une raie satellite fine située quelques meV sous de la transition pour (b), et plus rarement des raies vraiment isolées comme en (c) peuvent être observées. Les spectres sont cependant plus fins qu'en CL. Ils présentent en moyenne des largeurs comprises entre 2 meV et 0.5 meV (ce qui est proche de la résolution de notre monochromateur). Cet élargissement est attribué à de la diffusion spectrale, ce que nous allons maintenant détailler.

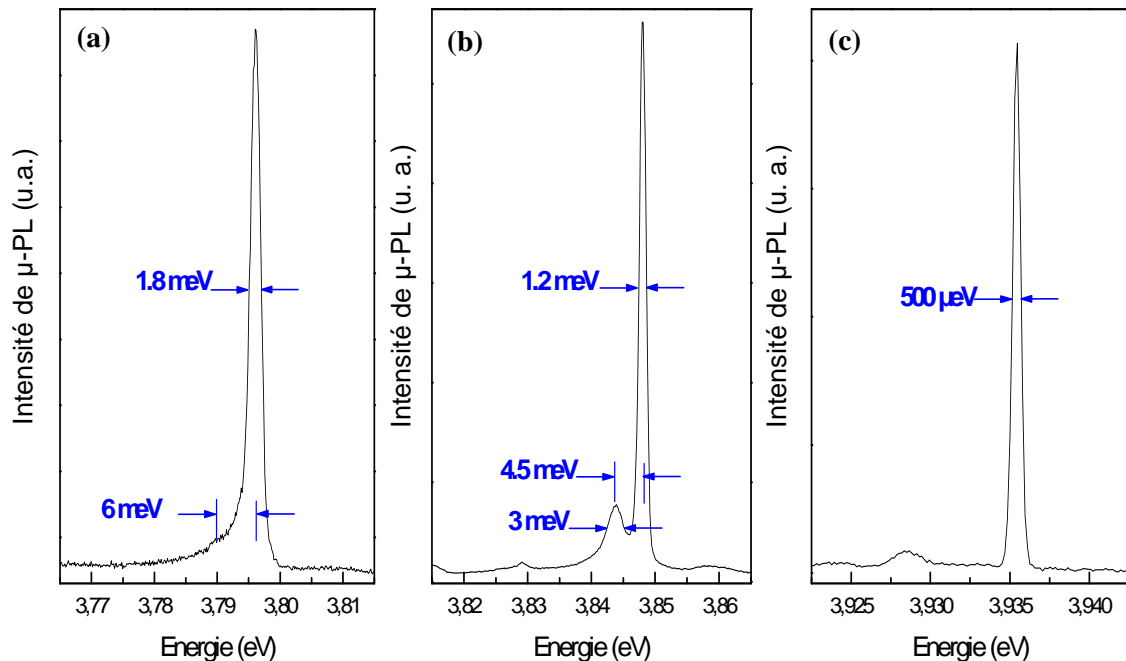


Figure 3.15 - Spectres typiques de BQs uniques de GaN dans AlN (11-20) réalisés en μ PL à 5 K

Les largeurs de raies de BQs uniques de GaN/AlN plan a observées en μ PL sont plus faibles en moyenne (0.5 à 2 meV) que celles obtenues en μ CL. Comme observé précédemment, leur forme est souvent asymétrique ou bien présente une réplique de plus faible intensité 4-5 meV à plus basse énergie. Les raies semblent avoir tendance à s'agencer par paquets ce qui explique sûrement que la majorité des mésas observées présentent des spectres larges et structurés plutôt que des raies isolées.

3.4.2 Mécanisme de diffusion spectrale

Comme nous venons de le voir, tous les spectres de BQs uniques de GaN/AlN non-polaire que nous avons pu observer ont des largeurs de 0.5 meV à 2 meV. Avec les structures les plus fines, on est proche de la limite de résolution de notre monochromateur, mais toutes les autres largeurs de raies ont une origine physique. Dans le modèle simple où la BQ est représentée par un système à deux niveaux, la largeur de la transition est contrôlée par le temps de cohérence de

l'état excité. En absence de tout autre couplage que celui au champ électromagnétique, la cohérence est limitée par le temps de vie radiatif, la raie devrait donc présenter dans notre cas une largeur inférieure à 3 μeV (pour un temps de déclin de l'ordre de 250 ps). Mais dans une BQ réelle, les interactions élastiques avec les porteurs ou avec les phonons induisent un déphasage pur (c'est-à-dire qui n'est pas lié à un déclin de population) qui va élargir la transition. A basse température, la population de phonons étant faible, le déphasage est surtout lié aux interactions entre porteurs. Lorsque les boîtes sont excitées de manière résonnante, c'est-à-dire que l'exciton est créé directement dans un niveau excité de la BQ, le nombre de porteurs libres susceptibles d'induire un déphasage est nettement réduit. Dans ces conditions, des transitions de quelques μeV ont effectivement pu être observées dans des BQs de InAs/GaAs [Kam02], [Bay02]. Dans notre cas, les paires électron-trou sont créées dans la couche de mouillage, et relaxent ensuite dans les boîtes. Cette excitation non-résonnante peut élargir la transition de quelques centaines de μeV , mais pas de quelques meV .

Les transitions peuvent également s'élargir de manière inhomogène par des fluctuations spectrales de grande amplitude de la raie au cours du temps. La partie supérieure de la Figure 3.16 représente une série de 100 spectres d'une boîte unique de GaN pris successivement dans les mêmes conditions et intégrés chacun pendant 1 s. Les parties centrale et inférieure de la figure indiquent respectivement la position en énergie et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque raie. L'énergie de la transition fluctue sur plus de 1 meV avec des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde. Dans ces conditions, l'origine des nos largeurs de raies semble établie. Lorsqu'un spectre de boîte unique est intégré pendant une durée longue devant celle des fluctuations, on fait la somme de toutes ces contributions, et la largeur effective mesurée nous apparaît alors plus grande. Par ailleurs, il est très probable que le même processus existe aussi avec des temps caractéristiques beaucoup plus courts ; mais nous n'y avons pas accès par cette technique car il est nécessaire d'intégrer assez longtemps pour distinguer le signal de boîte. Remarquons à ce propos, qu'un élargissement homogène de la raie conserverait le profil Lorentzien de la transition, alors que tous les spectres que nous avons pu observer sont généralement Gaussiens (exemple : Figure 4.11(b)).

De telles fluctuations spectrales ont déjà été observées dans d'autres systèmes de BQs auto-organisées : CdSe ([Seu00], [Tür02]), InAlAs ([Rob00]), InGaN ([Ric04]), et sont connues depuis plus longtemps des spectroscopistes travaillant sur les nanocristaux. La première explication de la diffusion spectrale a été apportée par Empedocles et Bawendi [Emp96-99] pour décrire les évolutions temporelles des spectres de nanocristaux de CdSe. Ils ont montré que ces variations d'énergie étaient dues à de l'effet Stark quantique confiné causé par des fluctuations d'un champ électrique local. Pour vérifier cette hypothèse, ils ont soumis le nanocristal étudié à un champ électrique, et ils ont constaté que l'évolution de l'énergie de transition en fonction du champ n'était pas simplement quadratique comme attendu, mais contenait aussi une composante linéaire. Il y avait donc déjà un champ électrique préexistant dans l'environnement de la BQ, auquel le champ appliqué s'ajoutait ou se retranchait (d'où un comportement linéaire). Mais de temps en temps, la raie faisait un saut spectral dans une position où la transition redevenait quadratique. Il n'y avait donc plus de champ dans l'environnement de la boîte à ce moment là. Enfin, ils ont montré que la réplique phonon-LO de la transition augmentait lorsque l'énergie de luminescence diminuait, ce qui est encore une conséquence de l'effet Stark confiné quantique comme nous le verrons au chapitre 4.

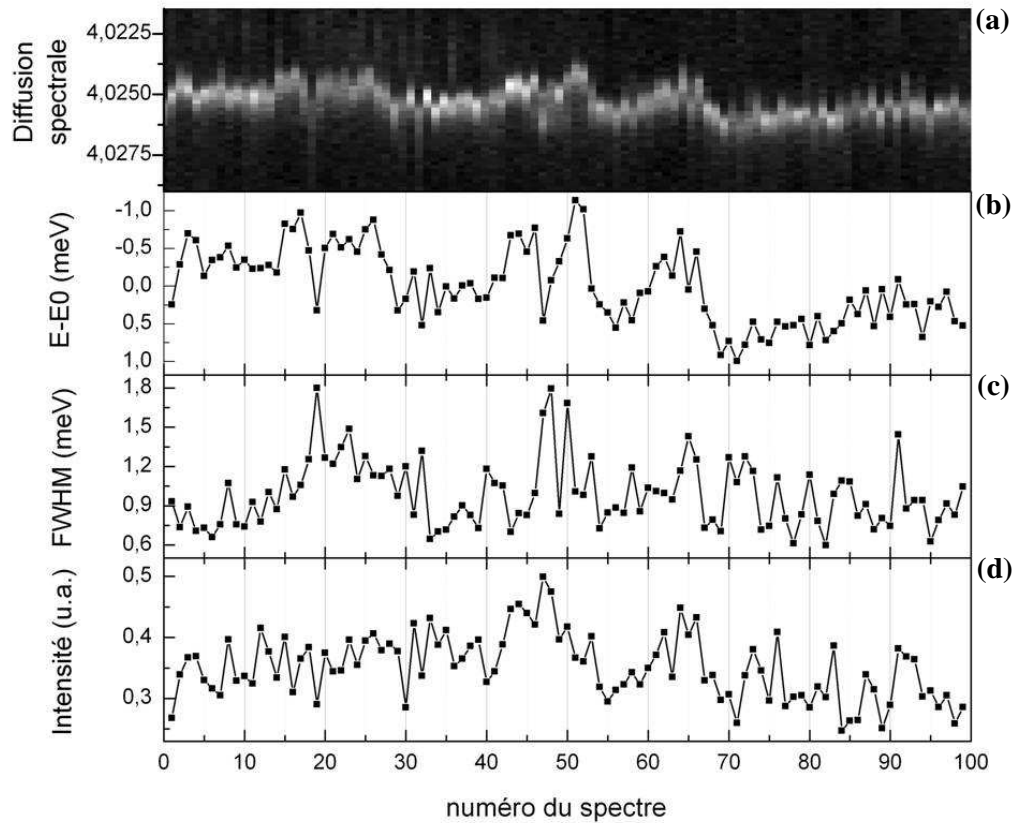


Figure 3.16 – Evolution temporelle de 100 spectres d'une boîte unique de GaN pris toutes les 5 s et intégrés pendant 1 s. (a) image de la diffusion spectrale en échelle de gris, (b) fluctuation de l'énergie de la transition par rapport à sa valeur moyenne, (c) fluctuation de la largeur à mi hauteur, (d) fluctuation de l'intensité intégrée.

Ce champ électrique fluctuant est attribué à des charges qui sont piégées sur des défauts au voisinage de la BQ puis libérées. Le temps de capture est bien décrit par la formule suivante [Ric04] :

$$\tau_{trap} = \tau_{ph} \exp\left(\frac{E_{trap}}{k_b T}\right) \quad (3.4)$$

où E_{trap} est la profondeur du piège et τ_{ph} le temps moyen de diffusion du porteur par les phonons. Ainsi à basse température, le temps de capture peut être suffisamment long pour qu'il soit possible de détecter des effets avec des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde. Mais parallèlement, même à basse température, si E_{trap} est très faible, les fluctuations de charges autour de la boîte peuvent être beaucoup plus rapides que notre résolution temporelle. La nature de ces pièges n'est pas clairement identifiée, mais les dislocations peuvent jouer ce rôle [Seu00]. Or dans les nitrures, la densité de dislocations étant bien plus grande que dans les autres semi-conducteurs, on peut s'attendre à ce que la diffusion spectrale soit importante dans ces matériaux. Bayer *et al.* montrent, dans la référence [Bay02], qu'en cas d'excitation non-résonante des BQs, les faces latérales des mésas peuvent piéger des charges et induire un élargissement des transitions. Ils montrent même que les raies s'affinent quand la taille de la méssa augmente. Sur la Figure 3.17 nous comparons la diffusion spectrale de BQs isolées par une méssa de 50 nm (a), et par un trou de 200 nm dans un masque classique en aluminium (b). La comparaison est uniquement qualitative,

car les propriétés d'excitation et d'extraction dans les mésas et dans les masques n'ont aucune raison d'être comparables. Par ailleurs, dans cet exemple précis, l'excitation est dix fois plus grande dans la figure (a) que dans la figure (b), mais généralement, les échantillons gravés présentent plus de sauts spectraux que les échantillons masqués. Dans le cas précis d'une méssa de 50 nm, les interfaces sont très proches de la BQ, ce qui semble avoir un effet important sur la stabilité des raies (les sauts sont de plus de 3 meV). En revanche, la diffusion spectrale sur l'échantillon masqué est au plus de 500 μeV pour des largeurs de raie de 1 meV.

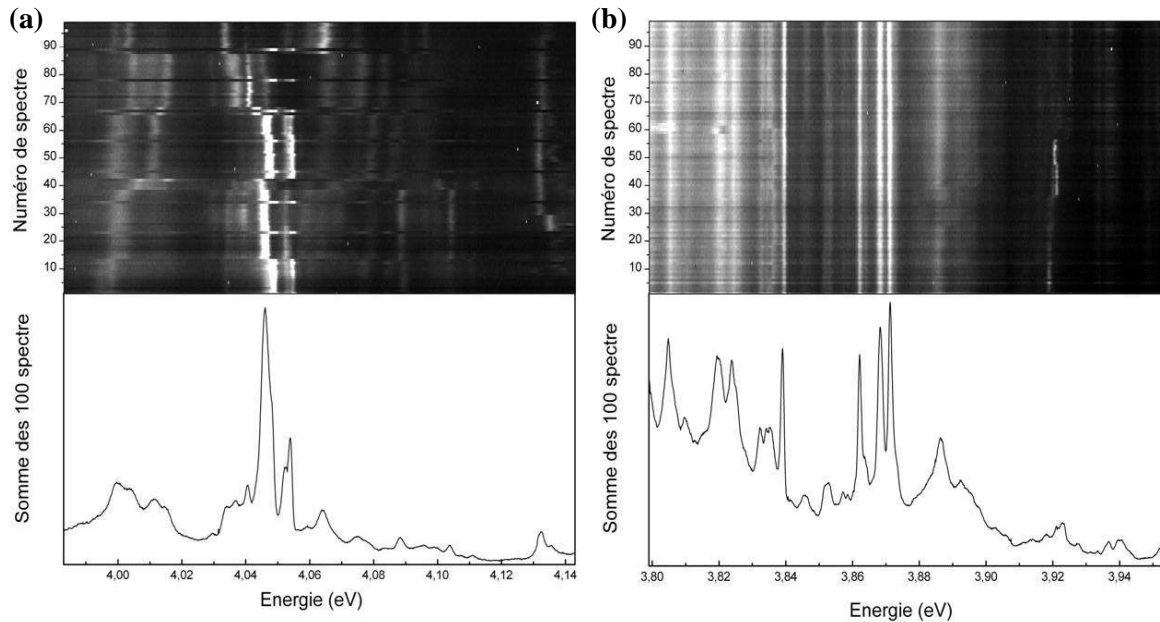


Figure 3.17 – La partie supérieure des figures représente l'évolution temporelle de 100 spectres de BQs uniques de GaN pris toutes les 5 s et intégrés pendant 1 s, et la partie inférieure est une somme de tous ces spectres. Dans (a), les boîtes proviennent d'une méssa de 50 nm et sont excitées avec une puissance de 1mW et dans (b) elles sont isolées par une ouverture de 200 nm dans un masque d'aluminium et excitées avec une puissance de 100 μW .

Un autre facteur qui amplifie habituellement la diffusion spectrale, est la densité d'excitation. Comme on augmente le nombre de paires électron-trou créées dans le matériau, la probabilité de piéger des porteurs sur des défauts dans le voisinage de la boîte devient plus importante. La Figure 3.18 représente les variations spectrales d'une raie de BQ unique pour 100 spectres successifs et pour trois puissances d'excitation différentes. Une acquisition a été faite toute les 5 s et comme la raie était suffisamment fine ($\sim 900 \mu\text{eV}$), nous avons assez de signal pour intégrer seulement 0.5 s. Nous n'avons pu faire varier la puissance que sur 1 ordre de grandeur, car en dessous de 10 μW nous n'avions plus assez de signal et au dessus de 100 μW nous risquons de détériorer l'échantillon (voir paragraphe 3.5). Les trois séries sont faites dans l'ordre (a)(b)(c) c'est-à-dire par puissance croissante. Mis à part les grands sauts de la figure (b), les fluctuations spectrales sont du même ordre de grandeur pour les trois puissances étudiées et finalement assez peu significatives car de grandeur comparable à limite de résolution du monochromateur. On remarque, par contre, une évolution de la valeur moyenne de l'énergie de transition, qui commence par une légère montée à $P=14 \mu\text{W}$ puis subit deux sauts successifs vers les hautes

énergies à $P=30 \mu\text{W}$. Contre toute attente c'est à la puissance maximum que le spectre a l'air le plus stable. Ce type de comportement, que nous avons souvent observé, correspond plus à une modification de l'échantillon qu'à de la diffusion spectrale à proprement parler car les effets sont irréversibles. Un retour à une puissance de $14 \mu\text{W}$ donne une raie de luminescence à 3.8622 eV . Il est possible que le faisceau laser fasse bouger des défauts comme le font les électrons d'un microscope électronique, mais cela paraît plus difficile car les photons ont une énergie 100 à 6000 fois inférieure à celle des électrons (de 0.5 à 30 keV). Le laser active peut être simplement des pièges profonds qui vont ensuite fixer des charges de manière irréversible. Un autre effet souvent observé est un élargissement moyen de la raie avec la puissance d'excitation, mais sans qu'il soit possible de résoudre les fluctuations spectrales comme à la Figure 2.16. Il s'agit encore de diffusion spectrale mais opérant avec des temps caractéristiques que l'on ne résout pas.

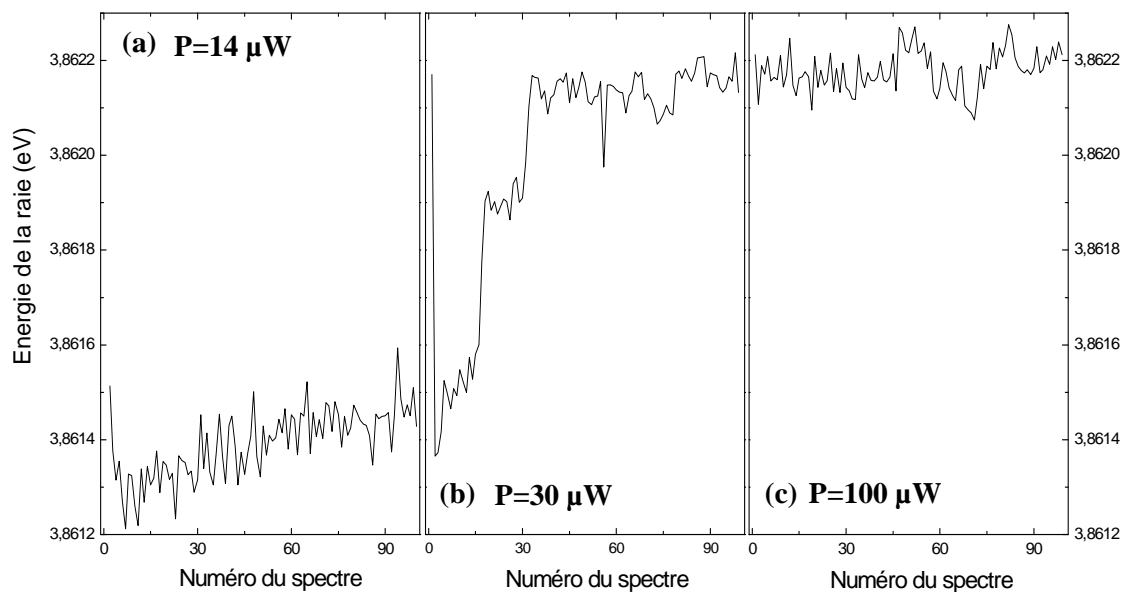


Figure 3.18 – Evolution de l'énergie d'une raie de boîte unique pour des spectres accumulés toutes les 5 s et intégrés 0.5 s. La puissance d'excitation est de $14 \mu\text{W}$ pour (a), $30 \mu\text{W}$ pour (b), et $100 \mu\text{W}$ pour (c). Les trois expériences sont faites dans cet ordre et l'évolution observée est irréversible

L'élargissement de nos raies de BQs uniques (lorsqu'elles sont bien isolées) est généralement assez gaussien. Il est dû à de la diffusion spectrale provenant des interactions coulombiennes entre l'exciton confiné et des charges qui se piègent et se dépiègent à proximité de la boîte. Les dislocations ou les faces latérales des mésas peuvent jouer ce rôle de pièges pour les porteurs. Lorsque la puissance augmente, on observe souvent une évolution irréversible de l'énergie de transition de la raie (saut discret), ou un élargissement moyen (ce qui correspond à de la diffusion spectrale avec des constantes de temps non résolues)

3.4.3 Explication des formes de raies

Nous allons maintenant nous intéresser de plus près à ces sauts discrets pour essayer d'expliquer les formes de raie observées en μCL et en μPL . La Figure 3.19(a) représente la diffusion spectrale de BQs isolées sur un échantillon gravé, excitées avec une puissance de $40 \mu\text{W}$. Chaque spectre est intégré pendant 1 s. La raie la plus haute en énergie subit un saut spectral brusque de 3 meV c'est-à-dire bien plus important que ce qui a été présenté précédemment. Si le spectre avait été intégré pendant toute la durée de l'expérience, nous aurions obtenu un doublet de raie comme ceux qui apparaissent souvent en μPL . La luminescence située à plus basse énergie a justement l'aspect d'un doublet de raies séparées d'environ 3 meV . Comme ces deux lignes présentent les mêmes fluctuations spectrales, on en déduit qu'elles proviennent de la même BQ. En effet, toutes les transitions qui proviennent d'une même boîte sont influencées au même moment par les fluctuations de champs électrique local. C'est d'ailleurs une technique couramment utilisée pour identifier exciton, biexciton, trion, etc... Toutes ces entités qui sont émises par la même BQ vont subir des sauts au même moment, mais pas forcément de la même amplitude ni dans le même sens. La Figure 3.19(b) présente la diffusion spectrale d'un autre doublet dont le spectre est tracé sur la partie droite. Les deux raies semblent bouger de manière corrélée et proviennent donc probablement de la même boîte. Reste à déterminer la nature de ces raies. Il pourrait s'agir de l'exciton et du trion émis par la même BQ, comme cela arrive dans les matériaux II-VI ; ou encore de deux excitons chargés. Mais aux vues des résultats précédents, il est aussi possible qu'il s'agisse de la même raie, qui subirait des sauts d'une position à l'autre avec des fréquences que nous ne pouvons pas résoudre avec notre dispositif. La seule différence entre les deux raies de la Figure 3.19(a) serait donc le temps caractéristique de capture de la charge qui est contrôlé par la profondeur du piège E_{trap} (grande dans le cas du haut, faible dans le cas du bas).

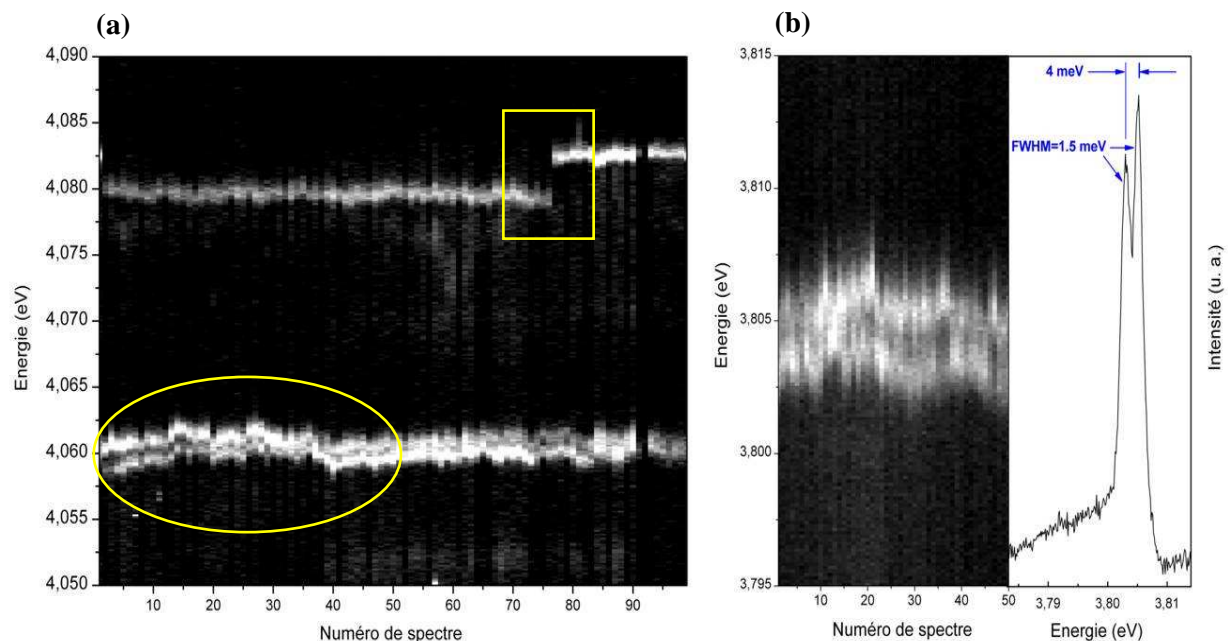


Figure 3.19 – Evolution temporelle de spectres de BQs uniques de GaN, pris toutes les 5 s. (temps d'intégration 1 s, puissances d'excitation $\sim 40 \mu\text{W}$). La partie encadrée de la figure (a) montre un décalage spectral de la transition, alors que la partie encerclée ainsi que la figure (b) présentent une diffusion spectrale corrélée de deux doublets de raies différents.

Nous allons maintenant proposer une explication des formes de raies de BQs uniques de GaN non-polaire que nous avons pu observer en μ PL comme en μ CL. Nous avons montré aux Figure 3.7, Figure 3.9, et Figure 3.15, que ces spectres peuvent avoir l'aspect de raies asymétriques avec une aile basse énergie, de doublets dont la raie basse énergie est moins intense, ou simplement de raies fines bien isolées. La Figure 3.20(a) représente un modèle simple proche de celui de la référence [Blo00], où la BQ est placée au centre et entouré de pièges répartis de manière aléatoire. La nature de ces pièges n'étant pas déterminée nous avons simplifié le problème en leur assignant seulement deux états : chargé positivement ou vide. En réalité, des pièges comme les dislocations peuvent fixer des électrons comme des trous, mais ça ne change pas qualitativement le résultat. La Figure 3.20(b) représente le champ électrique induit par une charge unique en fonction de la distance. Comme la décroissance est en $1/r^2$, le champ atteint plusieurs centaines de kV/cm dans les premiers nanomètres mais s'atténue assez vite [Bar06]. Les charges qui vont influencer la transition proviennent donc de l'environnement proche de la boîte (probablement au niveau des interfaces supérieures et inférieures qui sont les plus proches de l'exciton confiné). Rigoureusement, il faudrait considérer l'effet Stark confiné quantique et non le champ électrique interne, mais cela suppose de connaître la forme du confinement latéral ce qui n'est pas le cas. De manière schématique, nous avons séparé le voisinage de la BQ en trois zones concentriques. La première regroupe les pièges situés à quelques nanomètres de la boîte, qui vont induire les plus fortes fluctuations de champ électrique. Si cette région n'en contient qu'un seul, l'exciton aura deux énergies de transitions différentes, une pour chaque état de charge du piège. Si E_{trap} est faible le spectre de μ PL aura l'aspect d'un doublet de raie comme celui de la Figure 3.19(b), et si le piège est plus souvent déchargé que chargé le doublet sera asymétrique comme ceux que nous avons présentés aux Figure 3.7(b), Figure 3.9(b), et Figure 3.15(b). Dans les mêmes conditions si le voisinage proche de la boîte contient deux pièges A et B, il existera 4 configurations de charges différentes pour ce système : A chargé B déchargé, A déchargé B chargé, A chargé B chargé et A déchargé B déchargé. Comme l'effet Stark confiné quantique décale toujours les transitions vers le rouge, les trois premières configurations seront à plus basse énergie que la quatrième. Plus le nombre de pièges augmente moins on est capable de distinguer spectralement les différents états de charge. Si de nouveau on suppose que la raie la plus intense est celle où tous les pièges sont vides, le spectre sera asymétrique comme aux Figure 3.7(a), Figure 3.9(a), et Figure 3.15(a). Nous verrons que cette hypothèse est en accord avec les résultats de μ PL réalisée sous champ électrique. Quand on s'éloigne de la BQ, le nombre de pièges par unité de rayon augmente en r^2 . L'effet des charges sur le champ local va de plus en plus se moyennner. C'est probablement cette zone qui est responsable de l'élargissement moyen des transitions, quand aucune asymétrie ni aucun doublet n'est visible comme aux Figure 3.7(c), Figure 3.9(c), et Figure 3.15(c). Enfin, à partir d'une certaine distance, les charges devraient cesser d'influencer la BQ c'est ce que nous avons appelé la zone distante. Ce modèle n'a rien de quantitatif, il permet juste une explication grossière des spectres observés.

A ce niveau, il est intéressant de faire une remarque sur les BQs de GaN polaires. Dans la référence [Kak04], les spectres de boîtes uniques ont des largeurs de 6 meV à 20 meV. L'auteur justifie cet élargissement par une amplification de la diffusion spectrale par le champ électrique interne. En effet, l'énergie de transition diminue de manière quadratique avec l'intensité du champ électrique. Si un champ fort existe déjà dans la BQ, une petite fluctuation de champ local entraînera de grandes variations sur la position spectrale de la raie. Pour réduire l'effet Stark, qui est proportionnel à la hauteur de la boîte en orientation (0001), une solution consiste à travailler sur de toute petites BQs. Bardoux *et al.* du Groupe d'Etude des Semi-conducteurs de Montpellier

ont récemment présenté des largeurs de raies de 1 meV pour des boîtes de GaN polaires qui émettent justement à plus haute énergie (3.7 eV au lieu de 3.22 eV) [BarPo], [Bar06]. Une de nos motivations à travailler sur des boîtes de GaN non polaire était justement de s'affranchir de cet effet gênant du champ électrique. Or nous n'avons généralement pu observer des raies de boîtes uniques que dans la partie haute énergie du spectre, exactement comme dans les boîtes polaires. Il est possible qu'une partie des difficultés à isoler la luminescence des BQs uniques à basse énergie soit liée à un éventuel champ électrique interne, car nous avons vu au chapitre 2 que le comportement dynamique de certains échantillons pouvait ressembler à la signature d'un champ électrique. Mais même s'ils ont été moins étudiés, nous avons pu vérifier sur des échantillons ne présentant pas d'effet Stark confiné quantique, qu'aucune structure de BQs uniques n'était visible à basse énergie. Il est donc probable que cette absence de raie isolée dans la partie basse énergie du spectre ne soit pas uniquement liée au champ électrique interne.

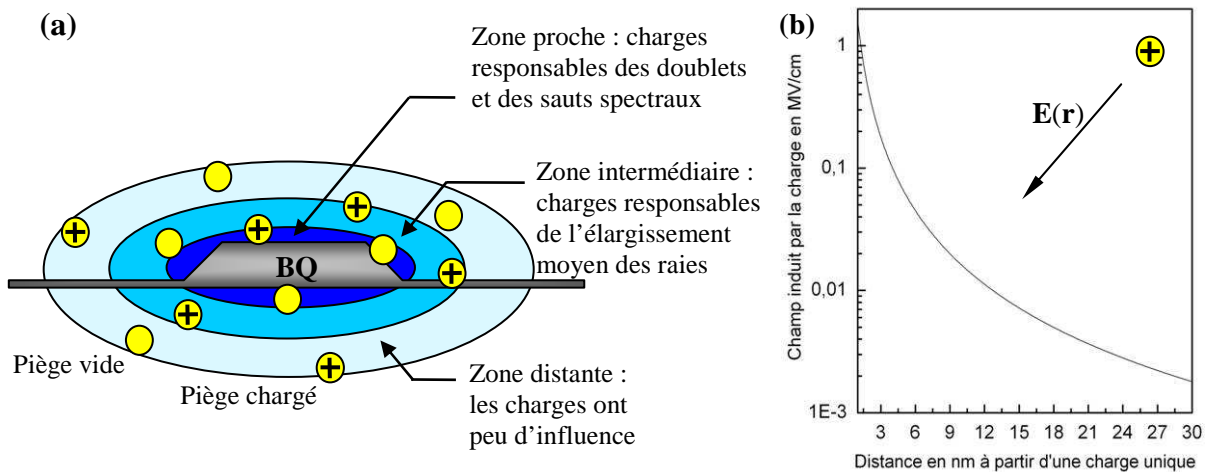


Figure 3.20 – (a) Modèle simple pour décrire l'effet des charges piégées dans la barrière sur les raies de luminescence des BQs uniques. On attribue le dédoublement et la forme asymétrique de certains spectres aux pièges de la zone proche tandis que la zone intermédiaire n'induit qu'un élargissement moyen de la transition. (b) Champ électrique induit par une charge unique en fonction de la distance

Nous avons donc proposé dans ce paragraphe que la forme et la largeur des raies des BQs uniques aient pour origine une interaction entre l'exciton confiné et des charges piégées à proximité de la boîte. Si il n'y a qu'un seul piège très proche de la BQ, il donnera lieu à un doublet de raies ou à des sauts de spectres selon la fréquence avec laquelle il capture et relâche les porteurs. Plus le nombre de pièges impliqué est grand moins il sera possible de résoudre spectralement les différents états de charges. Ce type d'interactions peut expliquer la largeur et la forme asymétrique des raies car l'effet Stark confiné quantique décale toujours les transitions vers les basses énergies. Si les charges impliquées ne sont plus seulement proches de la boîte mais à l'intérieur, nous avons affaire à un exciton chargé (éventuellement plusieurs fois). Les doublets observés peuvent donc aussi provenir de différents états de charge de l'exciton.

3.5 Mesures en puissance et effets de charges

3.5.1 Comportement en puissance d'une de BQ unique

Dans les boîtes quantiques semiconductrices les électrons et les trous sont confinés dans les trois directions de l'espace ; les porteurs ont donc des niveaux discrets en énergie. A cause du principe d'exclusion de Pauli, chaque niveau confiné de la bande de valence ou de la bande de conduction ne peut contenir respectivement que deux trous ou deux électrons de spin opposés. L'interaction Coulombienne entre un électron et un trou est négative, et donc la première paire électron-trou contenue dans une BQ va former un exciton dont l'énergie de transition est abaissée de J_{et} . Si on ajoute un deuxième exciton sur le niveau fondamental de la boîte, les interactions répulsives entre deux électrons J_{ee} (>0) et entre deux trous J_{tt} (>0) vont entrer en concurrence avec les interactions attractives J_{et} (<0). L'énergie de transition du biexciton par rapport à celle de l'exciton est alors donnée par [Ric05], [Wil04]:

$$E^{XX} - E^X \approx 2J_{et} + J_{ee} + J_{tt} \quad (3.5)$$

Les termes d'interaction précédents sont amplifiés par le confinement, car l'électron et le trou se rapprochent. Généralement si le recouvrement entre les deux particules est grand, le terme d'interaction attractive domine et l'énergie de liaison du biexciton est négative [Bes02], [Bru94]. Ce résultat est cependant difficile à prévoir, car il dépend fortement du profil de confinement. Lorsque la taille de la BQ diminue ou lorsque le recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou est réduit, les termes répulsifs peuvent devenir prédominants. C'est pour cette raison que l'énergie du biexciton dans les boîtes de InAs/GaAs peut être positive comme négative [Kut98], [Lan99]. Dans les BQs de nitrures polaires, la situation est encore plus critique, car le champ électrique interne repousse les trous au sommet de la boîte et les électrons au niveau de la couche de mouillage pour la polarité N (et l'inverse pour la polarité Ga). Le recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou est donc non seulement diminué, mais surtout les porteurs de même signe sont confinés du même côté. La géométrie de la boîte a donc encore plus d'importance que précédemment car elle conditionne le confinement et le champ électrique interne. En augmentant la taille de la BQ on passe donc rapidement dans la situation où $|J_{et}| < J_{ee}, J_{tt}$. L'énergie de liaison du biexciton observée dans des BQs de InGaN/GaN varie entre -3.5 meV [Seg04] et +41 meV [Ric05]. Dans les BQs de GaN/AlN polaires, elle a été mesurée à +30 meV par Kako *et al.* [Kak04]. Des résultats sur les boîtes non-polaires auraient été particulièrement intéressants pour voir si l'énergie du biexciton est négative ou non en absence de champ électrique interne. Malheureusement, nous n'avons jamais réussi à l'observer.

Expérimentalement, la manière la plus simple de différencier l'exciton du biexciton est de tracer l'intensité intégrée des raies de luminescence en fonction de la puissance d'excitation. A faible excitation, on peut considérer que le nombre d'excitons créés dans une BQ par unité de temps est proportionnel au nombre de paires électron-trou engendrées dans la couche de mouillage et donc à la puissance d'excitation P . Dans ce régime, il y a en moyenne bien moins d'un exciton par boîte, et donc le biexciton n'est pas encore visible. A plus forte puissance, la probabilité de trouver deux excitons dans la même BQ devient possible et est proportionnelle à P^2 . L'intensité de luminescence de l'exciton va donc croître d'autant moins vite que le biexciton se développe jusqu'à saturer, puis décroître lorsque le nombre d'excitons par boîte sera supérieur à 2. On peut décrire simplement l'évolution des intensités de luminescence de l'exciton (I_X) et du biexciton (I_{XX}) en fonction de la puissance d'excitation P par les relations suivantes :

$$I_x = A.P - B.P^2 \quad (3.6)$$

$$I_{xx} = B.P^2 \quad (3.7)$$

En traçant $\log(I)$ en fonction de $\log(P)$ pour une raie de boîte unique on trouve normalement des points alignés avec une pente de 1 pour l'exciton, de 2 pour le biexciton, et supérieur à 2 pour les états excités de la BQ. En réalité il n'est pas rare que les valeurs expérimentales s'écartent un peu de ces valeurs théoriques. Dans la référence [Ulr03] la croissance de XX en fonction de P dans une boîte de CdSe présente un exposant de 1.6. En fait, lors d'une excitation non résonante la dépendance en puissance dépend fortement des phénomènes de relaxation des porteurs entre la couche de mouillage et la BQ, ce qui peut compliquer les équations (3.6) et (3.7).

L'autre entité provenant du niveau fondamental d'une BQ qu'il est possible de rencontrer est le trion (ou exciton chargé X^-). Comme les nitrures sont intrinsèquement dopés n , il est possible que les raies de boîtes isolées que nous observons soient la signature de X^- plutôt que celle de X . Dans des systèmes où les largeurs de raies sont fines, et les boîtes anisotropes, l'exciton apparaît dédoublé par l'énergie d'échange alors que le trion garde l'aspect d'une raie simple. Dans un système comme le nôtre où les transitions sont élargies de manière inhomogène, il faudrait appliquer des champs magnétiques très grand pour que la structure fine des excitons nous permettent d'identifier les raies. La dépendance en puissance de X^- est théoriquement linéaire, mais expérimentalement légèrement sur-linéaire.

3.5.2 Etudes en puissance

Ces expériences sur boîtes uniques en fonction de la puissance étaient destinées à identifier l'exciton, le biexciton, et éventuellement les états excités comme cela a été fait dans de nombreux systèmes [Bes02], [Kak04]. Comme nous l'avons déjà remarqué, il aurait été intéressant de comparer l'énergie d'un biexciton de BQs de GaN non-polaires avec celle mesurée par Kako *et al.* pour mettre en évidence des effets du champ électrique interne sur les interactions coulombienne entre excitons. Malheureusement les effets de charge présentés au paragraphe 3.4 nous ont aussi gêné au cours de cette étude.

Il est très difficile d'avoir une idée de la densité de puissance avec laquelle la BQ est excitée car la taille du spot laser n'est pas précisément déterminée et la densité de BQs dans la zone sondée peut changer d'un facteur deux ou trois. Par ailleurs, l'excitation étant non-résonnante, les paires électron-trou sont créées dans la couche de mouillage. L'absorption d'un laser par un puits quantique est estimée en moyenne à 1% mais le nombre de porteurs qui vont effectivement relaxer vers les boîtes peut être fortement réduit par des recombinaisons non-radiatives sur les dislocations de la couche de mouillage. La Figure 3.21 représente une estimation du nombre moyen d'excitons par BQ en fonction de la puissance d'excitation en fixant différents paramètres comme la taille du spot, la densité de boîtes et le pourcentage de lumière absorbée. On s'aperçoit qu'il est quasiment impossible de prédire dans quel régime d'excitation on se trouve, car tout en gardant des paramètres plausibles, le taux d'occupation de la boîte change de un à deux ordre de grandeurs. A 250 μW , par exemple, on pourrait tout juste être au début de la croissance linéaire de l'exciton, comme avoir dépassé la saturation du biexciton.

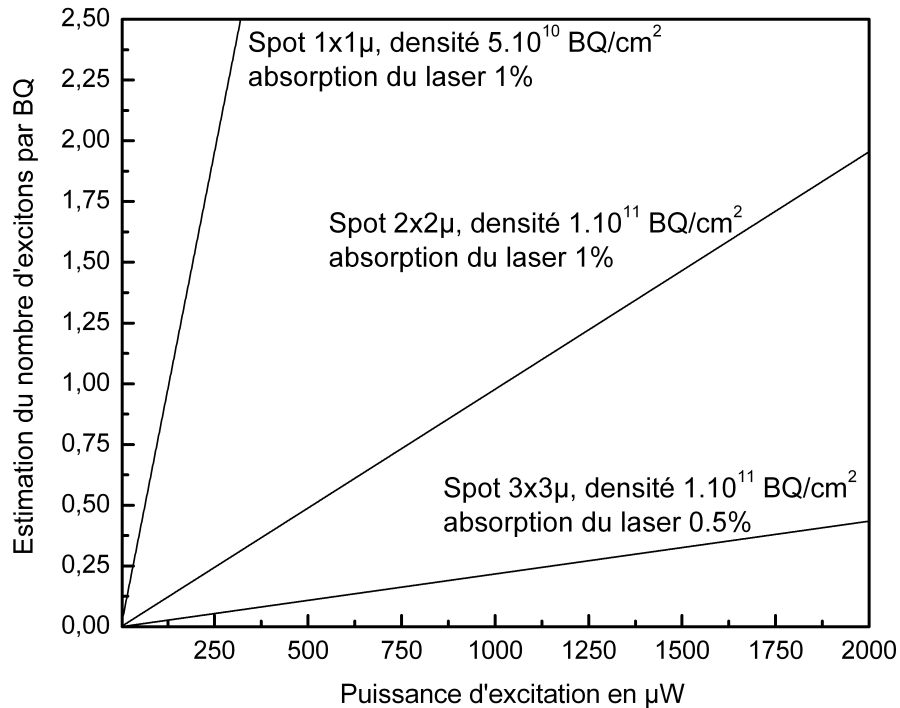


Figure 3.21 – Nombre d'excitons moyen par BQ en fonction de la puissance d'excitation

En travaillant à faible puissance, nous avons vu qu'il était possible d'isoler des raies fines provenant de boîtes uniques. La Figure 3.22(a) est un exemple de comportement en puissance d'un spectre obtenu sur une ouverture de 200 nm d'un échantillon masqué. Les spectres sont normalisés à l'intensité intégrée de la raie principale pour mieux voir d'éventuelles déformations ou l'apparition d'un biexciton. Mais aucun comportement quadratique ni à haute ni à basse énergie ne semble se dégager. Comme nous ne savions pas si la raie à 3.93 eV provenait de la même boîte que celle à 3.935 eV, nous avons tracé sur la Figure 3.22(b), l'intensité intégrée de la raie la plus intense et celle du groupe de raie entre 3.92 eV et 3.94 eV. La raie principale a un comportement linéaire en puissance, tandis que le groupe de raies est légèrement sur-linéaire. Généralement, dans ces expériences, on change la puissance sur deux ou trois ordres de grandeurs, mais comme nous le verrons par la suite nous ne pouvons pas travailler à trop forte puissance sous peine de détériorer la forme et l'intensité du signal. Par ailleurs, lorsqu'on augmente trop la densité d'excitation, les spectres deviennent inexploitable car ils s'élargissent beaucoup et un fond continu se superpose au signal des boîtes. La plupart des raies étudiées nous ont données un exposant compris entre 0.8 et 1.2. Nous sommes donc convaincus qu'il s'agit de transitions impliquant une seule paire électron-trou. La dispersion des exposants n'est pas très significative en regard des modifications que peuvent subir les spectres en fonction de la puissance. Il est important de remarquer qu'il pourrait tout aussi bien s'agir de trions, car les nitrures sont généralement dopés n et ces expériences en puissance ne nous permettent pas de faire la différence entre X et X⁻ ou même Xⁿ.

L'échantillon qui nous a permis d'étudier la couche de mouillage au chapitre 2 possédait de larges zones « 2D » entre deux lignes de boîtes. Les expériences de PLE et de CL nous ont amenées à la conclusion que la couche de mouillage comportait des fluctuations d'épaisseurs.

Nous avons ensuite masqué cet échantillon pour étudier les boîtes, et nous avons remarqué qu'à forte puissance d'excitation un spectre structuré apparaissait à haute énergie, aux alentours de 4.5 eV, comme le montre la Figure 3.23(a). Avec des puissances d'excitation de plusieurs milliwatts, on pourrait s'attendre à voir apparaître les niveaux excités des BQs. Il serait malgré tout surprenant que les structures aient des finesses de l'ordre du meV, alors que les transitions fondamentales à plus basse énergie soient très larges. Si des fluctuations de charges autour de la boîte induisent de la diffusion spectrale, l'élargissement doit se répercuter sur toutes les transitions. Par ailleurs, la Figure 3.23(b) représente l'intensité intégrée du groupe de raies comprises entre 4.46 eV et 4.52 en fonction de la puissance d'excitation. Nous trouvons un exposant de 1.2, ce qui est loin des comportements habituellement fortement surlinéaires des niveaux excités. Nous avons intégré l'intensité de l'ensemble des raies de μ PL car les spectres subissent des modifications qui ressemblent à des effets de charges. Les raies évoluent de manière un peu chaotique mais l'intensité intégrée sur différents états de charges doit à peu près se conserver. On en déduit qu'il doit s'agir de transitions fondamentales d'excitons localisés dans des fluctuations de la couche de mouillage. La raison pour laquelle nous sommes obligé de travailler à forte puissance pour les voir n'est pas vraiment comprise. Il est possible que ces localisations collectent les excitons créés dans la couche de mouillage de manière moins efficace que les BQs voisines.

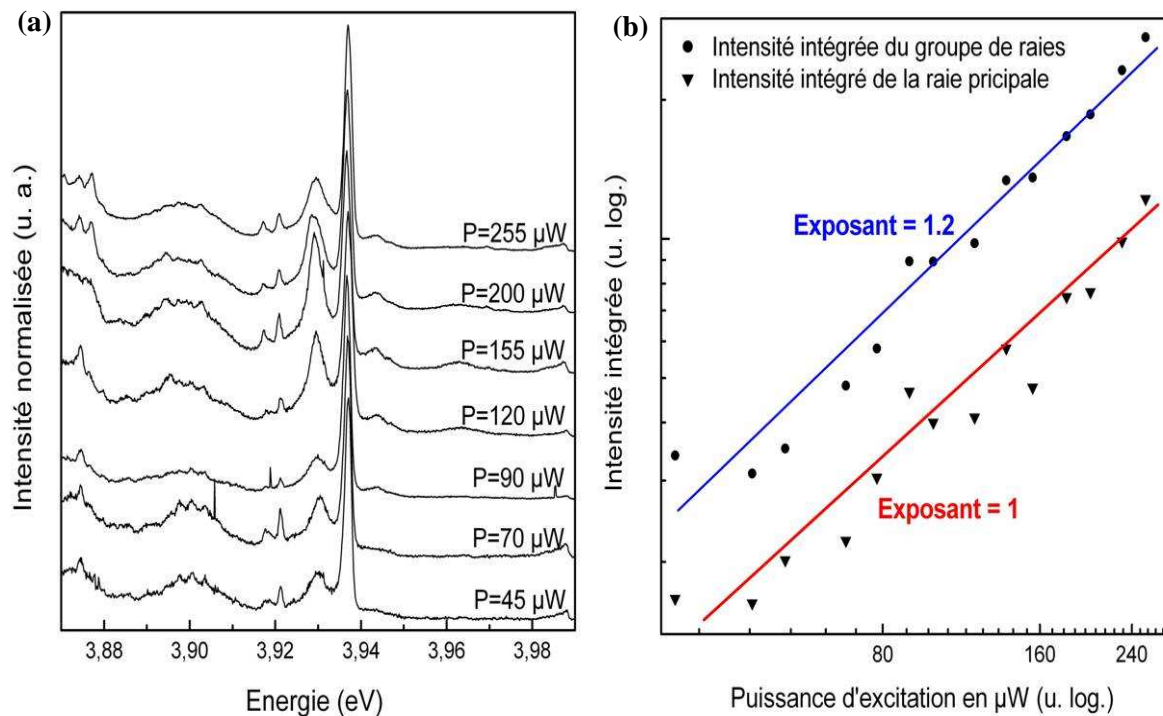


Figure 3.22 - (a) Spectres normalisés de BQs uniques isolées sur un échantillon masqué pour différentes puissances d'excitation. (b) Intensité intégrée de la raie principale et du groupe de raies compris entre 3.92 eV et 3.94 eV en fonction de la puissance.

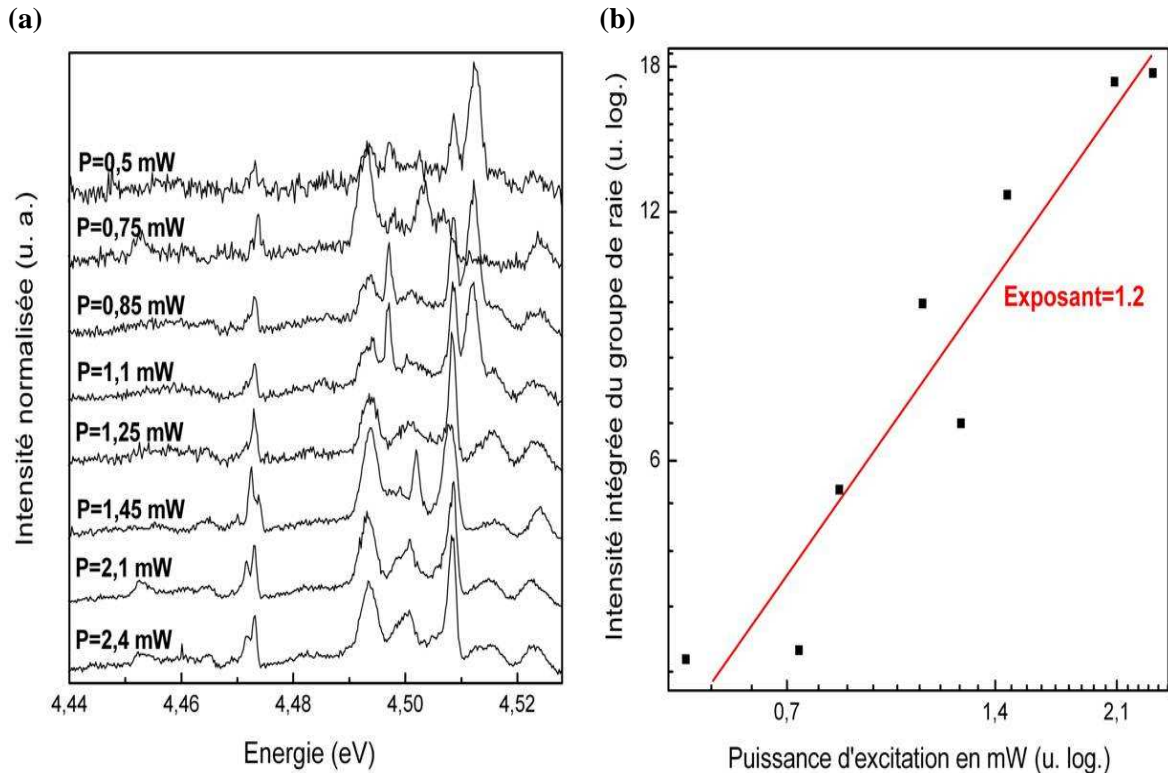


Figure 3.23 - (a) spectres normalisés d'excitons localisés dans des fluctuations de couche de mouillage pour différentes puissances d'excitation 10 fois plus fortes que précédemment. (b) Intensité intégrée du groupe de raies compris entre 4.46 eV et 4.52 eV en fonction de la puissance.

3.5.3 Evolution de la forme des raies et dégradation de l'intensité de luminescence

La plupart des spectres de BQs uniques que nous avons étudiés à forte puissance ont subi des dégradations irréversibles, comme des modifications de la forme de raie ou des diminutions énormes d'intensité. Souvent, même avec de faibles densités d'excitation, le spectre changeait. La Figure 3.24(a) représente justement l'évolution irréversible d'une raie de BQ unique pour différentes puissances du laser. Quand la densité d'excitation augmente, la position de la raie commence par fluctuer puis de nouvelles transitions semblent apparaître. Mais en comparant les spectres obtenus à $20 \mu\text{W}$ avant et après la montée en puissance, on s'aperçoit que la raie a évolué (Figure 3.24(b)). L'intensité intégrée de la Figure 3.24(c), quand à elle, semble suivre le comportement quasi-linéaire habituel avec un exposant de 1.2. Nous sommes sûr que le doublet de la Figure 3.24(b) qui est apparu à forte puissance provient d'une même BQ car c'est justement celui dont on a étudié la diffusion spectrale à la Figure 3.19(b). Toutes ces évolutions semblent de nouveau être liées à des fluctuations locales de charges.

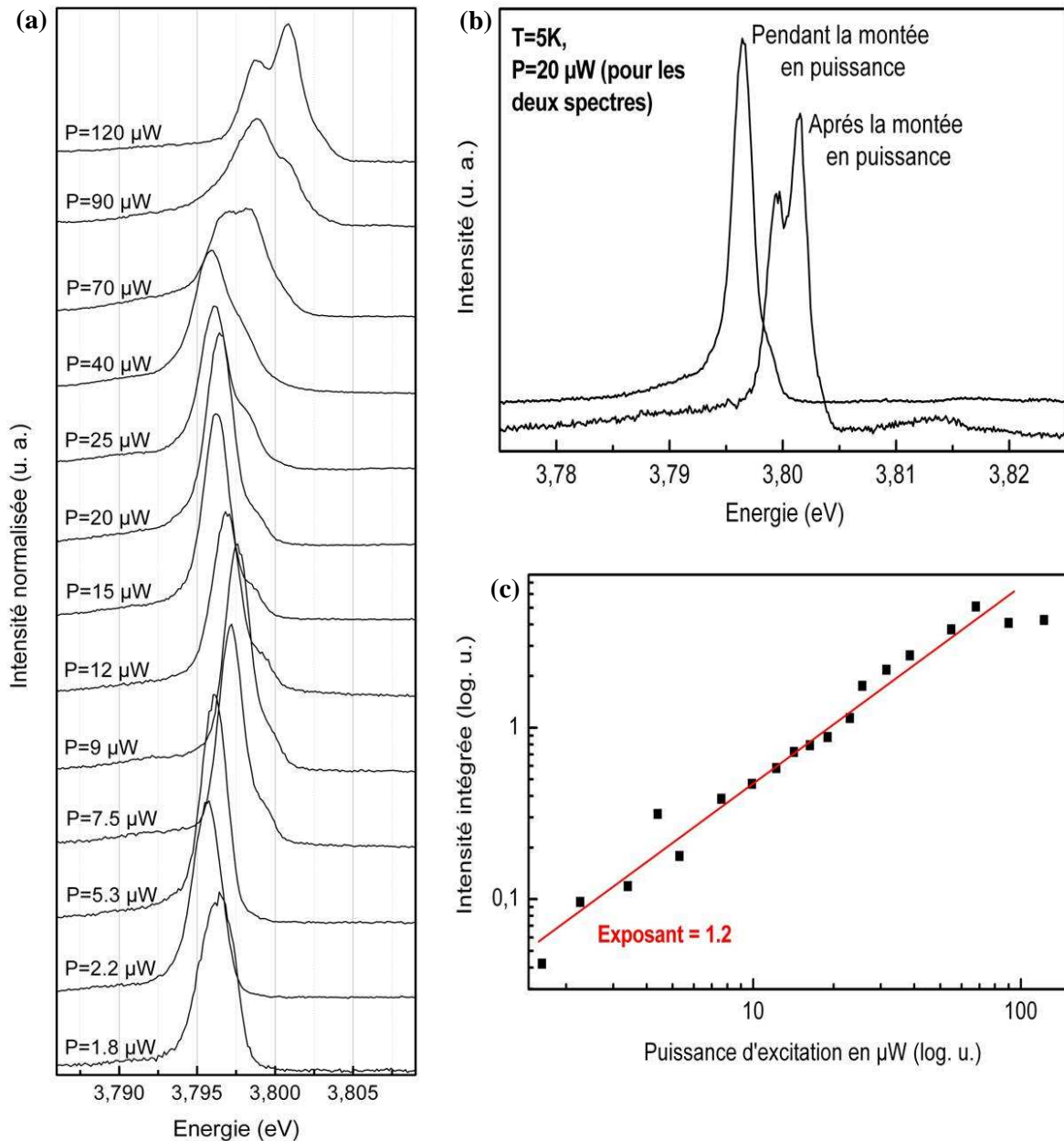


Figure 3.24 – (a) Evolution des spectres d'une BQ unique isolée sur un échantillon gravé pour différentes puissances d'excitation. (b) Comparaison des spectres obtenus avant et après la montée en puissance pour une même excitation de $20\ \mu\text{W}$. On constate que la boîte a évolué de manière irréversible. (c) Intensité intégrée de la raie de luminescence en fonction de la puissance. L'exposant obtenu est quasi-linéaire.

Indépendamment de l'évolution des spectres, un problème majeur que nous avons rencontré en μPL est une perte de signal avec le temps qui est d'autant plus marquée que la puissance d'excitation est grande. Il est possible que les BQs soient physiquement dégradées par le déplacement de défauts ou par un phénomène de blanchiment comparable à celui des nanocristaux. Mais avant tout, il semble que le laser UV soit responsable d'un dépôt de manière organique à la surface des échantillons, ce qui pourrait nuire à la luminescence. La Figure 3.25 est

une image de MEB d'une méso sur laquelle nous avons travaillé pendant plus d'une journée. Un dépôt formé d'une multitude de gouttelettes s'est formé autour de la zone étudiée, et probablement aussi sur la méso. Ni les solvants ni les acides ne sont venus à bout de ces traces, seul un plasma d'oxygène pendant une heure a réussi à nettoyer l'échantillon. Comme c'est une technique bien adaptée pour se débarrasser des traces de matières carbonées, nous en avons conclu qu'il devait s'agir d'un dépôt de matière organique que le laser a en quelque sorte brûlé à la surface. Par contre il est surprenant que les gouttelettes aient diffusé aussi loin de la méso, car le faisceau a rarement balayé ces zones. Il est connu qu'une surface d'AlN peut se charger sous l'effet d'une illumination UV. Il est alors possible que les impuretés résiduelles du vide aient été attirées préférentiellement dans la région chargée et soient restées collées à l'échantillon car c'est le point le plus froid du cryostat. Cependant après nettoyage, le signal était à peine plus intense qu'avant et il a fini par disparaître complètement et définitivement au bout d'une heure. Le mécanisme responsable de ce blanchiment n'est donc pas encore clairement identifié.

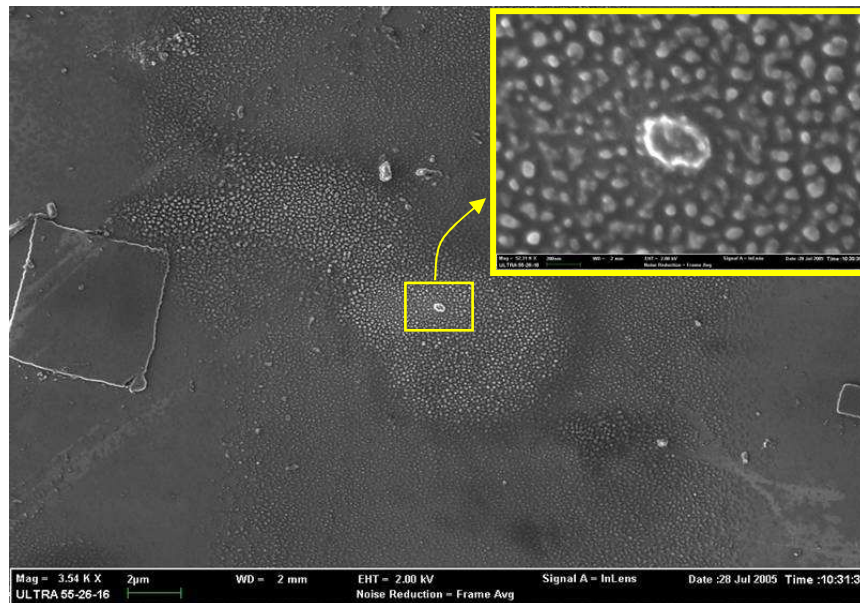


Figure 3.25 – Image de MEB d'une méso que le laser a excité plus d'une journée. On remarque un dépôt formé de gouttelettes qui s'est développé autour de la zone étudiée

Nous avons donc vu que l'évolution des raies de BQs uniques en fonction de la puissance était très difficile à exploiter car le spectre se dégrade au cours du temps et se déforme de manière irréversible (et ce d'autant plus que la puissance d'excitation est forte). A basse puissance, dans un régime où les spectres se dégradent peu, nous avons malgré tout pu vérifier que l'évolution de l'intensité de PL des raies de BQs isolées était généralement linéaire ou légèrement sur-linéaire (coefficient : 1 à 1.2). Il semble même qu'on puisse voir des excitons localisés sur des fluctuations de couche de mouillage à haute énergie (4.5 eV). Par contre, nous n'avons jamais réussi à isoler un biexciton ou une raie d'état excité.

3.6 Contrôle des états de charge par un champ électrique appliqué

3.6.1 Effet d'un champ électrique appliqué sur un échantillon de BQs

L'application d'un champ électrique est souvent utile dans l'étude des BQs, car c'est un moyen de déplacer le quasi-niveau de Fermi par rapport aux niveaux confinés des électrons et de contrôler de cette manière les états de charge de la boîte. En mettant le plan de BQs à l'intérieur d'une diode, plusieurs équipes ont montré qu'il était possible de faire apparaître X , X^- , X^{2-} etc. simplement en changeant la tension appliquée [Fin01]. Dans la référence [She06], les auteurs utilisent la même technique dans un échantillon de boîtes InGaN/GaN. Pour une tension négative, ils observent que la raie de BQ unique s'affine tandis que pour une tension positive elle commence par se dédoubler puis s'élargit de plus en plus. Après avoir vérifié que pour toutes les tensions appliquées leurs boîtes restaient non chargées, ils en ont conclu que leur champ électrique contrôlait les états de charge de défauts ou de centres de localisation situés à proximité de la boîte. En diminuant le quasi-niveau de Fermi, ils chargent les défauts les uns après les autres, ce qui fixe une seule énergie de transition pour leur BQ et réduit la largeur de raie à la limite de résolution. A l'inverse, quand tous les pièges sont chargés, les fluctuations de champ électrique local élargissent le spectre jusqu'à 3 meV. Comme nous attribuons la diffusion spectrale et les sauts de raies dans les BQs de GaN non-polaires à des phénomènes de même nature, nous avons répété cette expérience sur nos échantillons.

3.6.2 Dispositif expérimental

Pour créer verticalement un champ électrique dans le plan de BQs, nous avons simplement appliqué une tension entre le masque de μ PL en aluminium et le substrat, comme représenté sur la Figure 3.26(a). Plus précisément, l'échantillon a été collé à la laque d'argent sur une plaquette de cuivre et comme le substrat est conducteur (SiC dopé n) nous espérons que la tension s'applique essentiellement au niveau de la couche isolante d'AlN. Sur la face supérieure nous avons déposé un masque d'aluminium de 100 nm d'épaisseur et pour éviter d'éventuels court circuits entre le métal et le substrat au niveau des bords ébréchés de l'échantillon nous avons limité sa forme à quatre petits carrés de 2 mm de côté centrés par rapport aux bords. Ce masque contient des ouvertures de 200 nm à 300 nm faites à l'aide de nano-billes de polystyrène car il nous sert aussi à isoler la luminescence des boîtes. Lors de notre premier essai nous avons d'abord déposé une couche d'or semi-transparente de 10 nm d'épaisseur avant l'aluminium pour que le champ électrique soit homogène au niveau des ouvertures. Malheureusement, et pour des raisons que nous ne comprenons toujours pas, nous n'avons pu collecter aucune luminescence provenant de ces ouvertures. Par la suite le masque en aluminium a donc été déposé directement sur l'échantillon puis connecté à la laque d'argent.

Nous sommes conscient que le dispositif est très sommaire, mais il donne des résultats intéressants. Il est par contre impossible d'en tirer des conclusions quantitatives, car la valeur du champ appliqué dans la couche active n'est pas connue précisément. Le champ électrique situé sous une ouverture est inhomogène et plus faible que celui qui règne sous le masque en aluminium. On peut calculer un ordre de grandeur de ce champ en fonction de la profondeur z , sur l'axe passant par le centre de l'ouverture. Comme illustré à la Figure 3.27(b), on peut considérer

que le champ E appliqué à travers l'ouverture provient d'un plan infini de densité surfacique de charge σ , et d'un disque de rayon R de densité surfacique de charge $-\sigma$. Le condensateur plan infini crée un champ E_1 et le disque un champ E_2 . Un calcul simple d'électrostatique donne :

$$E = E_1 + E_2 = \left(\frac{\sigma}{2\epsilon_0}\right) + \left(\frac{\sigma}{2\epsilon_0}\right) \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 + R^2}} - 1\right) = \left(\frac{\sigma}{2\epsilon_0}\right) \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 + R^2}}\right) \quad (3.8)$$

Pour un rayon $R=100$ nm, le champ électrique à 25 nm directement sous l'ouverture ne vaut que ~25% du champ existant sous l'aluminium, pour $R=150$ nm il n'est plus que de ~15%. Quand on se rapproche des bords de l'ouverture, le champ doit augmenter pour tendre vers sa valeur limite $\sigma/(2\epsilon_0)$, si bien que les boîtes détectées en μ PL ressentent toutes un champ différent.

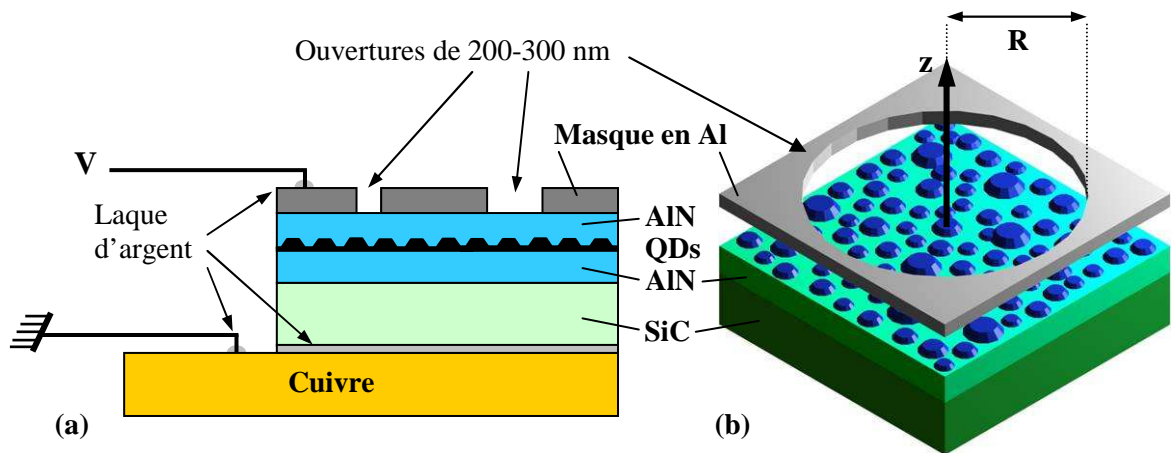


Figure 3.27 – (a) Schéma du dispositif utilisé pour appliquer un champ électrique dans la couche de nitrures. (b) Dessin illustrant l'effet géométrique responsable de la diminution du champ ressenti par les BQs placées au centre de l'ouverture.

La caractéristique $I(V)$ mesurée à 300 K et à 5 K est donnée à la Figure 3.28. Comme l'AlN est très isolant, les deux courbes ne présentent pas une caractéristique de diode mais plutôt celle de deux jonctions Schottky. A température ambiante, les dopants du SiC sont partiellement ionisés ce qui rend le substrat conducteur. Dans ce cas, la caractéristique est une double barrière Schottky provenant de la couche d'AlN à laquelle se superpose une caractéristique ohmique du SiC, comme le montre la pente de la courbe pour $|V| > 5$ V. A basse température, par contre, le SiC doit être beaucoup plus isolant, et le plateau sur lequel l'intensité est nulle s'étend de -16 V à +16 V. Au-delà, le courant passe brutalement comme s'il s'agissait d'un claquage. D'ailleurs ces valeurs de tension limite dépendent de la partie du masque qui est contactée : elles peuvent valoir 10 V comme dépasser les 30 V. Il est probable que ce ne soit pas une propriété intrinsèque du semiconducteur mais plutôt une conséquence des dislocations qui créent des canaux conducteurs et laissent passer le courant. En plus des aspects géométriques déjà évoqués, il est difficile d'estimer le champ qui existe réellement dans la couche active, car on ne connaît pas l'épaisseur effective sur laquelle on applique la différence de potentiel. Il faut quand même remarquer qu'à température ambiante, si on considère le SiC comme un conducteur parfait, la différence de potentiel de ~2 V qu'il faut franchir avant de faire passer le courant correspondrait dans la couche

de 50 nm d'AlN à un champ électrique de 40 MV/cm ce qui est 20 fois plus grand que la tension de claquage de l'AlN. Il existe donc une perte de charge dans le substrat de SiC déjà à température ambiante. Lorsqu'on baisse la température, les dopants sont de moins en moins ionisés, et donc le SiC devrait devenir de plus en plus isolant. Dans le cas limite d'un isolant parfait, la tension s'appliquerait sur les 500 μm d'épaisseur de l'échantillon, et même pour une tension de 30 V, le champ électrique dans la couche ne serait plus que de 0.6 kV/cm. Nous ne connaissons donc pas la tension appliquée dans nos boîtes, mais nous supposons qu'elle est assez faible car l'effet Stark est de l'ordre de 1 meV pour 30 V appliqués.

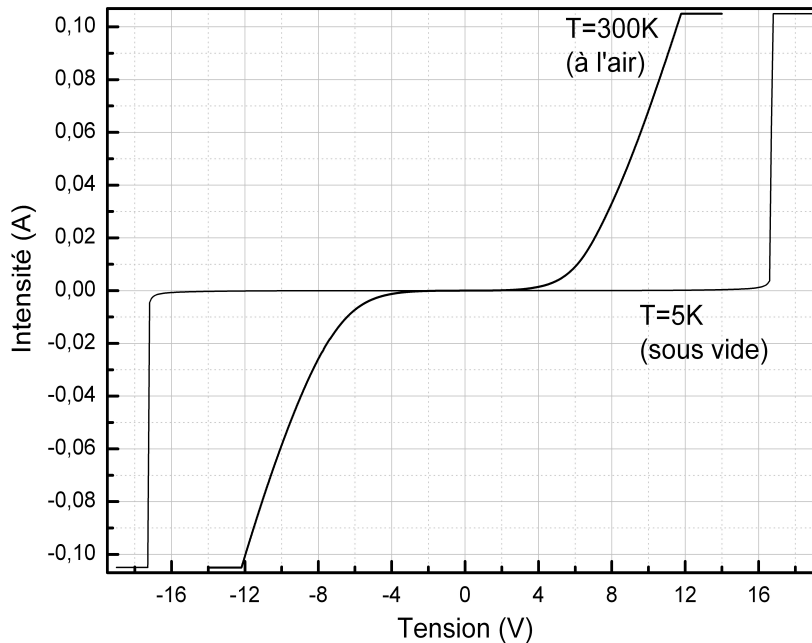


Figure 3.28 – Caractéristique Courant-Tension de l'échantillon à 5 K et à 300 K.

3.6.3 Résultats expérimentaux

Les premiers résultats montrant l'évolution d'une raie de boîte unique de GaN sous champ électrique sont donnés à la Figure 3.29. Pour les séries de spectres (a) et (b), la raie est, comme souvent, asymétrique avec une composante basse énergie. Lorsque la tension diminue jusqu'à -14 V, le spectre ne change pas vraiment d'allure (ce qui ne sera pas toujours le cas). Par contre, en augmentant la tension, l'aile basse énergie disparaît progressivement. Il est donc peu probable qu'il s'agisse d'une aile de phonon comme on l'avait d'abord supposé.

Nous allons expliquer cette évolution du spectre par un modèle proche de celui du paragraphe 3.4. Pour justifier la forme des raies de luminescence, nous avons postulé l'existence de pièges proches de la boîte qui pouvaient fixer ou relâcher plus ou moins rapidement des charges. La transition en présence d'une charge était décalée à plus basse énergie, et nous en avons conclu que la probabilité de trouver le défaut chargé était plus faible que celle de le trouver vide. Cette description est cohérente avec les résultats observés. La Figure 3.30 illustre l'effet de

la tension appliquée sur l'état de charge des défauts. A tension nulle le niveau de Fermi est proche du niveau du piège. Celui-ci a donc une certaine probabilité de fixer une charge et d'induire une transition à plus basse énergie. En augmentant la tension, les pièges se vident et font disparaître cette contribution. C'est effectivement ce qui est observé. L'effet est encore plus marqué à la Figure 3.30(c) sur laquelle une raie disparaît au profit d'une autre située à plus haute énergie. Dans toutes ces expériences, on revient systématiquement à tension nulle à la fin pour vérifier que ces effets sont réversibles, et que l'échantillon n'a pas évolué. Quand la tension diminue, en revanche, on s'attendrait à augmenter la contribution basse énergie voire à faire disparaître la raie haute énergie puisque le piège est maintenant dans un état chargé. Le peu d'effet que semble avoir la tension appliquée sur le spectre provient peut être du claquage de la jonction qui se produit lorsque $|V| > 15$ V. Le champ appliqué dans la couche nitrure est peut être alors très réduit.

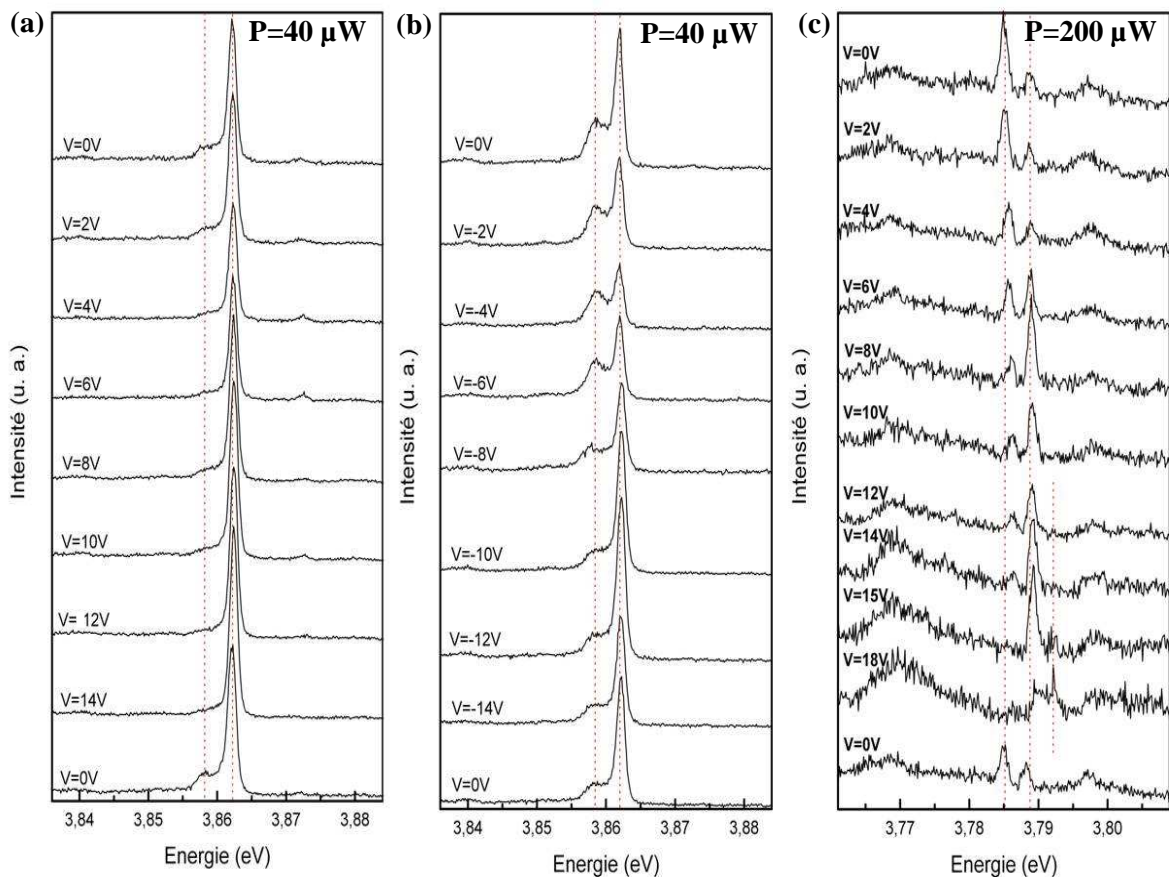


Figure 3.29 – Séries de spectres de BQs isolées de GaN obtenus en μ PL à 5 K, pour différentes tensions appliquées : positives pour (a) et (c) et négative pour (b). (a) et (b) correspondent à la même boîte (tension de claquage de la diode $V \sim 15$ V)

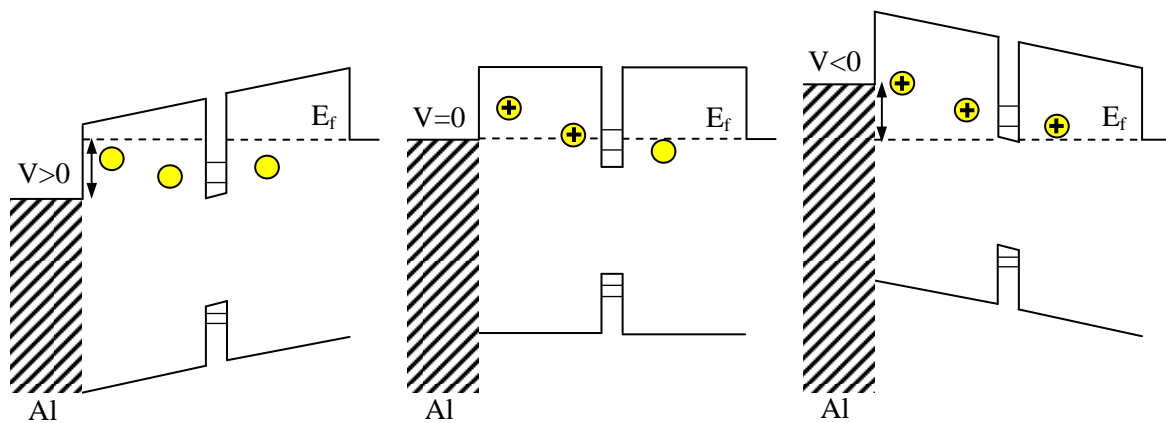


Figure 3.30 – Description de l'effet d'une tension appliquée dans l'hétérostructure sur le remplissage des niveaux de pièges

Pour confirmer ces premiers résultats, nous avons réalisé une autre « diode » identique à la première et sur le même échantillon, en l'ayant au préalable passé dans un plasma d'oxygène pour voir si la fine couche d'oxyde formée en surface pouvait repousser la tension de claquage. Il semble que ce traitement ait eu un effet bénéfique, au moins au début, puisque nous avons pu faire des mesures entre -30 V et +30 V sans que le courant ne passe. Les résultats présentés à Figure 3.31 sont encore plus nets que les précédents. Pour une tension positive, la composante basse énergie disparaît nettement. Il est même possible de distinguer un décalage de la raie vers le rouge quand la tension augmente à cause de l'effet Stark. Quand la tension diminue, de nouvelles raies à plus basse énergie se développent successivement tandis que les premières disparaissent. Ce comportement est cohérent avec notre description. A mesure que des pièges de plus en plus hauts en énergie se chargent, la transition est repoussée vers le rouge, et chaque maximum du spectre correspond à un état de charge différent. Une autre éventualité à ne pas négliger, est d'avoir à faire à des excitons chargés. Dans ce cas, les différentes transitions observées seraient X^{n-1} , X^n , X^{n+1} , etc.

Enfin, nous avons voulu voir si une tension appliquée pouvait avoir un effet bénéfique sur la dégradation des raies que nous avons observée sous forte excitation. La Figure 3.32 représente deux séries de spectres de μ PL à basse température correspondant à des puissances d'excitation de 0.2 mW pour (a) et 2 mW pour (b). Comme nous l'avons présenté au paragraphe précédent, le spectre change de forme sous forte excitation. En effet, une montée en puissance entre les mesures de la Figure 3.29 et celles de la Figure 3.32 a décalé la raie de 0.5 meV à plus basse énergie. De plus, à 2 mW l'aile basse énergie devient prépondérante. Pour les deux puissances d'excitation, une tension +19 V permet de faire disparaître cette composante. Par contre, le décalage global de la raie semble être irréversible. Comme les spectres observés lors de ces expériences sous champ électrique étaient généralement très fins, nous en sommes arrivé à nous demander si la simple présence d'un masque dont le potentiel est maintenu à 0 V ne diminuait pas les fluctuations spectrales des raies de BQs uniques. A l'avenir il serait intéressant de réaliser les expériences de μ PL sur d'autres échantillons en reliant le masque métallique à la masse.

Si ces expériences de μ PL sous champ électrique semblent confirmer notre description d'une BQ fortement influencée par des pièges situés dans son voisinage proche, la nature de ces pièges n'est pas identifiée. Il pourrait s'agir de donneurs ionisés, de dislocations ou de tout autre impureté du GaN comme de l'AlN.

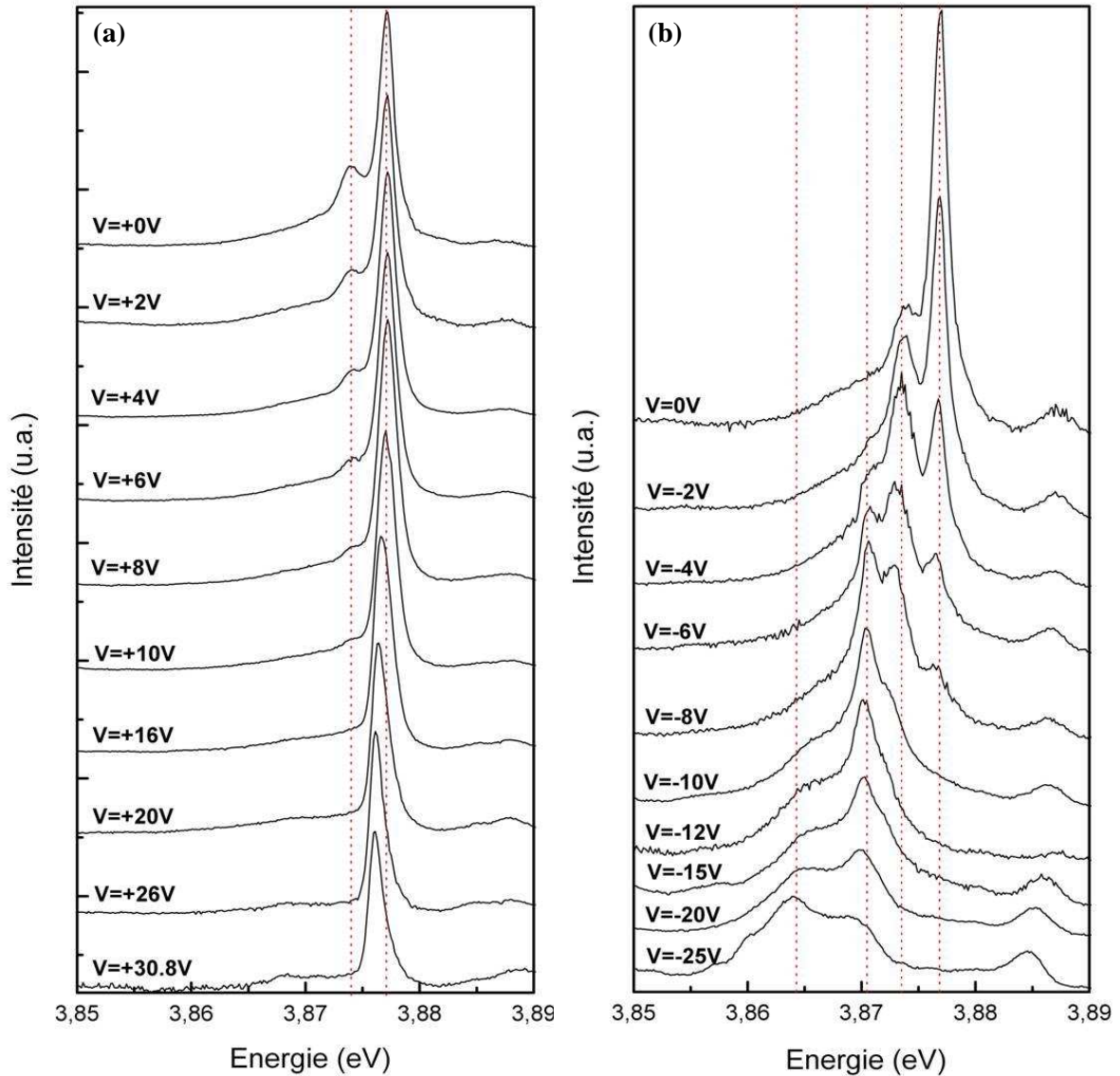


Figure 3.31 – Séries de spectres de BQs isolées de GaN obtenus en μ PL à 5 K, pour différentes tensions appliquées (tension de claquage repoussée à plus de 30 V en oxydant la surface par un plasma d'oxygène)

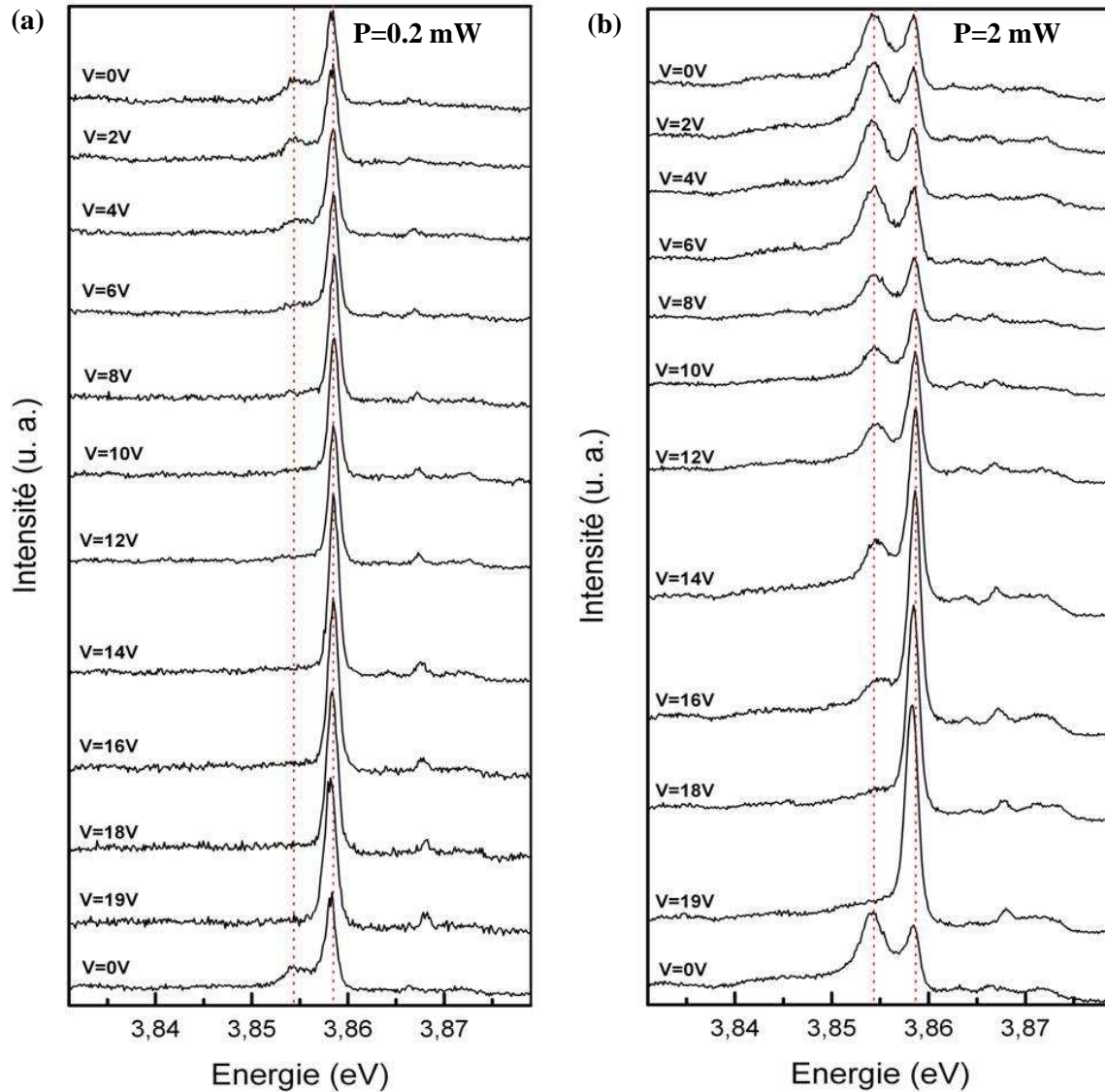


Figure 3.32 – Séries de spectres de BQs isolées de GaN obtenus en μ PL à 5 K, pour différentes tensions appliquées et pour des puissances d'excitation de (a) 0.2 mW et (b) 2 mW

Nous avons donc réussi à faire apparaître ou disparaître les structures qui accompagnent presque toujours les spectres de BQs uniques, en appliquant un champ électrique dans la direction de croissance. Comme notre dispositif est très rudimentaire, il est impossible de déterminer quel champ électrique existe réellement dans la BQ sondée. Nous pensons contrôler de cette manière des états de charge du voisinage de la BQ qui correspondent chacun à une position spectrale différente de la raie. Cette explication est cohérente avec le modèle de la Figure 3.20 (complété à la Figure 3.30). Une autre explication possible est que le champ électrique permette de charger la BQ. On observerait alors différents états de charge de l'exciton (X^{n-1} , X^n , X^{n+1} , etc.).

Chapitre 4

Couplage aux phonons dans les boîtes quantiques de GaN/AlN plan a

Dans ce chapitre nous allons étudier la dépendance en température des raies de BQs uniques de GaN/AlN plan a. Nous commencerons par rappeler les différents mécanismes d'élargissement homogène d'une transition, notamment par l'intermédiaire des interactions électron-phonons. Puis nous présenterons l'évolution du profil d'une raie de BQ unique en fonction de la température jusqu'à 140 K. Quand la température augmente des ailes asymétriques apparaissent de part et d'autres de la raie de BQ unique ce qui est la signature d'un couplage non perturbatif d'un exciton confiné avec les phonons acoustiques. Nous utiliserons alors le modèle de Huang-Rhys étendu aux phonons acoustiques pour décrire le profil de nos raies, ce qui nous permettra indirectement de sonder l'extension latérale de la fonction d'onde. Nous étudierons aussi l'élargissement de la raie à zéro phonon en fonction de la température. Enfin, nous nous intéresserons à la réplique du phonon LO dans les BQs de GaN.

4.1 Mécanismes d'élargissement homogène des transitions

Nous avons vu au chapitre 1 que le spectre énergétique des Boîtes Quantiques (BQs) est constitué de niveaux discrets, qui apparaissent en PL sous la forme de raies fines. Au chapitre 3, nous avons présenté la cause principale de l'élargissement inhomogène des transitions de BQs uniques : la diffusion spectrale. En effet dans ce cas, la largeur mesurée correspond à une superposition de raies fines au cours du temps dont la position en énergie fluctue rapidement devant le temps d'intégration. Ce phénomène nous masque la largeur réelle de la raie de luminescence (appelée largeur homogène). Dans ce paragraphe, nous allons justement détailler les différentes sources d'élargissement homogène d'une raie de luminescence de BQ unique.

4.1.1 Largeur homogène d'un système à deux niveaux couplé à un continuum d'états finals

Nous allons schématiser la transition fondamentale de la BQ par un système à deux niveaux notés : $|e\rangle$ et $|g\rangle$. $|g\rangle$ correspond à l'état fondamental de la boîte, c'est-à-dire lorsqu'elle ne contient aucun exciton, et nous prendrons l'énergie de ce niveau égal à zéro. $|e\rangle$ correspond à l'état d'une BQ contenant un exciton fortement confiné dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire avec un électron dans l'état $1S_e$ et le trou dans l'état $1S_h$. Son énergie est notée $E_e=1S_e-1S_h$. Nous allons

ensuite coupler ce système à deux niveaux au continuum de l'ensemble des états du champ électromagnétique $|\alpha\rangle$. Dans cette notation, α correspond au photon engagé dans la transition d'énergie E_α , mais le ket correspond bien à l'ensemble des états du champ électromagnétique. L'hamiltonien du système complet H peut s'écrire sous la forme :

$$H = H_0 + H_c \quad (4.1)$$

où H_0 correspond à l'hamiltonien du système non couplé, et H_c à la perturbation responsable de la transition de l'état $|e\rangle$ vers l'état $|g\rangle$ par l'émission d'un photon. Dans l'approximation dipolaire, $H_c = -\vec{d} \cdot \vec{E}$, où \vec{d} est l'opérateur moment dipolaire et \vec{E} le champ électrique auquel il se couple. La base des états exciton-photons non couplés notés $|g,\alpha\rangle$, $|e,0\rangle$ vérifient les relations suivantes :

$$\begin{cases} \langle e,0|H_0|e,0\rangle = E_e \\ \langle g,\alpha|H_0|g,\alpha\rangle = E_\alpha \\ \langle e,0|H_c|g,\alpha\rangle \neq 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

Seul H_c peut coupler le système à deux niveaux avec les états du champ électromagnétique $|\alpha\rangle$. Ce problème classique de mécanique quantique est résolu en détail dans la référence [CohLv]. Si le système est dans l'état $|e\rangle$ à $t=0$, alors la probabilité $P_{ee}(t)$ de trouver le système à l'instant t toujours dans l'état $|e\rangle$ est donné par :

$$P_{ee}(t) = e^{-t/T_R} \quad (4.3)$$

$P_{ee}(t)$ décroît exponentiellement de 1 à 0 avec une constante de temps T_R appelée durée de vie radiative. Si on calcule l'allure de la distribution énergétique des états finals atteints par le système après la désintégration de l'état discret, on obtient une distribution lorentzienne de largeur :

$$\Gamma = \frac{\hbar}{T_R} \quad (4.4)$$

De manière plus générale, la lorentzienne est d'autant plus large que la désexcitation du niveau $|e\rangle$ est rapide, qu'elle se fasse par émission de photons ou non. Les processus non radiatifs peuvent donc aussi entraîner un élargissement de la transition. Le temps de déclin T_1 associé à la perte de population totale s'exprime en fonction des temps de déclin radiatif T_R et non radiatif T_{NR} sous la forme :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_R} + \frac{1}{T_{NR}} \quad (4.5)$$

Comme les BQs sont des systèmes en matière condensée, elles sont aussi en interaction avec l'environnement, comme les phonons ou des charges libres voisines de la boîte. L'exciton confiné dans la BQ que nous avons représenté par le niveau $|e\rangle$ peut donc subir des collisions élastiques aléatoires impliquant une perte de cohérence de l'état électronique sans entraîner de perte de population. Le moment dipolaire $d(t)$ qui se couple au champ électrique décroît en $\exp(-t/T_2)$ où T_2 est le temps de relaxation de phase. Pendant le temps T_2 , comme la boîte émet un champ électrique proportionnel à $|d^2/dt^2|^2$ on peut montrer que la raie sera toujours lorentzienne mais de largeur $\Gamma = 2\hbar/T_2$. Le temps de déphasage contient en fait deux contributions : un temps de déphasage pur lié à des processus de collisions élastiques noté T_2^* , et le temps de vie T_1 qui lui

aussi limite le temps de cohérence de la polarisation. En prenant en compte toutes ces contributions, la largeur de la lorentzienne s'écrit :

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T_2} = \hbar \left(\frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_2^*} \right) \quad (4.6)$$

Le temps T_2^* représente le temps moyen entre deux collisions élastiques subies par le système. Récemment, Berthelot *et al.* ont montré que les mêmes fluctuations de champ électrique local dans l'environnement d'une BQ pouvaient induire un élargissement homogène ou inhomogène selon la fréquence de ces fluctuations [Ber06]. En expliquant que les charges parasites se piègent autour de la boîte avec un temps de capture beaucoup plus rapide que leur temps d'échappement, ils arrivent à montrer qu'à basse puissance d'excitation, le temps caractéristique des fluctuations est inférieur au temps de déphasage alors qu'il lui est supérieur à plus forte excitation. Par des expériences de spectroscopie de BQ unique par transformée de Fourier, ils ont donc pu observer une raie de forme lorentzienne à basse puissance et gaussienne à forte puissance. Par ailleurs, la lorentzienne est plus fine que la gaussienne qui, elle, subit un phénomène de diffusion spectral classique tel que nous l'avons déjà présentée. Cette propriété d'affinement dynamique de raie est bien connu en RMN. Ceci est un des principaux phénomènes qui contrôle le T_2^* à basse température. A plus haute température, les causes principales d'élargissement des transitions sont les phonons.

4.1.2 Interaction électron-phonon dans les semiconducteurs

Théoriquement la description physique d'un cristal devrait prendre en compte toutes les interactions électrons-électrons, noyaux-noyaux et électrons-noyaux. Comme ce type de problème à N corps est techniquement insoluble, on commence généralement par le simplifier en séparant les électrons périphériques du reste de l'atome appelé abusivement le noyau. Les deux systèmes sont alors traités indépendamment. Les niveaux électroniques sont calculés à partir d'un seul électron en interaction avec un réseau périodique et figé de noyaux. L'électron se trouve délocalisé sur tout le cristal et prend la forme d'une fonction de Bloch. Parallèlement les vibrations des noyaux autour de leur position d'équilibre sont calculées sans tenir compte du système électronique. Ces oscillations peuvent se décomposer sur des modes collectifs de vibration : les phonons. Le couplage des électrons et des noyaux à un ordre supérieur consiste à prendre en compte les interactions entre électrons et phonons. C'est ce que nous allons présenter dans ce paragraphe.

Les phonons

Dans un traitement classique des phonons les noyaux sont reliés entre eux par une force de couplage linéaire avec le déplacement. Les excitations élémentaires du réseau deviennent alors collectives et prennent la forme d'ondes progressives caractérisées par leur polarisation et leur courbe de dispersion. Dans un cristal de symétrie cubique il existe trois branches de dispersions acoustiques [Kit95] : deux correspondants à des phonons transverses (TA) et une à des phonons longitudinaux (LA). Les branches de dispersion acoustiques sont linéaires aux petits vecteurs d'onde et vérifient :

$$\omega_a(q) = v_s \cdot q \quad (4.7)$$

où v_s est la vitesse du son dans le semiconducteur. L'onde acoustique correspond à une vibration en phase des atomes qui se propage de proche en proche et son énergie tend vers zéro quand q tend vers zéro. Il s'agit d'un effet inter-site.

Dans les matériaux cubiques possédant deux types d'atomes différents comme GaAs, il existe trois branches de dispersions optiques qui sont presque monochromatiques. Ces modes de vibrations correspondent au déplacement en opposition de phase des deux noyaux de nature différente. Quand q évolue dans la première zone de Brillouin, ω_q change très peu et tend vers une valeur finie pour q tendant vers zéro. Le phonon ne se propage donc pas vraiment ; il a principalement un effet intra-site.

De manière plus précise, le nombre de modes de phonons et leur symétries sont déduits du groupe d'espace du cristal par une analyse en théorie des groupes. Les résultats obtenus en symétrie hexagonale sont moins évidents que ceux présentés en symétrie cubique. Comme GaN et AlN dans leur phase wurtzite appartiennent au groupe d'espace $P6_3mc$, les phonons au centre de la zone de Brillouin (ou point Γ) peuvent se décomposer sur les huit modes suivant : $2A_1+2B_1+2E_1+2E_2$ qui appartiennent à la représentation irréductible de $P6_3mc$ [Zha01], [Dav98]. Les modes acoustiques présentent la symétrie A_1+E_1 et les modes optiques la symétrie $A_1+2B_1+E_1+2E_2$. La Figure 4.1 issue de la référence [Dav98b] représente les courbes de dispersion de phonon calculées pour GaN et AlN à partir d'expériences de diffusion Raman au premier et au second ordre. Les auteurs montrent que dans l'AlN les phonons $A_1(LO)$ et $E_1(LO)$ présentent une grande dispersion dans la zone de Brillouin, alors que dans le GaN les deux branches de dispersion sont assez plates. La Figure 4.2 montre à quels déplacements atomiques correspondent les différents modes de phonons optiques dans une structure wurtzite. En centre de zone, l'énergie des deux phonons optiques sont très proches et valent environ 92 meV pour GaN et 112 meV pour AlN [Dav98], [Nam04].

Les deux branches de phonons acoustiques sont presque linéaires quand on tend vers Γ ; on leur associe donc une vitesse de groupe qui n'est autre que la vitesse du son dans le matériau. Dans GaN, les vitesses des ondes LA et TA valent : $V_{GaN-LA}=8000\text{m/s}$, $V_{GaN-TA}=4100\text{m/s}$ [Tru69], et dans AlN, $V_{AlN-LA}=10100\text{m/s}$, $V_{AlN-TA}=6300\text{m/s}$ [Ger86].

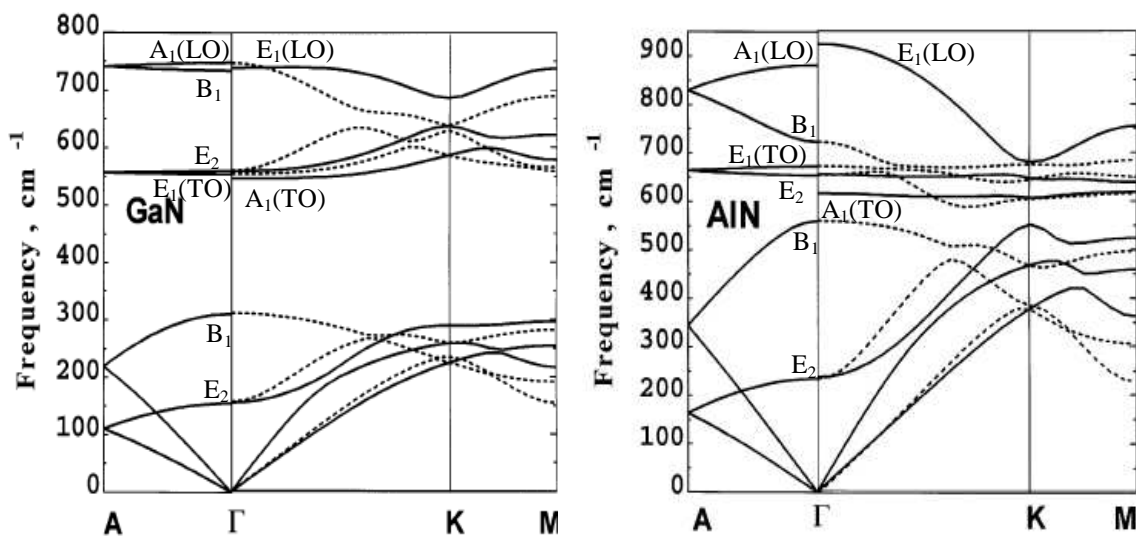


Figure 4.1 – Courbes de dispersion de phonons calculées pour GaN et AlN massif ([Dav98b])

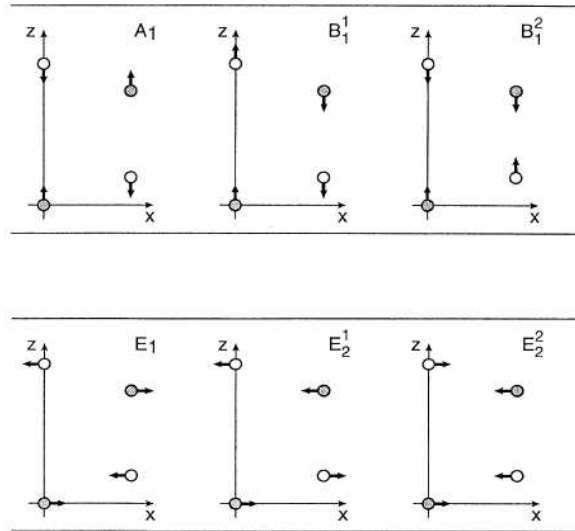


Figure 4.2 – Mouvement des atomes dans les différents modes de phonons optiques dans une structure wurtzite ([Gor95])

Le couplage électron-phonon

La description au premier ordre d'un cristal correspond à un réseau de noyaux effectuant des oscillations de point zéro autour de leur position d'équilibre et à des électrons délocalisés sur tout le cristal sous la forme d'ondes de Bloch. Lors d'une excitation des électrons, les noyaux vont ressentir le changement de densité électronique ce qui va modifier leur position d'équilibre. A l'inverse, si le réseau passe dans un état excité ce qui se traduit par l'apparition de phonons, les électrons vont se propager dans un potentiel qui n'est plus rigoureusement périodique ni stationnaire. Le nuage électronique peut donc réagir à une excitation du réseau et vice et versa. Ces interactions électron-phonon sont généralement traitées en terme d'absorption ou d'émission de phonons (qui se font naturellement avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde). Si l'excitation est délocalisée sur tout le cristal le couplage se fera entre des phonons et des fonctions d'ondes électroniques délocalisées. En revanche dans le cas de l'excitation d'une BQ, les porteurs créés seront localisés dans l'espace et la modification principale du réseau se fera dans l'environnement de la boîte.

L'hamiltonien de couplage électron-phonon s'écrit sous sa forme la plus générale [Fer06]:

$$H_{e-ph} = \sum_{\vec{q}} (V_{\vec{q}} a_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + V_{\vec{q}}^* a_{\vec{q}}^+ e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) \quad (4.8)$$

où $a_{\vec{q}}$ et $a_{\vec{q}}^+$ sont les opérateurs création et annihilation du phonon de vecteur \vec{q} et $V_{\vec{q}}$ le potentiel de couplage entre un électron et un phonon de vecteur d'onde \vec{q} . Les phonons optiques se couplent aux électrons par le potentiel de polarisation de Fröhlich tandis que les phonons acoustiques interagissent avec les électrons soit par le potentiel de déformation soit par un couplage piézo-électrique.

Interaction avec les phonons optiques

Comme nous l'avons vu à la Figure 4.2, les phonons optiques correspondent à un déplacement d'atomes en opposition de phase. A cause de l'ionicté des liaisons, les couples d'atomes Ga-N vont se comporter comme des dipôles oscillant créant un champ électrique capable d'interagir avec les électrons. Cette interaction est décrite par le potentiel de Fröhlich [Car03]:

$$V_q = i \frac{e}{q} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{LO}}{(4\pi\epsilon_0)V_{cr}} \left(\frac{1}{\epsilon_{r\infty}} - \frac{1}{\epsilon_{r0}} \right)} \quad (4.9)$$

où V_{cr} est le volume du cristal, $\hbar\omega_{LO}$ l'énergie des phonons LO, et $\epsilon_{r\infty}$, ϵ_{r0} les permittivités relatives hautes et basses fréquences. Le facteur q au dénominateur implique que le couplage de Fröhlich sera surtout important pour les phonons de faible vecteur d'onde (donc en centre de zone de Brillouin). Le couplage est beaucoup plus fort pour les phonons longitudinaux optiques (LO) que pour les phonons transverses optiques (TO), car le dipôle électrique est très peu modifié par une vibration transverse des atomes (la distance entre Ga et N varie peu). Cependant dans les semiconducteurs nitrures de symétrie hexagonale, les phonons $A_1(\text{TO})$ et $E_1(\text{TO})$ ne sont pas complètement transverses et vont pouvoir se coupler aux électrons par interaction de Fröhlich. Le couplage le plus important concerne malgré tout les phonons longitudinaux optiques $A_1(\text{LO})$ et $E_1(\text{LO})$. Pour caractériser la force de ce couplage, on utilise généralement la constante de Fröhlich définie par [Fro54], [Mah90] :

$$\alpha_F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2\hbar\omega_{LO}} \left(\frac{1}{\epsilon_{r\infty}} - \frac{1}{\epsilon_{r0}} \right)} \quad (4.10)$$

α_F augmente avec l'ionicté du cristal car le champ électrique qu'induit la polarisation est plus grand. Ainsi $\alpha_F = 0.06$ dans GaAs (cristal covalent), et $\alpha_F = 6.3$ dans NaF (cristal ionique). GaN et AlN, avec des valeurs de $\alpha_{F(\text{GaN})} = \mathbf{0.41}$ et $\alpha_{F(\text{AlN})} = \mathbf{0.68}$ (calculées avec la formule précédente pour les électrons de conduction) sont déjà de nature assez ionique, c'est pourquoi l'interaction de Fröhlich est la plus forte de toutes les interactions entre électrons et phonons. Elle joue un rôle majeur dans le refroidissement des porteurs chauds et dans les propriétés de transition optique en bord de bande.

Interaction avec les phonons acoustiques

Nous avons vu que les modes de vibration acoustiques correspondent à une déformation du cristal qui se propage. Les niveaux électroniques calculés pour un réseau parfaitement périodique vont alors se trouver modifiés par les phonons. Ce couplage est décrit par le potentiel de déformation :

$$V_q = -iD \sqrt{\frac{\hbar q}{2\rho c_s V_{cr}}} \quad (4.11)$$

où D est la constante de déformation, c_s la vitesse du son, ρ la masse volumique, et V_{cr} le volume du cristal. Comme les phonons transverses acoustiques (TA) induisent une contrainte de cisaillement, leur potentiel de déformation est beaucoup plus faible que celui des phonons

longitudinaux acoustiques (LA) [Tak99]. Les phonons LA seront donc les seuls considérés pour ce type de couplage. Dans le cas des phonons LA de grande longueur d'onde, D relie essentiellement la variation relative de volume au décalage énergétique du bord de la bande considéré ce qui revient à négliger l'influence du cisaillement. Remarquons que, contrairement au potentiel de Fröhlich, le potentiel de déformation évolue en \sqrt{q} , ce qui signifie que les interactions électron-phonon sont d'autant plus fortes que les phonons sont énergétiques.

Dans certaines directions (par exemple [111] en phase cubique ou [0001] en phase hexagonale), la déformation de la maille induite par les phonons optiques peut entraîner une polarisation piézoélectrique oscillante et donc un champ électromagnétique. Dans un cristal non-centrosymétrique comme GaN ou AlN en phase wurtzite le potentiel de couplage piézoélectrique est donné par [Zha01] :

$$V_{pe} = -i \frac{4\pi e}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho c_{TA(LA)} q}} \left[e_{15} \sin^2 \theta (U_z \sin \theta + U_y \cos \theta) + e_{13} U_y \sin \theta \cos \theta + e_{33} U_z \cos^2 \theta \right] \quad (4.12)$$

où $c_{TA(LA)}$ est la vitesse du son transverse (longitudinale), U_i le déplacement des atomes, θ l'angle entre \vec{q} et l'axe z, et enfin e_{15} , e_{33} , e_{13} les composantes non nulles du tenseur piézoélectrique. Contrairement au potentiel de déformation, V_{pe} évolue en $1/\sqrt{q}$. Le couplage sera donc important pour des phonons de grande longueur d'onde (ou de faible vecteur q).

Interaction exciton-phonon

Comme par la suite nous allons nous intéresser à l'influence des interactions électron-phonon sur des transitions inter-bandes, il est important de réécrire les hamiltoniens précédents pour une paire électron-trou. Le couplage aux phonons LA par le potentiel de déformation agit de la même manière sur les trous et sur les électrons. L'hamiltonien du couplage exciton-phonon LA peut donc s'écrire comme la différence des hamiltoniens de couplage électron-phonon LA et trou-phonon LA :

$$H_{ex-LA} = i \sqrt{\frac{\hbar q}{2\rho c_s V_{cr}}} \sum_{\vec{q}} \left[(D_e e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} - D_t e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_t}) a_{\vec{q}} + (D_e e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} - D_t e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_t}) a_{\vec{q}}^+ \right] \quad (4.13)$$

D_e et D_t étant les constantes de déformation des électrons et des trous respectivement. Comme D_e et D_t sont généralement de signe opposé, les deux contributions dans l'hamiltonien vont s'ajouter et donc le couplage aux phonons LA est plus fort pour l'exciton que pour un porteur seul. Nous avons vu au chapitre 1 que les valeurs de potentiels de déformation de GaN trouvées dans la littérature sont très dispersées et qu'elles ne sont définies que dans l'approximation cubique, car normalement en symétrie hexagonale il faut plus de paramètres qu'en symétrie cubique pour décrire l'évolution des bandes en fonction de la contrainte.

L'énergie d'interaction avec les phonons LO via l'hamiltonien de Fröhlich est de même nature pour les électrons et pour les trous mais de signe opposé. En effet, comme les porteurs se couplent aux dipôles oscillants par l'intermédiaire de leur charge, les électrons et les trous vont évoluer en sens contraire. L'hamiltonien de Fröhlich pour l'exciton s'écrit donc :

$$H_{ex-LO} = i \frac{e}{q} \sqrt{\frac{2\pi \hbar \omega_{LO}}{(4\pi \epsilon_0) \mathcal{V}_{cr}}} \left(\frac{1}{\epsilon_{r\infty}} - \frac{1}{\epsilon_{r0}} \right) \sum_{\vec{q}} \left[\left(e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_e} - e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right) a_{\vec{q}} - \left(e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_e} - e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right) a_{\vec{q}}^+ \right] \quad (4.14)$$

Le couplage de l'exciton aux phonons LO est donc réduit comparé à celui de la charge seule. Dans la limite de fonctions d'ondes parfaitement identiques pour l'électron et le trou, il y a neutralité électrique locale partout et un couplage de Fröhlich nul.

4.1.3 Relaxation des excitons 3D, 2D et 1D par les phonons

Dans les semiconducteurs massifs, la recombinaison des excitons ne pouvant se faire qu'avec conservation du vecteur \vec{K} , seul un mode de photon est susceptible d'être émis. On est donc dans le cas d'un niveau d'exciton en interaction forte avec un unique état de photon. Ce cas ne peut pas être traité en perturbations. Les nouveaux états propres sont appelés polaritons et sont normalement stationnaires. Une recombinaison radiative ne pourra avoir lieu que si la symétrie du cristal est brisée, ce qui peut se faire par l'intermédiaire des impuretés, des phonons ou des interfaces. Nous ne traiterons pas d'avantage le cas 3D qui relève de l'optique des polaritons. Dans un puits quantique, en revanche, l'invariance de symétrie du cristal est brisée et un exciton de vecteur \vec{K} peut interagir avec n'importe quel photon de vecteur d'onde \vec{K}_0 tant que la composante parallèle de \vec{K} est telle que : $\vec{K}_{//} < \vec{K}_0$. L'élargissement de la transition optique va donc être donné par le temps de vie de l'état $|\vec{K}\rangle$. Le mécanisme principal de décohérence est dû essentiellement aux phonons qui vont induire un déplacement de l'exciton sur sa courbe de dispersion. Au cours de ce processus, qui se fait avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde, l'exciton va passer du niveau radiatif $|\vec{K}\rangle$ à un niveau excité $|\vec{K}'\rangle$ en absorbant un phonon $|\vec{q}\rangle$. Ceci correspond bien au cas d'un système à deux niveaux couplé à un continuum d'états excitoniques, ce qui est parfaitement décrit par la règle d'or de Fermi. L'élargissement de la transition ΔE_{ph} est donc donné par :

$$\Delta E_{ph} = \frac{\hbar}{\tau_{ph}} = 2\pi \sum_f |\langle f | H_{ex-ph} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (4.15)$$

i désignant l'état initial d'exciton et de phonon et f l'état final. τ_{ph} correspond au temps moyen de diffusion de l'exciton par les phonons. L'état initial $|i\rangle$ correspond à l'état excitonique $|\vec{K}\rangle$ et à un état de phonons $|n_{q1}, n_{q2}, \dots, n_q, \dots\rangle$ où les n_q représentent le nombre de phonons dans le mode de vecteur d'onde \vec{q} . L'état final $|f\rangle$ correspond à un nouvel état excitonique $|\vec{K}'\rangle$ et au nouvel état de phonons $|n_{q1}, n_{q2}, \dots, n_q-1, \dots\rangle$. Pour les éléments de matrice non nuls et en ne s'intéressant qu'aux états de phonons, on peut écrire :

$$\langle f | H_{ex-ph} | i \rangle \propto \langle n_{\vec{q}} - 1 | a_{\vec{q}} | n_{\vec{q}} \rangle = \sqrt{n_{\vec{q}}} \quad (4.16)$$

On en déduit que l'élargissement de la transition dû à l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde \vec{q} est de la forme :

$$\Delta E_{ph}^q \propto n_q(T) \quad (4.17)$$

où la probabilité d'occupation $n_q(T)$ des phonons de vecteur d'onde \vec{q} est donné par la statistique de Bose-Einstein (les phonons étant des Bosons) :

$$n_q(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_b T}\right) - 1} \quad (4.18)$$

Les phonons acoustiques que nous considérerons par la suite auront des énergies au plus de 2 à 3 meV, ce qui correspond à des températures de 20 à 30 K. Au-delà de ces températures la distribution de Bose-Einstein peut être linéarisée au premier ordre en T si bien que : $n_{q-LA}(T) \approx k_b T / \hbar\omega_{q-LA}$. L'élargissement de la transition lié aux collisions avec les phonons LA est donc linéaire en température et peut s'exprimer sous la forme :

$$\Delta E_{ph-LA} = aT \quad (4.19)$$

où **a** est la constante de couplage avec les phonons LA qui contient tous les préfacteurs et la somme sur les états finals dans l'équation (4.15). Comme les phonons LO, d'énergie $\hbar\omega_{LO}$, sont quasiment monochromatiques, leur contribution à la largeur de la transition s'écrit :

$$\Delta E_{ph-LO} = \frac{b}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_b T}\right) - 1} \quad (4.20)$$

où **b** est la constante de couplage avec les phonons LO qui regroupe, elle aussi, tous les préfacteurs de l'équation (4.15).

Enfin si on note Γ_0 la largeur homogène de la transition à T=0 K, et qui provient de toutes les sources de déphasage et de perte de population autre que les phonons (collisions entre excitons, interaction avec les charges piégées, avec les défauts cristallins etc...), la largeur totale de la transition Γ est donnée par :

$$\Gamma = \Gamma_0 + aT + \frac{b}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_b T}\right) - 1} \quad (4.21)$$

A basse température l'élargissement évolue linéairement à partir de Γ_0 , car ce sont essentiellement les phonons acoustiques qui jouent un rôle. Les phonons optiques qui eux induisent un élargissement exponentiel vont prendre le relais à plus haute température.

Ce type d'excitation par les phonons n'est possible que lorsque le niveau radiatif se couple à un continuum d'états. Dans le semiconducteur massif (à condition de voir la recombinaison du polariton), comme dans les hétérostructures 2D (puits quantiques) et 1D (fils quantiques), l'exciton est toujours libre de se déplacer au moins selon une direction, ce qui permet de définir une relation de dispersion et donc un continuum d'états. Nous avons considéré ici uniquement le cas de l'absorption de phonons pour décrire l'élargissement de la transition. Cependant le même type de processus existe aussi avec émission de phonons ; c'est lui qui est responsable de la relaxation des états excités vers le niveau fondamental. Dans tous les cas, cette émission ou absorption de phonons est irréversible à cause de l'existence du continuum d'états.

4.1.4 Couplages aux phonons dans une boîte quantique

Dans une BQ, comme l'exciton est confiné dans les trois directions de l'espace, son énergie prend des valeurs discrètes. La disparition du continuum d'état qui existait dans un puits quantique va radicalement changer les processus de relaxation des porteurs. Il n'est plus possible de traiter en perturbation la relaxation des excitons par les phonons car les conditions d'utilisation de la règle d'or de Fermi ne sont plus remplies. La première étude théorique sur la relaxation des porteurs dans des structures 0D a été faite par Bockelmann *et al.* dans la référence [Boc90]. Les auteurs montrent que la relaxation d'un niveau excité vers un niveau fondamental ne peut se faire qu'avec des phonons ayant la même énergie que la transition. Pour les phonons optiques cela peut se produire à l'énergie du phonon LO, mais pour les phonons acoustiques cela devient de plus en plus improbable à mesure que le confinement augmente. Théoriquement si l'écart énergétique entre le niveau initial et le niveau final est supérieur à l'énergie de tous les phonons LA, la relaxation par les phonons acoustiques devrait être impossible. C'est ce qu'on appelle l'effet de goulot d'étranglement de phonons ou effet « phonon bottleneck » [Ben91]. Expérimentalement la constante de couplage aux phonons acoustiques \mathbf{a} est effectivement plus faible dans les boîtes que dans les puits mais pas autant que ne le prévoyait la théorie. Comme nous le discuterons par la suite, les valeurs anormalement grandes de \mathbf{a} s'expliquent par le fait qu'une BQ réelle n'est pas strictement un système à deux niveaux [Kam02].

Indépendamment des phénomènes de relaxation, un couplage électron-phonon non-perturbatif a pu être observé dans les BQs. Comme les états discrets d'exciton et les états de phonons sont en interaction, ils ne sont plus états propres de l'hamiltonien du système complet. Nous allons définir les notions de polarons et pseudo-polarons tel que les définit Ferreira dans la référence [Fer06] et qui sont les nouveaux états propres du système. La Figure 4.3 schématise l'interaction entre un état unique d'exciton et les phonons. Si on ne tient pas compte du couplage, la recombinaison radiative de l'exciton fera passer la BQ de l'état $|e\rangle$ vers l'état $|g\rangle$ en conservant le nombre de phonons. En revanche, si le niveau excitonique est couplé aux phonons et que l'on calcule la base d'états propres du système en interaction, alors le nouvel état mixte a une composante sur chaque mode de phonon avec un coefficient plus ou moins grand selon la force de couplage et la température. Le niveau mixte excitonique a des projections sur tous les modes de phonons et peut donc se désintégrer sans qu'il y ait pour autant conservation du nombre de phonons. En réalité on ne devrait plus parler de phonons puisque ces derniers ne sont pas états propres du système. Abusivement on dit que la transition se fait avec absorption ou émission de phonons mais il s'agit en fait de la répartition des modes de phonons dans l'état mixte avant la recombinaison. Ce processus explique l'existence des répliques de phonons LO (décrit à l'origine par Huang et Rhys dans la référence [Hua50]), et des ailes de phonons dans les BQs ce que nous détaillerons par la suite. Lorsqu'un niveau d'exciton unique est en interaction forte avec un phonon, on parle de pseudo-polaron.

Si maintenant la différence entre les niveaux excitoniques est comparable à l'énergie des phonons auxquels ils se couplent, il n'est plus possible de considérer un seul niveau d'exciton isolé ; il va falloir tenir compte de l'interaction entre les niveaux d'exciton [Ver02]. Ces phénomènes sont bien visibles pour des niveaux électroniques lorsqu'on s'intéresse aux transitions intra-bandes dans des BQs dopés n, entre le niveau $|S,0\rangle$ contenant un électron et les niveaux excités. Comme le schématise la Figure 4.4(a), lorsque la différence d'énergie entre les

niveau $|S,0\rangle$ et $|P,0\rangle$ se rapproche de l'énergie d'un phonon (ici le phonon LO), les niveaux $|P,0\rangle$ et $|S,1\rangle$ vont se mélanger pour donner naissance à deux nouveaux états appelés polarons. En toute rigueur, s'il existe N modes de phonons LO, seule une combinaison linéaire de ces modes va pouvoir coupler deux états discrets [Ver00]. Dans une boîte isotrope et en absence de champ magnétique, le niveau d'énergie E_p est dégénéré et décrit par les vecteurs propres $|P_+,i\rangle$ et $|P_-,i\rangle$. Dans ce cas, il existe $N-2$ états $|S,1\rangle$ qui ne sont pas couplés aux états $|P,0\rangle$. Lorsqu'on fait varier l'écart énergétique entre les niveaux $|P,0\rangle$ et le niveau $|S,1\rangle$, par exemple en appliquant un champ magnétique intense, il est possible d'observer un anticroisement, typique du comportement de deux états en couplage fort (voir Figure 4.4(b)). La Figure 4.5(a) représente les énergies de transition intrabande d'une boîte quantique InAs obtenue en magnéto-transmission par Hameau *et al.* [Ham02]. Ils ont pu mettre en évidence expérimentalement plusieurs anticroisements comme ceux que nous venons de décrire. La Figure 4.5(b) explicite à quels états électron+phonon correspondent ces anticroisements.

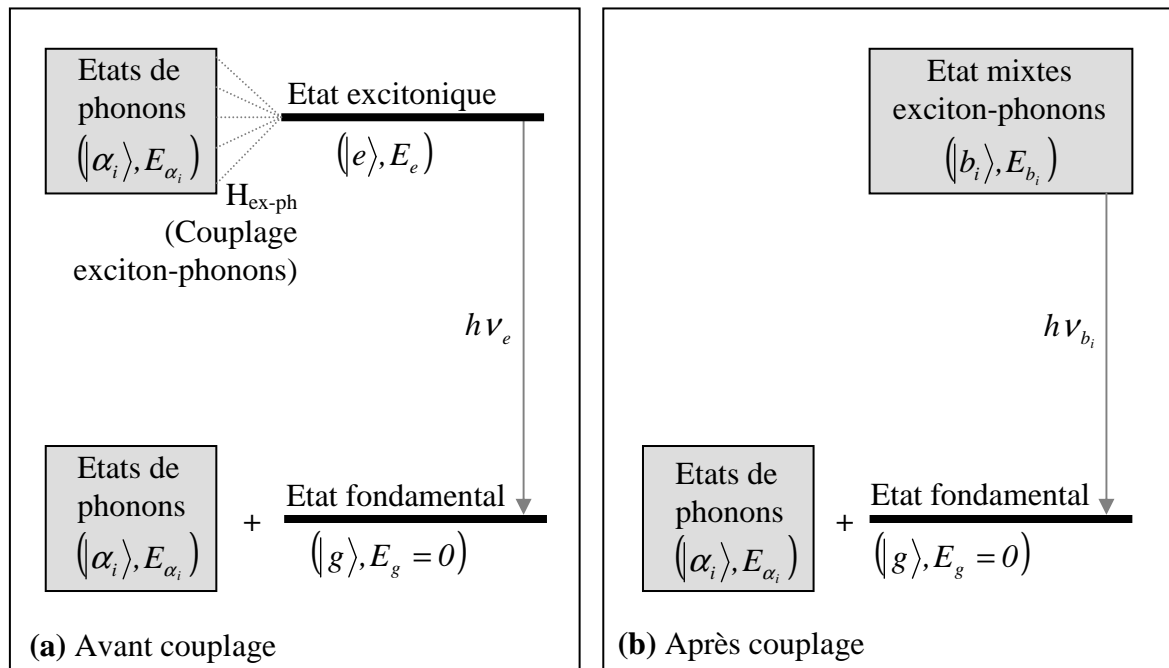


Figure 4.3 – Schéma représentant le niveau fondamental et le premier niveau excité d'une BQ avant de brancher le couplage exciton-phonon et après. Ce couplage va induire de nouveaux états propres appelés pseudo-polarons.

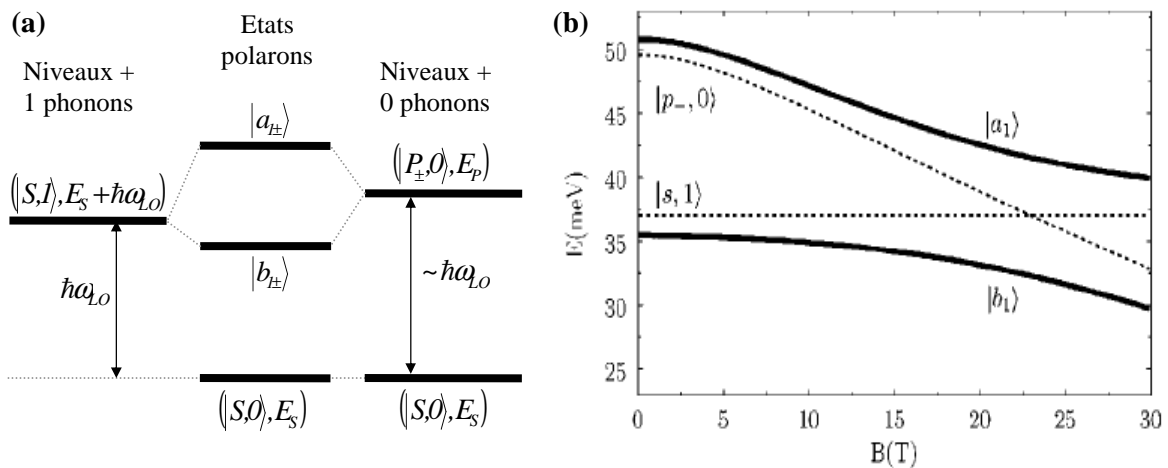


Figure 4.4 – (a) Schéma illustrant le couplage par les phonons LO entre les deux premiers niveaux électroniques d'une BQ. Plus leur écart en énergie s'approche de l'énergie de $\hbar\omega_{LO}$, plus les états $|P_{\pm}, 0\rangle$ et $|S, 1\rangle$ vont se mélanger pour donner les états polarons $|a_{\pm}\rangle$ et $|b_{\pm}\rangle$. (b) L'application d'un champ magnétique, en changeant l'écart énergétique entre $|P_{-}, 0\rangle$ et $|S, 1\rangle$, fait apparaître l'anticroisement dû à la formation des états polarons.

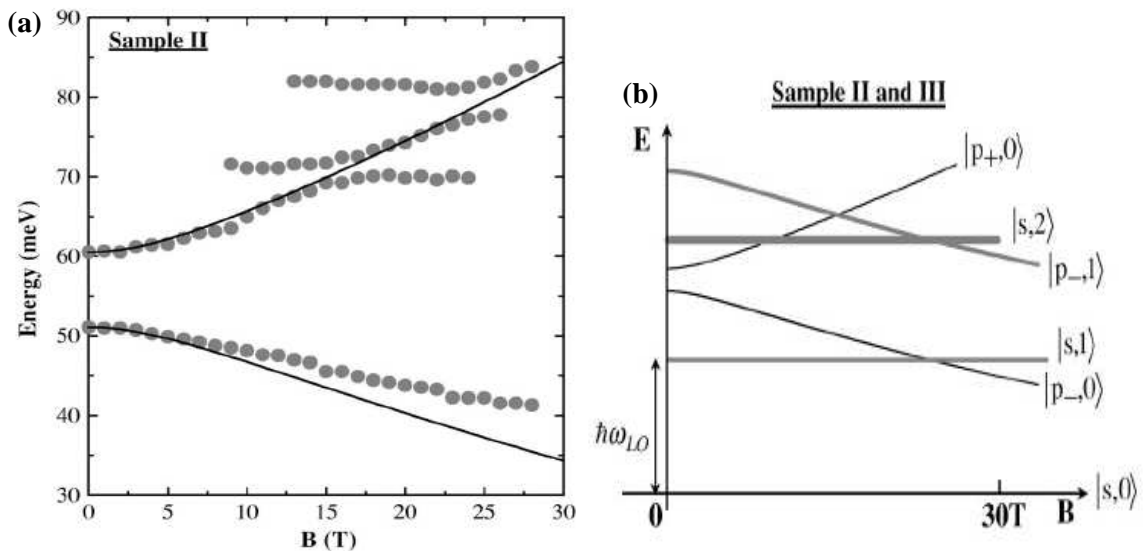


Figure 4.5 – Figures tirées de la référence [Ham02] représentant : (a) l'évolution des énergies de transition intrabande obtenue en magnéto-transmission, où les anticroisements dus à la formation de polarons sont visibles à chaque intersection de deux états électron-phonon non couplés. (b) Evolution en fonction du champ magnétique des niveaux d'énergie des états électron-phonon non couplés pour le même type d'échantillon.

4.2 Couplage de l'exciton aux phonons acoustiques dans les BQs

4.2.1 Evolution de la forme de raie d'une BQ unique avec la température

Les résultats expérimentaux précédents

Un couplage non-perturbatif entre les phonons LA et un exciton dans le niveau fondamental d'une BQ se manifeste sur les spectres de boîtes uniques par l'apparition d'ailes de chaque côté du pic central et dont l'amplitude augmente avec la température (voir Figure 4.6). Comme nous le détaillerons par la suite, ces bandes latérales correspondent à la recombinaison des états mixtes exciton-phonon. Ce profil non lorentzien a été observé pour la première fois en μ PL par Besombes *et al.* dans des BQs de CdTe [Bes01]. Par la suite, ces formes de raie ont été également observées en μ PL dans des BQs d'InAs [Fav03], et de GaAs [Pet04], mais aussi indirectement par des expériences de mélange à quatre ondes [Bor01]. Dans BQs à fluctuations d'interfaces de la référence [Pet04], les auteurs observent que le couplage aux phonons est plus fort avec le biexciton qu'avec l'exciton. Ils interprètent cet effet comme une augmentation de la constante de couplage par un terme d'échange entre trous ou électrons à l'intérieur du biexciton.

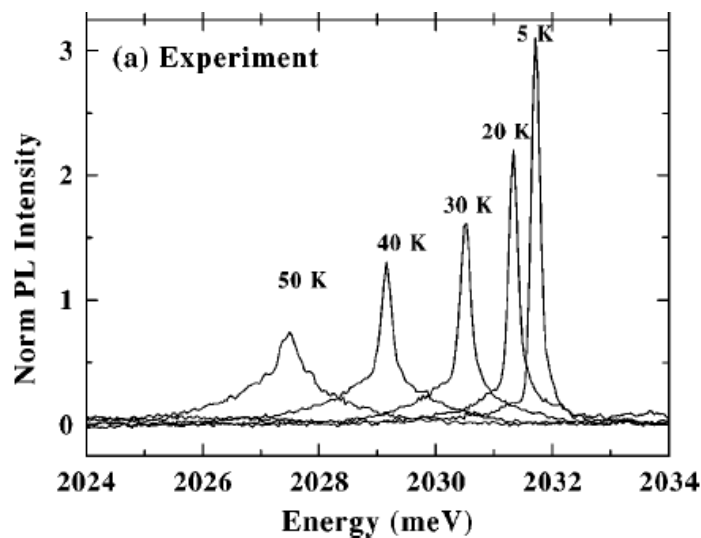


Figure 4.6 – Spectres de μ PL d'une BQ unique de CdTe pour différentes températures issus de la référence [Bes01]. Les ailes de phonon asymétriques qui se développent autour de la raie zéro phonon sont nettement visibles

Avant de détailler plus précisément le modèle développé par Besombes *et al.* [Bes01] pour décrire ces formes de raie, nous allons expliquer qualitativement l'origine des ailes de phonons. Généralement, les phonons acoustiques ont une énergie très faible comparée à l'écart entre le niveau fondamental de l'exciton et son premier niveau excité. Ils ne peuvent donc pas induire de transition entre deux niveaux comme c'était le cas avec un exciton possédant au moins un degré de liberté (et donc un continuum d'état). A cause du couplage aux phonons l'état d'exciton et les états de phonons calculés sans interactions ne sont plus états propres de l'hamiltonien. Nous

allons devoir définir de nouveaux états propres du système, qui sont des combinaisons linéaires de l'état fondamental de l'exciton et des états de phonons acoustiques. Une recombinaison radiative est alors possible depuis ces états mixtes, dans lesquels la contribution des phonons augmente avec la température. Classiquement, tout se passe comme si nous avions affaire à une recombinaison radiative pouvant se faire simultanément avec émission ou absorption de phonons. Les spectres de la Figure 4.6 peuvent être décrits en disant que la raie centrale correspond à une transition sans phonons, tandis que les ailes basse et haute énergie sont associées respectivement à une émission et à une absorption de phonons. C'est pour cette raison que l'élargissement est asymétrique : à basse température la probabilité d'absorber un phonon est faible puisque le milieu n'en contient presque pas. La raie finit par se symétriser à plus haute température.

Spectre de BQ unique de GaN en température

Pour mettre en évidence ces ailes de phonons dans nos BQs de GaN/AlN plan **a**, nous avons réalisé plusieurs séries de spectres de boîtes uniques en fonction de la température. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la diffusion spectrale élargit et complique beaucoup la forme des raies si bien qu'il est assez difficile de mettre en évidence des ailes de phonons. La Figure 4.7(a) représente un cas de raie assez fine (1 meV), très bien isolée et surtout symétrique à basse température. Nous avons pu l'étudier jusqu'à 140 K en augmentant le temps d'intégration de 10 s à 5 K à 5 minutes à 140 K. Quand la température augmente l'énergie de transition reste constante jusqu'à une cinquantaine de Kelvin puis se décale vers le rouge en suivant les gap de GaN et d'AlN. Contrairement à ce qui est généralement observé [Bes01], l'intensité intégrée ne présente pas le déclin habituel avec une énergie d'activation. Elle suit une évolution assez aléatoire avec des fluctuations atteignant 40% puis vers 140 K dans ce cas précis et généralement avant 200 K, le signal disparaît assez rapidement. Ce comportement est certainement dû à un manque de stabilité du montage, et à une taille de spot trop faible si bien que la BQ n'est pas excitée en continu pendant tout le temps d'intégration. Des fluctuations intrinsèques dues à des phénomènes de charges jouent aussi probablement un rôle. La perte d'intensité finale en revanche est soit due à des processus non radiatifs classiques thermiquement activés, soit, comme nous le détaillerons par la suite, à un échappement des porteurs du niveau radiatif vers un autre. Quand la température augmente l'élargissement semble bien faire apparaître des ailes de phonons. Comme nos largeurs de raies sont au moins 5 fois supérieures à celles des autres systèmes, cette composante est difficile à voir. Pour la mettre en évidence nous avons superposé sur la Figure 4.7(b) le spectre obtenu à 100 K et la raie zéro phonon que nous déterminerons dans la partie suivante. Des ailes de phonon asymétriques apparaissent bien de part et d'autre du pic central.

L'échantillon sur lequel nous avons travaillé contient un plan de boîtes de GaN encapsulé dans 30 nm d'AlN de part et d'autre et un plan de boîtes en surface. L'échantillon est recouvert d'un masque de 100 nm d'aluminium contenant des ouvertures aléatoires de 300 nm. La BQ est excitée de manière non résonnante par un spot laser de 1 à 2 μm et une puissance de 3 à 4 μW , ce qui devrait garantir théoriquement entre 0.2 et 1 exciton par boîte pour une absorption de 1% des photons incidents (et sans tenir compte des pertes non-radiatives lors de la relaxation des porteurs vers les boîtes). Par ailleurs nous avons bien vérifié que le comportement en puissance de la raie étudié était linéaire (pour des puissances ne risquant pas de détériorer la luminescence). Il s'agit donc bien de la transition fondamentale d'un exciton (chargé ou non).

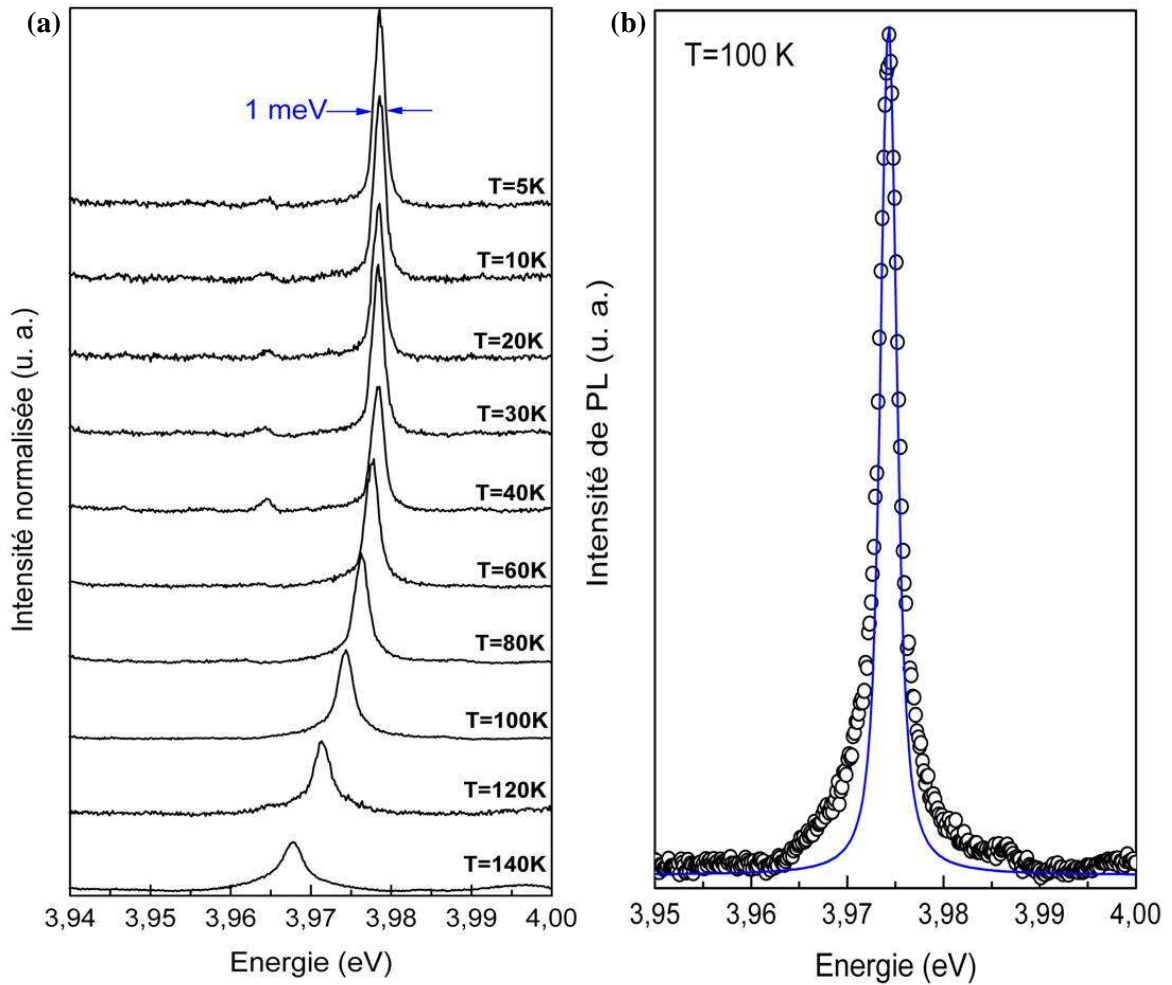


Figure 4.7 – (a) Evolution en fonction de la température d'une raie de BQ unique normalisée à son intensité intégrée. (b) Comparaison du spectre à 100 K et de sa raie zéro phonon estimée. Les ailes de phonon (asymétriques) apparaissent ainsi plus clairement.

En suivant l'évolution de la forme d'une raie de BQ unique en fonction de la température nous avons pu mettre en évidence l'apparition d'ailes latérales asymétriques caractéristiques d'un couplage non-perturbatif entre l'exciton confiné et les phonons acoustiques. Classiquement les bandes basses et hautes énergies sont considérées comme provenant d'une transition avec émission et absorption de phonons acoustiques. L'intensité intégrée d'une raie de BQ unique diminue avec la température et devient négligeable au delà de 140 K dans ce cas précis et généralement avant 200 K. Ceci est surprenant car l'intensité intégrée de PL d'un ensemble de boîtes diminue d'un facteur inférieur à 10 entre 5 et 300 K.

4.2.2 Modèle de Huang-Rhys étendu aux phonons-LA

Dans cette partie nous allons présenter le modèle de Huang-Rhys étendu aux phonons LA ([Duk65]) tel qu'il a été développé à l'origine par Besombes au cours de sa thèse [BesTh], et ensuite par d'autres équipes [VerTh]. Nous allons bien détailler ce modèle car il nous permettra ensuite de réaliser un programme pour simuler le couplage aux phonons et rendre compte de l'élargissement de nos raies en fonction de la température.

Le problème d'un électron localisé en interaction avec des phonons a été étudié par Huang et Rhys dans les années 50 [Hua50] pour expliquer les courbes d'absorption des centres F dans les solides. Ils ont donc traité le cas d'un électron localisé (centre F) en interaction avec les phonons LO considérés comme monochromatiques. Leur modèle consiste à calculer les nouveaux états propres résultant du couplage entre l'état discret à n phonons et celui à $n+1$ ou $n-1$ phonons. Il ne s'agit donc plus d'un calcul perturbatif. Une des conditions essentielles pour appliquer ce modèle est que la séparation entre les niveaux électroniques soit bien supérieure à l'énergie des phonons. Nous considérerons que c'est bien le cas dans nos BQs. Pour pouvoir utiliser ce modèle avec les phonons acoustiques qui ne sont pas monochromatiques, il faudra l'appliquer à chaque phonon q de la courbe de dispersion.

Mécanisme de couplage

Nous ne retiendrons comme mécanisme de couplage aux phonons LA que l'interaction via le potentiel de déformation. Cette hypothèse, dans un semiconducteur de symétrie cubique comme GaAs, a été justifiée à plusieurs reprises dans les références [Boc90] et [Tak99] où il est montré que le couplage piézoélectrique dans une boîte est 10 à 100 fois plus faible que celui lié au potentiel de déformation. Ceci provient du fait que, dans le couplage d'un exciton aux phonons LA par le potentiel de déformation, les contributions des électrons et celles des trous s'ajoutent alors que dans un couplage piézoélectrique, l'interaction se faisant par l'intermédiaire de la charge, les contributions se retranchent. Plus le recouvrement entre les fonctions d'onde d'électron et de trou est grand moins l'effet du couplage piézoélectrique se fait sentir. Dans le cas des boîtes de GaN polaire, cette hypothèse n'est plus du tout justifiée, il a même été montré que le couplage piézoélectrique était plus important que le couplage au potentiel de déformation [Kru05], [Kru02]. Les auteurs expliquent que, à cause de la séparation spatiale de l'électron et du trou par le champ électrique interne, les interactions piézoélectriques des deux charges ne se compensent plus du tout et deviennent déterminantes. A cela s'ajoute le fait que le cristal est assez polaire entraînant des constantes piézoélectriques 3 à 4 fois plus grandes que dans GaAs par exemple (voir chapitre 1).

Malgré ces remarques, nous avons d'abord considéré uniquement le couplage au potentiel de déformation car dans des BQs de GaN non polaire il devient cohérent de pouvoir négliger le couplage au potentiel piézoélectrique. En effet, au chapitre 2, nous avons observé l'absence complète d'effet Stark confiné quantique dans une partie de nos échantillons, et de manière générale systématiquement dans les petites BQs (partie haute énergie du spectre de PL). De plus, les spectres de PL résolue en temps que nous avons analysé en simulant la force d'oscillateur au paragraphe 2.4 semblent indiquer que les excitons sont fortement localisés. Dans ces conditions, l'électron et le trou se recouvrent très bien ce qui devrait diminuer fortement le couplage

piézoélectrique. Par ailleurs, la localisation de l'exciton joue doublement en faveur de notre hypothèse, car le couplage par le potentiel de déformation est en \sqrt{q} alors que le couplage piézoélectrique est en $1/\sqrt{q}$. Comme nous le verrons, plus l'exciton est localisé plus les interactions au potentiel de déformation sont visibles car elles font intervenir des phonons de plus grande énergie ; à l'inverse, le couplage piézoélectrique est de plus en plus faible quand q augmente. Pour ces raisons, nous allons négliger le processus de couplage piézoélectrique tout en restant conscient que cette approximation est nettement moins justifiée que dans GaAs ou dans CdTe. Cette hypothèse simplifie considérablement les calculs et surtout le programme avec lequel nous allons simuler l'élargissement de la raie.

Calcul de la fonction de distribution spectrale :

L'hamiltonien du niveau fondamental $|X_{loc}\rangle$ d'un exciton localisé dans une BQ et couplé à un continuum de phonons acoustiques d'énergie $\hbar\omega_{\vec{q}}$ s'écrit :

$$H = E_0 + \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} \left(a_{\vec{q}}^+ a_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\vec{q}} (M_{\vec{q}}^* a_{\vec{q}}^+ + M_{\vec{q}} a_{\vec{q}}) \quad (4.22)$$

où $a_{\vec{q}}^+$ et $a_{\vec{q}}$ sont les opérateurs création et annihilation du phonon \vec{q} , E_0 l'énergie de l'exciton non couplé aux phonons, et $M_{\vec{q}}$ l'élément de matrice du potentiel de couplage qui s'écrit :

$$M_{\vec{q}} = \sqrt{\frac{\hbar q}{2\rho c_s V_{cr}}} (D_e \langle X_{loc} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} | X_{loc} \rangle - D_t \langle X_{loc} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_t} | X_{loc} \rangle) \quad (4.23)$$

Les deux premiers termes du hamiltonien donnent l'énergie du système exciton-phonon non couplé et le troisième terme correspond au couplage entre excitons et phonons. Pour faire apparaître les nouveaux états propres on fait le changement de variable suivant :

$$b_{\vec{q}} = a_{\vec{q}} + \frac{M_{\vec{q}}^*}{\hbar\omega_{\vec{q}}} \quad (4.24)$$

Il est possible de vérifier que $b_{\vec{q}}^+$ et $b_{\vec{q}}$ sont toujours des opérateurs création et annihilation. L'hamiltonien du système peut alors se réécrire comme :

$$H = E_0 + \sum_{\vec{q}} \left[\hbar\omega_{\vec{q}} \left(b_{\vec{q}}^+ b_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) - \frac{|M_{\vec{q}}|^2}{\hbar\omega_{\vec{q}}} \right] \quad (4.25)$$

Le système est alors équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants d'énergie $\hbar\omega_{\vec{q}}$, chacun abaissant l'énergie initiale de l'exciton E_0 de la quantité suivante appelée énergie polaron :

$$\Delta_q = \frac{|M_{\vec{q}}|^2}{\hbar\omega_{\vec{q}}} = g_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} \quad (4.26)$$

où $g_{\vec{q}}$ est la constante de couplage de l'exciton avec le phonon \vec{q} . Cette énergie décrit la modification du réseau cristallin par la présence de l'exciton qui elle-même modifie l'énergie de l'exciton. L'état fondamental de ce système, c'est-à-dire l'état dans lequel tous les nouveaux oscillateur harmoniques que nous venons de définir sont dans leur niveau fondamental, est un état contenant un nombre quelconque de phonons. C'est un état mixte constitué d'un exciton entouré d'un « bain » de phonons. La Figure 4.8 représente l'abaissement de l'énergie du système par le mode de phonon \vec{q} de la quantité $\Delta_{\vec{q}}$. Dans un système contenant un exciton et des phonons non couplés, une transition radiative se fait avec conservation du nombre de phonons. L'introduction du couplage exciton-phonon, en créant des états mixtes, permet des transitions optiques entre des états ne possédant pas le même nombre de phonons. Par exemple les recombinaisons de la Figure 4.8 correspondraient, dans une vision classique, à des transitions à 0 phonon pour a, avec émission d'un phonon pour b et avec absorption d'un phonon pour c.

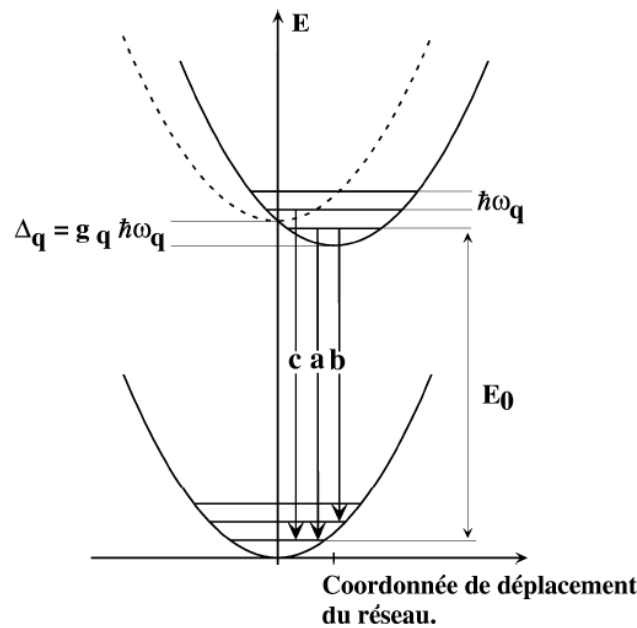


Figure 4.8 – Illustration du couplage entre l'exciton et le mode de phonon q représenté dans l'espace des coordonnées réduites [BesTh]. Les paraboles supérieures et inférieures correspondent respectivement au système avec et sans exciton. La déformation du réseau par l'exciton décale la position d'équilibre du potentiel harmonique et la différence d'énergie entre le système non couplé (pointillé) et couplé (gras) correspond à l'énergie polaron. Les recombinaisons radiatives depuis ces nouveaux états propres autorisent en plus des transitions à zéro-phonon (a), les transitions avec émission (b) ou absorption (c) de phonon.

La probabilité pour que la transition implique p phonons de vecteur d'onde \vec{q} , où p est un entier relatif, est calculée dans la référence [Mah90] et s'exprime sous la forme :

$$W_{\vec{q}}(p) = \left(\frac{n_{\vec{q}} + 1}{n_{\vec{q}}} \right)^{\frac{p}{2}} \exp(-g_{\vec{q}}(2n_{\vec{q}} + 1)) I_p \left(2g_{\vec{q}} \sqrt{n_{\vec{q}}(n_{\vec{q}} + 1)} \right) \quad (4.27)$$

où I_p est la fonction de Bessel d'argument complexe d'ordre p , et $n_{\vec{q}}$ le nombre moyen de phonons donné par la distribution de Bose-Einstein :

$$n_{\vec{q}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_b T}\right) - 1} \quad (4.28)$$

Dans l'équation (4.27), $W_{\vec{q}}(p=0)$ donne la probabilité que la transition s'effectue sans intervention de phonons de vecteur d'onde \vec{q} , $W_{\vec{q}}(p>0)$ la probabilité que p phonons soient émis, et $W_{\vec{q}}(p<0)$ la probabilité que p phonons soient absorbés. Quand la température croît la probabilité d'émettre ou d'absorber des phonons augmente au détriment de la transition à zéro phonon.

Pour décrire l'élargissement d'une raie de BQ unique avec la température il faut prendre en compte tous les modes de phonons LA et sommer les probabilités de toutes les combinaisons possibles d'émission de phonons. La fonction de distribution spectrale, décrivant la probabilité de transition en fonction de l'énergie, s'écrit :

$$I(E) = \sum_{p_1, p_1, \dots, p_N = -\infty}^{+\infty} W_{\vec{q}_1}(p_1) W_{\vec{q}_2}(p_2) \dots W_{\vec{q}_N}(p_N) \delta\left(E - E_0 + \sum_i p_i \hbar\omega_{\vec{q}_i}\right) \quad (4.29)$$

où N est le nombre total de modes de phonons et δ la fonction de Dirac qui positionne la valeur des probabilités à la bonne énergie.

Nous allons donc décrire l'évolution de la forme de raie d'une BQ unique en fonction de la température en étendant le modèle de Huang-Rhys au cas des phonons acoustiques. Nous ne retiendrons comme mécanisme de couplage de l'exciton aux phonons acoustiques que celui au potentiel de déformation et nous négligerons le couplage au potentiel piézoélectrique. Cette approximation est justifiée en considérant que l'absence d'effet Stark confiné quantique pour ces BQs implique que le dipôle électron-trou qui gouverne l'interaction piézoélectrique est très réduit.

4.2.3 Résultats expérimentaux et modélisation du couplage

Pour simuler l'évolution des formes de raies de BQs uniques en fonction de la température, nous avons réalisé un programme en C qui prend en compte le couplage entre l'exciton et une distribution de phonons LA.

Choix de la fonction d'onde

Pour calculer le couplage entre l'exciton et les phonons LA, nous avons besoin d'une fonction d'onde qui décrive au mieux la forme de l'exciton dans nos BQs de GaN. Comme le potentiel de confinement dans nos boîtes est mal connu et que les paramètres expérimentaux présentent une grande dispersion, il est impossible de décrire la fonction d'onde de l'exciton

précisément. Nous allons donc reprendre la fonction d'onde quasi-2D simple décrite au chapitre 2 (équation (2.30)) :

$$\psi_x(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \left(\frac{1}{\xi \sqrt{\pi}} e^{-R_{//}^2 / 2\xi^2} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{\pi a_{2D}^2}} e^{-r/a_{2D}} \right) \left(\frac{2}{L} \cos(\pi z_e / L_z) \cos(\pi z_t / L_z) \right) \quad (4.30)$$

pour laquelle l'expression des coordonnées du centre de masse $\vec{R}_{//}$ et de la particule réduite r sont données par :

$$\vec{R}_{//} = \frac{m_{e//}^* \vec{r}_{e//} + m_{h//}^* \vec{r}_{t//}}{M_{//}^*} \quad \text{et} \quad r = |\vec{r}_{e//} - \vec{r}_{t//}| \quad (4.31)$$

$\vec{r}_{e//}$ ($\vec{r}_{t//}$), $m_{e//}^*$ ($m_{t//}^*$) étant respectivement les coordonnées et la masse effective de l'électron (du trou) dans le plan de la boîte. $M_{//}^* = (m_{e//}^* + m_{t//}^*)$ correspond à la masse effective du centre de masse dans le plan. Les deux dernières parties de ψ_x correspondent à la description d'un exciton dans un puits quantique infini, présentant une épaisseur L_z suffisamment étroite pour qu'il soit possible de négliger la corrélation électron-trou suivant z , et de séparer ainsi les variables verticalement et horizontalement. Le déplacement de la particule réduite autour du centre de masse, repéré par la distance r , est alors décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde 2D. Le paramètre variationnel a_{2D} correspond au rayon de Bohr dans le plan (cf. paragraphe 1.3.2). Pour une énergie de luminescence à 3.98 eV, on estime avec notre programme décrit au chapitre 1 que $L_z = 1.6$ nm et le calcul variationnel de la Figure 1.9 donne $a_{2D} = 2.05$ nm. Enfin la première partie de ψ_x correspond à une distribution gaussienne du centre de masse dont la demi largeur à mi hauteur est donnée par le paramètre de localisation ξ . Ceci suppose que le confinement latéral ne perturbe pas trop la partie hydrogénoïde de la fonction d'onde (l'exciton est par définition considéré comme quasi-2D).

Simulation de la fonction de distribution spectrale

En utilisant cette fonction d'onde pour calculer l'élément de matrice du potentiel de couplage $M_{\vec{q}}$ on obtient [Tak85], [BesTh]:

$$M_{\vec{q}} = \sqrt{\frac{\hbar |\vec{q}|}{2\rho c_s V_{cr}}} (D_e \Xi_e(q_{//}) - D_t \Xi_t(q_{//})) I^\perp(q_z) \exp\left(-\frac{\xi^2 q_{//}^2}{4}\right) \quad (4.32)$$

avec

$$\Xi_{e,t}(q_{//}) = \left[1 + \left(\frac{m_{e,t//}^* |q_{//}| a_{2D}}{2M_{//}^*} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (4.33)$$

et

$$\begin{aligned} I^\perp(q_z) &= \frac{2}{L_z} \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} \cos^2\left(\pi \frac{z}{L_z}\right) \exp(iq_z z) dz \\ &= \sin\left(\frac{q_z L_z}{2}\right) \left[\frac{2}{(q_z L_z)} - \frac{1}{(2\pi + q_z L_z)} + \frac{1}{(2\pi - q_z L_z)} \right] \end{aligned} \quad (4.34)$$

$I^\perp(q_z)$ provient de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde d'électron ou de trou avec les phonons LA dans la direction z . Le calcul numérique de $M_{\vec{q}}$, donnera accès à $g_{\vec{q}}$ par la formule (4.26), ce qui permettra ensuite de reconstruire la fonction de distribution spectrale définie à la formule (4.29). Les paramètres du GaN utilisés dans le programme sont les suivants : $m_e^* = 0.22m_0$, $m_i^* = m_0$ (m_0 est la masse de l'électron), $c_s = 8000 \text{ m.s}^{-1}$, $\rho = 6150 \text{ g.cm}^{-3}$, $\varepsilon_r = 8.9$, $D_e = -9 \text{ eV}$ et $D_i = 1 \text{ eV}$. Nous justifierons par la suite pourquoi prendre ces valeurs de potentiels de déformation qui correspondent aux valeurs les plus grandes disponibles dans la littérature.

Considérons que la vitesse du son est isotrope et faisons l'approximation linéaire $\hbar\omega_{\vec{q}} = \hbar c_s q$; dans ce cas l'énergie des phonons ne dépend que du module de \vec{q} . On va alors regrouper tous les phonons dont le module est compris entre \vec{q} et $\vec{q} + \Delta\vec{q}$ et définir une constante de couplage ne dépendant que de $|\vec{q}|$. Il nous suffit pour cela d'intégrer $g_{\vec{q}}$ dans toutes les directions de l'espace pour un $|\vec{q}|$ donné.

$$g(|\vec{q}|) = \frac{V_{cr} q^2 \Delta q}{8\pi^3} \iint \sin(\theta) g_{\vec{q}} d\theta d\varphi \quad (4.35)$$

Cette intégration fait disparaître le volume du cristal qui est au dénominateur dans $g_{\vec{q}}$. $g(q)$ correspond exactement au facteur de Huang-Rhys pour une distribution de phonons de vecteurs d'onde $\omega_{\vec{q}}$. La Figure 4.9 représente l'évolution de $g(q)$ en fonction de l'énergie du phonon q pour différentes valeurs du paramètre de localisation. On remarque que les phonons qui se couplent le plus efficacement à l'exciton localisé sont ceux qui présentent un vecteur q de l'ordre de $2/\xi$. De plus, l'intensité maximum de $g(q)$ augmente lorsque ξ diminue. Une autre façon de voir cette propriété consiste à dire que l'exciton se couple bien avec des phonons donc la longueur d'onde est de taille comparable à l'extension latérale de l'exciton. Si l'exciton est très confiné, ξ est petit et le couplage se fera essentiellement avec des phonons de faible longueur d'onde (de grande énergie). Les ailes de phonons seront donc plus intenses et s'étendront aussi plus loin en énergie. A l'inverse, pour un exciton délocalisé dans une grande BQ, les ailes de phonons devraient être difficilement visibles. C'est l'argument donné par les auteurs de la référence [Pet04] pour expliquer le fait que ces ailes ne sont pas toujours visibles dans les boîtes de GaAs (le confinement latéral diffère d'un échantillon à l'autre).

Pour calculer numériquement la fonction de distribution spectrale $I(E)$ (formule (4.29)), il faut discrétiser les modes de phonon. Le programme commence par calculer $g(q)$ et en déduit une valeur q_{\max} au-delà de laquelle il est inutile de travailler car $g(q)$ y est quasiment nulle. q_{\max} est ensuite découpé en N intervalles tels que : $q_{\max} = N \Delta q$. A l'aide des différentes formules précédentes nous sommes en mesure de calculer les probabilités $W_{q_i}(p_j)$ pour que la transition implique p_j phonons de vecteur d'onde q_i avec $q_i = n_i \Delta q$ où n_i est entier. La fonction de distribution spectrale donne alors la probabilité de transition à chaque énergie $\hbar c_s q_i$ de part et d'autre de l'énergie de la raie zéro-phonon E_0 (prise égale à zéro). Les énergies négatives (resp. positives) correspondent à l'émission (resp. absorption) de phonons. Il est possible de calculer numériquement $I(E)$ par récurrence [VerTh]. Si la fonction de distribution spectrale pour N modes de phonons q_i est notée $I_N(E)$, on a :

$$I_1(E) = \sum_{p_1=-\infty}^{+\infty} W_{q_1}(p_1) \delta(E - p_1 \hbar c_s \Delta q) \quad (4.36)$$

et la relation de récurrence :

$$I_N(E) = \sum_{p_N=-\infty}^{+\infty} I_{N-1}(E - p_N \hbar N c_s \Delta q) W_{q_N}(p_N) \quad (4.37)$$

Nous avons pu vérifier qu'au moins jusqu'à 200 K, les transitions impliquant plus de 3 phonons deviennent négligeables et seront considérées comme nulles. L'inconvénient de cette récurrence, est que même en se limitant à trois phonons dans $I_1(E)$, la majorité des boucles pour calculer $I_N(E)$ correspond à des processus à plus de trois phonons, donc de probabilité quasiment nulle. Pour réduire le temps de calcul de $I(E)$, nous avons préféré une méthode directe en s'arrangeant pour ne prendre en compte que les combinaisons de $W_{q_i}(p_j)$ impliquant au plus 3 phonons. La Figure 4.10 représente la fonction de distribution spectrale pour $N=15$ calculée pour $T=4$ K, $T=100$ K et $T=140$ K. Quand la température augmente, la probabilité des transitions assistées par phonon devient de plus en plus grande, au détriment de la recombinaison à zéro-phonon. On remarque aussi à basse température que l'émission de phonons est nettement plus probable que l'absorption de phonon, ce qui est logique puisqu'à basse température il y a peu de phonon à absorber. Ceci provient du terme en $((n_q+1)/n_q)^{p/2}$ dans la définition de $W_q(p)$ qui n'est pas symétrique selon le signe de p . A plus haute température, en revanche, ces termes deviennent presque égaux dès que 1 devient négligeable devant n_q . Effectivement à haute température les ailes de phonons tendent à se symétriser.

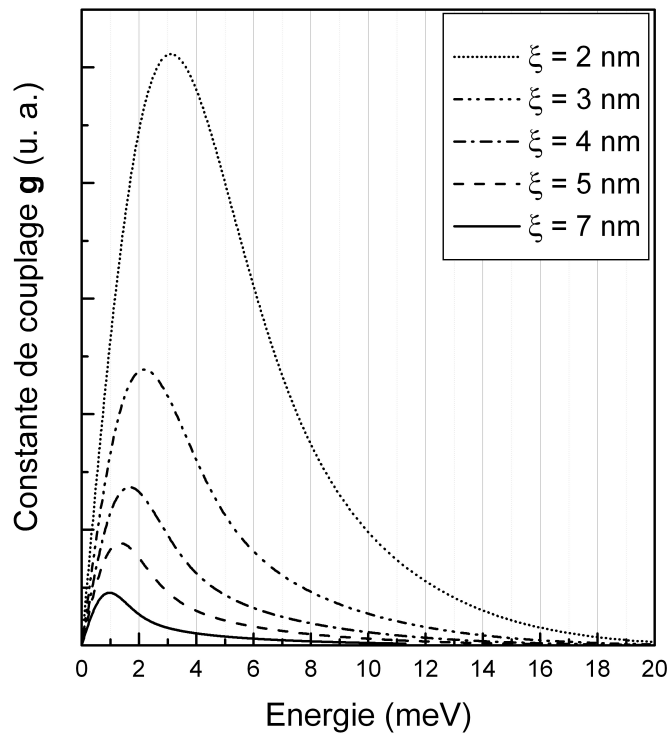


Figure 4.9 – Evolution de la constante de couplage $g(q)$ en fonction de l'énergie du phonon q et pour différentes valeurs du paramètre de localisation ξ

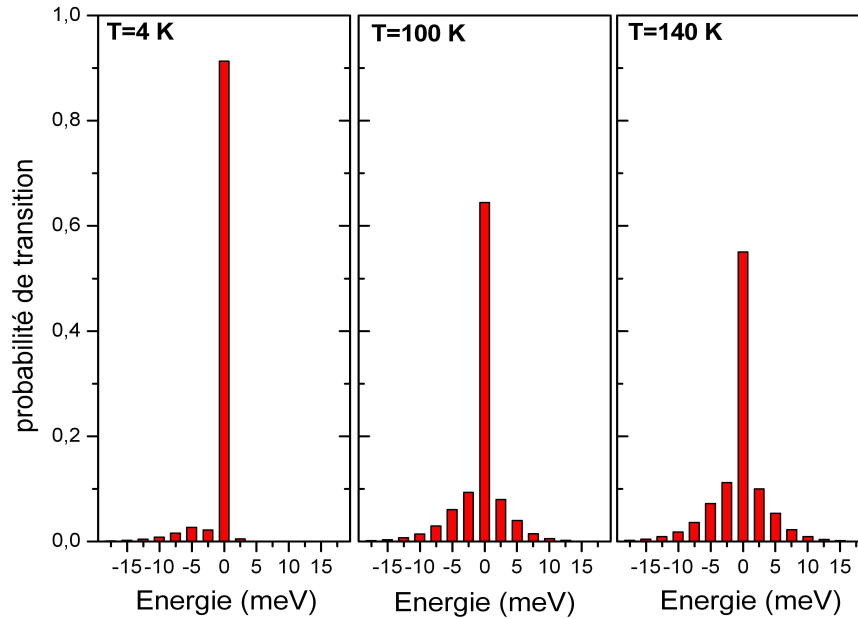


Figure 4.10 – Fonction de distribution spectrale donnant la probabilité de transition assistée ou non par phonons en fonction de l'énergie et pour trois températures différentes.

Comparaison aux courbes expérimentales

Pour simuler les spectres de luminescence à partir des probabilités discrètes de $I(E)$, nous allons convoluer cette distribution de probabilités par la raie à zéro-phonon. La Figure 4.7(a) montre que la largeur de raie varie très peu à basse température car elle est essentiellement contrôlée par la diffusion spectrale. A basse température le profil de la courbe est rarement décrit par une lorentzienne car l'élargissement n'est pas homogène. La Figure 4.11 montre deux exemples de spectre de BQ unique obtenue à 4 K auxquels nous avons superposé les fits lorentziens et gaussiens de la partie supérieure du pic. Généralement la raie est assez bien décrite par une gaussienne, qui reflète la distribution des fluctuations spectrales (cf. Figure 4.11(b)). Parfois, comme dans le cas de la raie que nous sommes en train d'étudier (Figure 4.11(a)), le spectre a une forme intermédiaire entre une gaussienne et une lorentzienne ce qui est décrit par un profil de Voigt (convolution entre une lorentzienne et une gaussienne). Le but n'est pas de lui attribuer une composante homogène et une composante hétérogène mais simplement de décrire l'élargissement inhomogène de la raie. Cet écart à la forme gaussienne est, selon nous, plus lié au détail des fluctuations spectrales qu'à un éventuel déphasage de la transition.

A plus haute température, en revanche, la raie zéro-phonon finit par s'élargir probablement à cause des interactions avec les phonons. Son profil va donc devenir de plus en plus lorentzien. Nous allons faire l'hypothèse que la diffusion spectrale ne varie pas avec la température et nous décrirons la raie zéro-phonon par une fonction de Voigt, de largeur gaussienne $w_g=1.1$ meV et de largeur lorentzienne w_l . Pour ajuster nos simulations avec les courbes expérimentales nous pourrions donc jouer sur deux paramètres : w_l et le paramètre de localisation ξ . Sur la Figure 4.12 nous avons superposé les points expérimentaux (ronds noirs), la raie zéro-phonons (courbe en pointillé bleue), et la raie simulée (courbe pleine rouge). Il est clair que le couplage aux phonons LA induit bien l'apparition d'ailes latérales. Elles sont néanmoins plus difficiles à voir que dans le cas des boîtes CdTe. Il nous semble que pour bien voir ces ailes de phonons, le paramètre

déterminant est la largeur de la raie zéro-phonon. Si elle est très faible, comme dans InAs, l'intensité intégrée restant constante, l'amplitude du pic central va être supérieure à celle des ailes de phonons de plusieurs ordres de grandeur. C'est une des raisons qui est avancée pour expliquer qu'elles ont été difficiles à mettre en évidence dans ce matériau ([Fav03]). A l'opposé, si la raie zéro-phonon est très large comme dans notre cas, on passe continûment du pic central aux ailes de phonons sans voir la brisure de pente très nette qu'on observe dans CdTe. La meilleure description de nos courbes expérimentales est obtenue pour un paramètre de localisation $\xi=2.1$ nm et une lorentzienne s'élargissant de $w_l=0.7$ meV pour $T=5$ K à $w_l=2.4$ meV pour $T=140$ K.

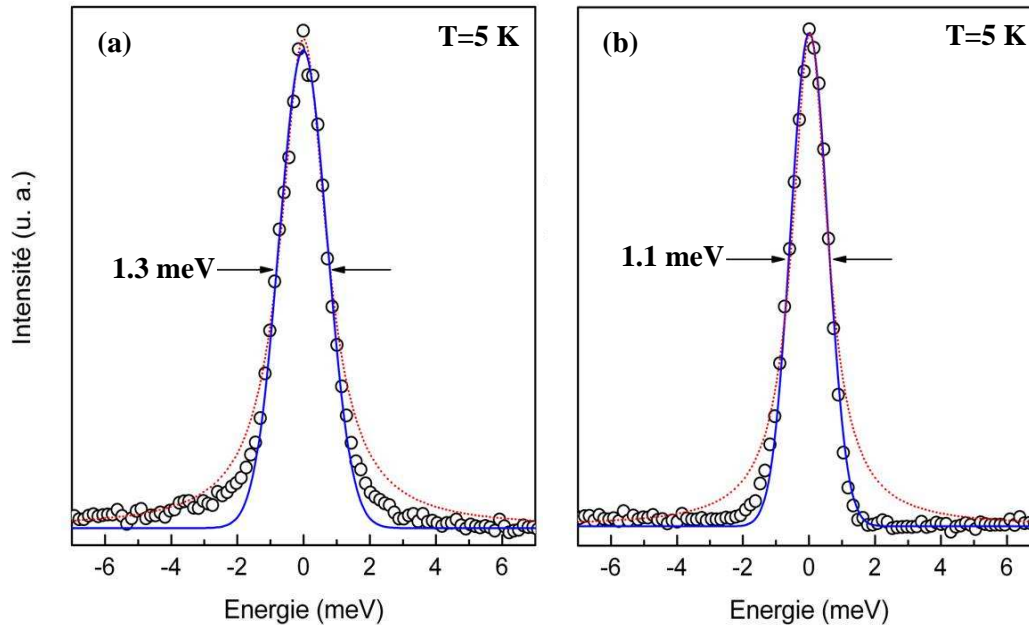


Figure 4.11 – Raie de BQ unique à basse température. Les points expérimentaux (rond en noir) sont superposés à la lorentzienne (pointillés en rouge) et à la gaussienne (traits pleins en bleu) qui s'ajustent le mieux à la partie supérieure du pic. La figure (a), correspondant à la boîte dont nous avons modélisé le couplage aux phonons, a un comportement intermédiaire entre une lorentzienne et une gaussienne qui est bien décrit par une fonction de Voigt. La figure (b), correspondant à une autre boîte d'énergie d'émission comparable, présente un élargissement essentiellement Gaussien.

L'exciton confiné dans une BQ de GaN plan a est décrit par une fonction d'onde quasi-2D, la corrélation électron-trou étant rendue par une fonction d'onde hydrogénoïde et la distribution du centre de masse par une gaussienne de largeur à mi hauteur 2ξ où ξ est appelé paramètre de localisation. Une modélisation du couplage nous permet de calculer la fonction de distribution spectrale qui donne la probabilité d'émission assistée par les phonons par rapport à la raie à zéro phonon. Les phonons qui se couplent le mieux à l'exciton localisé présentent un vecteur q de l'ordre de $2/\xi$; donc plus l'exciton est localisé plus les ailes de phonons sont étendues. La forme de raie de la BQ unique est reconstruite en convoluant la fonction de distribution spectrale calculée pour une température T par la raie à zéro phonon, décrite par une fonction de Voigt de largeur gaussienne w_g et lorentzienne w_l . Nos données expérimentales s'ajustent bien au modèle pour $\xi=2.1$ nm, $w_g=1.1$ meV supposé constant avec T et w_l variant de 0.7 meV à 2.4 meV quand la température augmente de 5 K à 140 K.

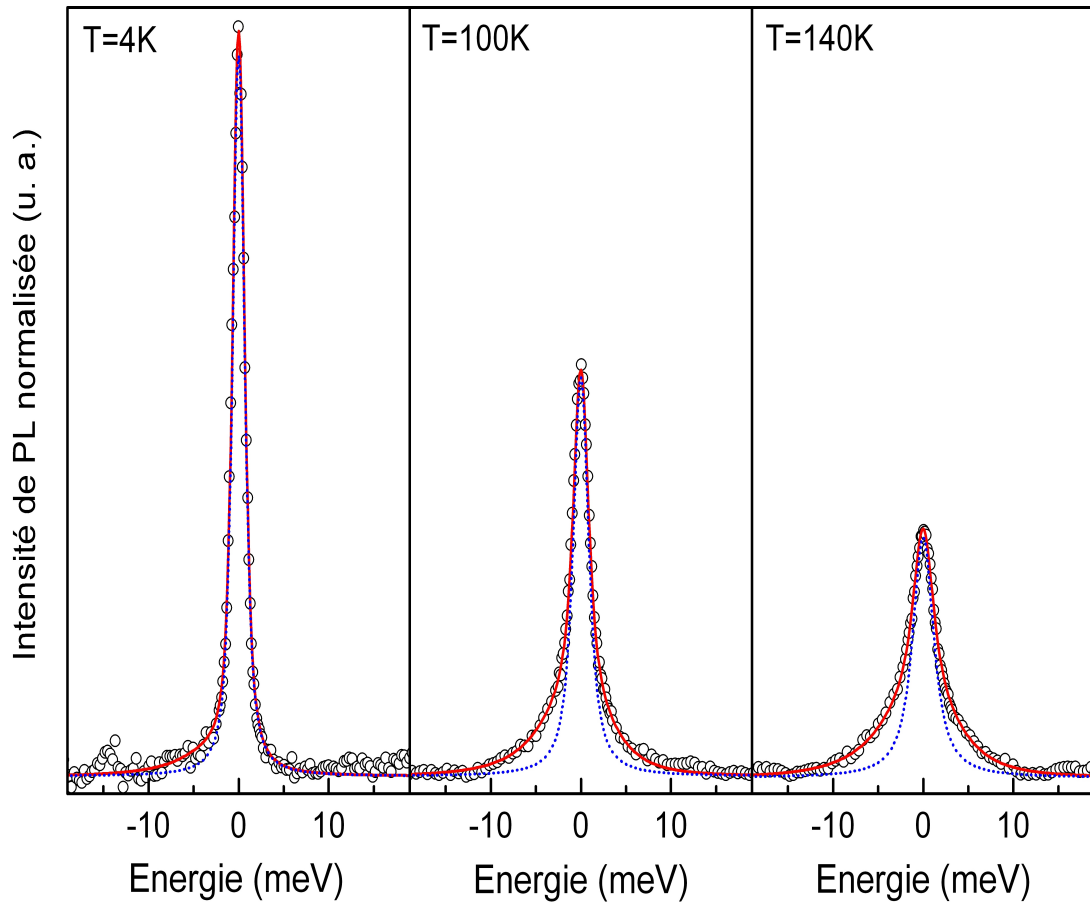


Figure 4.12 – Comparaison d'un spectre expérimental de raie de BQ unique (ronds en noir) avec la raie zéro-phonon estimée (pointillés en bleu), et la simulation (traits pleins en rouge) qui prend en compte le couplage aux phonons. L'ajustement optimum est obtenu pour un paramètre de localisation $\xi=2.1$ nm.

4.2.4 Discussion sur la localisation de l'exciton

Nous allons maintenant discuter les résultats du paragraphe précédent et justifier à posteriori certaines approximations du modèle. L'amplitude des ailes de phonons de part et d'autre d'une raie de luminescence de BQ unique est essentiellement contrôlée par l'extension latérale de l'exciton quasi-2D confiné dans la boîte et caractérisée par le paramètre de localisation ξ . Dans le cas de la raie à 3.98 eV étudiée au paragraphe précédent, nous avons trouvé $\xi=2.1$ nm, ce qui correspond à une largeur à mi hauteur de la gaussienne décrivant la distribution du centre de masse de 4.2 nm. Il est difficile d'estimer les dimensions de la BQ correspondante uniquement à partir de son énergie de luminescence car nous ne connaissons pas l'épaisseur de la couche de mouillage sous jacente. Nous allons malgré tout déterminer une taille approximative. Une luminescence à 3.98 eV correspond environ à l'énergie d'émission d'un puits de GaN/AlN de 1.6 nm. En retirant 0.6 nm de couche de mouillage et en calculant le rapport d'aspect à partir de la Figure 1.7(a), nous obtenons une taille de boîte approximative de 1 nm par 18 nm. Rappelons que le rapport d'aspect des BQs de GaN plan **a** diminue avec **h** ce qui garantit un diamètre

relativement grand même pour des boîtes de faible hauteur comme c'est le cas ici. En utilisant la formule (2.36) pour calculer le paramètre de localisation ξ imposé par le diamètre de la boîte, nous trouvons $\xi=3.6$ nm, ce qui est bien plus grand que la valeur obtenue par le couplage aux phonons. Pour voir l'influence du paramètre de localisation sur l'ajustement du modèle aux points expérimentaux, nous avons superposé à la Figure 4.13 le spectre expérimental et les courbes simulées pour trois valeurs de ξ : $\xi=1.8$ nm, $\xi=2.1$ nm et $\xi=2.4$ nm.

Ce résultat est cohérent avec ceux du chapitre 2 où les mesures de temps de déclin nous avaient également permis de mettre en évidence une forte localisation de l'exciton dans les BQs. L'origine de cette localisation n'est pas encore comprise. Nous avons, entre autres, émis l'hypothèse qu'il pouvait s'agir de rugosités d'interface, puisqu'un puits quantique de GaN/AlN présentait un comportement dynamique similaire à celui des boîtes. Cette idée pourrait aussi expliquer une propriété importante des spectres de μ PL. En effet, il est surprenant que les raies de boîtes uniques disparaissent toutes systématiquement avant 200 K alors que les hétérostructures de GaN/AlN sont très confinantes et que l'intensité des spectres de PL d'un ensemble de boîtes diminue de moins d'un facteur 10 entre 5 K et 300 K. Dans l'hypothèse où la quantification des niveaux énergétiques de l'exciton est imposée par des rugosités d'interface et non par les dimensions de la BQ, il est probable que la profondeur de localisation soit assez faible. Lorsque la température augmente, l'exciton va se délocaliser sur toute la boîte et cesser d'émettre depuis son niveau fondamental. Il n'est pas pour autant perdu car tant qu'il reste dans la BQ il est assez peu sensible aux processus non radiatifs. Il va donc probablement émettre à une autre longueur d'onde.

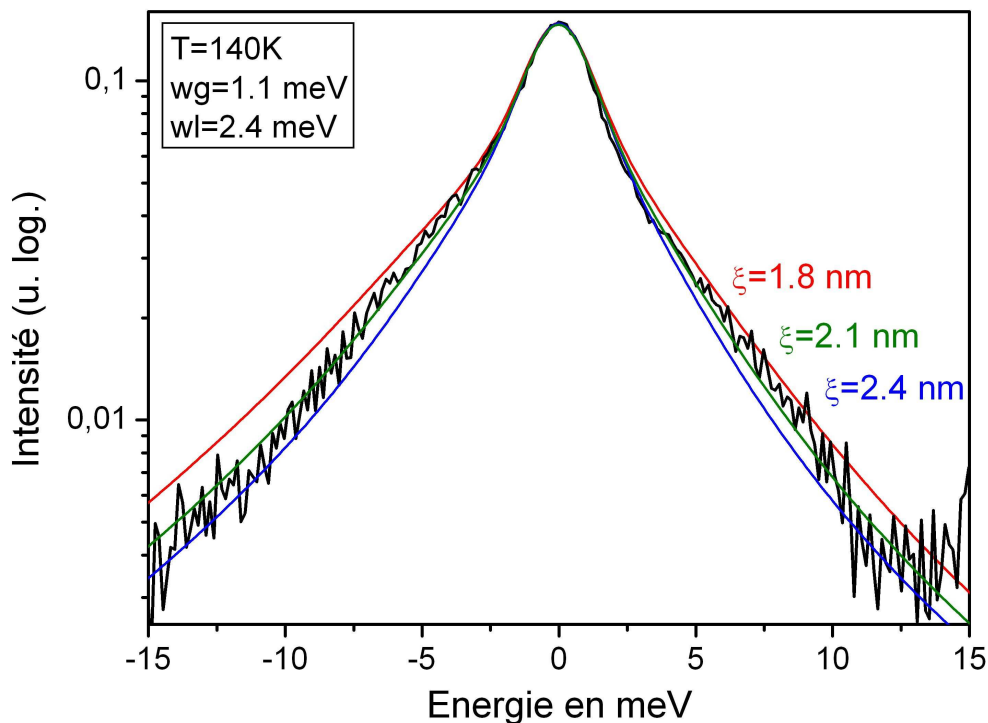


Figure 4.13 – Spectre expérimental de la Figure 4.12 (en noir) comparé aux spectres simulés pour différentes valeurs du paramètre de localisation ξ . Les courbes sont tracées en échelle logarithmique de manière à bien visualiser que $\xi=2.1$ nm correspond à la valeur qui permet le meilleur ajustement du modèle aux points expérimentaux.

Nous allons maintenant discuter la validité du modèle de couplage aux phonons que nous avons décrit précédemment. Tout d'abord, nous justifions l'approximation faite au paragraphe 4.2.2 qui consiste à négliger le couplage piézoélectrique devant le couplage au potentiel de déformation, car l'argument principal reposait justement sur la forte localisation des excitons mise en évidence au chapitre 2. Par ailleurs, nous avons volontairement choisi les valeurs de potentiels de déformation les plus élevées de la littérature pour être sûr que l'extension des ailes de phonon était bien liée à une localisation de l'exciton et non pas à des valeurs trop faibles de D_e et D_i . Avec les valeurs les plus récentes de potentiel de déformation, qui sont un peu plus faibles que les nôtres, nous aurions obtenu un paramètre ξ encore plus petit. La localisation des excitons semble donc assez claire, mais les valeurs de paramètres de localisation obtenues sont à prendre avec précautions. De plus, à l'origine, nous avons postulé une forme quasi-2D d'exciton ; mais plus ce dernier est localisé latéralement moins cette approximation est justifiée. Il faut cependant remarquer que c'est surtout l'extension latérale de la fonction d'onde qui a de l'importance dans le calcul du couplage aux phonons. Contrairement à la modélisation du temps de déclin faite au chapitre 2, le rayon de Bohr 2D a ici peu d'influence sur les formes de raies.

La modélisation du couplage aux phonons dans nos spectres de BQs uniques nous a donné un paramètre de localisation de l'exciton $\xi=2.1$ nm alors que par un simple modèle de boîte cylindrique on s'attendrait plutôt à trouver $\xi=3.6$ nm. De plus le choix de certains paramètres, comme les potentiels de déformation, tend à sous estimer la localisation de l'exciton. L'origine de cette forte localisation, dont les effets ont également été observés sur les temps de déclin au chapitre 2, n'est pas encore déterminée. Il pourrait s'agir de fluctuations d'interfaces de la BQ, ce qui permettrait d'expliquer également la perte de signal des raies de boîtes uniques avant 200 K en terme de transfert de l'exciton d'un état radiatif localisé vers un autre moins localisé.

4.2.5 Elargissement de la raie zéro-phonon

Couplage au continuum des états croisés

Nous allons maintenant nous intéresser plus précisément à l'élargissement de la raie zéro-phonon en fonction de la température (Figure 4.14). Théoriquement, si la boîte est décrite par un système à deux niveaux suffisamment séparés des niveaux excités, l'élargissement de la raie zéro-phonon dû à un déphasage par les phonons acoustiques devrait être impossible (effet phonon bottleneck). Dans la pratique, le paramètre de couplage aux phonons acoustiques \mathbf{a} est effectivement souvent plus faible que dans le matériau massif ou dans un puits quantique, mais il n'est jamais nul [Bes01], [Fav03], [Bay02], [Kam02]. Cette absence de phonon bottleneck a été étudiée par Kammerer, Vasanelli *et al.* dans les références [Kam01], [Kam02] et [Vas02], qui montrent que la description des niveaux énergétiques d'une BQ sous la forme de niveaux discrets est trop simplifiée et qu'il existe en fait un continuum d'états entre la transition fondamentale des boîtes et la couche de mouillage. Les spectres de PLE réalisés sur le niveau fondamental d'une

BQ unique d'InAs présentent, en plus des niveaux excités, une absorption continue et croissante jusqu'à la couche de mouillage. Ce continuum d'états a été interprété comme l'ensemble des états mixtes 2D-0D constitués d'un état lié d'électron et d'un état délocalisé de trou dans la couche de mouillage (ou l'inverse). Une BQ se représente désormais par un ensemble de niveaux discrets superposés à un continuum d'états de plus en plus dense à mesure que la couche de mouillage se rapproche. Sur les niveaux excités de boîtes, qui sont franchement confondus avec le continuum, les auteurs ont observé que le paramètre de couplage a est d'autant plus grand que la densité d'états croisés au niveau de la transition est grande. En effet, dans ce cas, il existe un continuum d'état vers lesquels le fondamental peut relaxer via les phonons acoustiques. Théoriquement, les transitions croisées ne peuvent exister qu'au-delà de la transition fondamentale puisqu'un des états liés appartient à ce fondamental. Cependant, ils ont observé expérimentalement que lorsque la couche de mouillage est proche de la transition, le continuum d'états peut se rapprocher très près du niveau fondamental et permettre une relaxation par les phonons. Les échantillons pour lesquels la couche de mouillage est fine présentent ainsi un facteur a très faible (0.05-0.1 $\mu\text{eV/K}$) en accord avec l'effet phonon bottleneck ; mais lorsqu'elle est plus large, le niveau fondamental devient de plus en plus couplé au continuum d'états mixtes, ce qui augmente la valeur de a (0.12-2.1 $\mu\text{eV/K}$). C'est certainement une des raisons principales qui explique les valeurs anormalement grandes de a dans les BQs.

Résultats expérimentaux

La Figure 4.14 représente l'élargissement en fonction de la température de la raie zéro-phonon des deux BQs uniques de GaN dont nous avons discuté la forme à basse température à la Figure 4.11. Jusqu'à 50 ou 60 K la largeur des pics est presque constante et contrôlée par la diffusion spectrale. Pour décrire un élargissement homogène de raie convolué à un élargissement inhomogène, on utilise la formule suivant [Tur00], [Seg04] :

$$\Gamma^2 = \Gamma_{diff}^2 + \left(aT + \frac{b}{\exp\left(\frac{\Delta E}{k_b T}\right) - 1} \right)^2 \quad (4.38)$$

Il s'agit de l'équation (4.21), dans laquelle l'élargissement homogène à basse température Γ_0 est négligé devant l'élargissement inhomogène Γ_{diff} , et l'énergie du phonon optique est remplacée par un paramètre énergétique ΔE [Seg04]. La somme des deux contributions se fait au carré car il s'agit de la largeur d'une convolution [Tur00]. Comme l'énergie du phonon LO dans GaN est de 92 meV, l'élargissement devrait être, au moins jusqu'à 120K, uniquement contrôlé par Γ_{diff} et le terme en aT (phonons acoustiques). Mais comme le montre la Figure 4.14, la dépendance en température de Γ est mieux décrite par l'équation (4.38) si nous prenons empiriquement $\Delta E \approx 30$ meV plutôt que $\Delta E = 92$ meV. L'encart représente les paramètres obtenus pour les deux énergies d'activation. Il est clair que nous ne disposons pas de points à suffisamment haute température pour déterminer de manière fiable ces paramètres. A plus haute température, l'élargissement serait essentiellement contrôlé par le terme exponentiel de la formule (4.38), et il serait plus facile de découpler a , b et ΔE . Mais dans la gamme de température de nos mesures, les paramètres ne sont pas suffisamment indépendants : si nous en modifions un, les autres peuvent le compenser

facilement pour que la formule (4.38) continue à très bien s'ajuster aux points expérimentaux. En plus, comme à basse température la diffusion spectrale impose déjà une largeur de raie de plus d'un meV, le couplage aux phonons acoustiques va induire un élargissement relatif très faible qui peut partiellement se perdre dans les incertitudes de mesure.

Les valeurs de **a** et **b** trouvées dans la littérature pour du GaN hexagonal massif présentent une grande dispersion selon les techniques utilisées. Des mesures de PL conduisent à une constante **a** de 21 à 28 $\mu\text{eV/K}$ et des expériences menées à très haute température permettent de déterminer avec une bonne précision une valeur de **b** égale à 510 meV [Vis98], [Nam04]. Notre paramètre **a** de la Figure 4.14 est compris entre 8 et 13 $\mu\text{eV/K}$ selon la valeur de ΔE imposée, ce qui est un peu plus faible que dans le matériau massif mais très loin des valeur de 0.05 à 2 $\mu\text{eV/K}$ obtenues dans InAs [Kam02]. Au chapitre 2, nous avons vu que la couche de mouillage semblait être plus épaisse au niveau des BQs que sur le reste de l'échantillon. Les boîtes à haute énergie, étudiées en μPL , sont donc susceptibles d'être fortement couplées au continuum d'états 2D-0D par les phonons acoustiques, ce qui pourrait expliquer les grandes valeurs de **a** observées. Nous ne chercherons pas à discuter plus précisément de ces effets de déphasages pour plusieurs raisons : d'une part, nous ne connaissons pas la structure des différents niveaux d'énergie dans nos BQs, ni l'écart entre les bandes de trous lourds et de trous légers. La proximité d'autres niveaux pourrait avoir une influence sur le taux de déphasage du niveau fondamental par les phonons (et expliquer, par exemple, des valeurs de ΔE inférieures à 92 meV). Et d'autre part, nous avons fait une hypothèse forte dans le modèle de couplage aux phonons qui consiste à dire que l'élargissement inhomogène ne dépend pas de la température. Cela revient à considérer qu'une augmentation de T change uniquement la fréquence avec laquelle les pièges capturent ou libèrent les porteurs, et que si les temps caractéristiques de ces évènements sont faibles devant le temps d'intégration du spectre, on ne devrait effectivement pas voir de dépendance en température. Mais l'énergie thermique permet aussi de libérer des charges plus profondément piégées ce qui peut avoir une influence sur l'amplitude de la diffusion spectrale.

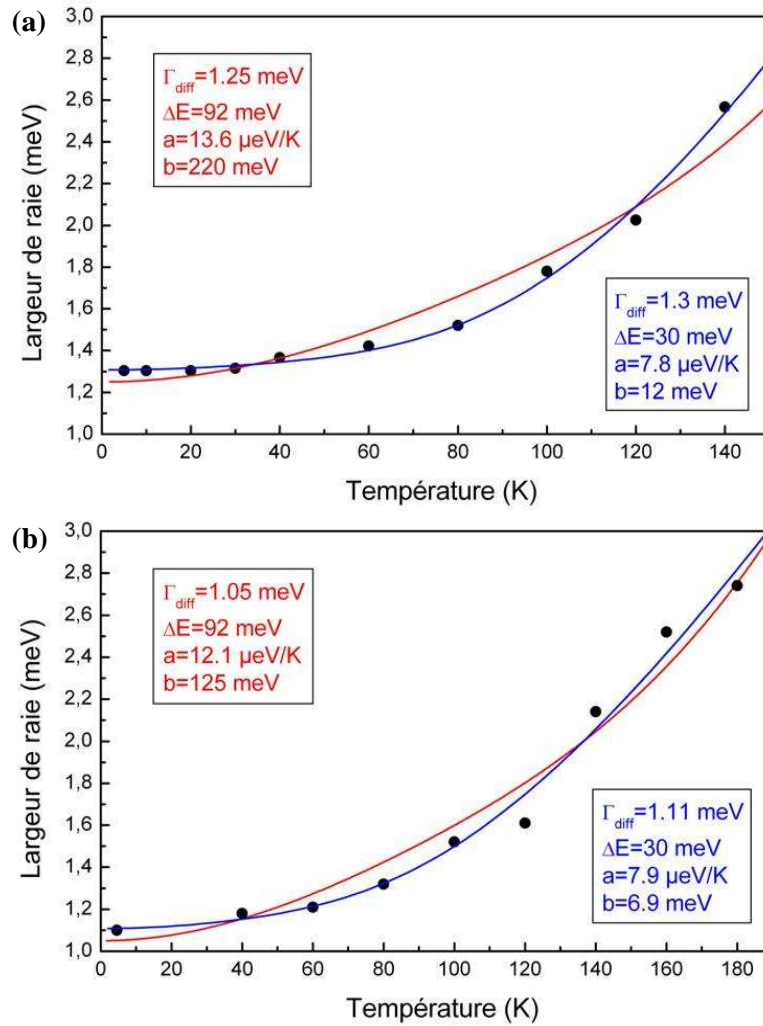


Figure 4.14 – Evolution en température de la largeur à mi hauteur des deux raies de BQs uniques de GaN plan a dont les spectres à basse température sont donnés à la Figure 4.11. Nous avons gardé la correspondance entre les figures (a) et (b). Les ronds correspondent aux points expérimentaux et les courbes en bleu et rouge aux ajustements par la formule (4.38) pour deux énergies d'activation différentes. La raie correspondant à la courbe (a) est celle dont nous avons simulé les ailes de phonons. L'encart donne la valeur des paramètres correspondant aux courbes.

L'élargissement en température de la raie à zéro phonons de nos spectres est bien plus important que ce qui est attendu pour une BQ dans laquelle le couplage aux phonons acoustiques est sensé être très faible et le couplage au phonon optique n'intervenir qu'à relativement haute température. L'origine de cet élargissement n'est pas encore compris mais pourrait être dû à un couplage de l'état fondamental de l'exciton avec le continuum d'états croisés ou simplement à une dépendance en température de la diffusion spectrale.

4.3 Couplage aux phonons LO

4.3.1 Couplage d'un exciton confiné aux phonons LO

Le modèle de Huang Rhys que nous avons utilisé pour décrire le couplage d'un exciton confiné dans une BQ avec les phonons LA a été, à l'origine, développé pour décrire l'interaction entre les électrons localisés dans des centres F de solides et les phonons LO [Hua50]. Pour appliquer cette théorie il faut toujours faire l'approximation adiabatique, qui consiste à considérer que les énergies de confinement sont supérieures à l'énergie du phonon optique ; ceci permet de négliger le mélange entre les différents états excitoniques. La procédure est exactement la même qu'au paragraphe 4.2.2 et les équations (4.22), (4.24), et (4.25) sont identiques à la seule différence que le couplage se fait maintenant par le potentiel de Fröhlich et non plus par le potentiel de déformation. On effectue un changement de variables pour diagonaliser l'hamiltonien total du système couplé exciton-phonons, qui prend alors la forme d'une somme d'oscillateurs harmoniques dont l'énergie totale est abaissée de la quantité :

$$\Delta = \sum_q \frac{|M_{\vec{q}}|^2}{\hbar \omega_{LO}} = S \hbar \omega_{LO} \quad (4.39)$$

$\hbar \omega_{LO}$ est l'énergie du phonon LO et S le facteur de Huang-Rhys. Le nouvel état propre, qui est un état mixte exciton-phonons, a des composantes plus ou moins fortes sur chacun des modes de phonons. Il peut se désintégrer radiativement sans qu'il y ait pour autant conservation du nombre de phonons. Tout se passe comme si la transition se faisait avec émission de phonons LO. Il apparaît alors sur le spectre des répliques de différentes intensités à une énergie inférieure à la transition zéro-phonons d'un multiple de $\hbar \omega_{LO}$. Le facteur S permet de calculer l'intensité de la n^{ème} réplique de phonons LO à basse température, notée I_n , par la formule [VerTh], [Hua50] :

$$I_n \propto \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad (4.40)$$

Comme l'interaction de Fröhlich couple les phonons LO et les porteurs par l'intermédiaire de leur charge (éq. (4.14)), l'annulation partielle de cette charge entre l'électron et le trou dans un exciton diminue l'interaction exciton-phonon LO [Hei99]. A l'inverse, tout ce qui dissymétrise les deux fonctions d'onde augmente ce couplage et donc le facteur de Huang Rhys S. Dans une BQ, par exemple, si la hauteur des barrières n'est pas infinie, la différence entre les masses effectives d'électron et de trou modifie la forme des fonctions d'onde ce qui diminue la neutralité locale de charge et donc augmente le couplage. Mais le paramètre qui a le plus d'influence sur S est le champ électrique, car en séparant spatialement l'électron et le trou il engendre un dipôle électrostatique qui se couple fortement aux phonons LO et d'autant plus fortement que les charges sont séparées. Indépendamment de cette question de neutralisation entre les fonctions d'onde d'électron et de trou, plus un porteur est délocalisé moins il se couple aux phonons LO.

Dans la référence [Cha03], Chang *et al.* ont étudié théoriquement l'interaction entre les phonons LO et un exciton confiné dans une BQ en fonction de la dimension des boîtes, de la hauteur des barrières, et d'un champ électrique appliqué dans la direction de croissance. Le potentiel est décrit verticalement par un puits quantique et latéralement par un potentiel

parabolique. Ils vérifient bien qu'un accroissement du champ électrique augmente la séparation électron-trou et donc le facteur de Huang-Rhys. Dans ce cas, si la hauteur de barrière diminue ou si les dimensions de la boîte augmentent, l'effet est amplifié. Pour un champ électrique donné, une augmentation de la taille de boîte induit à la fois une délocalisation du centre de masse qui réduit S , et une séparation des porteurs qui l'augmente. Les courbes décrivant la variation de S en fonction des dimensions de la boîte vont donc présenter un minimum correspondant à des tailles d'autant plus faibles que le champ est grand. Dans le cas particulier d'une BQ cylindrique à barrières infinies dans toutes les directions de l'espace, les fonctions d'onde d'électron et de trou ne peuvent pas déborder dans la barrière et donc se recouvrent de mieux en mieux quand la taille de boîte diminue. S ne présente pas de minimum et décroît continûment avec les dimensions de la boîte. Il est donc très difficile de décrire précisément la force du couplage exciton-phonon LO dans une BQ car des paramètres comme le champ et le confinement, qui ont des effets opposés, sont très influencés par la forme précise de la boîte et du profil des contraintes.

4.3.2 Réplique du phonon LO dans les nitrures

Dans le cas des puits quantiques ou des boîtes quantiques de nitrures plan **c**, la présence du fort champ électrique interne entraîne un couplage exciton-phonon LO très efficace. Dans la référence [Kal02], Kalliakos *et al.* ont montré que l'intensité des répliques du phonon LO dans des puits et des boîtes quantiques de InGaN/GaN augmente avec la hauteur des hétérostructures. On peut effectivement voir à la Figure 4.15(a), tirée de leur publication, un épaulement qui se développe à 92 meV sous les spectres principaux et dont l'amplitude relative augmente quand l'énergie de luminescence diminue. Après modélisation, les auteurs concluent que le champ électrique seul ne peut pas expliquer l'évolution observée du facteur de Huang-Rhys. Il faut en plus supposer une localisation des électrons et des trous sur des sites séparés, car avec l'élargissement des puits, l'exciton s'étendrait de plus en plus latéralement dans le plan ce qui tendrait à s'opposer à l'effet du champ sur S . Or ceci n'est pas observé expérimentalement. Par des expériences assez similaires sur des puits d'InGaN/GaN, Graham *et al.* ont pu de la même manière déduire un ordre de grandeur de la localisation des porteurs dans le plan [Gra05]. Très récemment, Kako *et al.* dans la référence [Kak06] ont pu identifier par corrélation de photons la réplique du phonon LO d'une raie de BQ unique de GaN/AlN plan **c**. La Figure 4.15(b) tiré de cette référence montre le spectre de PL de l'exciton et du biexciton notés 1 et 2, et un spectre moins intense à 90-100 meV sous la raie excitonique et qui est attribuée à la réplique phonon.

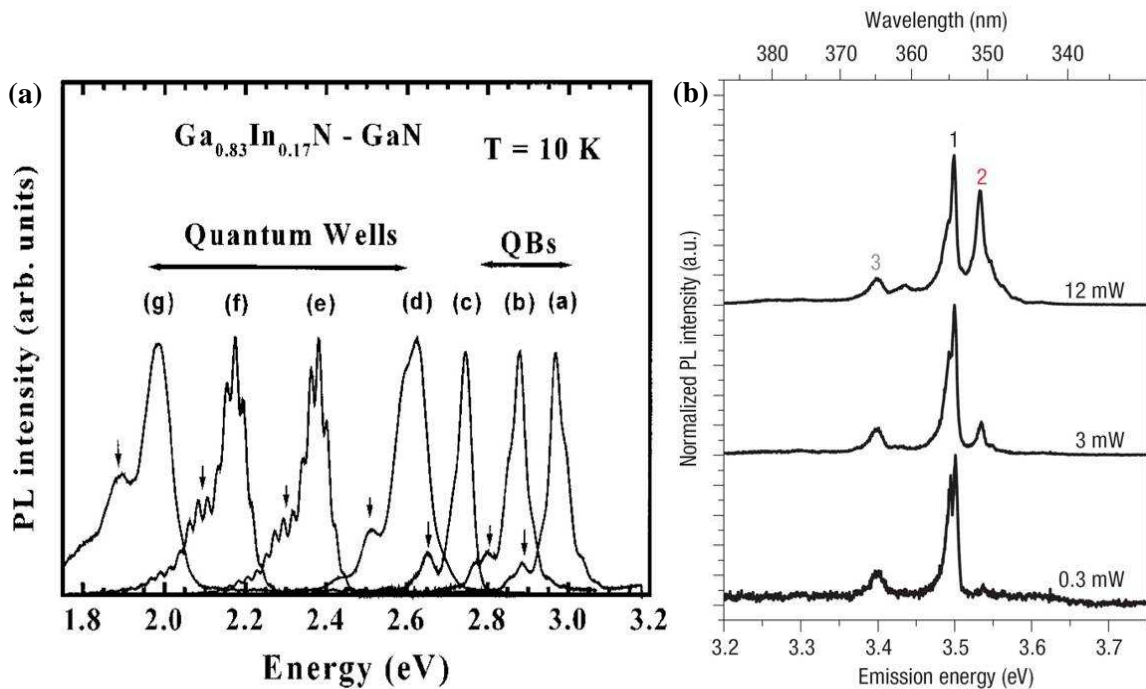


Figure 4.15 – (a) Spectres de PL de puits et de boîtes quantiques de InGaN/GaN pour différentes hauteurs de confinement, tirés de la référence [Kal02]. L'augmentation relative de la première réplique du phonon LO (marquée par une flèche) par rapport à la raie à zéro-phonon est de plus en plus grande à mesure que l'énergie de luminescence diminue. (b) Spectre d'une BQ unique de GaN/AlN tiré de la référence [Kak06]. Des expériences de corrélation de photons ont permis d'identifier les raies 1, 2 et 3 comme étant l'exciton, le biexciton et la réplique phonon LO.

Dans notre système de BQs de GaN/AlN non polaire, nous avons aussi cherché à mettre en évidence la réplique du phonon LO. Cette composante n'a pas pu être observée sur un ensemble de BQs car les spectres de PL sont généralement très larges (plus de 200meV). En μ PL, comme les raies de BQs uniques ne peuvent être isolées que dans la partie haute énergie de la distribution, la réplique du phonon LO se trouverait en plein milieu du spectre de l'ensemble des boîtes. Il est donc également difficile de les observer. Néanmoins, il nous est arrivé à quelques reprises d'isoler très peu de raies sur les 100 meV nécessaires pour identifier la réplique du phonon LO. La Figure 4.16, représente une raie de BQ unique, probablement dédoublée par des effets de charges (voir chapitre 3) et tracée en échelle logarithmique. Aucune raie ne semble sortir du fond continu dans une zone située 90-100 meV sous la raie fondamentale (entourée en bleu). On peut donc en conclure que contrairement aux BQs de GaN/AlN polaires, le couplage aux phonons LO est très faible. Ceci est cohérent avec l'absence d'effet Stark confiné quantique que nous avons pu mettre en évidence au chapitre 2, car dans ce cas l'électron et le trou sont très peu séparés. C'est aussi un résultat qui conforte notre approximation de négliger le couplage piézoélectrique aux phonons LA dans le modèle du paragraphe 4.2.2 car ce type de couplage se fait aussi par l'intermédiaire d'un dipôle électrostatique et la Figure 4.16 montre bien qu'il est fortement réduit.

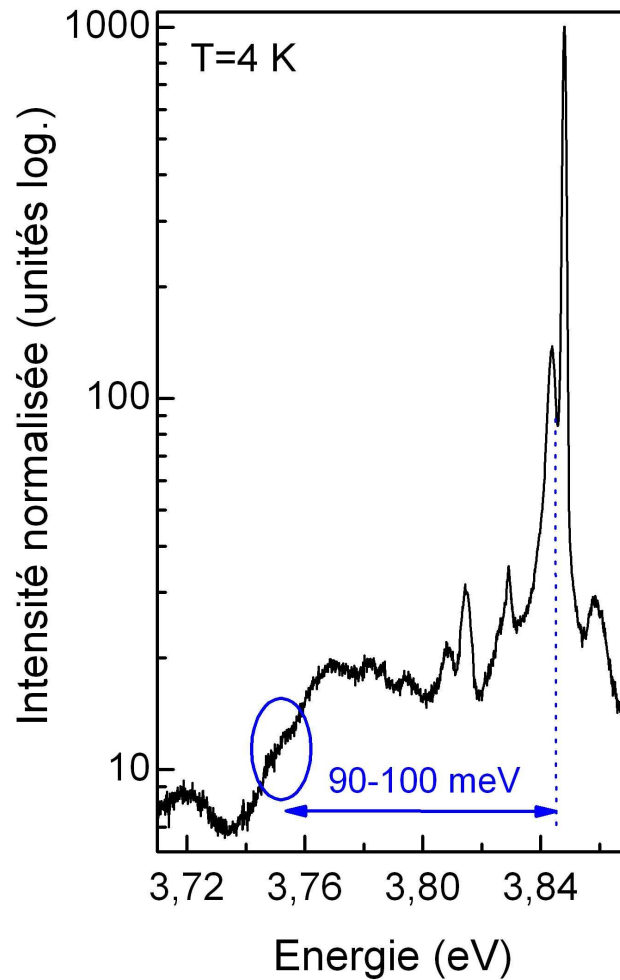


Figure 4.16 – Raie de luminescence quasiment seule d'une BQ unique de GaN/AlN plan a tracée en échelle logarithmique. Dans la région située 90 à 100 meV sous la raie de luminescence aucune réplique phonon ne semble sortir du fond continu.

Contrairement au cas des BQs de nitrures polaires dans lesquelles la séparation de l'électron et du trou par le champ électrique interne induit un fort couplage aux phonons LO, la réplique du phonon LO, qui devrait se situer 90 à 100 meV sous la transition fondamentale, n'est pas observée dans nos BQs de GaN/AlN plan a. Ce résultat est cohérent avec l'absence d'effet Stark confiné quantique dans toutes les boîtes émettant à cette énergie, et confirme l'hypothèse d'une faible séparation électron-trou qui nous avait fait négliger le couplage piézoélectrique dans l'interaction entre l'exciton et les phonons LA.

Chapitre 5

Expériences complémentaires

Dans ce chapitre, nous présenterons deux expériences récentes qui constituent des pistes prometteuses à explorer pour l'avenir mais que nous n'avons pas pu mener suffisamment loin pour en tirer des conclusions définitives. Nous montrerons pour commencer une première étude de la polarisation des raies de BQs individuelles soumises ou non à un champ magnétique. Puis nous présenterons nos premiers spectres de μ PL de BQs uniques de GaN/AlN plan **c**.

5.1 Polarisation et champ magnétique

Vers la fin de ce travail de thèse nous voulons étudier le comportement d'une BQ unique de GaN/AlN plan **a** sous champ magnétique et en polarisation. Le but à l'origine était de mettre en évidence une éventuelle structure fine de nos spectres en amplifiant leur séparation par l'application d'un fort champ magnétique. Ne disposant pas de bobine supraconductrice, nous avons réalisé ces expériences au Laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP) sur le montage de μ PL sous champ magnétique de Lucien Besombes. Contrairement à ce que nous espérons aucune structure n'a pu être résolue même à 11 T. Mais il faut rappeler que les raies les plus fines sur lesquelles nous travaillons présentent une largeur de 1 à 2 meV ce qui ne permet pas de résoudre des séparations entre raies trop faibles. En revanche nous avons pu mener quelques études en polarisation dont nous allons présenter les résultats.

5.1.1 Polarisation de la luminescence d'hétérostructures en GaN plan **a**

Nous commencerons en rappelant succinctement les propriétés de polarisation de la luminescence d'une couche de GaN plan **a** selon l'état de contrainte. Comme le résume le Tableau 2.2 du chapitre 2, l'élément de matrice $\langle BC | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | BV \rangle^2$ entre un état de bande de conduction et un état de trou lourd du GaN wurtzite et pour une polarisation de la luminescence $\vec{\epsilon}$ orienté selon l'axe **c** est nul. Autrement dit la recombinaison d'un exciton A (qui est construit sur une bande de trous lourds) ne peut pas émettre de photon polarisé selon **c**. Ceci est rigoureusement vrai dans du GaN massif non contraint. Dans la référence [Gho05], Ghosh *et al* ont calculé l'énergie de transition et la force d'oscillateur des trois transitions en bord de bande du GaN wurtzite pour une contrainte anisotrope appliquée dans le plan (11-20). Leur but était d'expliquer des résultats de spectroscopie de photoréfectance polarisée sur des couches de GaN plan **a**. Ils montrent qu'une contrainte anisotrope appliquée dans le plan (11-20) induit un mélange des bandes de valence, ce qui modifie les niveaux d'énergie et les règles de sélection de la polarisation. Il n'est donc plus

possible de décrire les transitions en terme d'exciton A, B, C. On les appelle T_1 , T_2 , T_3 . L'évolution de leurs énergies de luminescence et de leurs forces d'oscillateur en fonction des contraintes est représentée dans des abaques de la référence [Gho05]. Pour une forte contrainte compressive la luminescence issue de T_1 (qui est la transition de plus basse énergie) est essentiellement orthogonale à \mathbf{c} (comme pour l'exciton A). Mais dans certaines conditions de contrainte très anisotrope la force d'oscillateur selon \mathbf{c} peut augmenter fortement. Ces résultats sont importants pour discuter les propriétés électroniques de nos BQs de GaN plan \mathbf{a} qui sont justement, de par leur conditions de croissance, soumises à des contraintes anisotropes dans le plan (11-20).

Dans la référence [Gar05], Garro *et al.* ont étudié l'état de contrainte et la polarisation de la luminescence d'un super-réseau de BQs de GaN/AlN plan \mathbf{a} réalisé par Founta *et al.* (comme nos propres échantillons). Ils observent une polarisation préférentielle perpendiculaire à l'axe \mathbf{c} avec un degré de polarisation inférieur à 60% ce qui est bien plus faible que les valeurs de 90% reportées dans les puits quantiques de GaN non polaire [Rau00], [Koi04]. Rappelons que le degré de polarisation se définit par :

$$pol = \frac{I_y - I_z}{I_y + I_z} \quad (5.1)$$

où I_y et I_z sont les intensités de luminescence polarisée orthogonalement et parallèlement à \mathbf{c} . Garro *et al.* observent également que le maximum de I_z se situe 20 meV plus haut en énergie que celui de I_y . Ils expliquent ce phénomène par les effets d'une contrainte anisotrope sur la bande de valence comme nous l'avons exposé précédemment. Leurs expériences sont faites sur un ensemble de boîtes. Il sera donc intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus sur boîte unique, tout en restant prudent, car nos mesures sont faites sur un premier et unique plan de boîtes alors que les leurs sont réalisées sur un super-réseau ce qui peut induire des différences notables au niveau des contraintes.

5.1.2 Montage et expériences

Le fonctionnement du montage de μ PL que nous avons utilisé pour nos études de BQs uniques sous champ magnétique et en polarisation est à peu près le même que celui qui est décrit au chapitre 3, à la différence que le cryostat est dans une bobine supraconductrice pouvant induire un champ magnétique de 0 à 11 T et qu'un polariseur et une lame demi-onde sont placés en entrée du spectromètre. Nous allons malgré tout détailler certains éléments du montage qui diffèrent du nôtre ou qui nous ont posé problème au cours de ces premiers essais.

Pour l'excitation des BQs nous avons adapté notre doubleur extra-cavité en sortie d'un laser argon du même type que le nôtre mais de marque différente. Or pour doubler efficacement la raie à 488 nm il faut mettre dans la cavité du laser un étalon qui va sélectionner un mode longitudinal. Pour éviter les sauts d'un mode à un autre en cours de fonctionnement, l'étalon de notre laser Argon *BeamLok 2065* est contrôlé automatiquement en température de manière à maximiser l'intensité de ce mode et à corriger d'éventuelles dérives. Au cours de ces expériences de μ PL sous champ magnétique, l'étalon du laser argon n'était pas contrôlé en température ce qui rendait le faisceau doublé assez instable en début de journée. Une fois que la température de l'étalon était stabilisée, les sauts de modes devenaient moins fréquents.

Après une série de miroir, le faisceau laser à 244 nm était dirigé vers l'objectif de microscope par l'intermédiaire d'une lame semi-transparente de silice UV. Nous avons d'abord essayé de travailler avec un cube séparateur normalement adapté à nos longueurs d'onde et qui présente l'avantage de ne pas induire de polarisation lorsqu'il est traversé par une onde électromagnétique. Cependant comme le faisceau du laser dégradait la couche semi-transparente centrale du cube, nous avons été contraint à utiliser une simple lame de silice UV. Il a donc fallu commencer par calibrer la réponse du système en mesurant le taux de polarisation induit par cette lame sur une lumière non polarisée. La dépendance en polarisation de nos spectres de boîtes uniques est donc corrigée par cette courbe d'étalonnage.

Le choix en objectifs de microscope à la fois non magnétique et adapté à l'UV jusqu'à 244 nm est très limité chez les fournisseurs de matériel scientifique. Celui que nous avons utilisé présentait une grande ouverture numérique ($NA=0.8$). En contre partie, il était fortement achromatique, si bien que la longueur focale à 244 nm et vers 300 nm (émission des boîtes) était très différente. Pour pouvoir obtenir à la fois une bonne focalisation du laser et une bonne collection de la luminescence il fallait au préalable rendre le laser divergent avant d'entrer dans le cryostat. Dans ces conditions, nous avons réussi à observer des raies de BQs uniques.

On fait ensuite tourner la polarisation de la luminescence de nos boîtes avec une lame demi-onde et on la projette sur un polariseur linéaire devant l'entrée du spectromètre. Il est ainsi possible de réaliser des spectres de μ PL pour chaque orientation de la polarisation. En réalité en guise de lame demi-onde nous avons utilisé un compensateur de Babinet qui nous permet de régler exactement une différence de chemin optique de $\lambda/2$ entre les deux axes propres à 300 nm. L'inconvénient de ce dispositif est qu'il est constitué de deux prismes assez épais, qui dévient le faisceau de manière significative si ce dernier les traverse avec un léger angle. Pour réaliser assez rapidement une série de spectres en changeant la polarisation, sans avoir à retoucher à la lentille de focalisation, nous avons du ouvrir les fentes d'entrée du spectromètre au maximum, de manière à ce que l'image du spot de luminescence entre toujours dans le monochromateur quelque soit l'angle de rotation du compensateur. En conséquence la position en énergie de nos spectres change légèrement d'une polarisation à l'autre, ce qui n'est pas très gênant puisqu'on suit l'évolution de l'intensité d'une raie isolée spectralement. Nous avons quand même vérifié sur quelques spectres de BQs uniques en fermant les fentes au maximum que la position en énergie pour deux polarisations croisées ne changeait pas.

5.1.3 Mesures de polarisation sur un petit ensemble de boîtes

Les premiers spectres de μ PL en polarisation, représentés à la Figure 5.1, ont été réalisés sur une partie non masquée d'un échantillon de BQs de GaN/AlN plan **a** pour $B=0$ T et $B=11$ T et une température de $T=7$ K. La luminescence provient dans ce cas de quelques centaines à quelques milliers de boîtes. La Figure 5.2 représente l'intensité intégrée des spectres en fonction de la polarisation. A champ nul, nous avons pu vérifier que la polarisation était essentiellement orthogonale à l'axe **c** et que le taux de polarisation était de l'ordre de 70%. Ces résultats sont donc comparables à ceux obtenus par Garro *et al.* dans la référence [Gar05], avec un taux de polarisation légèrement plus grand dans notre cas. Cette différence peut provenir à la fois du fait que le nombre de BQs sondées est moins grand mais aussi que notre échantillon est un plan unique de BQs et non un super-réseau. En appliquant un champ magnétique de $B=11$ T, le taux de

polarisation diminue, et passe à $\sim 40\%$. Il est bien connu que le champ magnétique tend à remélanger les bandes de valences ce qui rend la polarisation plus circulaire (et donc détruit la polarisation linéaire). On observe également que sous champ magnétique la polarisation globale tourne environ de 50-60 degrés. Ce phénomène est dû à l'effet Faraday induit par le champ magnétique dans les fenêtres en Suprasil du cryostat et dans l'objectif de microscope. Ces deux propriétés n'ont rien d'original mais elles nous permettent de bien nous assurer que la polarisation observée à $B=0$ T est vraiment liée aux BQs et non à une réponse du montage.

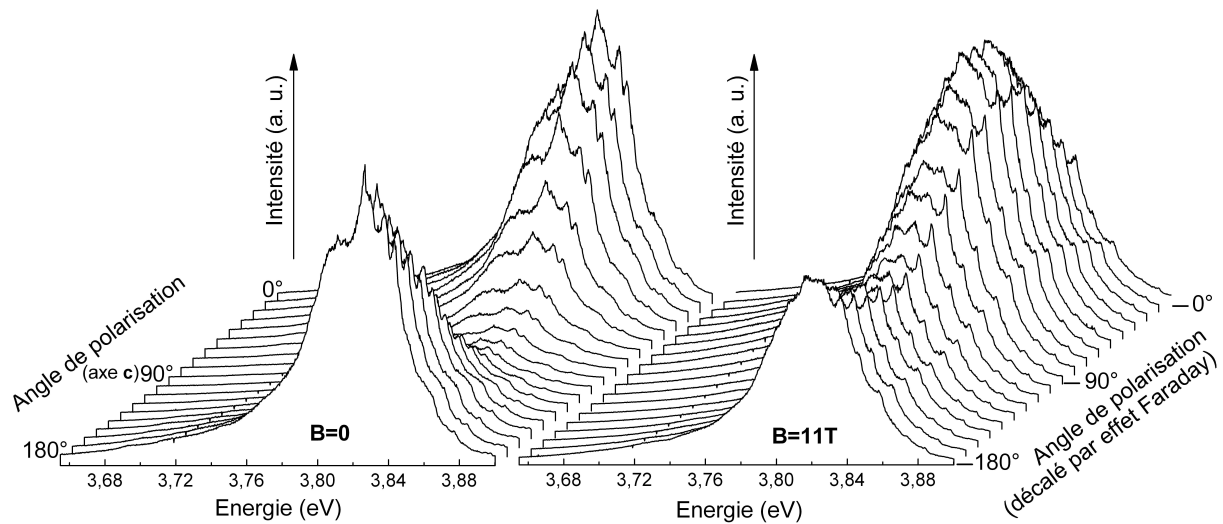


Figure 5.1 – Série de spectres de μ PL réalisées sur une partie non masquée d'un échantillon de BQs de GaN/AlN plan *a* en changeant la polarisation détectée de 10° en 10° entre 0 et 180° . Les deux séries sont obtenues à basse température pour des champs magnétiques de 0 et 11 T.

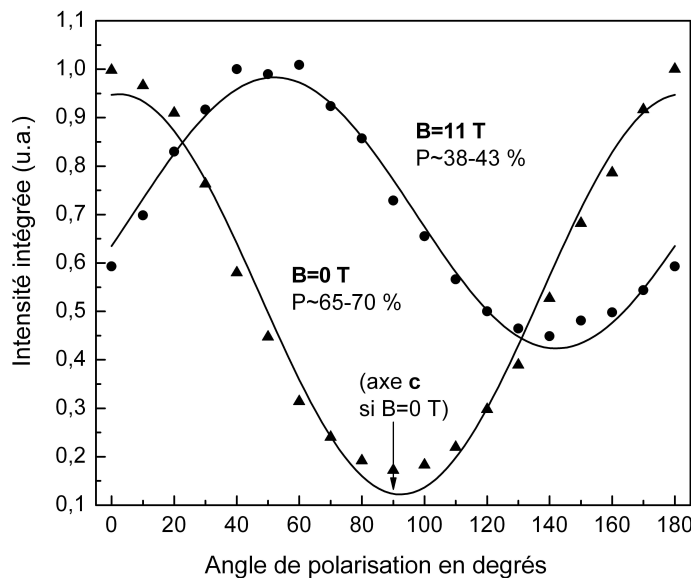


Figure 5.2 – Intensité intégrée des spectres de μ PL obtenus sur une zone non masquée de l'échantillon en fonction de la direction de polarisation détectée. A $B=11$ T le taux de polarisation est réduit par rapport à sa valeur à $B=0$ T et l'effet Faraday induit une rotation globale de la polarisation

5.1.4 Mesures de polarisation sur boîtes uniques

Nous avons ensuite répété ces expériences sur des ouvertures de 300 nm de diamètre dans une partie masquée de l'échantillon pour pouvoir isoler des raies de BQs uniques. La Figure 5.3 représente l'évolution en polarisation de 4 raies BQs uniques provenant de la même ouverture, réalisée à champ magnétique nul et à la température $T=7$ K. Les intensités intégrées sont reportées à la Figure 5.4. Les taux de polarisation sur boîtes uniques sont comparables à ceux d'un ensemble de boîtes et même supérieur pour certaines raies. Le plus frappant sur ce spectre est que la direction de polarisation pour laquelle l'intensité est maximum varie d'une boîte à l'autre. Ceci peut d'ailleurs expliquer pourquoi, par un effet de moyenne, le taux de polarisation est un peu plus faible sur un ensemble de boîtes. Comme les intensités trouvées à 0° et à 180° sont généralement légèrement différentes alors qu'elles correspondent exactement à la même polarisation, nous avons corrigé les courbes d'évolution de l'intensité comme celles de la Figure 5.4 en les divisant par une courbe linéaire de manière à retrouver à peu près la même intensité à 0° et à 180° . Cette dérive est probablement due au compensateur de Babinet, car lorsque son angle de rotation change le spot de luminescence se déplace au niveau de la fente d'entrée. Il est donc possible de subir des pertes différentes selon la position du compensateur ou encore d'éclairer différemment le réseau. Nous avons supposé que cette évolution était linéaire. De plus comme l'intensité de la luminescence change un peu avec le temps à cause d'effets de charges ou de blanchiment, les mesures étaient généralement faites de la manière suivante $0^\circ, 20^\circ, \dots, 180^\circ, 170^\circ, 150^\circ, \dots, 10^\circ$ de manière à pouvoir vérifier si l'intensité des raies évoluent au cours du temps. Nous avons ensuite essayé de compenser quelque peu cette dérive, mais souvent cela conduit à une forme dentelée des courbes d'intensité en fonction de la polarisation. Pour toutes ces raisons, nous ne donnons pas une valeur précise du taux de polarisation mais uniquement un intervalle (volontairement un peu sous estimé) car ces différents traitements peuvent avoir une petite influence.

A la Figure 5.3, nous n'avons représenté que la partie haute énergie du spectre dans laquelle il est possible d'isoler des raies de boîtes uniques. Cependant, il est intéressant de noter que la polarisation du spectre de l'ensemble des BQs à plus basse énergie (non représenté ici) est orientée en moyenne perpendiculairement à l'axe c (comme à la Figure 5.1). Lors des expériences sur boîtes uniques, les conditions d'excitation n'étaient pas suffisamment contrôlées pour pouvoir vérifier, par des mesures en puissance, que les raies provenaient bien d'un exciton. Sur le seul essai effectué, nous avons trouvé pour la raie QD1 une évolution sur-linéaire de l'intensité avec un coefficient de 1.5. Mais ceci ne nous semble pas significatif car l'intensité intégrée du spectre de l'ensemble des BQs présentait le même coefficient. De plus, comme dans les mêmes conditions d'excitation nous n'avons jamais réussi à voir apparaître le biexciton ni les niveaux excités il est presque certain que ces raies proviennent d'excitons (chargés ou non).

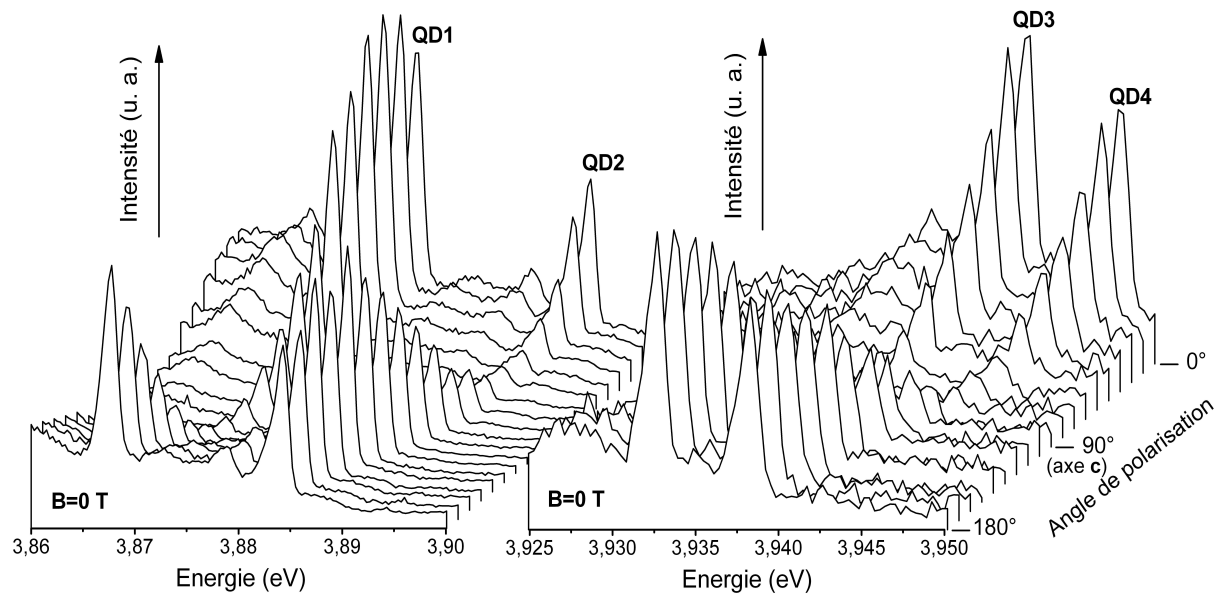


Figure 5.3 – Evolution en polarisation des spectres de μPL de 4 BQs uniques provenant de la même ouverture, réalisés à champ magnétique nul et à basse température (7 K).

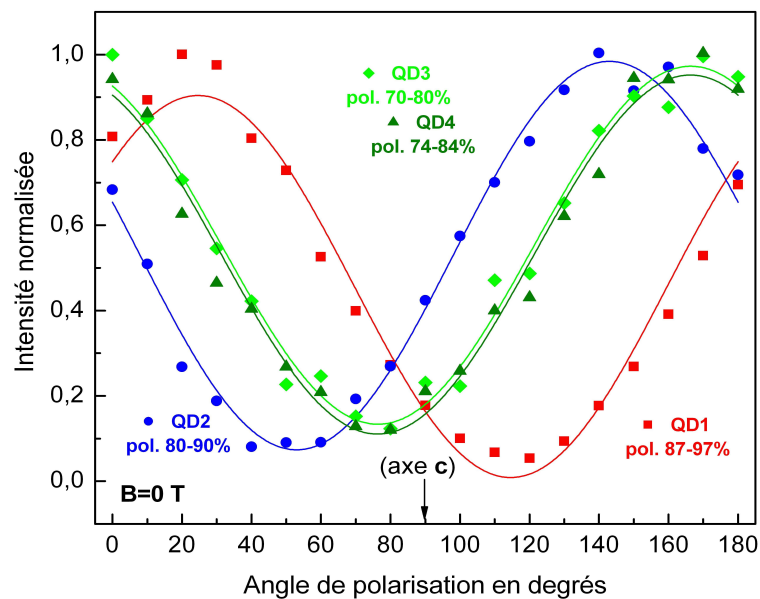


Figure 5.4 – Intensité intégrée des spectres de μPL des BQs uniques QD1, QD2, QD3 et QD4 en fonction de la direction de polarisation détectée et pour un champ magnétique nul. On s'aperçoit que le taux de polarisation est plus fort sur BQ unique que sur un ensemble de BQs, et que la direction préférentielle de polarisation peut changer de manière importante d'une boîte à l'autre.

Nous avons répété exactement les mêmes expériences sur la même ouverture en appliquant cette fois un champ magnétique de 11 T sur l'échantillon. Les évolutions des spectres et de l'intensité intégrée sont représentées respectivement à la Figure 5.5 et à la Figure 5.6. Comme attendu, le champ magnétique détruit un peu la polarisation linéaire et la fait tourner par effet

Faraday. Toutes les raies sont affectées de manière comparable par l'effet Faraday avec, malgré tout, de petites différences entre les angles de rotation (qui ne sont peut être pas significatives). En fermant les fentes d'entrée à $50\ \mu\text{m}$ et en réalisant des spectres correspondant à deux polarisations orthogonales, nous avons pu vérifier dans la limite de la résolution du spectromètre qu'un champ magnétique de 11 T ne fait apparaître aucune structure ni aucun décalage des raies.

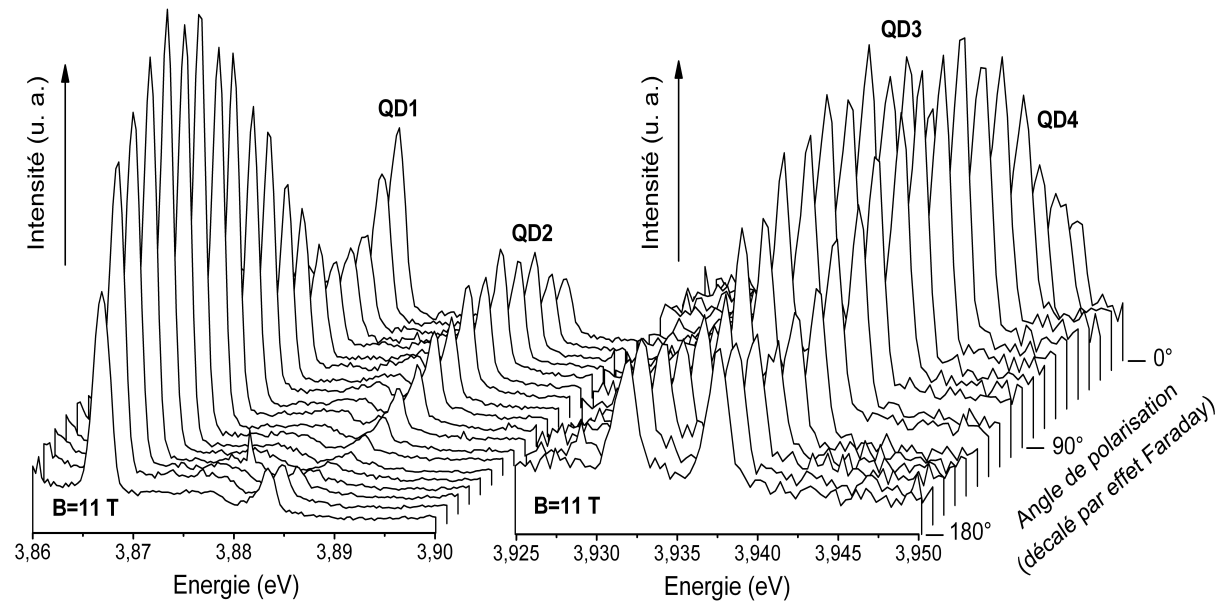


Figure 5.5 – Evolution en polarisation des spectres de μPL des 4 BQs uniques de la Figure 5.3 obtenus à basse température et sous un champ magnétique de 11 T.

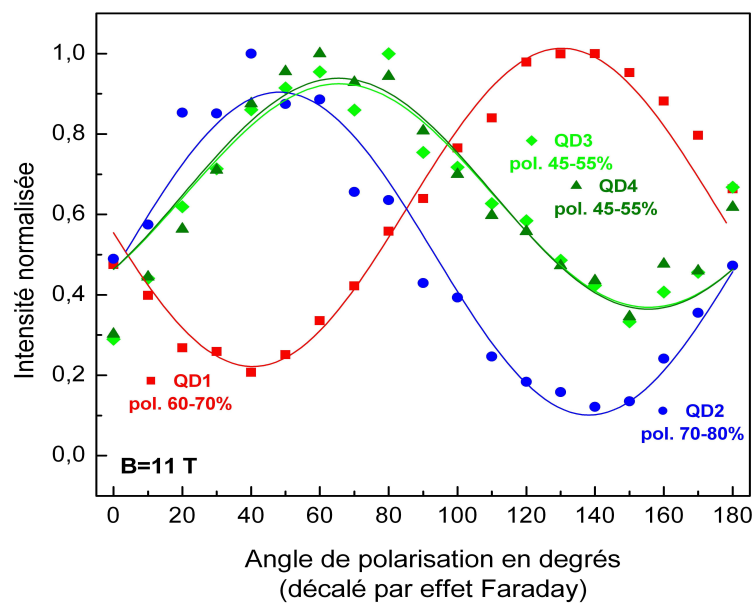


Figure 5.6 – Intensité intégrée des spectres de μPL des BQs uniques QD1, QD2, QD3 et QD4 en fonction de la direction de polarisation détectée et pour un champ magnétique de 11 T. Comme attendu, le champ magnétique réduit le taux de polarisation et induit une rotation de la direction de polarisation par effet Faraday.

Enfin, la Figure 5.7 représente la dépendance en polarisation d'un autre spectre de BQs uniques réalisé à champ magnétique nul sur une ouverture différente. Cette nouvelle série permet déjà de bien confirmer que les raies de BQs uniques sont fortement polarisés linéairement. De plus, le spectre se présente sous la forme d'une raie principale à haute énergie et d'une bosse plus large et moins intense à basse énergie. Il peut, bien sûr, s'agir des spectres de deux BQs différentes, qui seraient plus ou moins élargies selon les fluctuations de charge de leur environnement respectif. Mais ce type de doublet ressemble beaucoup à ceux que nous avons observé régulièrement en μ PL ou en μ CL. Nous avons même réussi à faire disparaître une composante basse énergie semblable en appliquant un champ électrique (voir chapitre 3). Même si nous ne pouvons rien conclure sur ce spectre en particulier, il est intéressant de remarquer que les polarisations des deux composantes de ce doublet sont identiques. Remarquons par la même occasion que les doublets à 3.935 eV de la Figure 5.3 présentaient aussi exactement la même polarisation.

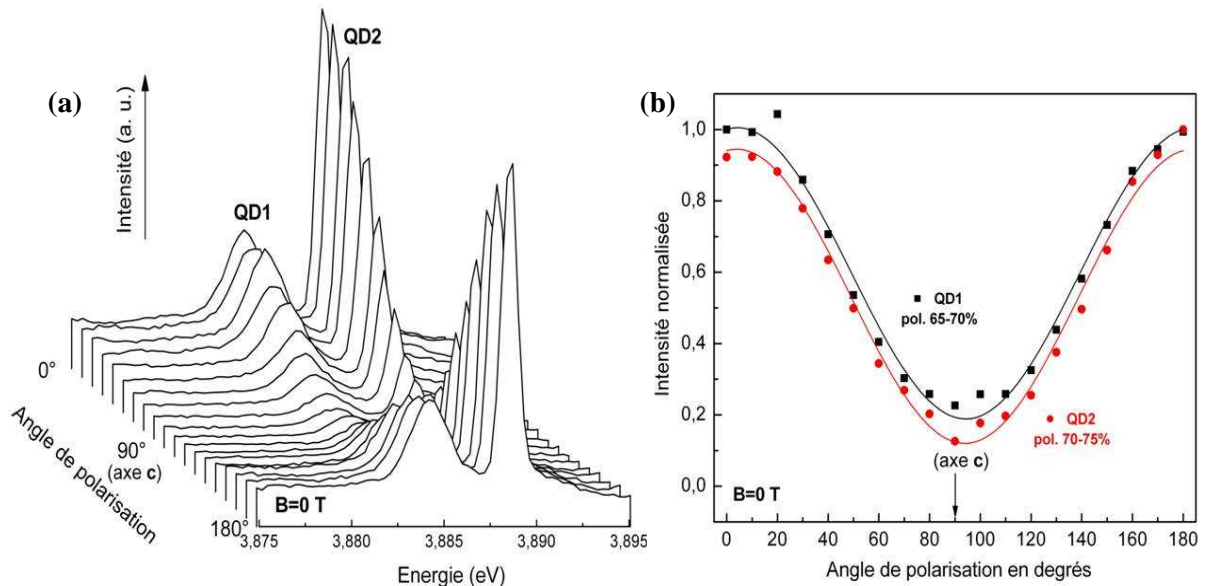


Figure 5.7 – (a) Evolution en polarisation d'un spectre de BQs uniques réalisé à champ magnétique nul et à basse température (7 K). Ce type de spectre en forme de doublet est couramment observé en μ PL ou en μ CL. (b) Intensité intégrée des deux raies QD1 et QD2 en fonction de la direction de polarisation.

Nous avons vu que la direction de polarisation pouvait varier dans certaines BQs même si en moyenne elle restait orthogonale à c. Selon nous, c'est la raison qui explique que le taux de polarisation est un peu plus faible sur un ensemble de boîtes que sur une boîte unique. Les BQs dont la direction de polarisation s'écarte franchement de la valeur moyenne ne doivent pas être trop nombreuses car le taux de polarisation d'un ensemble de boîtes reste assez élevé (65-70%). Il faut cependant remarquer que les mesures réalisées sur un ensemble de BQs ont été faites en μ PL, ce qui nous rend moins sensible à des hétérogénéités de l'échantillon sur des échelles supérieures au micron. Ce résultat pourrait expliquer en partie le taux de polarisation de 60% observé par Garro *et al.* dans la référence [Gar05]. Les taux de polarisation des boîtes uniques restent malgré tout un peu plus faibles que les 90% observés dans des puits de GaN non polaires [Rau00],

[Koi04]. Nous ne sommes, pour le moment, pas en mesure de discuter ces résultats plus en détails car la polarisation de la luminescence des BQs est un problème compliqué. Elle dépend de la contrainte, du confinement et de la forme des boîtes. Nous avons vu que l'effet des contraintes anisotropes étudié par Ghosh *et al.* dans la référence [Gho05] pouvait expliquer l'existence d'une composante de la polarisation parallèle à c . Mais dans le cas d'une boîte la contrainte est mal définie puisqu'elle peut varier sur la hauteur. De plus, dans notre cas, les BQs ont des formes très variables. Elles peuvent présenter des profils de rectangles très anisotropes comme de carré. Cependant, pour étudier l'influence d'une contrainte anisotrope sur le taux de polarisation d'un ensemble de BQs il serait intéressant de réaliser des échantillons de boîtes de GaN/AlN sur SiC (11-20) en variant l'épaisseur de la couche tampon d'AlN. Founta *et al.* [FouTh] ont déjà observé que pour une épaisseur très faible d'AlN l'alignement habituel des boîtes disparaissait et que la densité était modifiée. Comme l'AlN épitaxié est en compression sur SiC selon [1-100] et en tension selon [0001], la relaxation des contraintes dans la couche tampon sera certainement anisotrope et dépendra de l'épaisseur de la couche. A condition d'avoir vérifié que l'état de contrainte des boîtes est bien différent dans chaque échantillon, il serait possible de voir, de cette manière, comment les propriétés de polarisation sont affectées par les différents états de contrainte.

Le fait de constater, dans nos échantillons, que la luminescence d'un ensemble de BQs est fortement polarisé linéairement dans la direction perpendiculaire à c montre que, malgré un probable mélange des bandes de valence, l'exciton est encore en moyenne à caractère lourd. Ceci justifie donc un peu l'approximation faite au chapitre 2 qui consistait à calculer nos forces d'oscillateur à partir d'un exciton lourd.

Nous avons donc étudié, en μ PL à 7 K, la polarisation des raies de BQs uniques de GaN/AlN plan a soumises ou non à un champ magnétique. A champ nul, la luminescence est fortement polarisée linéairement. Le taux de polarisation d'une boîte individuelle est un peu plus grand que celui d'un ensemble de BQs, ce qui est certainement une conséquence des différentes directions de polarisation que présentent les boîtes. En moyenne la luminescence d'un ensemble de BQs est polarisée orthogonalement à c , comme dans les puits de nitrures non polaires, ce qui semble indiquer que l'exciton confiné est encore essentiellement à caractère lourd. L'origine de différentes orientations de la polarisation dans certaines BQs individuelles est toujours à l'étude. L'application d'un champ magnétique de 11 T entraîne une réduction du taux de polarisation et une rotation d'ensemble de la polarisation dû à un effet Faraday dans les fenêtres du cryostat et l'objectif de microscope. En revanche, aucune structuration des raies de boîtes uniques, provenant d'une éventuelle levée de dégénérescence par le champ, n'a pu être résolue (nos raies ayant des largeurs de 1 à 2 meV).

5.2 μ PL de boîtes quantiques de GaN/AlN plan c

A plusieurs reprises au cours de ce travail de thèse nous avons essayé d'isoler la luminescence de BQs uniques de GaN/AlN plan c, mais sans succès. Une première raison expliquant les problèmes que nous avons rencontrés avec l'orientation polaire provient de la différence de rendement de photoluminescence entre un premier plan et un super-réseau de BQs. Lors de nos premières expériences de PL dans cette orientation, les échantillons ne contenant qu'un seul plan de boîtes enterrées n'émettaient aucune luminescence alors que les super-réseaux de BQs faites dans les mêmes conditions présentaient de bonnes propriétés optiques. Cette particularité est peut être liée à des dysfonctionnements de la machine d'épitaxie qui se sont produits pendant ma deuxième année de thèse. Une hypothèse avancée est que les premiers plans de boîtes piègent des impuretés ce qui dégrade la luminescence. Les bonnes propriétés d'émission des super-réseaux proviendraient donc surtout des derniers plans de boîtes. Sébastien Founta, Benoit Amstatt *et al.* ont alors développé une procédure qui consiste à faire un super-réseau de puits très fins au milieu de la couche tampon d'AlN, dont la luminescence sera plus haute qu'une couche de mouillage et ne nous gênera pas optiquement. Le but de ces « puits poubelle » est de piéger toutes les impuretés qui s'incorporeraient normalement dans le premier plan de boîtes. Cette méthode semble avoir été efficace pour les boîtes plan a comme pour les boîtes plan c puisque nous pouvons maintenant observer des plans uniques de BQs dans les deux orientations.

Par la suite Amstatt *et al.* (du groupe NPSC) ont développé plusieurs techniques pour réduire la densité de BQs de GaN plan c. Nous n'avons pu que récemment étudier quelques uns de leurs échantillons en μ PL. Les deux sur lesquels nous avons réussi à isoler nos premiers spectres structurés voire notre première boîte unique en orientation c sont assez marginaux. Le spectre de la Figure 5.8(a) a été obtenu en μ PL à basse température sur un échantillon qui a été fabriqué, à l'origine, pour tester la possibilité de reprendre une croissance par MBE sur une couche tampon d'AlN qui a subi une gravure par ICP chlorée. Une moitié de l'échantillon a donc subi une gravure et l'autre moitié a été protégée par un dépôt de nickel. Il a ensuite été passé dans un bain de HNO_3 pour dissoudre le masque métallique. Cet échantillon après croissance contenait un plan de BQs enterré et un plan de BQs en surface dont la densité vue en AFM semblait assez faible. Il s'agit donc d'un échantillon très particulier pour lequel on ne connaît pas l'influence de toutes les étapes sur les propriétés de croissance et de luminescence. Cependant, une fois masqué nous avons pu obtenir sur cet échantillon un ou deux spectres structurés comme celui de la Figure 5.8(a) et un spectre de boîtes uniques représenté à la Figure 5.9. Le second échantillon sur lequel nous avons pu isoler quelques spectres structurés présentait de très petites boîtes en surface à peine visibles en AFM et un spectre de PL plutôt à haut en énergie pour un échantillon de BQs de GaN plan c. Il est probable que le champ électrique interne dans cet échantillon soit assez réduit ce qui nous permet d'observer des raies de boîtes uniques relativement fines. Ce spectre est représenté à la Figure 5.8(b).

Sur le premier échantillon de BQs de GaN plan c, nous avons réussi à isoler en μ PL un groupe de 3 raies qui sont représentées à la Figure 5.9(a). L'évolution de leur intensité en fonction de la puissance d'excitation est donnée à la Figure 5.9(b) en échelle logarithmique. Les raies A, B et C présentent respectivement un exposant de 2.2, 1.3, et 1.2. De plus cette expérience a été répétée plusieurs fois pour s'assurer que l'évolution non linéaire de la raie A n'était pas due à une transformation non réversible de la raie comme nous en avons observé si souvent dans les BQs

plan **a**. Nous sommes donc tentés de considérer que les raies B et C proviennent d'un exciton et la raie A d'un biexciton. Lors de la dernière série de mesure en puissance dans laquelle nous avons essayé d'exciter beaucoup plus fort et de diminuer progressivement l'intensité du laser, le spectre a brutalement évolué comme le représente l'encart de la Figure 5.9(a). Cette transformation a été irréversible, puisque même à basse puissance il est impossible de retrouver la forme d'origine du spectre. Il est probable que la forte puissance d'excitation ait changé brusquement l'état de charge d'une boîte ce qui a modifié l'allure du spectre par effet Stark confiné quantique. L'information intéressante à tirer de cet événement accidentel est que les raies A et C ont toutes les deux brusquement changé alors que la raie B n'a presque pas été affectée. Nous pensons donc que la luminescence de A et C provient de la même boîte. Si c'est le cas, A est le biexciton correspondant à la raie excitonique C. Son énergie de liaison serait donc positive et de 22 meV. Si nos hypothèses sont justes, il s'agit d'un résultat très intéressant car Kako *et al.* dans la référence [Kak04] ont trouvé une énergie de biexciton négative de -30 meV mais pour une boîte émettant à 3.22 eV. Dans leur cas l'énergie est négative car le champ électrique interne repousse les électrons et les trous du même côté de la boîte. Mais quand la taille de la boîte diminue, on peut s'attendre à ce que cette énergie devienne de moins en moins négative, car en rapprochant tous les porteurs les interactions électron-trou reprennent du poids. Dans notre cas, la boîte luminesce à très haute énergie donc les effets du champ doivent être très faibles. Si la raie A est réellement le biexciton correspondant à C, cela signifie que pour une certaine taille de boîte il doit y avoir un croisement entre l'énergie de l'exciton et celle du biexciton. Une expérience très intéressante à réaliser, pour peu qu'on puisse de nouveau isoler des raies de boîtes uniques plan **c**, serait justement d'étudier l'évolution de l'énergie de liaison du biexciton en fonction de l'énergie de transition de l'exciton et essayer de mettre en évidence un éventuel changement de signe. Nous avons essayé de trouver d'autres raies de boîtes uniques, mais sans succès. Ceci est probablement lié à l'hétérogénéité de l'échantillon dans lequel les BQs de « bonne » taille et de « bonne » densité n'existent peut-être que dans une petite zone.

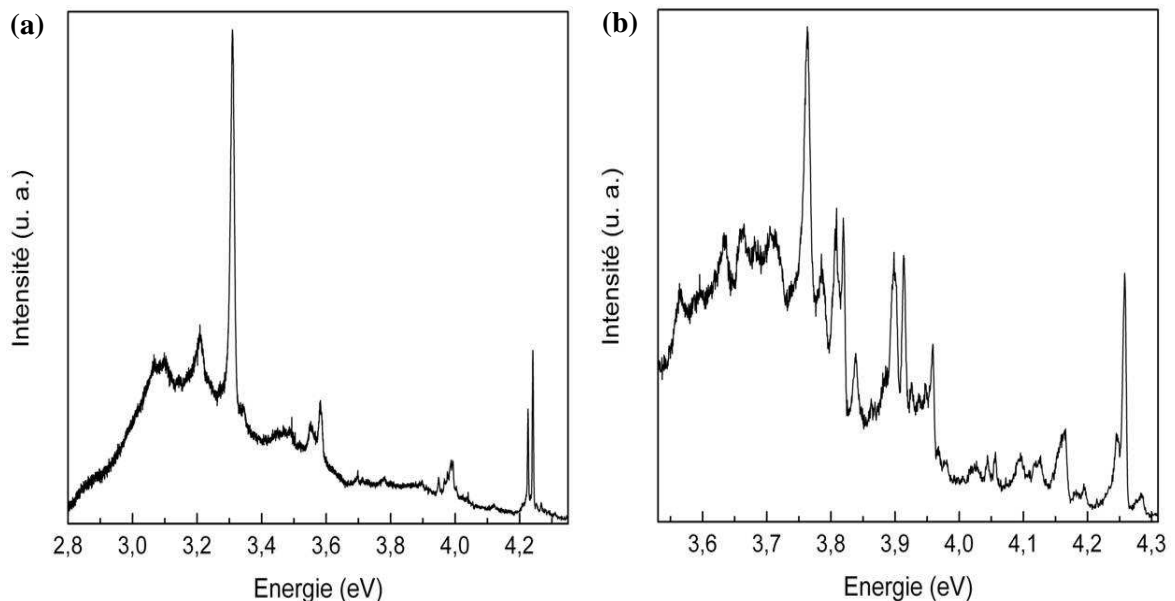


Figure 5.8 – Spectres de μ PL réalisés à travers une ouverture de 300 nm : (a) sur un échantillon de BQs de GaN/AlN plan **c** dont la croissance a été reprise sur une couche tampon d'AlN ayant subi une gravure ICP chlorée. (b) sur un échantillon de toutes petites boîtes de GaN/AlN plan **c**.

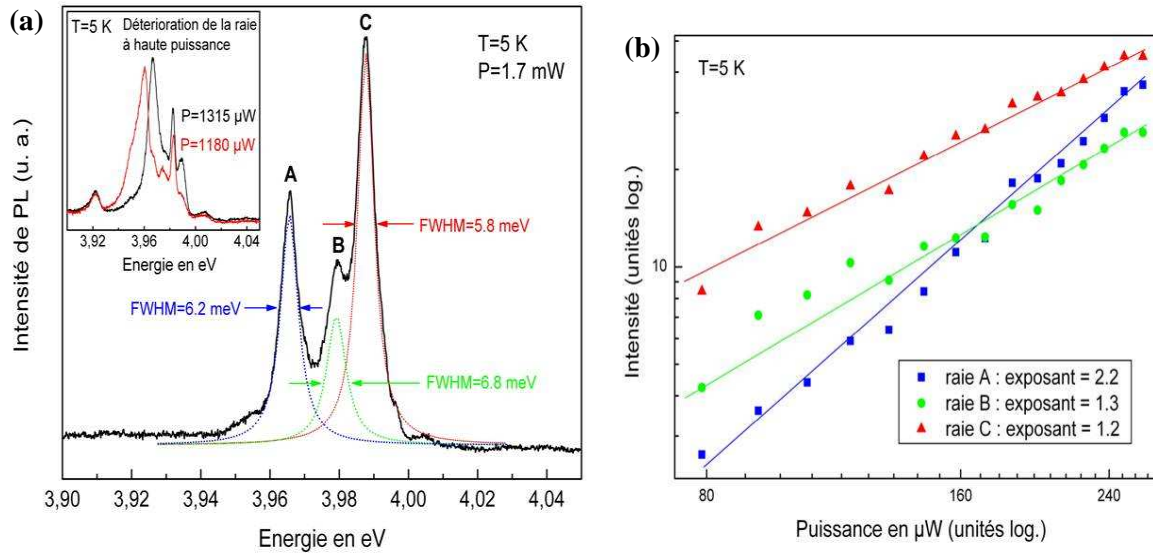


Figure 5.9 – (a) Spectre de BQs uniques réalisé sur le même échantillon que celui de la Figure 5.8(a) à travers une ouverture de 300 nm. On extrait trois raies principales de ce spectre notées A, B et C. L’encart représente le même spectre au cours d’une descente en puissance avant et après une transformation irréversible induite par la très forte puissance d’excitation. Comme la raie centrale n’est pas du tout affectée par cette brusque évolution et qu’elle correspond à peu près à l’énergie de la raie B, nous sommes tenté de l’attribuer à une boîte différente de A et C. (b) Evolution de l’intensité intégrée I des raies A, B et C en fonction de la puissance d’excitation P . On donne dans le cadre les exposant α vérifiant $I \propto P^\alpha$ obtenus pour les trois raies.

L’amélioration des propriétés d’émission d’un plan unique de BQs de GaN/AlN plan c nous a permis récemment d’observer des structures de BQs uniques sur les spectres de μ PL de certains échantillons. Nous avons même pu étudier un spectre composé de trois raies situées vers 4 eV et qui se comportent en puissance comme 2 excitons et 1 biexciton. L’énergie de liaison de ce potentiel biexciton est positive et de 22 meV.

Conclusion

Le but de ce travail de thèse à l'origine était de mener des études de spectroscopie sur BQs uniques de GaN/AlN cubiques ou plan **c** pour mettre en évidence des propriétés physiques normalement cachées par l'hétérogénéité des échantillons. Suite à la réalisation des premières BQs de GaN/AlN plan **a**, qui présentaient d'excellentes propriétés de luminescence sur un ensemble de boîtes mais aussi sur boîtes individuelles, nous avons préféré nous concentrer sur l'étude de ces nouvelles nanostructures.

Une première partie de ce travail a donc consisté à étudier les propriétés optiques moyennes des BQs de GaN plan **a** par les techniques classiques de spectroscopie (PL intégrée et résolue en temps, PLE, cathodoluminescence). Théoriquement, une forte réduction du champ électrique interne est attendue dans les BQs non polaires par rapport aux BQs polaires. Nous avons effectivement vérifié expérimentalement, par des mesures de PL résolue et intégrée en temps, que l'effet Stark confiné quantique était fortement réduit dans tous les échantillons et même complètement absent dans certains cas. Les temps de déclin ne sont donc plus gouvernés par les effets du champ électrique comme dans le cas des BQs plan **c** mais par l'extension latérale du centre de masse de l'exciton, considéré comme étant en confinement faible dans le plan des boîtes. Une modélisation de ce mécanisme nous a montré que l'exciton dans une BQ est en réalité plus fortement localisé que ce qui serait attendu en raisonnant uniquement sur la dimension des îlots. Le confinement des porteurs à basse température est probablement d'avantage dû à des fluctuations d'interfaces qu'aux boîtes elles même. La réduction de l'effet Stark confiné quantique s'expliquerait donc à la fois par une réduction du champ électrique interne et par une localisation forte de l'exciton. Nous avons également pu observer une anisotropie de la cathodoluminescence et de la couche de mouillage, qui est probablement à relier à l'anisotropie de la relaxation des contraintes des couches en cours de croissance et à l'alignement des boîtes quantiques selon la direction [1-100].

La seconde problématique de cette thèse était d'obtenir des informations sur la BQ de GaN/AlN individuelle. Nos premiers résultats ont mis en évidence des effets de fluctuations de charge plus ou moins intenses dans l'environnement de la boîte : les plus faibles sont responsables de la largeur des raies de BQs uniques (0.5 à 2 meV) et de la diffusion spectrale, alors que les plus forts s'apparentent plutôt à des états de charge différents pouvant conduire à des sauts discrets des raies de boîtes uniques. Cet effet semble être partiellement contrôlable par l'application d'un champ électrique vertical. L'importance de ces effets de charges est probablement liée à une grande densité de défauts (dislocations, dopants ...) dans les couches épitaxiées. La finesse de ces études de μ PL nous a permis, par exemple, de mettre en évidence le couplage de l'exciton confiné avec les phonons acoustiques. En modélisant les profils de raie, nous avons pu en déduire une

forte localisation de l'exciton, comme dans les études du temps de déclin. De récentes expériences nous ont également montré que les raies de BQs uniques de GaN plan **a** sont fortement polarisées linéairement avec des taux de polarisation de l'ordre de 80%. La direction de polarisation peut parfois varier d'une boîte à l'autre, mais en moyenne pour un ensemble de BQs la luminescence est polarisée linéairement dans la direction orthogonale à **c**. Ceci semble indiquer que malgré la possibilité d'un mélange des bandes de valence, l'exciton confiné est construit sur un trou à caractère plutôt lourd. Enfin, nous avons terminé ce travail en présentant nos premiers spectres de μ PL de BQs uniques de GaN plan **c**.

Ces premiers résultats sur BQs individuelles entraînent beaucoup de questions et sont très motivants pour pousser plus loin l'investigation. Tout d'abord il serait intéressant de comprendre et de mieux contrôler les différents effets de charge que nous avons observé. Par exemple, une excitation résonnante de la BQ pourrait peut être réduire l'importance de la diffusion spectrale et nous permettre de travailler sur des raies plus fines. Quant au contrôle des différents états de charge d'une BQ, il est essentiel de réaliser des diodes de meilleure qualité que les nôtres, grâce auxquelles il serait possible d'appliquer une tension plus forte et de faire des études plus précises. Nous ne savons d'ailleurs toujours pas s'il s'agit d'états de charge dus à des pièges ionisés à proximité de la boîte ou bien véritablement à des états de charge différents de l'exciton lui même (X^{\pm}). Il serait donc essentiel de déterminer le taux de dopage de nos boîtes. Nous pourrions par exemple réaliser des expériences sous champ magnétique intense au LCMI (puisque 11 T ne suffisent pas) pour faire apparaître la structure fine des raies et distinguer ainsi l'exciton neutre d'un exciton chargé. En ce qui concerne la structure même des niveaux d'énergie de l'exciton confiné notre connaissance est pratiquement nulle et c'est un système très compliqué. D'une part les bandes de trous lourds et de trous légers sont probablement mélangées et proches l'une de l'autre ce qui crée deux familles de niveaux superposés. D'autre part, le rayon de Bohr de l'exciton étant très faible, c'est le centre de masse qui devrait être confiné latéralement dans la boîte (en absence d'une localisation supplémentaire) ce qui pourrait conduire à des écart entre niveaux très faibles. Des expériences de PLE sur boîtes uniques pourraient donc apporter des renseignements de première importance sur la structure des niveaux excités.

Maintenant que le montage de μ PL adapté à l'UV est opérationnel il devient possible d'étudier d'autres types de nanostructures à grands gaps. Les études de BQs individuelles de GaN/AlN plan **c**, que nous avons tout juste commencées, mériteraient d'être poursuivies. La présence du champ électrique interne géant en fait un système très particulier dont les propriétés électroniques sont radicalement différentes des autres systèmes. L'énergie du biexciton, par exemple, dépend de l'effet Stark. Il serait intéressant d'étudier son évolution avec la taille des boîtes et de voir si cette énergie qui est négative pour une boîte émettant à 3.22 eV [Kak04] va augmenter régulièrement avec le confinement jusqu'à devenir positive (comme nous l'avons peut être observé). D'autres orientations non polaires comme [1-100], dont la croissance est étudiée au laboratoire, pourraient également être étudiées. Enfin la spectroscopie de fils quantiques individuels de GaN pourrait être réalisée sur ce montage de μ PL.

Pour conclure cette première étude sur les propriétés optiques des BQs de GaN/AlN plan **a**, nous allons discuter de l'intérêt des nitrures non polaires au niveau des applications. Le principal atout des hétérostructures non polaires provient de la réduction de l'effet Stark confiné quantique qui leur confère un temps de déclin beaucoup plus court que leurs homologues polaires. Dans un dispositif émetteur de lumière, cela signifie que l'intensité maximum émise par le niveau fondamental de l'exciton sera bien plus élevée pour l'orientation non polaire que polaire. Cela ne

signifie pas pour autant que le rendement radiatif soit moins bon dans les hétérostructures plan **c**, car le temps non radiatif peut augmenter dans les mêmes proportions que le temps radiatif. C'est ce qui a été vérifié par Bretagnon *et al.* ([Bre06]) qui ont observé des temps de déclin de plusieurs dizaines de μs sur des BQs de GaN/AlN plan **c**. De plus lorsque la transition fondamentale d'une hétérostructure polaire sature, elle émet à partir du premier niveau excité, puis du deuxième, etc... ce remplissage entraînant inévitablement de forts effets d'écrantage [Bre03]. Le problème des hétérostructures polaires ne provient donc pas d'une intensité d'émission trop faible mais plutôt d'un décalage vers les hautes énergies lorsque l'excitation augmente. Les nitrures non polaires devraient permettre de fabriquer des dispositifs émetteurs de lumière stables en longueur d'onde sur une grande plage d'intensité d'émission. Par ailleurs, plus on cherche à atteindre de courtes longueurs d'onde, avec des nanostructures de faibles hauteurs, moins l'effet du champ se fait sentir dans les hétérostructures plan **c** (car l'effet Stark diminue). Mais dans ce cas la profondeur de confinement diminue aussi. Les nitrures non polaires présentent, de ce point de vue, un meilleur rapport confinement sur énergie d'émission, ce qui peut avoir éventuellement un intérêt dans la fabrication d'émetteur UV fonctionnant à très haute température. Un dernier intérêt des nitrures non polaires provient de résultats récents qui semblent indiquer la possibilité d'atteindre de meilleurs taux de dopage p pour le GaN fait dans ces orientations comparé au plan **c**. Cependant, jusqu'à présent les propriétés optiques des dispositifs faits à partir de nitrures non polaires se sont toujours révélées bien moins bonnes que pour ceux fabriqués dans la direction **c**. Ceci provient essentiellement d'une moins bonne qualité structurale des couches non polaires. Les BQs plan **a** pourraient donc avoir un rôle à jouer dans ce contexte car l'effet Stark y est très faible et elles présentent l'avantage, qu'ont toutes les BQs, de diminuer l'influence des processus non radiatifs en localisant spatialement les porteurs.

Annexe A

Récapitulatif des paramètres des semi-conducteurs de nitrure d'élément III

Nous compilons dans les tableaux qui suivent les valeurs des paramètres utilisés au cours de ce travail de thèse (les références sont dans le corps de texte).

1 Semi-conducteurs de nitrures d'élément III wurtzite

Paramètres		GaN	AlN	InN
Paramètres de maille	a (Å) à T=300 K	3.189	3.112	3.545
	c (Å) à T=300 K	5.185	4.982	5.703
Energie du gap	E_g (eV) à T=0 K	3.510	6.25	0.78
Paramètres de Varshni	α (meV.K ⁻¹)	0.909	1.799	0.245
	β (K)	830	1462	624
Couplage spin-orbite	Δ_{so} (meV)	17	19	5
Couplage au champ cristallin	Δ_{cr} (meV)	10	-169	40
Masse effective de l'électron	m_e^*/m_0	0.2	0.31	0.07
Masse effective du trou	m_{hh}^*/m_0 (<i>mal défini</i>)	~ 1		
	C_{11} (GPa)	390	396	223
Coefficients élastiques	C_{12} (GPa)	145	137	115
	C_{13} (GPa)	106	108	92
	C_{33} (GPa)	398	373	224
	C_{44} (GPa)	105	116	48
Rayon de Bohr excitonique	a_B (nm)	2.8	1.9	
Energie de liaison excitonique	E_X^I (meV)	28	44	
Polarisation spontanée	P_{sp} (C.m ⁻²)	-0.034	-0.09	-0.042
Coefficients piézoélectriques	d_{31} (pm.V ⁻¹)	-1.6	-2.1	-3.5
	d_{33} (pm.V ⁻¹)	3.1	5.4	7.6
Masse volumique	ρ (kg.m ⁻³)	6150	3230	6810
Vitesse du son (LA)	c_s (m.s ⁻¹)	8000	10100	
Cte diélectrique statique	ϵ_{r0}	8.9	8.5	15.3
Cte diélectrique haute fréquence	$\epsilon_{r\infty}$	5.35	4.77	5.8
Energie du phonon optique	E_{LO} (meV)	91.2	99.2	73

2 Semi-conducteurs de nitrures d'élément III blende de zinc

Paramètres		GaN	AlN	InN
Paramètres de maille	a (Å) à T=300 K	4.5	4.38	4.98
Energie du gap	E_g (eV) à T=0 K	Γ : 3.299 X : 4.52	Γ : 5.4 X : 4.9	Γ : 0.78 X : 2.51
Energie de Kane	E_p (eV)	25	27.1	17.2
Paramètres de Varshni	α (meV.K ⁻¹)	0.593	0.593	0.245
	β (K)	600	600	624
Couplage spin-orbite	Δ_{so} (meV)	17	19	5
Masse effective de l'électron	m_e^*/m_0	0.15	0.25	0.07
Masses effectives du trou	m_{hh}^*/m_0 (z)	0.85	1.02	0.83
	m_{hh}^*/m_0 (//)	0.29	0.42	0.2
Coefficients élastiques	C_{11} (GPa)	293	304	187
	C_{12} (GPa)	159	160	125
	C_{44} (GPa)	155	193	86
Masse volumique	ρ (kg.m ⁻³)	6150		
Cte diélectrique statique	ϵ_{r0}	9.5		
Cte diélectrique haute fréquence	$\epsilon_{r\infty}$	5.3		
Energie du phonon optique	E_{LO} (meV)	87.3		

3 Valeur de quelques constantes

Constante de Planck (J.s)	$h = 6.62618 \cdot 10^{-34}$
	$\hbar = h / (2\pi) = 1.05459 \cdot 10^{-34}$
Vitesse de la lumière dans le vide (m.s ⁻¹)	$c = 2.9979 \cdot 10^8$
Charge de l'électron (C)	$e = -1.602 \cdot 10^{-19}$
Masse de l'électron (kg)	$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$
Rayon de Bohr (Å)	$a_0 = 0.529$
Constante de Boltzmann (J.K ⁻¹)	$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$
Permittivité du vide (F.m ⁻¹)	$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$
Perméabilité du vide (H.m ⁻¹)	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$

Annexe B

Techniques de caractérisation optique

1 Photoluminescence (PL)

La technique la plus couramment utilisée pour sonder les propriétés électroniques des hétérostructures semi-conductrices est la photoluminescence (PL). Elle consiste à créer dans l'échantillon à l'aide d'une excitation optique des paires électron-trou qui après divers processus de relaxation se recombinent en émettant un photon.

Pour étudier le niveau fondamental des boîtes quantiques (BQs), l'excitation peut se faire dans la barrière, dans la couche de mouillage ou dans des niveaux excités de la boîte (cf. Figure 1). L'existence d'états croisés, composés d'un état localisé d'électron ou de trou et d'un état délocalisé de couche de mouillage de l'autre porteur, permet de créer l'exciton directement dans la BQ. Cela permet généralement de réduire le nombre de charges libres se déplaçant dans le plan et donc la largeur des raies de BQs uniques. Mais la densité des états croisés est plus faible que celle d'un exciton « 2D » créé dans la couche de mouillage, ce qui rend l'excitation à ces énergies moins efficace.

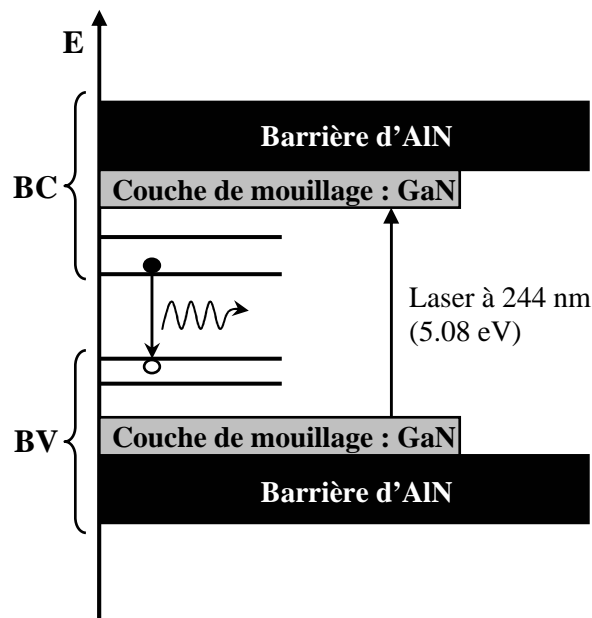


Figure 1 – Schéma des niveaux d'électrons (BC) et de trous (BV) dans une boîte quantique. Les niveaux les plus bas en énergie sont quantifiés, ce sont les niveaux confinés dans la BQ. Puis viennent les niveaux de couche de mouillage qui correspondent à des états de type « puits », et enfin les niveaux de la barrière d'AlN qui correspondent à des excitons « 3D ».

L'énergie de luminescence des BQs non polaires de GaN/AlN se situe aux alentours de 3.8 eV. Pour l'excitation optique, nous disposons d'un **laser continu Argon BeamLok 2065 de chez Spectra-Physics** pouvant émettre différentes longueurs d'onde du visible à l'UV selon le choix des miroirs de la cavité. La longueur d'onde la plus faible dont nous disposons est de 302 nm (4.1 eV). A cette énergie il est possible d'exciter une partie des BQs de GaN/AlN via le continuum d'états croisés mais nous n'avons pas accès à la luminescence des plus petites boîtes qui émettent justement vers 4 eV. Nous disposons donc également d'un **doubleur extra-cavité WaveTrain de chez Spectra-Physics** qui permet de convertir la raie à 488 nm (2.54 eV) du laser argon en un **faisceau à 244 nm (5.08 eV)** avec un rendement supérieur à 10%. Dans ces conditions, les paragraphes 2.5.2 et 2.5.3 montrent que l'excitation a lieu dans la couche de mouillage ce qui permet d'exciter toutes les BQs quelque soit leur taille.

Le dispositif utilisé pour les études de PL est quasiment identique au montage de μ PL décrit au paragraphe 3.3. La seule différence réside en l'utilisation d'un achromat UV pour focaliser le faisceau d'excitation et non pas un objectif de microscope. La luminescence est analysée par le même **monochromateur Triax 550 de focale 550 mm de chez Jobin Yvon muni des réseaux 600 tr/mm, 1200 tr/mm et 1800 tr/mm blazés pour l'UV**. Les photons sont collectés par un **détecteur CCD backthinning** (optimisé pour l'UV) refroidi à l'azote liquide.

2 Excitation de la photoluminescence (PLE)

L'excitation de la photoluminescence consiste à enregistrer l'intensité de PL autour d'une longueur d'onde donnée lorsque l'énergie d'excitation change continûment. Il s'agit donc d'une expérience indirecte d'absorption (indirecte car elle met en jeu des processus de relaxation). Comme l'illustre la Figure 1, l'intensité de PLE correspondant au niveau fondamental d'une BQ devrait présenter des pics lorsque l'excitation passe par les niveaux excités de la boîte. Ensuite, comme la densité d'états croisés augmente lorsque l'excitation se rapproche de la couche de mouillage, l'intensité de PLE va augmenter jusqu'à la couche de mouillage. Si l'énergie d'excitation peut atteindre celle de la barrière, l'absorption va encore augmenter, car la densité d'états des porteurs croît lorsque la structure passe de « 2D » à « 3D ».

Pour réaliser les expériences de PLE sur nos BQs de GaN/AlN non polaires (au paragraphe 2.5.3), nous avons utilisé comme source d'excitation une **lampe Xenon Haute pression de 400 W couplée à un double spectromètre Gemini de chez Jobin-Yvon, de focale 180 mm, avec deux réseaux de 1800 tr/mm**. L'ampoule de la lampe est en quartz de manière à laisser passer les photons UV, théoriquement jusqu'à des longueurs d'onde de 180 nm (absorption de l'atmosphère). La lumière de la lampe est ensuite dispersée par le monochromateur et envoyée dans une fibre optique. Ce dispositif nous fournit donc une source d'excitation accordable du visible à l'UV pour réaliser des expériences de PLE. En pratique, au delà de 5.4 eV, l'intensité de la source devient très faible, ce qui nous empêche d'exciter directement dans la barrière. Le spectre brut obtenu en PLE doit être normalisé par l'intensité de la lampe car ce dernier est loin d'être spectralement plat.

Le monochromateur utilisé pour analyser la luminescence est le même que celui du montage de μ PL décrit au paragraphe 3.3, c'est-à-dire un **Triax 550 de focale 550 mm de chez Jobin Yvon muni des réseaux 600 tr/mm, 1200 tr/mm et 1800 tr/mm blazés pour l'UV**. Comme ces expériences de PLE demandent de détecter l'intensité autour d'une seule longueur d'onde, nous utilisons pour ces expériences de PLE un **photomultiplicateur (PM) Hamamatsu H8259 opérant en comptage de photon**.

3 Photoluminescence résolue en temps (TRPL)

Comme nous le détaillons au chapitre 2, la photoluminescence résolue en temps permet d'étudier les propriétés dynamiques des hétérostructures semiconductrices. L'excitation est fournie par un laser impulsif, et le système de détection donne accès à l'intensité de PL en fonction de la longueur d'onde et du temps écoulé à partir de l'impulsion.

Pour exciter nos échantillons, nous triplons la raie d'un **laser titane-saphir picoseconde accordé à 750 nm environ, de durée impulsionnelle 1.2 ps et de taux de répétition 76 MHz**. La longueur d'onde du faisceau triplé est donc de **250 nm (4.96 eV) environ**, ce qui garantit une excitation dans la couche de mouillage. Le dispositif est décrit à la Figure 2.

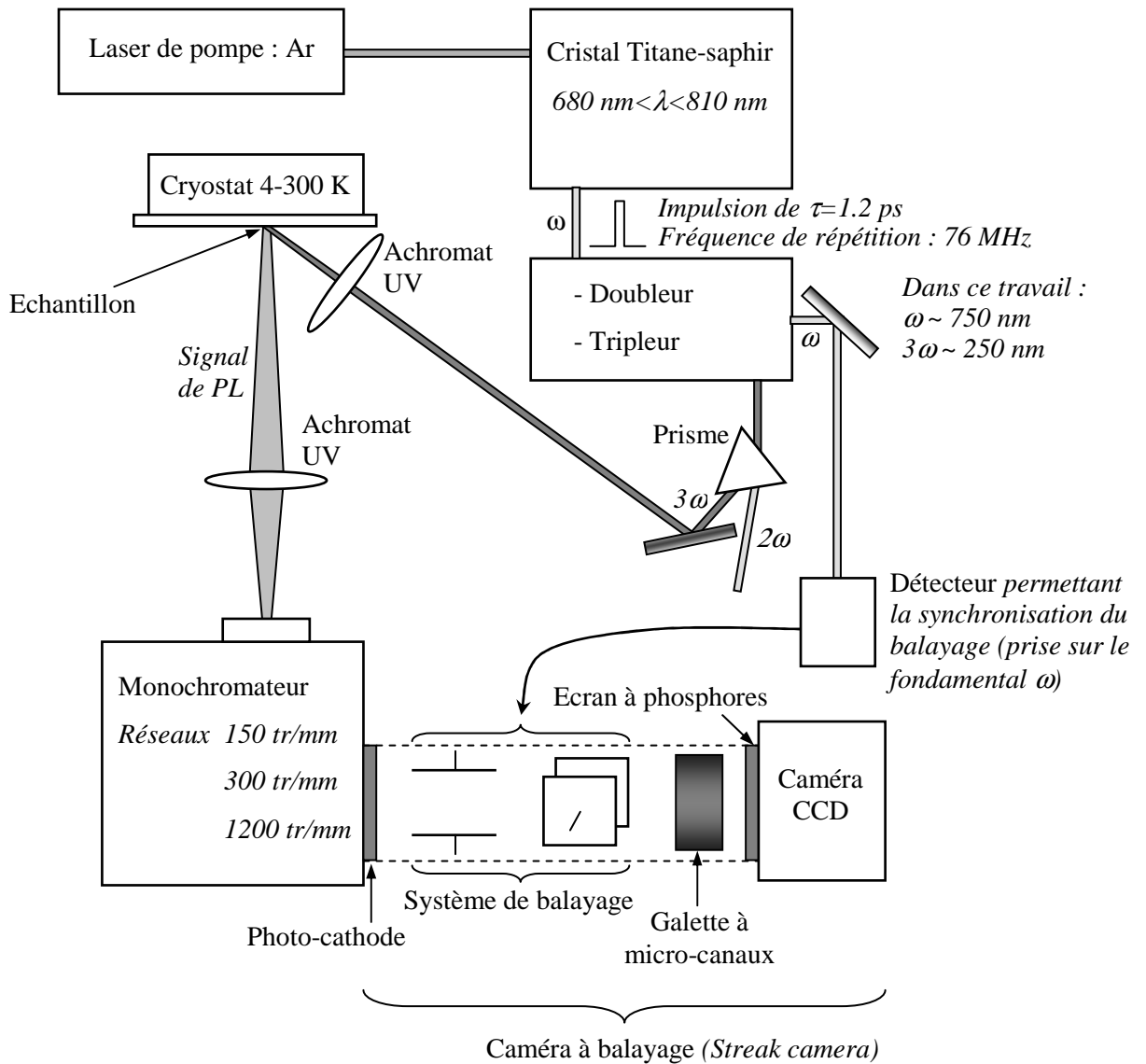


Figure 2 – Schéma du montage de PL résolue en temps. [SimTh]

Un prisme en sortie du laser permet de séparer la raie doublée de la raie triplée. Le fondamental, lui, est extrait par un miroir dichroïque et est utilisé pour synchroniser le système de détection. La focalisation comme la collection sont réalisés par des achromats UV. La luminescence est analysée par un monochromateur présentant trois réseaux possibles : 150 tr/mm, 300 tr/mm et 1200 tr/mm. La luminescence une fois dispersée arrive sur une photocathode ou elle est convertie en un nombre d'électrons proportionnel à l'intensité lumineuse. Un système permettant un balayage des électrons permet d'avoir accès à l'évolution temporelle de l'intensité. Les électrons bombardent enfin un écran phosphorescent ce qui permet leur détection par une caméra.

Selon le tiroir électronique utilisé, la résolution et la fenêtre d'acquisition change : Le tiroir synchroscan a une fenêtre qui peut aller de 200 ps à 2.2 ns avec une résolution maximale de 4 ps, et la fenêtre du tiroir slow single sweep va de 5 ns à 1 ms avec une résolution de 50 ps.

4 Cathodoluminescence (CL)

Le principe de la cathodoluminescence (CL) est détaillé au paragraphe 3.2. Le montage de CL lui-même est construit autour d'un **microscope électronique à balayage (MEB) *quanta 200* de la société FEI** schématisé à la Figure 3. Le faisceau d'électrons est arraché à un filament traversé par un courant et accéléré par un générateur haute tension. L'énergie des électrons peut être choisie entre 0.5 keV et 30 keV.

Le faisceau est alors mis en forme puis focalisé sur l'échantillon par plusieurs lentilles magnétiques. Les électrons subissent des collisions successives dans le matériau et perdent une partie de leur énergie par et création de paires électron-trou. **Un détecteur d'électrons de type Everhard-Thornley** placé au dessus de l'échantillon permet de capter les électrons rétrodiffusés ou secondaires selon les conditions d'utilisation. Un balayage du faisceau sur l'échantillon permet de reconstruire une image électronique de la surface qui donne des informations sur la topographie et les propriétés électroniques du matériau. L'intérieur du microscope est maintenu sous un vide poussé (10^{-7} mbar) par un système de pompage.

Les excitons engendrés par le faisceau d'électrons se recombinent dans le matériaux en émettant des photons. Cette cathodoluminescence est collectée par un miroir parabolique situé juste au dessus de l'échantillon et dans lequel est percé un trou pour laisser passer les électrons incidents. La luminescence est guidée à l'extérieur du microscope et focalisée par une lentille sur les fentes d'entrée d'un **monochromateur HR 460 de chez Jobin Yvon**. Il est alors possible de travailler dans deux configurations : soit la luminescence est envoyée sur un **détecteur CCD refroidis à l'azote liquide** et nous obtenons un spectre de la CL, soit elle est envoyée sur un **photomultiplicateur (PM)** et il est alors possible de faire une image de l'intensité de l'émission de l'échantillon à une longueur d'onde précise (ex : image de CL du paragraphe 2.5.1).

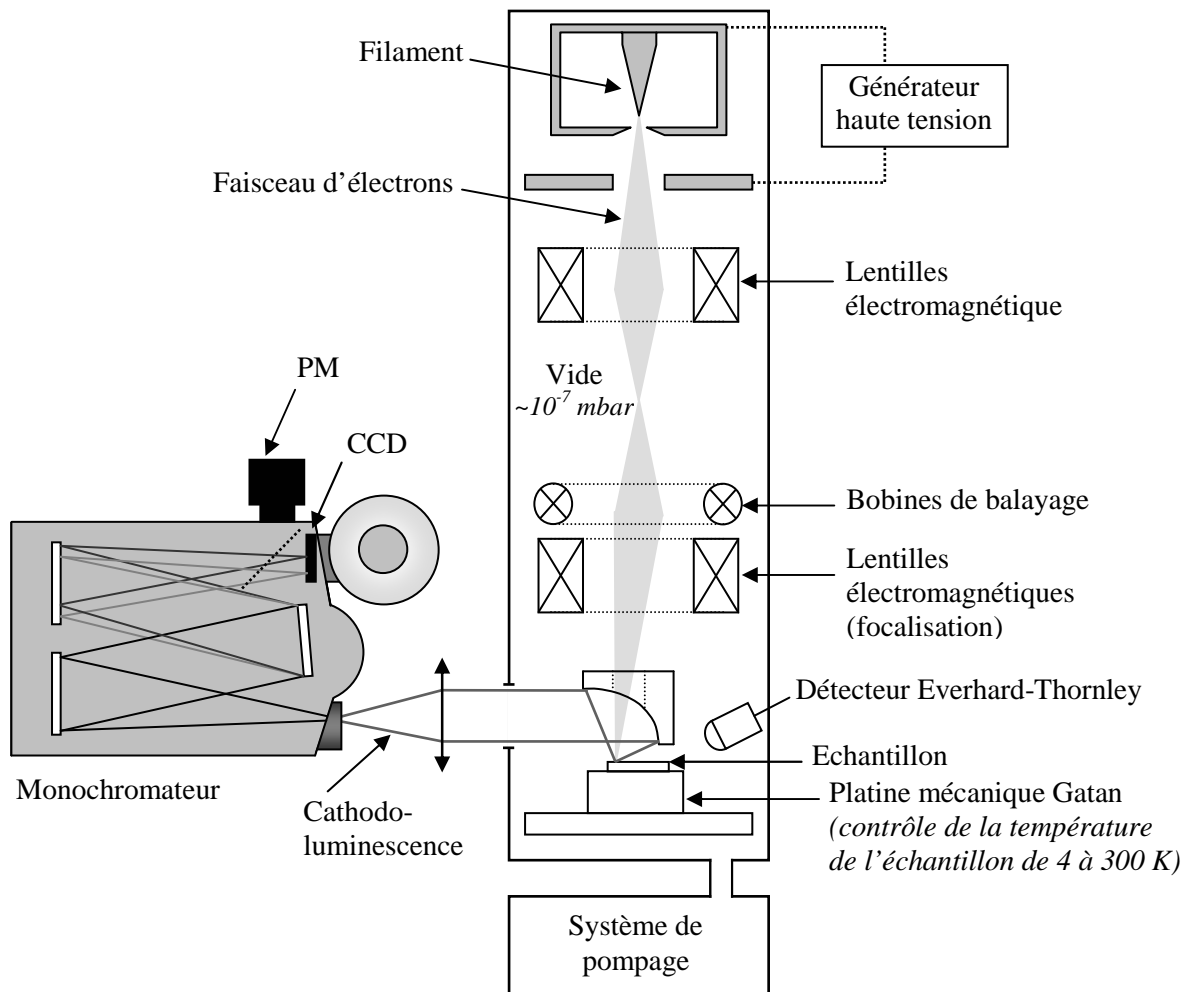


Figure 3 – Montage de Cathodoluminescence (CL)

Annexe C

Force d'oscillateur

1 Force d'oscillateur d'une transition électronique

Pour décrire la capacité d'absorption ou d'émission d'une transition, on utilise souvent une quantité sans unité appelée : force d'oscillateur f_j . Dans un modèle classique où l'interaction des électrons avec le champ électromagnétique est décrite en termes d'oscillateurs harmoniques amortis, f_j correspond au nombre d'oscillateurs classiques de pulsation ω_j participant à la permittivité diélectrique relative [And95]. La même fonction calculée en mécanique quantique donne par identification l'expression de la force d'oscillateur.

1.1 Calcul classique de la permittivité diélectrique relative : Modèle de Drude-Lorentz

Dans un milieu diélectrique linéaire, homogène et isotrope la polarisation macroscopique \vec{P} est reliée au champ électrique \vec{E} par la susceptibilité diélectrique χ (scalaire) selon la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.1)$$

Le vecteur déplacement électrique \vec{D} est relié à \vec{E} par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (1.2)$$

où $\varepsilon_r(\omega, \vec{k}) = 1 + \chi(\omega, \vec{k})$ est la permittivité diélectrique relative dépendant de la fréquence et du vecteur d'onde. Une méthode classique pour prendre en compte l'absorption lors de la propagation d'une onde, consiste à définir un indice complexe et une permittivité diélectrique relative complexe associée :

$$n = n' - in'' \quad \text{et} \quad \varepsilon_r = n^2 = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (1.3)$$

Les composantes vérifient les relations suivantes :

$$\varepsilon_r' = n'^2 - n''^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_r'' = 2n'n'' \quad (1.4)$$

Dans ce cas on a pour le champ \vec{E} se propageant dans la direction z avec un vecteur d'onde k_0 dans le vide :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\omega t - nk_0 z)) = \vec{E}_0 (\exp(-n'' k_0 z) \exp(i(\omega t - n' k_0 z))) \quad (1.5)$$

Cette formule nous permet de vérifier que le coefficient d'absorption α définit par [CarLv] :

$$I(z_2) = I(z_1) \exp(-\alpha(z_1 - z_2)) \quad (1.6)$$

vérifie la propriété suivante si on néglige n'' devant n' dans ε'_r :

$$\alpha = 2n''k_0 = \frac{\omega\varepsilon''_r}{nc} \quad (1.7)$$

Les relations de Kramers-Krönig permettent de passer de $\varepsilon''_r(\omega)$ à $\varepsilon'_r(\omega)$ et réciproquement.

La permittivité diélectrique relative peut être calculée classiquement en considérant les électrons comme une collection d'oscillateurs harmoniques amortis et chargés, répondant à un champ électrique local E_{loc} (modèle de Drude Lorentz). L'équation fondamentale de la dynamique permet d'écrire :

$$m_0(\ddot{\vec{x}} + \gamma_j \dot{\vec{x}} + \omega_j^2 \vec{x}) = -e\vec{E}_{loc} \quad (1.8)$$

où γ_j est le facteur d'amortissement et ω_j la pulsation propre de l'oscillateur. Le dipôle électrique induit par chaque oscillateur est :

$$\vec{p}_j = -e\vec{x}_j = \frac{e^2 \vec{E}_{loc}}{m_0(\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega)} \quad (1.9)$$

La polarisation macroscopique \vec{P} est obtenue en faisant la somme de tous les dipôles par unité de volume. Si on a f_j oscillateur de pulsation ω_j , alors $\vec{P} = \sum_j (f_j \vec{p}_j) / V$ ce qui conduit à [And95] :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m_0 V} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (1.10)$$

où $\varepsilon_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r$ est la permittivité diélectrique relative complexe et ses composantes réelles et imaginaires. A haute fréquence, comme les termes en ω sont petits devant ceux en ω^2 , on peut exprimer ε'_r sous une forme approchée :

$$\varepsilon'_r(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m_0 V} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (1.11)$$

La force d'oscillateur f_j représente le nombre d'oscillateurs de pulsation ω_j qui interviennent dans la partie réelle de la permittivité diélectrique relative. En traitant les électrons de manière quantique, on va chercher à retrouver une expression de ε'_r pour exprimer f_j en terme de fonctions d'ondes électroniques.

1.2 Calcul quantique de la permittivité diélectrique relative des électrons sans interaction d'une bande de valence de spin fixé

1.2.1 Interaction du champ électromagnétique avec un électron de Bloch

On va utiliser une approche semi-classique pour décrire le Hamiltonien d'interaction entre le champ électromagnétique externe et les électrons, c'est-à-dire qu'on traite le champ classiquement et les électrons par la mécanique quantique. Cette approche conduit au même résultat que celle qui consiste à quantifier le champ électromagnétique. Les électrons sont considérés comme indépendants, et en absence de toute perturbation extérieure ils ne sont soumis qu'au potentiel périodique du réseau cristallin. Celui-ci est plus ou moins compliqué selon que l'on prend en compte ou non le couplage spin-orbite. Mais l'expression générale du Hamiltonien non perturbé à un électron H_0 n'a pour l'instant pas d'importance. On considère juste qu'on l'a diagonalisé et qu'on connaît les valeurs propres et les vecteurs propres qui sont des fonctions de Bloch. On discutera plus tard de l'influence du couplage spin-orbite.

Pour décrire le champ électromagnétique on introduit le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$, et le potentiel scalaire $\Phi(\vec{r}, t)$, définis par [Car03] :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (1.12)$$

Les potentiels n'étant pas uniques, on les fixe en imposant la jauge de Coulomb :

$$\Phi = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (1.13)$$

Une charge $-e$ en présence d'un champ magnétique externe apparaît dans le Hamiltonien à un électron par l'intermédiaire du terme suivant :

$$\frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m_0} \quad (1.14)$$

Comme $\vec{A} \cdot \vec{p}$ et $\vec{p} \cdot \vec{A}$ commutent en jauge de Coulomb on peut développer le premier terme du Hamiltonien de la façon suivante :

$$\frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m_0} = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + \frac{e}{m_0} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m_0 c^2} \quad (1.15)$$

On considère qu'on est dans un régime où le champ électromagnétique n'introduit qu'une petite perturbation du Hamiltonien H_0 , et comme on ne s'intéresse qu'aux propriétés d'optique linéaire on néglige le terme en A^2 devant le terme en A (approximation dipolaire). Le Hamiltonien de l'électron perturbé s'écrit :

$$H = H_0 + H_p(t) \quad \text{avec} \quad H_p(t) = \frac{e}{m_0} \vec{A}(t) \cdot \vec{p} \quad (1.16)$$

On va traiter le Hamiltonien total H en perturbation de H_0 où H_p représente le Hamiltonien de perturbation dépendant du temps. Les états propres de H_0 sur lesquels on calculera les éléments de matrice seront donc les états de Bloch. On rappelle l'expression de ces états propres dans la bande

de conduction (valence) notés $|c, \vec{k}_c\rangle$ ($|v, \vec{k}_v\rangle$) pour la fonction de Bloch de vecteur d'onde \vec{k}_c (\vec{k}_v) et d'énergie propre E_c (E_v) :

$$\begin{aligned} |c, \vec{k}_c\rangle &\Rightarrow \varphi_{c, \vec{k}_c}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{c, \vec{k}_c}(\vec{r}) \exp(i(\vec{k}_c \cdot \vec{r})) \\ |v, \vec{k}_v\rangle &\Rightarrow \varphi_{v, \vec{k}_v}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{v, \vec{k}_v}(\vec{r}) \exp(i(\vec{k}_v \cdot \vec{r})) \end{aligned} \quad (1.17)$$

Dans le cas d'une onde plane électromagnétique monochromatique de pulsation ω , de vecteur d'onde \vec{q} , polarisée dans la direction $\vec{\epsilon}$, le potentiel vecteur \vec{A} agissant sur l'électron est de la forme :

$$\vec{A} = A_0 \vec{\epsilon} \exp(i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)) + A_0^* \vec{\epsilon} \exp(-i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)) \quad (1.18)$$

On peut calculer la probabilité par unité de temps de passer de l'état $|v, \vec{k}_v\rangle$ à l'état $|c, \vec{k}_c\rangle$ en utilisant la règle d'or de Fermi qui prend la forme suivante pour une perturbation sinusoïdale :

$$P_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0} \right)^2 \left| \langle c, \vec{k}_c | (\exp(i\vec{q}\vec{r})) \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | v, \vec{k}_v \rangle \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) \pm \hbar\omega) \quad (1.19)$$

On insiste sur le fait qu'on est dans une description à une particule sans interactions avec les autres. On induit juste la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction mais on ne crée pas d'exciton (dont le cas sera traité par la suite).

1.2.2 Simplification de l'élément de matrice

Par définition du produit scalaire l'élément de matrice de la formule précédente s'écrit :

$$\left| \langle c, \vec{k}_c | (\exp(i\vec{q}\vec{r})) \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | v, \vec{k}_v \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{V} \int u_{c, \vec{k}_c}^*(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}_c \cdot \vec{r}) [\exp(i\vec{q}\vec{r}) (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p})] u_{v, \vec{k}_v}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (1.20)$$

Comme $(\vec{\epsilon} \cdot \vec{p})$ correspond à la projection de \vec{p} sur la direction de la polarisation du champ incident, on peut choisir d'appeler x cette direction et poser $(\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}) = p_x$. Dans ce cas on a :

$$\left| \langle c, \vec{k}_c | (\exp(i\vec{q}\vec{r})) p_x | v, \vec{k}_v \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{V} \int u_{c, \vec{k}_c}^*(\vec{r}) \exp(i(\vec{q} - \vec{k}_c) \cdot \vec{r}) [p_x] u_{v, \vec{k}_v}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (1.21)$$

L'opérateur p_x appliqué à la fonction de Bloch de bande de valence donne :

$$[p_x] u_{v, \vec{k}_v}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) = \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) [p_x] u_{v, \vec{k}_v}(\vec{r}) + \hbar k_{vx} u_{v, \vec{k}_v}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) \quad (1.22)$$

Le deuxième terme n'a pas de contribution dans l'intégrale car les fonctions u_{v,k_v} et u_{c,k_c} sont orthogonales. L'élément de matrice se simplifie encore en :

$$\left| \langle c, \vec{k}_c | (\exp(i\vec{q}\vec{r})) p_x | v, \vec{k}_v \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\vec{k}_c}^*(\vec{r}) \exp(i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{r}) [p_x] u_{v,\vec{k}_v}(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (1.23)$$

soit :

$$\left| \langle c, \vec{k}_c | (\exp(i\vec{q}\vec{r})) p_x | v, \vec{k}_v \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\vec{k}_c}^*(\vec{r}) p_x u_{v,\vec{k}_v}(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \delta(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \quad (1.24)$$

Si on considère que le vecteur d'onde du photon \vec{q} est négligeable (transition verticale) on a $\vec{k}_c = \vec{k}_v = \vec{k}$ et donc :

$$\left| \langle c, \vec{k}_c | (\exp(i\vec{q}\vec{r})) p_x | v, \vec{k}_v \rangle \right|^2 = \left| \langle c, \vec{k} | p_x | v, \vec{k} \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\vec{k}}^*(\vec{r}) p_x u_{v,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (1.25)$$

Pour une transition proche du centre de la première zone de Brillouin \vec{k} est très faible, et comme les fonction enveloppes varient lentement comparé aux parties onde plane, on fait l'approximation habituelle $u_{\vec{k}} \approx u_{\vec{0}}$ pour arriver à l'expression finale de l'élément de matrice :

$$\left| \langle c, \vec{k}_c | (\exp(i\vec{q}\vec{r})) \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | v, \vec{k}_v \rangle \right|^2 = \left| \langle c, \vec{0} | p_x | v, \vec{0} \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\vec{0}}^*(\vec{r}) p_x u_{v,\vec{0}}(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (1.26)$$

Formalisme électrons-trous

Jusqu'à présent nous avons considéré la transition d'un électron entre un état de bande de valence et un état de bande de conduction. Une autre description du même phénomène consiste à représenter la transition comme la création d'une paire électron-trou. Le trou correspond à l'état « vide » laissé dans la bande de valence par l'électron qui est passé dans la bande de conduction. Le vecteur d'onde, la charge et la masse du trou sont l'opposé de celles de l'électron dans le même état de bande de valence. Comme dans le cas présent on néglige toute interaction entre les électrons, les deux descriptions sont parfaitement équivalentes car l'électron et le trou n'interagissent pas. La prise en compte de cette interaction revient à créer un exciton. Si on note $|\bar{\varphi}_{v\vec{k}_t}\rangle$ et $|\varphi_{v\vec{k}_e}\rangle$ les vecteurs d'état respectivement du trou et de l'électron correspondant au même état de la bande de valence vide ou plein, alors on a la propriété suivante [FisLv] :

$$\langle \varphi_{c\vec{k}_c} | p_x | \bar{\varphi}_{v\vec{k}_e} \rangle \delta_{\vec{k}_c, \vec{k}_e} = \langle \varphi_{c\vec{k}_c} | \bar{\varphi}_{v\vec{k}_t} | p_x | Vide \rangle \delta_{\vec{k}_c + \vec{k}_t, \vec{0}} \quad (1.27)$$

On voit que les deux descriptions sont complètement équivalentes.

1.2.3 Influence du facteur spin-orbite dans un cristal de symétrie cubique

Hamiltonien sans couplage spin orbite :

Pour décrire les états du cristal à un électron, on commence généralement par négliger le couplage spin-orbite. Le Hamiltonien s'écrit donc :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V \quad (1.28)$$

Dans ce cas, les états propres de H_0 sont des fonctions de Bloch de la forme $u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r}))$.

On considère que l'équation aux valeurs propres est résolue pour $\vec{k} = \vec{0}$, et on note habituellement pour la bande de conduction (énergie E_c) $u_{c,\vec{0}} = |S\rangle$ et pour la bande valence (énergie E_v) $u_{v,\vec{0}} = |iX\rangle, |iY\rangle, |iZ\rangle$. Avec ces notations, l'élément de matrice précédent s'écrit :

$$\left| \frac{1}{V} \int u_{c,\vec{0}}^*(\vec{r}) p_x u_{v,\vec{0}}(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 = \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2 \quad (1.29)$$

On définit le paramètre de Kane P , très utile pour exprimer les éléments de matrices de l'opérateur p_x entre des bandes de valence et de conduction quelconques, de la manière suivante [Vur01] :

$$P = -\frac{\hbar}{m_0} \langle S | p_x | iX \rangle \quad (1.30)$$

Cette constante de Kane est aussi souvent donnée sous la forme d'une énergie définie par :

$$E_p = \frac{2}{m_0} \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2 \quad (1.31)$$

Hamiltonien avec couplage spin orbite :

Dans son propre référentiel, l'électron en se déplaçant dans le potentiel électrostatique périodique du réseau « voit » un champ \vec{E} oscillant et donc un champ \vec{B} qui peut se coupler au spin. Le Hamiltonien total en tenant compte du couplage spin-orbite s'écrit :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \cdot \sigma \quad (1.32)$$

où σ sont les matrices de Pauli. Les fonctions propres de H en $\vec{k} = \vec{0}$ dépendent maintenant du spin. Elles sont données par Fishman dans la référence [FisLv] pour les différentes bandes d'un semi-conducteur de symétrie Zinc Blende. On rappelle l'expression de ces états propres exprimés en fonction des ceux de H_0 et en notation simplifiée $|J, m\rangle$ où J correspond au moment cinétique total (moment orbital+spin) et m à sa projection suivant l'axe z (ce qui explique des éléments de matrices différents pour p_z même en symétrie cubique) :

Bande de conduction (Symétrie Γ_6) :

$$|S \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle \quad (1.33)$$

Bande de valence (trous lourds) (Symétrie Γ_8) : $J = 3/2, m = \pm 3/2$

$$\left| i \frac{X+iY}{-\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle = |3/2, 3/2\rangle, \quad \left| i \frac{X-iY}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle = |3/2, -3/2\rangle \quad (1.34)$$

Bande de valence (trous légers) (Symétrie Γ_8) : $J = 3/2, m = \pm 1/2$

$$\left| \frac{i}{\sqrt{3}} \left(\frac{X+iY}{-\sqrt{2}} \downarrow + \sqrt{2} Z \uparrow \right) \right\rangle = |3/2, 1/2\rangle, \quad \left| \frac{i}{\sqrt{3}} \left(\frac{X-iY}{\sqrt{2}} \uparrow + \sqrt{2} Z \downarrow \right) \right\rangle = |3/2, -1/2\rangle \quad (1.35)$$

Bande de valence (découplé par interaction spin orbite) (symétrie Γ_7) : $J = 1/2, m = \pm 1/2$

$$\left| \frac{i}{\sqrt{3}} (-[X+iY] \downarrow - Z \uparrow) \right\rangle = |1/2, 1/2\rangle, \quad \left| \frac{i}{\sqrt{3}} (-[X-iY] \uparrow + Z \downarrow) \right\rangle = |1/2, -1/2\rangle \quad (1.36)$$

Ces états de Bloch sont ceux à utiliser pour le calcul de l'élément de matrice de P_x introduit précédemment. La valeur de cette constante dépend de la bande de valence considérée, et peut s'exprimer à partir de l'énergie de Kane E_p . Le champ électromagnétique ne se couplant pas directement au spin, les éléments de matrice non nuls sont ceux pris entre deux états électroniques de même spin (pas de retournement du spin de l'électron au cours de la transition BV, BC). En utilisant les résultats de la référence [FisLv], on peut détailler les différents éléments de matrice pour les trois bandes de trous en symétrie ZB :

Pour la bande de valence : $J = 3/2, m = \pm 3/2$

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_x u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= \left| \langle S \uparrow | p_x | 3/2, +3/2 \rangle \right|^2 = \left| \langle S \downarrow | p_x | 3/2, -3/2 \rangle \right|^2 = \frac{1}{2} \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2 \\ \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_y u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= \left| \langle S \uparrow | p_y | 3/2, +3/2 \rangle \right|^2 = \left| \langle S \downarrow | p_y | 3/2, -3/2 \rangle \right|^2 = \frac{1}{2} \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2 \quad (1.37) \\ \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_z u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= \left| \langle S \uparrow | p_z | 3/2, +3/2 \rangle \right|^2 = \left| \langle S \downarrow | p_z | 3/2, -3/2 \rangle \right|^2 = 0 \end{aligned}$$

Pour la bande de valence : $J = 3/2, m = \pm 1/2$

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_x u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= \left| \langle S \uparrow | p_x | 3/2, -1/2 \rangle \right|^2 = \left| \langle S \downarrow | p_x | 3/2, +1/2 \rangle \right|^2 = \frac{1}{6} \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2 \\ \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_y u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= \left| \langle S \uparrow | p_y | 3/2, -1/2 \rangle \right|^2 = \left| \langle S \downarrow | p_y | 3/2, +1/2 \rangle \right|^2 = \frac{1}{6} \left| \langle S | p_y | iX \rangle \right|^2 \quad (1.38) \\ \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_z u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= \left| \langle S \uparrow | p_z | 3/2, -1/2 \rangle \right|^2 = \left| \langle S \downarrow | p_z | 3/2, +1/2 \rangle \right|^2 = \frac{2}{3} \left| \langle S | p_x | iX \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

Pour la bande de valence : $J = 1/2, m = \pm 1/2$

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{V} \int u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_x u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= |\langle S \uparrow | p_x | 1/2, -1/2 \rangle|^2 = |\langle S \downarrow | p_x | 1/2, +1/2 \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\langle S | p_x | iX \rangle|^2 \\ \left| \frac{1}{V} \int u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_y u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= |\langle S \uparrow | p_y | 1/2, -1/2 \rangle|^2 = |\langle S \downarrow | p_y | 1/2, +1/2 \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\langle S | p_y | iX \rangle|^2 \quad (1.39) \\ \left| \frac{1}{V} \int u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_z u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 &= |\langle S \uparrow | p_z | 1/2, -1/2 \rangle|^2 = |\langle S \downarrow | p_z | 1/2, +1/2 \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\langle S | p_z | iX \rangle|^2 \end{aligned}$$

On regroupe tous ces résultats sous la forme suivante [AndTh] :

$$\left| \frac{1}{V} \int u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_{x,y} u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 = \frac{m_0 C}{2} E_p \quad (1.40)$$

où C est une constante qui vaut 1/2 pour la bande de trous lourds, 1/6 pour la bande de trous légers, 1/3 pour la bande découplé par l'interaction spin-orbite, et 1 si on considère des bandes pour lesquelles on a négligé le couplage spin orbite (uniquement pour p_x). Pour p_z , la formule est différente :

$$\left| \frac{1}{V} \int u_{c,\bar{0}}^*(\vec{r}) p_z u_{v,\bar{0}}(\vec{r}) dr \right|^2 = \frac{m_0 C}{2} E_p \quad (1.41)$$

C vaut 0 pour la bande de trous lourd, 2/3 pour la bande de trous léger et 1/3 pour la bande découplé par l'interaction spin-orbite. On résume les valeurs de cette constante sur le tableau suivant :

C en unité $ \langle S p_x iX \rangle ^2$	p_x	p_y	p_z
$ \langle S (\downarrow / \uparrow) p_\alpha 3/2, (- / + 3/2) \rangle ^2$	$1/2$	$1/2$	0
$ \langle S (\downarrow / \uparrow) p_\alpha 3/2, (+ / - 1/2) \rangle ^2$	$1/6$	$1/6$	$2/3$
$ \langle S (\downarrow / \uparrow) p_\alpha 1/2, (+ / - 1/2) \rangle ^2$	$1/3$	$1/3$	$1/3$

Tableau 1.1 – Valeurs de la constante C qui relie le carré des éléments de matrice de p_α (où $\alpha=x,y,z$) pris entre un état de bande de conduction et un état de bande de valence à $|\langle S | p_x | iX \rangle|^2 = \frac{m_0 E_p}{2}$.

1.2.4 Constante diélectrique

On peut maintenant exprimer la probabilité par unité de temps de passer d'un état $|v, \vec{k}\rangle$ ($E_v(\vec{k})$) de bande de valence à l'état $|c, \vec{k}\rangle$ ($E_c(\vec{k})$) de bande de conduction tel que $E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = \hbar\omega$, en rappelant que $\vec{k}_c = \vec{k}_v = \vec{k}$ car on a négligé le vecteur \vec{q} d'onde du photon :

$$P_{v \rightarrow c}(\hbar\omega, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0} \right)^2 \left| \langle c, \vec{k} | p_x | v, \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (1.42)$$

En remarquant que l'intensité de l'onde électromagnétique monochromatique I est le flux du vecteur de Poynting à travers une surface unité, on peut relier A_0 et I par la formule suivante [AndTh] :

$$A_0^2 = \frac{I}{2\omega^2 n \epsilon_0 c} \quad (1.43)$$

où n est l'indice du matériau et le facteur 2 le résultat de la moyenne sur le temps d'une équation d'onde complexe. On peut donc obtenir la probabilité d'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ par unité de temps et de volume, en faisant la somme sur les \vec{k} autorisés dans un volume unité de $P_{v \rightarrow c}(\hbar\omega, \vec{k})$:

$$P(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m_0} \right)^2 \sum_k \frac{I}{2\omega^2 n \epsilon_0 c} \left| \langle c, \vec{k} | p_x | v, \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (1.44)$$

On rappelle que cette absorption n'est due qu'aux transitions électroniques d'une seule bande de valence vers la bande de conduction par des électrons d'un seul état de spin. La diminution d'intensité par unité de temps peut s'exprimer de deux manières différentes :

$$-\frac{dI}{dt} = I \alpha \frac{c}{n} = I \frac{\omega \epsilon_r''}{n^2} \quad \text{et} \quad -\frac{dI}{dt} = \hbar\omega P(\hbar\omega) \nu \quad (1.45)$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{\omega m_0} \right)^2 \sum_k \left| \langle c, \vec{k} | p_x | v, \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (1.46)$$

Par la relation de Kramers-Krönig, il est possible de remonter à $\epsilon_r'(\omega)$ [CarLv] :

$$\epsilon_r'(\omega) = 1 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi e^2}{m_0} \sum_k \left[\left(\frac{2}{m_0 \hbar \omega_{cv}} \right) \frac{\left| \langle c, \vec{k} | p_x | v, \vec{k} \rangle \right|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \right] \quad (1.47)$$

où $\hbar\omega_{cv} = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})$ correspond à l'énergie de la transition. Par identification avec l'expression de $\varepsilon'_r(\omega)$ obtenue par un modèle classique, on en déduit que la force d'oscillateur qu'on avait défini comme le nombre d'oscillateurs harmoniques classiques vibrant à la pulsation propre ω_{cv} s'écrit :

$$f_{cv} = \frac{2}{m_0\hbar\omega_{cv}} \left| \langle c, \vec{k} | p_x | v, \vec{k} \rangle \right|^2 \quad (1.48)$$

Avec la propriété de l'élément de matrice calculé précédemment : $\left| \langle c, \vec{k}_c | p_x | v, \vec{k}_v \rangle \right|^2 = \left| \langle c, \vec{0} | p_x | v, \vec{0} \rangle \right|^2$ on peut exprimer la force d'oscillateur en fonction du paramètre énergétique de Kane :

$$f_{cv} = C \frac{E_p}{\hbar\omega_{cv}} \quad (1.49)$$

Pour résumer : Sous cette forme, f correspond à la force d'oscillateur d'une transition entre une bande de valence et la bande de conduction et pour un électron d'un spin donné. C est une constante dont les valeurs sont résumées au tableau 1.

2 Force d'oscillateur excitonique

2.1 Expression de la force d'oscillateur pour un exciton

2.1.1 Expression générale de la force d'oscillateur

On a défini et calculé la force d'oscillateur f_{cv} pour une transition électronique entre une bande de valence et la bande de conduction. La définition s'étend à une transition excitonique entre un état d'exciton initial i et final f . La formule la plus générale pour la force d'oscillateur s'écrit [And95] :

$$f_{\vec{a}} = \frac{2}{m_0\hbar\omega_{fi}} \left| \langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \quad (2.1)$$

où $\hbar\omega_{fi} = E$ est l'énergie de la transition, et $\vec{\varepsilon}$ le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique. Cette formule reste valable si $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont des états électroniques de bande de valence et de bande de conduction. Dans ce cas, on retrouve les résultats du paragraphe précédent.

2.1.2 Exciton

L'exciton est une excitation électronique élémentaire. Après une excitation, il existe un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Une image simple consiste à représenter l'exciton comme un électron et un trou qui tournent autour l'un de l'autre, formant un système hydrogénoïde. Dans cette description l'électron et le trou sont localisés dans l'espace. Ils ne peuvent donc pas être décrit chacun par un seul état de Bloch car dans ce cas ils s'étendraient sur tout le cristal. On représente généralement la fonction d'onde de l'exciton comme une combinaison linéaire des fonctions de Bloch d'électron $\varphi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_e)$ et de trous $\bar{\varphi}_{\vec{k}_t}(\vec{r}_t)$ [FisLv] :

$$\Psi_X(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_t} A(\vec{k}_e, \vec{k}_t) \varphi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_e) \bar{\varphi}_{\vec{k}_t}(\vec{r}_t) \quad (2.2)$$

la barre au dessus d'une fonction d'onde signifiant qu'il s'agit d'une fonction d'onde de trou. Cette formulation signifie qu'on a négligé l'interaction d'échange, car rigoureusement, la fonction de Bloch d'une paire électron à prendre en compte ici est une fonction antisymétrique à N électrons donné par un déterminant de Slater [And95]. Cette énergie d'échange est de l'ordre du dixième du Rydberg (ou de l'énergie de liaison de l'état fondamental de l'exciton), il n'est donc pas aberrant de la négliger en première approximation. En explicitant les fonctions de Bloch on obtient :

$$\Psi_X(\vec{r}_e, \vec{r}_t) \approx \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_t} A(\vec{k}_e, \vec{k}_t) \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e) \exp(i\vec{k}_t \cdot \vec{r}_t) u_{c, \vec{0}}(\vec{r}_e) \bar{u}_{v, \vec{0}}(\vec{r}_t) \quad (2.3)$$

où on a pris la partie périodique des fonctions de Bloch égales à leur valeur en centre de zone. Cette approximation est couramment utilisée pour les semi-conducteurs à gap direct, car les processus d'absorption et d'émission ont toujours lieu pour un vecteur d'onde proche de zéro.

La transformée de Fourier $F(\vec{r}_e, \vec{r}_t)$ de $A(\vec{k}_e, \vec{k}_t)$ définie par :

$$F(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_t} A(\vec{k}_e, \vec{k}_t) \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e) \exp(i\vec{k}_t \cdot \vec{r}_t) \quad (2.4)$$

vérifie la propriété suivante [FisLv], [EilLv] :

$$\left(\frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_t^2}{2m_t^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_t|} \right) F(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = EF(\vec{r}_e, \vec{r}_t) \quad (2.5)$$

On effectue les transformations habituelles du centre de masse :

$$\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_t^* \vec{r}_t}{M} \text{ et } M = m_e^* + m_t^*, \quad \vec{\rho} = \vec{r}_e - \vec{r}_t \text{ et } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} \quad (2.6)$$

où \vec{R} , M et $\vec{\rho}$, μ définissent les coordonnées et la masse respectivement du centre de masse et de la particule réduite. Dans ces nouvelles coordonnées, on a :

$$\left(\frac{P_{\vec{R}}^2}{2M} + \frac{P_{\vec{\rho}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{\rho}|} \right) F(\vec{R}, \vec{\rho}) = EF(\vec{R}, \vec{\rho}) \quad (2.7)$$

On peut montrer que la solution est découplée et s'écrit : $F(\vec{R}, \vec{\rho}) = \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R})S(\vec{\rho})$, \vec{K} étant le vecteur d'onde du centre de masse et S la solution d'une équation hydrogénoïde. Celle de plus basse énergie s'écrit :

$$S_1(\vec{\rho}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_x^3}} \exp\left(-\frac{|\vec{\rho}|}{a_x}\right) \quad (2.8)$$

De manière plus générale, la fonction enveloppe de l'exciton s'écrit comme le produit d'une fonction du centre de masse et d'une fonction de la particule réduite. La fonction d'onde complète de l'exciton s'écrit :

$$\Psi_x(\vec{r}_e, \vec{r}_t) \approx F(\vec{r}_e, \vec{r}_t) u_{c,\vec{\rho}}(\vec{r}_e) \bar{u}_{v,\vec{\rho}}(\vec{r}_t) \approx \Phi(\vec{R}) S(\vec{\rho}) u_{c,\vec{\rho}}(\vec{r}_e) \bar{u}_{v,\vec{\rho}}(\vec{r}_t) \quad (2.9)$$

On rappelle l'expression de l'exciton libre qu'on vient de calculer et celle de l'exciton faiblement lié sur une impureté étudiée par Rashba et Gurgenshvilili [Ras62]. Dans ce dernier cas, les auteurs considèrent que le centre de masse est piégé par l'impureté, mais de manière suffisamment faible pour que l'interaction électron-trou ne soit pas modifiée par rapport à l'exciton libre.

$$\text{Exciton libre : } F_{IS}^{\vec{K}}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \Phi_{\vec{K}}(\vec{R}) S_{IS}(\vec{\rho}) = \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{R})}{\sqrt{V}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_x^3}} \exp\left(-\frac{|\vec{\rho}|}{a_x}\right) \right) \quad (2.10)$$

$$\text{Exciton lié : } F_{IS}^{\lambda}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \Phi_{\lambda}(\vec{R}) S_{IS}(\vec{\rho}) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda}} \frac{\exp(-|\vec{R}|/\lambda)}{|\vec{R}|} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_x^3}} \exp\left(-\frac{|\vec{\rho}|}{a_x}\right) \right) \quad (2.11)$$

$$\text{Où } \lambda^{-1} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 |E_{X\text{lié}}|} \quad (E_{X\text{lié}} = E_{DoX} - E_{X\text{libre}}).$$

2.1.3 Force d'oscillateur de l'exciton

Avec la formule générale, on peut exprimer la force d'oscillateur d'un exciton qui se couple à une onde électromagnétique dans la direction x par [FisNp] :

$$f_x = \frac{2}{m_0 E_X} |\langle \Psi_x | p_x | Vide \rangle|^2 \quad (2.12)$$

En injectant l'expression générale de la fonction d'onde de l'exciton dans cette formule on obtient :

$$\langle \Psi_x | p_x | Vide \rangle = \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_t} A^*(\vec{k}_e, \vec{k}_t) \langle \varphi_{c\vec{k}_e} \bar{\varphi}_{v\vec{k}_t} | p_x | Vide \rangle \quad (2.13)$$

ce qui s'exprime en formalisme électron-électron :

$$\langle \Psi_X | p_x | Vide \rangle = \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_i} A^*(\vec{k}_e, \vec{k}_i) \langle \varphi_{c\vec{k}_e} | p_x | \varphi_{v(-\vec{k}_i)} \rangle = \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_i} A^*(\vec{k}_e, \vec{k}_i) \langle c, \vec{0} | p_x | v, \vec{0} \rangle \delta_{\vec{k}_e + \vec{k}_i, 0} \quad (2.14)$$

Le $\delta_{\vec{k}_e + \vec{k}_i, 0}$ provient toujours de la simplification qui consiste à négliger le vecteur d'onde du photon.

Remarque : Pour simplifier la formule précédente, on calcule [FisNp] :

$$F(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_i} A(\vec{k}_e, \vec{k}_i) \exp(i(\vec{k}_e + \vec{k}_i) \cdot \vec{r}) \quad (2.15)$$

et on remarque que :

$$\int_V d^3\vec{r} F(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_i} A(\vec{k}_e, \vec{k}_i) \int_V d^3\vec{r} \exp(i(\vec{k}_e + \vec{k}_i) \cdot \vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_i} A(\vec{k}_e, \vec{k}_i) \mathcal{N} \delta_{\vec{k}_e + \vec{k}_i, 0} \quad (2.16)$$

De plus comme $F(\vec{r}, \vec{r})$ est réel alors $\sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_i} A_{\vec{k}_e, \vec{k}_i}^* = \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_i} A_{\vec{k}_e, \vec{k}_i}$.

L'élément de matrice se simplifie donc en :

$$\langle \Psi_X | p_x | Vide \rangle = \int_V d^3\vec{r} F(\vec{r}, \vec{r}) \langle c, \vec{0} | p_x | v, \vec{0} \rangle \quad (2.17)$$

Ce qui nous permet d'introduire la fonction enveloppe dans l'expression de la force d'oscillateur excitonique :

$$f_X = \frac{2}{m_0 \hbar \omega} \left| \langle c, \vec{0} | p_x | v, \vec{0} \rangle \right|^2 \left| \int_V d^3\vec{r} F(\vec{r}, \vec{r}) \right|^2 = \frac{2}{m_0 \hbar \omega} \left| \frac{1}{V} \int_V u_{c, \vec{0}}^*(\vec{r}) p_x u_{v, \vec{0}}(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \left| \int_V d^3\vec{r} F(\vec{r}, \vec{r}) \right|^2 \quad (2.18)$$

Pour résumer : un exciton construit sur les bandes de valence v et de conduction c , dont la fonction d'onde s'écrit $\Psi_X(\vec{r}_e, \vec{r}_i) \approx F(\vec{r}_e, \vec{r}_i) u_{c, \vec{0}}(\vec{r}_e) \bar{u}_{v, \vec{0}}(\vec{r}_i)$, interagissant avec une onde électromagnétique polarisée linéairement présente une force d'oscillateur donnée par :

$$f_X = f_{cv} \left| \int_V d^3\vec{r} F(\vec{r}, \vec{r}) \right|^2 = C \frac{E_p}{\hbar \omega_{cv}} \left| \int_V d^3\vec{r} F(\vec{r}, \vec{r}) \right|^2 = C \frac{E_p}{\hbar \omega_{cv}} \left| \int_V d^3\vec{R} \Phi(\vec{R}) S(\vec{0}) \right|^2 \quad (2.19)$$

On rappelle que les valeurs de la constante C sont données au tableau 1.

2.1.4 Exemple de force d'oscillateur d'excitons 3D

A partir de la formule générale précédente, on va exprimer la force d'oscillateur d'un exciton 3D libre et d'un exciton 3D faiblement lié à une impureté.

Exciton 3D libre

L'expression de la fonction enveloppe d'un exciton libre trouvé précédemment entraîne que :

$$F_{IS}^{\vec{K}}(\vec{r}, \vec{r}) = \Phi_{\vec{K}}(\vec{R}) S_{IS}(\vec{O}) = \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}) \frac{1}{\sqrt{\pi a_X^3}} \quad (2.20)$$

et donc :

$$f_X = f_{cv} \frac{N}{\pi} \left(\frac{a}{a_X} \right)^3 \delta_{\vec{K}, \vec{0}} \quad \text{où } V = Na^3 \quad (2.21)$$

L'exciton n'est donc radiatif que si le vecteur d'onde de son centre de masse est nul. De plus, on s'aperçoit que la force d'oscillateur pour un exciton 3D est proportionnelle au nombre de mailles sur lesquelles il s'étend. Pour cette raison, on définit souvent une force d'oscillateur par maille qui s'écrit :

$$f_{Xa^3} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{a}{a_X} \right)^3 \delta_{\vec{K}, \vec{0}} f_{cv} \quad (2.22)$$

Exciton 3D lié (force d'oscillateur géante)

L'expression de la fonction enveloppe d'un exciton faiblement lié telle qu'on l'a rappelée précédemment permet d'écrire [Ras62] :

$$F_{IS}^{\lambda}(\vec{r}, \vec{r}) = \Phi_{\lambda}(\vec{R}) S_{IS}(\vec{O}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda}} \frac{\exp(-|\vec{R}|/\lambda)}{|\vec{R}|} \frac{1}{\sqrt{\pi a_X^3}} \quad (2.23)$$

et donc :

$$f_{Xlié} = 8 \left(\frac{\lambda}{a_X} \right)^3 f_{cv} \quad (2.24)$$

et on rappelle que $\lambda^{-1} = (I/\hbar) \sqrt{2m_0 |E_{Xlié}|}$ ($E_{Xlié} = E_{DoX} - E_{Xlibre}$), où λ correspond au rayon de l'extension du centre de masse. Cette forme de fonction enveloppe a été utilisée à l'origine pour expliquer la forte absorption des excitons liés sur des défauts. On dit qu'ils présentent une force d'oscillateur géante. En effet, λ est généralement grand devant a et $f_{Xlié}$ s'obtient en multipliant la force d'oscillateur par maille f_{Xa^3} par le facteur $8\pi(\lambda/a)^3$ [And95].

2.2 Force d'oscillateur pour l'absorption et l'émission

La force d'oscillateur rend compte de l'efficacité du couplage entre un état excitonique et le champ électromagnétique. Les processus d'absorption et d'émission sont donc affectés dans les mêmes proportions par un changement de la force d'oscillateur. Pour un exciton, on a vu que la force d'oscillateur contient deux contributions : une liée à la fonction enveloppe, et l'autre aux états de Bloch des bandes de valence et conduction. Pour le moment, on a considéré une seule bande de valence, un seul état de spin et une seule polarisation de l'onde électromagnétique, mais si on s'intéresse à l'absorption ou à l'émission il faut prendre ces paramètres en compte.

2.2.1 Force d'oscillateur et absorption

Si on fait arriver une onde électromagnétique polarisée linéairement selon la direction x , chaque bande de valence peut donner lieu à une absorption si l'élément de matrice $\langle c, \vec{k} | p_x | v, \vec{k} \rangle$ est non nul, et les deux états de spin vont aussi chacun contribuer à la transition. La probabilité totale pour un photon d'énergie $\hbar\omega$ d'être absorbé est donc donnée par [And95] :

$$P(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m_0} \right)^2 \sum_{cv} 2 \sum_k \frac{I}{2\omega^2 n \epsilon_0 c} \left| \langle c, \vec{k} | p_x | v, \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (2.25)$$

où on a ajouté une somme sur les bandes de valence et de conduction et un facteur 2 pour le spin. Pour obtenir la force d'oscillateur totale en absorption, on fait la somme de sur les bandes de valence et de conduction engagées dans l'absorption des f_{cv} et on multiplie par deux pour tenir compte du spin.

Pour illustrer la démarche, on va retrouver les formules de force d'oscillateur pour l'absorption données par Andreani dans la référence [And95]. Il donne avec des notations légèrement différentes :

$$f_x = 2 \sum_{cv} C \frac{E_p}{\hbar\omega_{cv}} \left| \int_V d^3 \vec{R} \Phi(\vec{R}) S(\vec{0}) \right|^2 = g \frac{E_p}{\hbar\omega_{cv}} \left| \int_V d^3 \vec{R} \Phi(\vec{R}) S(\vec{0}) \right|^2 \quad (2.26)$$

où g est le facteur spin-orbite, et $\hbar\omega_{cv}$ l'énergie de la transition à laquelle on s'intéresse. La somme ne porte donc pas sur les transitions absorbant à plus haute ou à plus basse énergie que $\hbar\omega_{cv}$.

Si on néglige le couplage spin-orbite, une onde électromagnétique polarisée selon x n'induit une transition qu'entre les états $|iX\rangle$ et $|S\rangle$, pour laquelle $C = 1$. En multipliant par deux pour comptabiliser les deux états de spin qui peuvent absorber on trouve que $g = 2$

Si on prend en compte le couplage spin-orbite, dans la plupart des semiconducteurs de structure blende de zinc, les bandes de trous lourds et de trous légers Γ_8 sont dégénérées en $\vec{k} = \vec{0}$

et sont plus hautes en énergie que la bande SO Γ_7 . L'absorption en $\vec{k} = \vec{0}$ provient donc des deux bandes et on trouve : $g = 2(1/2 + 1/6) = 4/3$. A l'inverse dans le cas de CuCl, la bande Γ_7 passe au dessus des bandes Γ_8 , et donc l'exciton de plus basse énergie présente un facteur $g = 2(1/3) = 2/3$.

2.2.2 Force d'oscillateur et émission

En émission le spin de l'exciton est fixé au départ, par contre le couplage au champ électromagnétique peut se faire suivant toutes les polarisations. La formule générale qu'on a obtenue précédemment n'est valable que pour une polarisation :

$$f_\alpha = \frac{2}{m_0 \hbar \omega_{fi}} |\langle f | p_\alpha | i \rangle|^2 \quad \text{où } \alpha = x, y, z \quad (2.27)$$

Comme on le détaille au chapitre 2, le temps de vie radiatif d'une transition pour un exciton localisé (c'est-à-dire à partir d'un niveau isolé) est donné par [Hen70] :

$$\tau = \frac{3m_0 c^3 4\pi \epsilon_0}{2ne^2 \omega^2 f} \quad \text{où } f = \sum_\alpha f_\alpha \quad (2.28)$$

n est l'indice de réfraction du cristal, et f la force d'oscillateur sommée sur toutes les polarisations.

Dans le cas où l'on brise la symétrie cubique par la contrainte ou le confinement, la dégénérescence de la bande de trous lourds/trous légers est levée. Pour un exciton lourd, on a :

$$f = f_x + f_y + f_z = \frac{E_p}{\hbar \omega_{cv}} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 0 \right) = \frac{E_p}{\hbar \omega_{cv}} \quad (2.29)$$

Le comportement de la force d'oscillateur dans les nanostructures est traité au chapitre 2.

Bibliographie

- [Adi04] V. Adivarahan, S. Wu, J. P. Zhang, A. Chitnis, M. Shatalov, V. Mandavilli, R. Gaska, M. Asif Khan. Appl. Phys. Lett. Vol.84(23), p.4762, (2004). *High-efficiency 269 nm emission deep ultraviolet light-emitting diodes*
- [Ako05] N. Akopian, G. Bahir, D. Gershoni, M. D. Craven, J. S. Speck, and S. P. DenBaars. Appl. Phys. Lett. Vol.86, p.202104, (2005). *Optical evidence for lack of polarization in (11-20) oriented GaN/(AlGa)N quantum structures*
- [Ama88] Hiroshi Amano, Kazumasa Hiramatsu and Isamu Akasaki. Jap. J. Appl. Phys. Vol.27(8), p.L1384, (1988). *Heteroepitaxial Growth and the Effect of Strain on the Luminescent Properties of GaN Films on (11-20) and (0001) Sapphire substrate*
- [And00] A. D. Andreev and E. P. O'Reilly. Phys. Rev. B Vol.62(23), p.15851, (2000). *Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots.*
- [And90] Lucio Claudio Andreani. Sol. State Com. Vol.77(9), p.641, (1991). *Radiative Lifetime of Free Excitons in Quantum Well*
- [And91] Lucio Claudio Andreani, Francesco Tassone and Franco Bassani. Solid State Communications Vol.77(9), p.641, (1991). *Radiative Lifetime of free excitons in quantum wells.*
- [And92] L. C. Andreani, A. d'Andrea, R. del Sole. Physics Letters A Vol.168, p.451, (1992). *Excitons in confined systems :from quantum well to bulk behaviour*
- [And92] Lucio Claudio Andreani, A. d'Andrea and R. del Sole. Physics Letters A Vol.168, p.451, (1992). *Excitons in confined systems: from quantum well to bulk behaviour*
- [And95] Lucio Claudio Andreani. Confined Electrons and photons, Plenum Press, New York, (1995). *Optical Transitions, Excitons, and Polaritons in Bulk and Low-Dimensional Semiconductor Structures.*
- [And99] L. C. Andreani, G. Panzarini, and J.-M. Gérard. Phys. Rev. B Vol.60(19), p.13276, (1999). *Strong-coupling regime for quantum boxes in pillar microcavities : Theory*
- [And99] Lucio Claudio Andreani, Giovanna Panzarini, Jean-Michel Gérard. Phys. Rev. B Vol.60(19), p.13276, (1999). *Strong-coupling regime for quantum boxes in pillar microcavities: Theory*
- [AndTh] Régis André. Thèse, (1994). *Effet piézo-électrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe.*
- [Bar03] J. Barjon, J. Brault, B. Daudin, and D. Jalabert. J. Appl. Phys. Vol.94, p.2755, (2003). *Cathodoluminescence study of carrier diffusion in AlGaIn*
- [Bar73] A. S. Barker, Jr. And M. Ilegems. Phys. Rev. B Vol.7(2), p.743, (1972). *Infrared Lattice Vibrations and Free-Electron Dispersion in GaN*

- [BarPo] Richard Bardoux, Thierry Guillet, Pierre Lefebvre, Thierry Taliercio, Thierry Bretagnon, Bernard Gil, and Fabrice Semond. Poster TuA3p.53 conférence ICPS (2006). *Micro-photoluminescence of isolated hexagonal GaN/AlN quantum dots: role of the electron-hole dipole*
- [Bay02] M. Bayer and A. Forchel, Phys. Rev. B Vol.65, p.R041308, (2002). *Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in $In_{0.60}Ga_{0.40}As/GaAs$ self-assembled quantum dots*
- [Ben91] H. Benisty, C. M. Sotomayor-Torrès, C. Weisbuch. Phys. Rev. B Vol.44(19), p.10945, (1991). *Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems.*
- [Ber01] Fabio Bernardini and Vincenzo Fiorentini. Phys. Rev. B Vol.64, p.085207, (2001). *Nonlinear macroscopic polarization in III-V nitride alloys*
- [Ber02] Fabio Bernardini and Vincenzo Fiorentini. Appl. Phys. Lett. Vol.80(22), p.4145, (2002). *First-principles calculation of the piezoelectric tensor d of III-V nitrides*
- [Ber06] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira, and J. M. Gérard. A paraître (2006). *Unconventional motional narrowing in a semiconductor quantum dot.*
- [Ber97] Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini and David Vanderbilt. Phys. Rev. B Vol.56(16), p. R10024, (1997). *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*
- [Bes01] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal and H. Mariette. Phys. Rev. B Vol.63, p.155307, (2001). *Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission*
- [Bes01] L. Besombes and K. Kheng. Phys. Rev. B Vol.63, p.155307, (2001). *Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission*
- [Bes02] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. Phys. Rev. B, Vol.65, p.121314(R), (2002). *Few-particle effects in single CdTe quantum dots*
- [BesTh] Lucien Besombes. Thèse, (2001). *Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI.*
- [Blo00] P. G. Blome, M. Wenderoth, M. Hübner, R. G. Ulbrich, J. Porsche and F. Scholz. Phys. Rev. B Vol.61 (12), p.8382, (2000). *Temperature-dependent linewidth of single $InP/Ga_xIn_{1-x}P$ quantum dots: Interaction with surrounding charge configurations*
- [Bok90] U. Bockelmann, G. Bastard. Phys. Rev. B, Vol.42(14), p.8947, (1990). *Phonon scattering and energy relaxation in two-, one- and zero-dimensional electron gases.*
- [Bor01] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg. Phys. Rev. Lett. Vol.87, p.157401, (2001). *Ultralong dephasing time in InGaAs quantum dots.*
- [Bre03] T. Bretagnon, S. Kalliakos, P. Lefebvre, P. Valvin, B. Gil, N. Grandjean, A. Dussaigne, B. Damilano, and J. Massies. Phys. Rev. B Vol.68, p.205301, (2003). *Time dependence of the photoluminescence of GaN/AlN quantum dots under high photoexcitation*

- [Bre06] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies. Phys. Rev. B Vol.73, p.113304, (2006). *Radiative lifetime of a single electron-hole pair in GaN/AlN quantum dot*
- [Bru94] K. Brunner, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Tränkle, and G. Weimann. Phys. Rev. Lett. Vol.73, p.1138, (1994). *Sharp-Line Photoluminescence and two-photon absorption of zero-dimensional biexciton in a GaAs/AlGaAs structure*
- [Byk96] A. D. Bykhovski, V. V. Kaminski, M. S. Shur, Q. C. Chen and M. A. Khan. Appl. Phys. Lett. Vol.68(6), p.818, (1996). *Piezoresistive effect in wurtzite n-type GaN*
- [Car03] Peter Y. Yu, Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors (third Edition)*, Springer
- [Cha03] Railing Chang, and Sheng Hsien Lin. Phys. Rev. B Vol.68, p.045326, (2003). *Field and size dependence of exciton-LO-phonon interaction in a semiconductor quantum dot*
- [Che92] X. Chen, B. Henderson, and K. P. Donnell. Appl. Phys. Lett. Vol.60(21), p.2672, (1992). *Luminescence decay in disordered low-dimensional semiconductors.*
- [Chi00] S. F. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, T. Mukai and S. Nakamura. Appl. Phys. Lett. Vol.79(13), p.1671, (2000). *Localized quantum well excitons in InGaN single quantum-well amber light-emitting diodes*
- [Chi01] S. F. Chichibu, M. Sugiyama, and T. Onuma. Appl. Phys. Lett. Vol.79(26), p.4319, (2001). *Localized exciton dynamics in strained cubic In_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN multiple quantum wells*
- [Chi02] Shigefusa F. Chichibu, Takashi Azuhata, Hajime Okumura, Atsushi Tackeuchi, Takayuki Sota, Takashi Mukai. Appl. Surf. Sci. Vol.190, p.330, (2002). *Localized exciton dynamics in InGaN quantum well structures*
- [Chi96] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura. Appl. Phys. Lett. Vol.69(27), p.4188, (1996). *Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures*
- [Chi98] S. F. Chichibu, A. C. Abare, M. S. Minsky, S. Keller, S. B. Fleischer, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, and T. Sota. Appl. Phys. Lett. Vol.73(14), p.2006, (1998). *Effective band gap inhomogeneity and piezoelectric field in InGaN/GaN multiquantum well structures*
- [Cho02] Yong-Hoon Cho, B. J. Kwon, J. Barjon, J. Brault, B. Daudin, H. Mariette and Le Si Dang. Appl. Phys. Lett. Vol.81(26), p.4934, (2002). *Optical characteristics of hexagonal GaN self-assembled quantum dots : Strong influence of built-in electric field and carrier localization*
- [Chu96] S. L. Chuang and C. S. Chang. Phys. Rev. B Vol.54(4), p.2491, (1996). *k.p method for strained wurtzite semiconductors*
- [Cit93] D. S. Citrin. Phys. Rev. B Vol.47(7), p.3832, (1993). *Radiative lifetimes of excitons in quantum wells: Localization and phase-coherence effects.*

- [Cit93] D. S. Citrin. Superlattices and Microstructures Vol.13(3), p.303, (1993). *Radiative Lifetimes of excitons in semiconductor quantum dots.*
- [Coh73] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, *Mécanique Quantique* Hermann éditeur des sciences et des arts, 1973
- [Cra02] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars Appl. Phys. Lett. Vol.81(3), p.469, (2002). *Structural characterization of nonpolar (11-20) a-plane GaN thin films grown on (1-102) r-plane sapphire*
- [Cra03] Michael D. CRAVEN, Patrick WALTEREIT, Feng WU, James S. SPECK and Steven P. DENBAARS. Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42, p.L235, (2003). *Characterization of a-Plane GaN/(Al,Ga)N Multiple Quantum Wells Grown via Metalorganic Chemical Vapor Deposition*
- [Cra04] M. D. Craven, P. Waltereit, J. S. Speck, and S. P. DenBaars. Appl. Phys. Lett. Vol.84(4), p.496, (2004). *Well-width dependence of photoluminescence emission from a-plane GaN/AlGaIn multiple quantum wells*
- [Cro06] A. Cros, J. A. Budagosky, A. García-Cristóbal, N. Garro, A. Cantarero, S. Founta, H. Mariette, B. Daudin. Phys. Status Solidi B Vol.243, p.1499, (2006). *Influence of strain in the reduction of the internal electric field in GaN/AlN Quantum Dots grown on a-plane 6H-SiC.*
- [Dam00] C. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, L. Siozade and J. Leymarie. Appl. Phys. Lett. Vol.77(9), p.1268, (2000). *InGaIn/GaN quantum wells grown by molecular-beam epitaxy emitting from blue to red at 300 K*
- [Das01] S. Dassonneville, A. Amokrane, B. Sieber, a) and J.-L. Farvacque, B. Beaumont and P. Gibart. J. Appl. Phys. Vol.89(7), p.3736, (2001). *Luminescence of epitaxial GaN laterally overgrown on .0001. sapphire substrate: Spectroscopic characterization and dislocation contrasts*
- [Dav98] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, and D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov. Phys. Rev. B Vol.58(19), p.12899, (1998). *Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN*
- [Dav98b] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.M. Tsaregorodtsev, A.N. Smirnov, A.O. Lebedev, V.M. Botnaryk, Yu.V. Zhilyaev, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, O.K. Semchinova. Journal of Crystal Growth Vol.189/190, p.656, (1998). *Phonon spectrum of wurtzite GaN and AlN Experiment and theory*
- [Duk65] C. B. Duke and G. D. Mahan. Phys. Rev. Vol.139(6A), p.1965, (1965). *Phonon-Broadened Impurity Spectra. I. Density of States.*
- [EllLv] R. J. Elliot. *Theory of excitons.* edited by C. G. Kuper and G. D. Whitfield (Scottish Universities Summer School, St. Andrew, Edinburg), (1963)
- [Emp96] S. A. Empedocles, D. J. Norris, M. G. Bawendi. Phys. Rev. Lett. Vol.77, p.3873, (1996). *Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots.*
- [Emp97] S. A. Empedocles and M. G. Bawendi. SCIENCE, Vol.278, p.2114, (1997). *Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots*

- [Emp99a] S. A. Emedocles and M. G. Bawendi. *Acc. Chem. Res.* Vol.32, p.389-396, (1999). *Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallites*
- [Emp99b] S. A. Emedocles and M. G. Bawendi. *J. Phys. Chem. B* Vol.103, p.1826, (1999). *Influence of Spectral Diffusion on the Line Shapes of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots*
- [Eve71] T. E. Everhart and P. H. Hoff. *J. Appl. Phys.* Vol.42, p.5837, (1971). *Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials*
- [Fav03] I. Favero, G. Cassabois, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, G. Bastard, P. Roussignol, and J. M. Gérard. *Phys. Rev. B* Vol.68, p.233301, (2003). *Acoustic phonon sidebands in the emission line of single InAs/GaAs quantum dots.*
- [Fel87] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon and R. J. Elliott. *Phys. Rev. Lett.* Vol.59(20), p.2337, (1987). *Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells*
- [Fer06] Robson Ferreira. Habilitation à diriger des recherches. (2006). *Electrons et Phonons dans les nanostructures de semiconducteurs*
- [Fin01] J. J. Finley, P. W. Fry, A. D. Ashmore, A. Lemaître, A. I. Tartakovskii, R. Oulton, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Hopkinson, P. D. Buckle, P. A. Maksym. *Phys. Rev. B* Vol.63, p.161305(R), (2001). *Observation of multicharged excitons and biexcitons in a single InGaAs quantum dot*
- [Fio02] Vincenzo Fiorentini, Fabio Bernardini, Oliver Ambacher. *Appl. Phys. Lett.* Vol.80(7), p.1204, (2002). *Evidence for nonlinear macroscopic polarization in III-V nitride alloy*
Hétérostructures
- [Fis84] U. Ch. Fischer. *J. Vac. Sci. Technol. B* 3 (1), p.386, (1984). *Optical characteristics of 0.1 μm circular apertures in a metal film as light sources for scanning ultramicroscopy*
- [FisLv] Guy Fishman, Monographies de Physique, les éditions de physique. *Energie et fonction d'onde des semi-conducteurs*
- [FisNp] Fishman, calculs non publiés
- [Fli01] T. Flissikowski, A. Hundt, M. Lowisch, M. Rabe, and F. Henneberger. *Phys. Rev. Lett.* Vol.86, p.3172 (2001). *Photon beats from a single semiconductor quantum dot*
- [Fou05] S. Founta, F. Rol, E. Bellet-Almaric, J. Bleuse, C. Moisson, B. Daudin, B. Gayral, and H. Mariette. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 171901 (2005). *Optical properties of GaN quantum dots grown on non-polar (11-20) SiC by molecular beam epitaxy*
- [Fou05] S. Founta, F. Rol, E. Bellet-Amalric, J. Bleuse, B. Daudin, B. Gayral, H. Mariette, and C. Moisson. *Appl. Phys. Lett.* Vol.86, p.171901, (2005). *Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar [11-20] SiC by molecular-beam epitaxy*
- [FouAP] S. Founta, J. Coraux, D. Jalabert, C. Bougerol, F. Rol, H. Mariette, H. Renevier and B. Daudin. A paraître. *Strain profile versus morphology of a-plane GaN quantum dots*

- [FouTh] Sébastien Founta. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier (en cours). *Croissance de boîtes quantiques de GaN non-polaire en phase hexagonale plan (11-20) et en phase cubique*
- [Fro54] H. Fröhlich. *Advances in Physics*, Vol.3(11), p. 325, (1954). *Electrons in lattice fields.*
- [Fu99] Huaxiang Fu, Lin-Wang Wang, and Alex Zunger. *Phys. Rev. B* Vol.59(8), p.5568, (1999). *Excitonic exchange splitting in bulk semiconductors*
- [Gar05] N. Garro, A. Cros, J. A. Budagosky, A. Cantarero, A. Vinattieri, M. Gurioli, S. Founta, H. Mariette, and B. Daudin. *Appl. Phys. Lett* Vol.87, p.011101, (2005). *Reduction of the internal electric field in wurtzite a-plane GaN self-assembled quantum dots*
- [Gar05] J.P. Garayt, J.M. Gérard, F. Enjalbert, L. Ferlazzo, S. Founta, E. Martinez-Guerrero, F. Rol, D. Araujo, R. Cox, B. Daudin, B. Gayral, Le Si Dang, H. Mariette. *Phys. E* Vol.26, p.203, (2005). *Study of isolated cubic GaN quantum dots by low-temperature cathodoluminescence*
- [Ger86] Gerlich, D, Dole S.L., Slack G.A., *J. Phys. Chem. Solids* Vol.47(5), p.437-441, (1986). *Elastic properties of aluminium nitride*
- [Gho05] Sandip Ghosh, Pranob Misra, H. T. Grahn, Bilge Imer, Shuji Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. *J. Appl. Phys.* Vol.98, p.026105, (2005). *Polarized photorefectance spectroscopy of strained A-plane GaN films on R-plane sapphire*
- [Gil95] Bernard Gil, Olivier Briot, and Roger-Louis Aulombard. *Phys. Rev. B* Vol.52(24), p.R17028, (1995). *Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry*
- [Gor95] I. Gorczyca, N. E. Christensen, E. L. Peltzer y Blanca, and C. O. Rodriguez. *Phys. Rev. B* Vol.51(17), p.11936, (1995). *Optical phonon modes in GaN and AlN*
- [Gra01] Nicolas Grandjean, Jean Massies. *Images de la physique (2001-2002). Les nitrures d'éléments III : des semi-conducteurs III-V singuliers ?*
- [Gra03] D. M. Graham, A. Soltani Vala, P. Dawson, M. J. Godfrey, M. J. Kappers, T. M. Smeeton, J. S. Barnard, C. J. Humphreys, and E. J. Thrush. *Phys. Stat. Sol. B* Vol.240(2), p.344, (2003). *Exciton localization in InGaN/GaN single quantum well structures*
- [Gra05] D. M. Graham, A. Soltani-Vala, P. Dawson, M. J. Godfrey, T. M. Smeeton, J. S. Barnard, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, and E. J. Thrush. *J. Appl. Phys.* Vol.97, p.103508, (2005). *Optical and microstructural studies of InGaN/GaN single-quantum-well structures*
- [Gra99] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Laügt, and J. Massies. *J. Appl. Phys.* Vol.86(7), p.3714, (1999). *Built-in electric-field effects in wurtzite AlGaIn/GaN quantum wells*
- [Gua94] J. G. Gualtieri, J. A. Kosinski, and A. Ballato, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* Vol.(41), p.53, (1994). *Piezoelectric Materials for Acoustic Wave Applications*

- [Gur91] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, C. Deparis, J. Massies, G. Neu, A. Bosacchi and S. Franchi. Phys. Rev. B Vol.44(7), p.3115, (1991). *Temperature dependence of radiative and nonradiative recombination time in GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum-well structures.*
- [Gur92] Massimo Gurioli, Juan Martinez-Pastor, Marcello Colocci, Christiane Deparis, Bruno Chastaingt and Jean Massies. Phys. Rev. B Vol.46(11), p.6922, (1992). *Thermal escape of carriers out of GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum-well structures.*
- [Gur93] J. Martinez-Pastor, A. Vinattieri, L. Carraresi, M. Colocci, Ph. Roussignol and G. Weimann. Phys. Rev. B Vol.47(16), p.10456, (1993). *Temperature dependence of exciton lifetimes in GaAs/Al_xGa_{1-x}As single quantum wells.*
- [Guy99] I. L. Guy, S. Muensit, and E. M. Goldys. Appl. Phys. Lett. Vol.75(26), p.4133, (1999). *Extensional piezoelectric coefficients of gallium nitride and aluminum nitride*
- [Ham02] S. Hameau, J. N. Isaia, Y. Guldner, E. Deleporte, O. Verzellen, R. Ferreira, G. Bastard, J. Zeman, and J. M. Gérard. Phys. Rev. B Vol.65, p.085316, (2002). *Far-infrared magnetospectroscopy of polaron states in self-assembled InAs/GaAs quantum dots*
- [HarLv] P. Harrison. 2nd Edition Wiley. *Quantum Wells Wires and Dots, Theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures.*
- [Has03] B. A. Haskell, F. Wu, S. Matsuda, M. D. Craven, P. T. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and Shuji Nakamura. Appl. Phys. Lett. Vol.83(8), p.1554, (2003). *Structural and morphological characteristics of planar (11-20) a-plane gallium nitride grown by hydride vapor phase epitaxy*
- [Hei99] R. Heitz, I. Mukhametzhanov, O. Stier, A. Madhukar, and D. Bimberg. Phys. Rev. Lett. Vol.83(22), p.4654, (1999). *Enhanced Polar Exciton-LO-Phonon Interaction in Quantum Dots*
- [Hen70] C. H. Henry and K. Nassau. Phys. Rev. B Vol. 1(4), p.1628, (1970). *Lifetimes of Bound Excitons in CdS*
- [Hop58] J. J. Hopfield. Phys. Rev. Vol.112(5), p.1555, (1958). *Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals*
- [Hou05] J. Hours, P. Senellart, E. Peter, A. Cavanna, and J. Bloch. Phys. Rev. B Vol.71, p.161306, (2005). *Exciton radiative lifetime controlled by the lateral confinement energy in a single quantum dot.*
- [Hua50] Kun Huang and Avril Rhys. Proc. Roy. Soc. (London) A204, p.406, (1950). *Theory of light absorption and non-radiative transition in F-centers.*
- [Ilg94] Matthias Ilg and Klaus H. Ploog. Phys. Rev. B Vol.50(23), p.17111, (1994). *Lateral piezoelectric fields in strained semiconductor heterostructures*
- [Im96] J. S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter. Appl. Phys. Lett. Vol.70, p.631, (1996).
- [Im98] Jin Seo Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter. Phys. Rev. B, Vol.57(16), p.R9435, (1998). *Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells*

- [Jai00] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten. J. Appl. Phys. Vol.87(3), p.965, (2000). *III-nitrides: Growth, characterization, and properties*
- [Kak03] S. Kako, M. Miyamura, K. Tachibana, K. Hoshino, and Y. Arakawa. Appl. Phys. Lett. Vol.83(5), p.984, (2003). *Size-dependent radiative decay time of excitons in GaN/AlN self-assembled quantum dots*
- [Kak03b] S. Kako, M. Miyamura, K. Hoshino, and Y. Arakawa. Phys. Stat. Sol. B Vol.240(2), p.388, (2003). *Long-lived excitons up to 1 ms in GaN/AlN self-assembled quantum dots*
- [Kak04] S. Kako, K. Hoshino, S. Iwamoto, S. Ishida, and Y. Arakawa. Appl. Phys. Lett. Vol.85 (1), p.64, (2004). *Exciton and biexciton luminescence from single hexagonal GaN/AlN self-assembled quantum dots*
- [Kak06] Satoshi Kako, Charles Santori, Katsuyuki Hoshino, Stephan Götzinger, Yoshihisa Yamamoto and Yasuhiko Arakawa. Nature materials Vol.5, p.887, (2006). *A gallium nitride single-photon source operating at 200 K.*
- [Kal02] S. Kalliakos, X. B. Zhang, T. Taliercio, P. Lefebvre, B. Gil, N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies. Appl. Phys. Lett. Vol.80(3), p.428, (2002). *Large size dependence of exciton-longitudinal-optical-phonon coupling in nitride-based quantum wells and quantum boxes*
- [Kam01] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, A. Lemaître and J. M. Gérard. Phys. Rev. B, Vol.65, p.033313, (2001). *Efficient acoustic phonon broadening in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots*
- [Kam02] C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, F. Klopff, J. P. Reithmaier, A. Forchel, and J.-M. Gérard. Phys. Rev. B, Vol.66, p.041306(R), (2002). *Line narrowing in single semiconductor quantum dots: Toward the control of environment effects*
- [Kim96] Kwiseon Kim, Walter R. L. Lambrecht, and Benjamin Segall. Phys. Rev. B, Vol.53(24), p.16310, (1996). *Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN*
- [Kim96] Kwiseon Kim, Walter R. L. Lambrecht, and Benjamin Segall. Phys. Rev. B Vol.53(24), p.16310, (1996). *Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN*
- [Kit95] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, (1995)
- [Kna02] W. Knap, E. Borovitskaya, S. Shur, L. Hsu, W. Walukiewicz, E. Frayssinet, P. Lorenzini, N. Grandjean, C. Skierbiszewski, P. Prystawko, M. Leszczynski, and I. Grzegory. Appl. Phys. Lett. Vol.80(7), p.1228, (2002). *Acoustic phonon scattering of two-dimensional electrons in GaN/AlGaN heterostructures*
- [Koi04] T. Koida, S. F. Chichibu, T. Sota, M. D. Craven, B. A. Haskell, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura. Appl. Phys. Lett. Vol.84(19), p.3768, (2004). *Improved quantum efficiency in nonpolar (11-20) AlGaIn/GaN quantum wells grown on GaN prepared by lateral epitaxial overgrowth.*

- [Kre02] I. L. Krestnikov, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, A. V. Sakharov, W. V. Lundin, A. F. Tsatsul'nikov, A. S. Usikov, and Zh. I. Alferov, Yu. G. Musikhin and D. Gerthsen. Phys. Rev. B Vol.66, p.155310, (2002). *Quantum dot origin of luminescence in InGaN-GaN structures*
- [Kru02] B. Krummheuer, V. M. Axt, and T. Kuhn. Phys. Rev. B, Vol.65, p.195313, (2002). *Theory of pure dephasing and the resulting absorption line shape in semiconductor quantum dots*
- [Kru05] B. Krummheuer, V. M. Axt, and T. Kuhn. Phys. Rev. B, Vol.71, p.235329, (2005). *Pure dephasing and phonon dynamics in GaAs- and GaN-based quantum*
- [Kuo02] E. Kuokstis, C. Q. Chen, M. E. Gaevski, W. H. Sun, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, H. P. Maruska, D. W. Hill, M. C. Chou, J. J. Gallagher, and B. Chai. Appl. Phys. Lett. Vol.81(22), p.4130, (2002). *Polarization effects in photoluminescence of C- and M-plane GaN/AlGaIn multiple quantum wells*
- [Kut98] A. Kuther, M. Bayer, A. Forchel, A. Gorbunov, V. B. Timofeev, F. Schäfer and J. P. Reithmaier. Phys. Rev. B Vol.58(12), p.R7508, (1998). *Zeeman splitting of excitons and biexcitons in single In_{0.60}Ga_{0.40}As/GaAs self-assembled quantum dots*
- [Lan99] L. Landin, M.-E. Pistol, C. Pryor, M. Persson, L. Samuelson, and M. Miller. Phys. Rev. B Vol.60(24), p.16640, (1999). *Optical investigations of individual InAs quantum dots: Level splittings of exciton complexes*
- [Lef01] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies. Appl. Phys. Lett. Vol.78(9), p.1252, (2001). *High internal electric field in a graded-width InGaInGaIn quantum well: Accurate determination by time-resolved photoluminescence spectroscopy*
- [Lef99] Pierre Lefebvre, Jacques Allègre, Bernard Gil, Henry Mathieu, Nicolas Grandjean, Mathieu Leroux, Jean Massies, and Pierre Bigenwald. Phys. Rev. B Vol.59(23), p.15363, (1999). *Time-resolved photoluminescence as a probe of internal electric fields in GaN-(GaAl)N quantum wells*
- [Lep01] S. P. Łepkowski, H. Teisseyre, T. Suski, P. Perlin, N. Grandjean and J. Massies. Appl. Phys. Lett. Vol.79(10), p.1483, (2001). *Piezoelectric field and its influence on the pressure behavior of the light emission from GaInAlGaIn strained quantum wells*
- [Ler99] Mathieu Leroux, Nicolas Grandjean, Jean Massies, Bernard Gil, Pierre Lefebvre, and Pierre Bigenwald. Phys. Rev. B Vol.60(3), p.1496, (1999). *Barrier-width dependence of group-III nitrides quantum-well transition energies*
- [Li04] D.S. Li, H. Chen, H.B. Yu, X.H. Zheng, Q. Huang, J.M. Zhou. Journal of Crystal Growth Vol.265, p.107, (2004). *Anisotropy of a-plane GaN grown on r-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition*
- [Liu02] Xing-Quan Liu, Xue-Lun Wang, Mutsuo Ogura, Thierry Guillet, Valia Voliotis, and Roger Grousson. Appl. Phys. Lett. Vol.80(11), p.1894, (2002). *Modification of optical properties by strain-induced piezoelectric effects in ultrahigh-quality V-groove AlGaAs/GaAs single quantum wire*
- [Lue00] C. M. Lueng, H. L. W. Chan, C. Surya, C. L. Choy. J. Appl. Phys. Vol.88(9), p.5360, (2000). *Piezoelectric coefficient of aluminum nitride and gallium nitride*

- [Lum90] H. Lumbroso. *Problèmes résolus d'électrostatiques et dynamique des particules chargées*. 3^e édition, Dunod Université.
- [Mah90] G. D. Mahan. *Many-particle physics* Plenum Press, New York, (1990).
- [Mar94] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, G. Bastard. Phys. Rev. Lett. Vol.73 (5), p.713, (1994). *Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs*
- [Mat02] Takashi Matsuoka, Hiroshi Okamoto, Masashi Nakao, Hiroshi Harima, and Eiji Kurimoto. Appl. Phys. Lett. Vol.18(7), p.1246, (2002). *Optical bandgap energy wurtzite InN*.
- [Mat73] T. Matsukawa, R. Shimizu, K. Harada, T. Kato. J. Appl. Phys. Vol.45, p.733, (1973). *Investigation of kilovolt electron energy dissipation in solids*
- [Mus02] Yu. G. Musikhin, D. Gerthsen, D. A. Bedarev, N. A. Bert, W. V. Lundin, A. F. Tsatsul'nikov, A. V. Sakharov, A. S. Usikov, Zh. I. Alferov, I. L. Krestnikov, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, and D. Bimberg. Appl. Phys. Lett. Vol.80(12), p.2099, (2002). *Influence of metalorganic chemical vapor deposition growth conditions on In-rich nanoislands formation in InGaN/GaN structures*
- [Nak05] T. Nakaoka, S. Kako, Y. Arakawa. Phys. E Vol.32(1-2), p.148, (2005). *Quantum confined Stark effect in single self-assembled GaN/AlN quantum dots*
- [Nak06] T. Nakaoka, S. Kako, and Y. Arakawa. Phys. Rev. B Vol.73, p.121305(R), (2006). *Unconventional quantum-confined Stark effect in a single GaN quantum dot*
- [Nam04] K. B. Nam, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Appl. Phys. Lett. Vol.85(16), p.3489, (2004). *Optical properties of AlN and GaN in elevated temperatures*
- [Ng02] H. M. Ng. Appl. Phys. Lett. Vol.80(23), p.4369, (2002). *Molecular-beam epitaxy of GaN/Al_xGa_{1-x}N multiple quantum wells on R-plane (10-12) sapphire substrates*
- [Not97] Richard Nötzel, Manfred Ramsteiner, Zhichuan Niu, Hans-Peter Schönherr, Lutz Däweritz, and Klaus H. Ploog. Appl. Phys. Lett. Vol.70(12), p.1578, (1997). *Enhancement of optical nonlinearity in strained (InGa)As sidewall quantum wires on patterned GaAs (311)A substrates*
- [Nye85] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, Oxford, (1985)
- [Ono02] Norio ONOJIMA, Jun SUDA and Hiroyuki MATSUNAMI. Jpn. J. Appl. Phys. Vol.41, p.L1348, (2002). *Growth of AlN (11-20) on 6H-SiC (11-20) by Molecular-Beam Epitaxy*
- [Onu02] T. Onuma, S. F. Chichibu, T. Sota, K. Asai, S. Sumiya, T. Shibata, and M. Tanaka. Appl. Phys. Lett. Vol.81(4), p.652, (2002). *Exciton spectra of an AlN epitaxial film on [0001] sapphire substrate grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy*
- [Par00] Seoung-Hwan Park, Shun-Lien Chuang. Appl. Phys. Lett. Vol.76(15), p.1981, (2000). *Spontaneous polarization effects in wurtzite GaN/AlGaIn quantum wells and comparison with experiment*
- [Pas01] R. Pässler. J. Appl. Phys. Vol.90(8), p.3956, (2001). *Dispersion-related assessments of temperature dependences for the fundamental band gap of hexagonal GaN*

- [Pas02] Roland Pässler. Phys. Rev. B vol.66, p.085201, (2002). *Dispersion-related description of temperature dependencies of band gaps in semiconductors*
- [Pel92] N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth, and J. K. Furdyna. Phys. Rev. B Vol.45(11), p.6037, (1992). *Quasi-two-dimensional excitons in (Zn,Cd)Se/ZnSe quantum wells: Reduced exciton-LO-phonon coupling due to confinement effects*
- [Pen05] H. Y. Peng, M. D. McCluskey, and Y. M. Gupta. Phys. Rev. B Vol.71, p.115207, (2005). *Shock-induced band-gap shift in GaN: Anisotropy of the deformation potentials*
- [Pet00] Peter Ramvall, Philippe Riblet, Shintaro Nomura, Yoshinobu Aoyagi, and Satoru Tanaka. J. Appl. Phys. Vol.87(8), p.3883, (2000). *Optical properties of GaN quantum dots*
- [Pet04] E. Peter, J. Hours, P. Senellart, A. Vasanelli, A. Cavanna, J. Bloch, and J. M. Gérard. Phys. Rev. B Vol.69, p.041307 (2004). *Phonon sidebands in exciton and biexciton emission from single GaAs quantum dots*
- [Pet99] Anders Petersson, Anders Gustafsson, and Lars Samuelson. Appl. Phys. Lett. Vol.74 (23), p.3513, (1999). *Cathodoluminescence spectroscopy and imaging of individual GaN dots*
- [Pol96] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory. J. Appl. Phys. Vol.79, p.3343, (1996). *Elastic constants of gallium nitride*
- [Que92] Weiming Que. Phys. Rev. B Vol.45(19), p.11036, (1992). *Excitons in quantum dots with parabolic confinement.*
- [Rac03] Rachel A. Olivera) and G. Andrew D. Briggs, Menno J. Kappers and Colin J. Humphreys, Shazia Yasin, James H. Rice,b) Jonathon D Smith, and Robert A. Taylor. Appl. Phys. Lett. Vol.83(4), p.755, (2003). *InGaN quantum dots grown by metalorganic vapor phase epitaxy employing a post-growth nitrogen anneal*
- [Ram98] Peter Ramvall, Satoru Tanaka, Shintaro Nomura, Philippe Riblet and Yoshinobu Aoyagi. Appl. Phys. Lett. Vol.73, p.1104, (1998).
- [Ras62] E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvili. Soviet Physics – Solid State Vol.4(4), p.759, (1961). *Edge Absorption Theory in Semiconductors*
- [Rau00] B. Rau, P. Waltereit, O. Brandt, M. Ramsteiner, K. H. Ploog, J. Puls, and F. Henneberger, Appl. Phys. Lett. Vol.77(21), p.3343, (2000). *In-plane polarization anisotropy of the spontaneous emission of M-plane GaN/(Al,Ga)N quantum wells*
- [Ric04] James H. Rice, James W. Robinson, Anas Jarjour, Robert A. Taylor, Rachel A. Oliver G. Andrew D. Briggs, Menno J. Kappers and Colin J. Humphreys. Appl. Phys. Lett. Vol.84(20), p.4110, (2004). *Temporal variation in photoluminescence from single InGaN quantum dots*
- [Ric05] James H. Rice, James W. Robinson, Jong H. Na, Kwan H. Lee, Robert A. Taylor, David P. Williams, Eoin P. O'Reilly, Aleksey D. Andreev, Yasuhiko Arakawa and Shazia Yasin. Nanotechnology Vol.16, p.1477, (2005). *Biexciton and exciton dynamics in single InGaN quantum dots*

- [Rob00] H. D. Robinson and B. B. Goldberg. Phys. Rev. B Vol.61 (8), p.R5086, (2000). *Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots*
- [RobTh] Ivan-Christophe Robin. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier (2005). *Croissance et contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques semi-conductrices CdSe/ZnSe placées en microcavités optiques.*
- [Ros97] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson. Appl. Phys. Lett. Vol.70(4), p.420, (1997). *Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition*
- [San05] Charles Santori, a_ Stephan Götzinger, and Yoshihisa Yamamoto, Satoshi Kako, Katsuyuki Hoshino, and Yasuhiko Arakawa. Appl. Phys. Lett. Vol.87, p. 051916, (2005). *Photon correlation studies of single GaN quantum dots*
- [Seg04] R. Seguin, S. Rodt, A. Strittmatter, L. Reißmann, T. Bartel, A. Hoffmann, D. Bimberg, E. Hahn and D. Gerthsen. Appl. Phys. Lett. Vol. 84(20), p.4023, (2004). *Multi-excitonic complexes in single InGaN quantum dots*
- [Seu00] J. Seufert, R. Weigand, G. Bacher, T. Kümmell, A. Forchel, K. Leonardi and D. Hommel. Appl. Phys. Lett. Vol.76(14), p.1872, (2000). *Spectral diffusion of the exciton transition in a single self-organized quantum dot*
- [She06] B. Sherliker, M. P. Halsall, P. D. Buckle, P. J. Parbrook and T. Wang. Appl. Phys. Lett Vol.88, p.122115, (2006). *Effects of depletion on the emission from individual InGaN dots*
- [Sie06] B Sieber, J. Phys.: Condens. Matter, Vol.18, p.1033–1049, (2006). *Resistance of group III nitrides irradiated with a 10 keV electron beam; comparison of the cathodoluminescence emission of GaN quantum dots, quantum wells and (Al)GaN epitaxial layers*
- [Sim00] J. Simon, R. Langer, A. Barski, and N. T. Pelekanos. Phys. Rev. B Vol.61(11), p.7211, (2000). *Spontaneous polarization effects in GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells*
- [Sim03] J. Simon, N. T. Pelekanos, C. Adelmann, E. Martinez-Guerrero, R. André, B. Daudin, Le Si Dang, and H. Mariette. Phys. Rev. B, Vol.68, p.035312, (2003). *Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots*
- [SimTh] Julia Simon. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier (2001). *Etude des propriétés optiques de nanostructures quantiques à base de nitrures d'éléments III.*
- [Sme03] T. M. Smeeton, M. J. Kappers, J. S. Barnard, M. E. Vickers, and C. J. Humphreys. Appl. Phys. Lett. Vol.83(26), p.5419, (2003). *Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells: False indium "cluster" detection in the transmission electron microscope*
- [Son95] Jakyoun Song and Sergio Ulloa. Phys. Rev. B Vol.52(12), p.9015, (1995). *Geometrical-confinement effects on excitons in quantum disks.*
- [Str92] S. Strite an H. Morkoç. J. Vac. Sci. Technol. B Vol.10, p.1237, (1992). *GaN, AlN, and InN: A review*

- [Tak85] T. Takagahara. Phys. Rev. B Vol.31(10), p.6552, (1985). *Localization and energy transfer of quasi-two-dimensional excitons in GaAs-AlAs quantum-well heterostructures*
- [Tak97] Tetsuya Takeuchi, Hideo Takeuchi, Shigetoshi Sota, Hiromitsu Sakai, Hiroshi Amano and Isamu Akasaki. Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, p.L177, (1997). *Optical Properties of Strained AlGaN and GaInN on GaN*
- [Tak97b] Tetsuya Takeuchi, Shigetoshi Sota, Maki Katsuragawa, Miho Komori, Hideo Takeuchi, Hiroshi Amano and Isamu Akasaki. Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, p.L382, (1997). *Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells.*
- [Tak99] T. Takagahara. Phys. Rev. B Vol.60, p.2638 (1999). *Theory of exciton dephasing in semiconductor quantum dots.*
- [Tan06] Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu, Toshiaki Makimoto. Nature Vol.441, p.325, (2006). *An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nm.*
- [Tru69] Truell, R., C. Elbaum, B.B. Chick, *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1969.
- [Tur00] V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, U.W. Pohl, R. Engelhardt, D. Bimberg. Journal of Luminescence Vol.87-89, p.337, (2000). *Line broadening and localization mechanisms in CdSe/ZnSe quantum dots*
- [Tür02] V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, U.W. Pohl, R. Engelhardt, D. Bimberg. Physica E Vol.13, p.269, (2002). *Line broadening and localization mechanisms in CdSe/ZnSe quantum dots*
- [Ulr03] S. M. Ulrich, S. Strauf, P. Michler, G. Bacher, and A. Forchel. Appl. Phys. Lett. Vol. 83, p.1848, (2003). *Triggered polarization-correlated photon pairs from a single CdSe quantum dot*
- [Van89] Chris G. Van de Walle. Phys. Rev. B Vol.39, p.1871, (1989). *Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory.*
- [Vas02] A. Vasanelli, R. Ferreira, and G. Bastard. Phys. Rev. Lett. Vol.89(21), p.216804, (2002). *Continuous Absorption Background and Decoherence in Quantum Dots*
- [Ver00] O. Verzelen, R. Ferreira, and G. Bastard. Phys. Rev. B Vol.62(8), p.R4809, (2000). *Polaron lifetime and energy relaxation in semiconductor quantum dots*
- [Ver02] O. Verzelen, R. Ferreira, and G. Bastard. Phys. Rev. Lett. Vol.88(14), p.146803-1, (2002). *Excitonic Polarons in Semiconductor Quantum Dots*
- [VerTh] Olivier Verzelen. Thèse, (2002). *Interaction électron-phonon LO dans les boîtes quantiques d'InAs dans GaAs.*
- [Vis98] Annamraju Kasi Viswanath, Joo In Lee, Dongho Kim, C. R. Lee and J. Y. Leem. Phys. Rev. B Vol.58(24), p.16333, (1998). *Exciton-phonon interactions, exciton binding energy, and their importance in the realization of room-temperature semiconductor lasers based on GaN*

- [Vla04] Vladimir A. Fonoberov and Alexander A. Balandin
Phys. Rev. B Vol.70, p.195410, (2004). *Radiative lifetime of excitons in ZnO nanocrystals: The dead-layer effect*
- [Vur01] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan. J. Appl. Phys. Vol.89(11), p.5815, (2001). *Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys*
- [Vur01] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. J. Appl. Phys. Vol.89(11), (2001). *Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys*
- [Vur03] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. J. Appl. Phys. Vol.94(6), p.3675, (2003). *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*
- [Wal00] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche & K. H. Ploog. Nature (London) Vol.406, p.865, (2000). *Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes.*
- [Wid98] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, N. T. Pelekanos, and G. Fishman. Phys. Rev. B Vol.58(24), p.R15989, (1998). *Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect*
- [Wil04] D. P. Williams, A. D. Andreev, D. A. Faux, and E. P. O'Reilly. Physica E Vol.21(2-4), p.358, (2004). *Surface integral determination of built-in electric fields and analysis of exciton binding energies in nitride-based quantum dots.*
- [Wri97] A. F. Wright. J. Appl. Phys. Vol.82, p.2833, (1997). *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*
- [Yao06] Yongzhao Yao, Takashi Sekiguchi, Yoshiki Sakuma, Makoto Miyamura and Yasuhiko Arakawa. Scripta Materialia Vol.55, p.679, (2006). *Cathodoluminescence characterization of GaN quantum dots grown on 6H-SiC substrate by metal-organic chemical vapor deposition.*
- [Yeh92] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger. Phys. Rev. B, Vol.46(16), p.10086, (1992). *Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors*
- [Yeh92] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger. Phys. Rev. B Vol.46, p.10086, (1992).
- [Zha01] X B Zhang, T Taliercio, S Kolliakos and P Lefebvre. J. Phys. Condens. Matter Vol.13, p.7053–7074, (2001). *Influence of electron–phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors*