



HAL
open science

Alliages à base de GaAs pour applications optoélectroniques et spintroniques

Sawsen Azaizia

► **To cite this version:**

Sawsen Azaizia. Alliages à base de GaAs pour applications optoélectroniques et spintroniques. Electromagnétisme. INSA de Toulouse, 2018. Français. NNT : 2018ISAT0018 . tel-01959392

HAL Id: tel-01959392

<https://theses.hal.science/tel-01959392>

Submitted on 18 Dec 2018

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue le *Le 10 Septembre 2018* par :

SAWSEN AZAIZIA

**Alliages à base de GaAs pour applications optoélectroniques et
spintroniques**

JURY

VINH LE THANH	Professeur, Université Aix-Marseille	Rapporteur
LAURENT LOMBEZ	Chargé de Recherche CNRS-IPVF	Rapporteur
CHANTAL FONTAINE	Directrice de Recherche CNRS LAAS	Présidente du jury
SIMONE MAZZUCATO	Ingénieur de Recherche Sisma Group (Italie)	Examineur
HÉLÈNE CARRERE	MCF-HDR INSA de Toulouse	Directrice de thèse
ANDREA BALOCCHI	MCF-HDR INSA de Toulouse	Directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

GEET : Photonique et Systèmes Optoélectroniques

Unité de Recherche :

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (UMR 5215)

Directeur(s) de Thèse :

Hélène CARRERE et Andrea BALOCCHI

Rapporteurs :

Vinh LE THANH et Laurent LOMBEZ

Remerciements

Cette thèse n'aurait pu aboutir sans l'aide bienveillante et le soutien indéfectible que m'ont témoignée les nombreuses personnes côtoyées durant ces quelques années enrichissantes et agréables au LPCNO et au-delà.

Je ne saurais trouver les mots pour exprimer ma gratitude à l'égard de mes directeurs de thèse : "la joyeuse" Madame Hélène Carrère et "le magicien de la salle de manip" Monsieur Andrea Balocchi pour leur patience, leur aide précieuse, leurs encouragements et leur efficacité tout au long de cette thèse. Merci pour votre sérénité en toutes circonstances, pour votre disponibilité constante, merci pour toutes les opportunités de conférences et enfin merci d'avoir cru en moi lors de mes périodes de doute, tout cela a rendu ces années de thèse scientifiquement motivantes et humainement agréables.

Un grand Merci à Xavier Marie pour m'avoir donnée l'opportunité d'effectuer ma thèse au sein de l'équipe d'optoélectronique quantique/LPCNO et de m'avoir confiée à deux merveilleuses personnes : mes directeurs de thèse.

Je souhaite également exprimer toute ma reconnaissance pour les membres du jury : aux rapporteurs de ma thèse, Monsieur Vinh le Thanh et Monsieur Laurent Lombez, à l'examineur Simone Mazzucato qui m'ont fait l'honneur d'apporter leur précieuse expertise dans l'évaluation de mes travaux. Au-delà de son rôle de présidente du jury, je remercie par ailleurs Chantal Fontaine pour la fabrication des beaux échantillons et pour l'initiation à la salle blanche ; une opportunité qui s'est avérée fort enrichissante.

Je tiens à remercier les différents membres de l'équipe OPTO, passés ou présents, permanents, doctorants et post-doctorants : Thierry, Pierre, Bernhard, Delphine, Cédric, Simone, Gang, Philippe, Fabian, Pengyu, Emmanuel, Marco, Bo, Maxime, Shivangi, honghua, Mael, Louis.

Merci aux amis : Moulida, Toufik, Asma, Meriem B, Meriem M, Sihem, Abdou, Amine, Nisrina (Merci pour ta délicieuse cuisine libanaise), Amel, Sofiane, Sasha, Yacine, Adil, Mahdi, et cette liste ne doit pas être considérée comme exhaustive...

Je remercie également, et enfin, tous ceux qui m'ont toujours aidé simplement et merveilleusement et qui font partie de ma vie : Mes chers parents pour leur amour inconditionnel, prières et conseils sans relâche depuis des années, "Ma douce" pour sa présence radieuse au quotidien, Haithem pour sa folie, Iman et Salim et leurs familles respectives pour leur sympathie. Un

Merci chaleureux à ma belle famille pour les agréables moments qu'on a partagés ensemble. Je remercie profondément Hamid pour son amour, sa patience, son soutien durant cette belle aventure unique et bien d'autres auparavant...

Table des matières

Introduction	1
Bibliographie	4
1 Introduction aux propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs III-V à base de GaAs.	5
1.1 Les semiconducteurs III-V du massif à l'hétérostructure	6
1.1.1 Les semiconducteurs III-V : le massif	6
1.1.2 Les semiconducteurs III-V : les hétérostructures	13
1.2 Techniques de croissance des échantillons	15
1.3 Le pompage optique orienté	18
1.3.1 Les règles de sélection optique dans le massif	18
1.4 Principaux mécanismes de relaxation de spin	21
1.4.1 Mécanisme D'Yakonov-Perel	22
1.4.2 Mécanisme Elliot-Yafet	23
1.4.3 Mécanisme Bir-Aronov-Pikus	24
1.4.4 Mécanisme lié à l'interaction hyperfine	24
Bibliographie	25
2 Détection optique des oscillations cohérentes des centres paramagnétiques dans GaAsN	27
2.1 Les semiconducteurs GaAsN	28
2.1.1 Mécanisme du SDR : description simplifiée	30
2.2 Rôle de l'interaction hyperfine	33

2.3	Principe de détection optique des oscillations cohérentes électron-noyau par photoluminescence pompe-sonde	36
2.4	Dispositif Expérimental	39
2.4.1	Description de l'échantillon étudié	39
2.4.2	Banc de mesure	40
2.5	Résultats expérimentaux	41
2.5.1	Mise en évidence de l'influence de la pompe	41
2.5.2	Influence du délai	43
2.5.3	Description analytique par les équations dynamiques	44
2.5.4	Influence d'un champ magnétique en configuration Faraday	48
	Bibliographie	52
3	Manipulation de spin dans les puits quantiques InGaAs/GaAs (111)	57
3.1	Effets du couplage spin-orbite dans les semiconducteurs III-V	58
3.1.1	L'interaction spin-orbite	58
3.1.2	Sources de la brisure de la symétrie dans les hétérostructures blende de zinc	60
3.2	L'effet piézoélectrique dans les semiconducteurs III-V	65
3.2.1	Définition de l'effet piézoélectrique	65
3.2.2	Calcul de la déformation dans les puits quantiques orientés (111)	66
3.2.3	Calcul du champ piézoélectrique dans les puits quantiques orientés (111)	68
3.3	Échantillons et dispositif expérimental	69
3.3.1	Échantillons étudiés	69
3.3.2	Propriétés des matériaux InGaAs	71
3.3.3	Dispositif Expérimental	72

3.4	Résultats et discussion	72
3.4.1	Impact de l'effet Stark sur le puits quantique (111)	72
3.4.2	Impact sur la relaxation de spin	74
3.4.3	Comparaison avec les résultats de simulations	76
	Bibliographie	83
4	Étude des propriétés optiques et de spin des alliages GaAsBi	89
4.1	Les semiconducteurs GaAsBi	90
4.1.1	Etat de l'art et contexte des travaux	90
4.1.2	Croissance des semiconducteurs III-V-Bi : un historique	91
4.1.3	Propriétés électroniques et mécaniques	92
4.1.4	Applications potentielles des matériaux III-V-Bi	94
4.2	Échantillons et dispositif expérimental	98
4.2.1	Description des échantillons étudiés	98
4.2.2	Technique de caractérisation	99
4.3	Résultats des mesures	100
4.3.1	Le signal de photoluminescence	100
4.3.2	Effet de la température	102
4.3.3	Effet de la puissance	105
4.3.4	Étude des propriétés de spin	106
	Bibliographie	112
A	Dispositif expérimental	121
A.1	Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps	122
A.1.1	Sources d'excitation :	123

A.1.2	Oscillateur Titane : Saphir	123
A.1.3	Pompage du cristal Ti :Sa	124
A.1.4	La Caméra à balayage de fente	125
A.1.5	Dispositif cryogénique	127
	Bibliographie	129
B	Modèle théorique complément du Chapitre II	131
B.1	Modèle théorique complément du Chapitre II	131
	Bibliographie	137
C	Publications scientifiques	139

Table des figures

1.1	Extrait du tableau périodique des éléments de Mendeleiev.	6
1.2	Structure cristalline blende de zinc du GaAs.	7
1.3	Trois plans dans un réseau de Bravais cubique simple.	7
1.4	Représentation des points et axes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour la structure blende de zinc.	8
1.5	Structure de bande de GaAs : a) calcul $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ sur l'ensemble de la zone de Brillouin, b) approximation parabolique au voisinage de $\vec{k} = \vec{0}$ en Γ [12, 13].	12
1.6	Description structurale et alignement de bandes en $\vec{k} = \vec{0}$ d'un puits quantique.	14
1.7	Structure de bande de puits quantique a) fonctions propres et niveaux confinés associés, b) structure de bande dans le plan du puits quantique, c) densité d'état [1].	15
1.8	Schéma de principe de l'équipement d'épitaxie par jets moléculaires RIBER 32 P-LAAS.	16
1.9	Règles de sélection optique en $\vec{k} = \vec{0}$ pour un semiconducteur blende de zinc massif.	21
1.10	Mécanisme de D'Yakonov-Perel.	22
1.11	Mécanisme de Elliot-Yafet.	23
2.1	Représentation du mécanisme de la recombinaison dépendante de spin sous excitation circulaire et linéaire.	31

2.2	a) Évolution du rapport de la recombinaison dépendante de spin SDR_r en fonction de la puissance d'excitation pour l'échantillon utilisé dans notre étude. b) L'intensité de photoluminescence enregistrée sous excitation circulaire (ligne noire) et linéaire (ligne grise) pour un échantillon de InGaAs d'épaisseur 50 nm encapsulé dans GaAs sous un champ magnétique externe de 230 mT en configuration Faraday. Les triangles reproduisent le ratio SDR_r correspondant. Les cercles présentent le ratio SDR_r mesuré dans les mêmes conditions sans le champ magnétique externe.	33
2.3	a) Influence de l'IHF sur la polarisation en spin des électrons piégés b) Représentation du système total avec SDR et IHF c) États propres du moment cinétique total $j = 1$ ou $j = 2$	35
2.4	Calcul de l'évolution de l'énergie des états propres du centre paramagnétique en fonction d'un champ magnétique B_z appliqué en configuration Faraday. Pour des valeurs de champ magnétique suffisamment élevées, l'électron et le noyau sont effectivement découplés et les états purs de spin électronique et nucléaire sont maintenant les états propres du système. Les $ I_z, S_z\rangle$ sur la droite de chaque niveau d'énergie représentent les valeurs de la projection le long de l'axe z du spin nucléaire et électronique respectivement [41].	36
2.5	Étapes de la préparation de la polarisation en spin du système.	37
2.6	Représentation schématique de la technique de détection des oscillations induites par l'interaction hyperfine du système électron-noyau du défaut paramagnétique. 37	
2.7	Montage expérimental de spectroscopie pompe-sonde en photoluminescence.	40
2.8	Illustration des dynamiques de la photoluminescence suite à différentes conditions d'excitation.	42
2.9	Intensités de la photoluminescence de l'impulsion sonde après une impulsion pompe polarisée circulairement (bleue) ou linéairement (jaune) aux délais 150 ps (a) et 250 ps (b).	43
2.10	Rapport $R(\Delta t)$ mesuré suite à une impulsion pompe polarisée circulairement mesuré en fonction du délai Δt . Les symboles noirs (rouges) représentent les données mesurées avec la configuration de la caméra à balayage (photodiode). La ligne noire correspond aux données selon l'équation (2.10).	44

2.11	Détail des données expérimentales pour des délais courts, (cercles) superposés à des fonctions cosinus représentant des battements aux fréquences des différentes configurations interstitielles. Les lignes pointillées verticales indiquent la position des extrêma des données expérimentales.	48
2.12	Résultats de mesure (a) et de simulation (b) avec et sans champ magnétique.	49
2.13	Résultats de simulation en configuration de Faraday du SDR en fonction du champ magnétique pour $P_{exc} = 4\text{mW}$ pour les différents délais $\Delta t = 10$ ps, 150 ps, 250 ps et 400 ps.	49
2.14	(a) Taux de transfert de spin dû à IHF $(d\mathbf{J}/dt)_{HFI} = A \langle \hat{\mathbf{I}} \times \hat{\mathbf{S}}_c \rangle$ en fonction du délai pour les isotopes ^{69}Ga et ^{71}Ga pour $B = 0$ en bleu et pour $B = 65$ mT en violet. (b) présente le transfert global de moment angulaire $\int_0^\infty (d\mathbf{J}/dt)_{HFI} dt$	50
3.1	Représentation schématique de la levée de dégénérescence en spin dans la bande de conduction. La séparation en énergie est décrite comme issue d'un champ magnétique effectif $\mathbf{\Omega}_{SO}$ donnant lieu à un mouvement de précession du spin de l'électron dans les intervalles entre deux collisions.	60
3.2	Les trois principales sources d'asymétrie dans les semiconducteurs [13].	61
3.3	Représentation des contributions Dresselhaus et Rashba pour des puits quantiques de structures blende de zinc élaborés selon trois directions particulières : (001), (110), (111) [20].	63
3.4	Temps de relaxation de spin des électrons pour les trois directions de croissance (001), (110), (111) calculés par <i>Cartoixa et al.</i> [17].	63
3.5	Représentation de liaisons d'un atome de gallium aux atomes d'arséniure dans les directions (001) et (111).	66
3.6	Représentation des axes utilisés pour les puits quantiques (001) et (111) [41].	66
3.7	Structure générale des puits quantiques InGaAs étudiés.	70
3.8	Modification des bandes dans un puits quantique sous l'effet du champ piézoélectrique.	73
3.9	Spectres de photoluminescence montrant l'effet Stark dû au champ piézoélectrique des puits quantiques (a) $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{As} / \text{GaAs}$ (b) $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As} / \text{GaAs}$ (001) et (111).	74

3.10	Comparaison de la cinétique de PL pour un puits quantique $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{As}/\text{GaAs}$ fabriqué sur substrat (001) et (111). Nous notons l'effet du champ piézoélectrique sur l'allongement du temps de déclin pour la structure piézoélectrique (111).	74
3.11	Polarisation circulaire du puits quantique $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{As}/\text{GaAs}$ (111).	75
3.12	Polarisation circulaire (a) des puits quantiques $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ (001) et (b) des puits quantiques $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ (111).	76
3.13	Temps de relaxation de spin des électrons simulé en fonction du champ piézoélectrique pour les puits quantiques InGaAs (111).	77
3.14	a) Schéma représentatif de la géométrie Voigt utilisée pour mesurer la relaxation du spin dans le plan de l'échantillon. b) Simulation illustrant l'évolution du degré de polarisation circulaire typiquement mesuré et montrant les oscillations autour de zéro. Le temps de relaxation du spin dans le plan de l'échantillon est extrait à partir du déclin de l'enveloppe des oscillations.	80
3.15	Dynamiques de la polarisation circulaire pour les puits quantiques InGaAs (111) à 4% d'indium avec et sans champ magnétique.	81
3.16	Variation des temps de relaxation du spin τ_s^z et τ_s^x calculés à partir des équations (3.23) et (3.24) (lignes continues) et les données correspondantes mesurées expérimentalement (lignes pointillées). Les flèches verticales indiquent les valeurs du champ piézoélectrique extraites à partir des points de croisement entre les données expérimentales et les courbes simulées.	81
4.1	Variation de l'énergie de bande interdite et du couplage spin orbite [3].	91
4.2	Courbes de dispersion obtenues avec l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn pour GaAs (a) et GaAsBi (b) [24].	92
4.3	(a)-L'énergie de bande interdite des ternaires InGaAs , GaAsN et GaAsBi (b)-Comparaison de l'effet de contrainte pour les éléments In, N, Bi.	93
4.4	Énergie de bande interdite d'alliage à base de (Ga,In,As,Bi,...) en fonction du paramètre de maille [35, 36].	95
4.5	Fenêtres spectrales de la fibre optique en Silice [37].	95

4.6	(a) Influence de la recombinaison Auger sur le courant de seuil des lasers InP et GaSb [40], (b) Processus non radiatif de recombinaison Auger et sa suppression [44].	97
4.7	(a) Recombinaison radiative (photoluminescence), (b) Recombinaison non radiative suite à la capture des porteurs sur un défaut dans la bande interdite.	100
4.8	Signal de photoluminescence pour les échantillons étudiés à 6K, (a) couches massives, (b) puits quantiques.	101
4.9	Temps déclin de la photoluminescence des couches massives GaAsBi.	101
4.10	Temps déclin de la photoluminescence des puits quantiques GaAsBi	102
4.11	Évolution de pic d'énergie en fonction de la température pour des couches massives.	103
4.12	Illustration du phénomène de délocalisation des porteurs lorsque la température augmente.	104
4.13	Variation du coefficient de température en fonction de la fraction du Bi.	104
4.14	Évolution du signal de la photoluminescence en fonction de la puissance pour GaAs _{0.945} Bi _{0.055} massif.	105
4.15	Évolution de l'énergie de gap en fonction de la puissance et de la température pour l'échantillon GaAs _{0.9766} Bi _{0.0234} massif.	105
4.16	Échelle de gauche : spectre de photoluminescence pour les composantes co (I^+) et contra (I^-), échelle de droite : polarisation de la luminescence.	106
4.17	Dynamique de la polarisation circulaire de la PL des échantillons (a) à puits quantiques et (b) couches massives.	108
4.18	Temps de relaxation de spin des électrons des échantillons (a) à puits quantiques et (b) couches massives en fonction de la température.	109
4.19	(a) Dynamiques de la luminescence et de la polarisation circulaire pour l'échantillon 2426a (2.42%) (b) polarisation circulaire en fonction de la puissance.	109
A.1	Le dispositif expérimental de la photoluminescence résolue en temps	122

A.2	Spectre d'émission et d'absorption du Ti-Saphir	124
A.3	Schéma du laser VERDI-V10	125
A.4	(a) Principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente. (b) Mécanisme de balayage responsable de la résolution de temporelle. (c) Réponses spectrales des différentes photocathodes.	126
A.5	Exemple d'une image obtenue par la caméra à balayage de fente	126

Liste des tableaux

1.1	Fonctions de Bloch en $\vec{k} = \vec{0}$ pour une structure blende de zinc [1]	10
1.2	Règles de sélection pour les transitions induites entre les sous-bandes de valence et la bande de conduction [1].	20
2.1	Les constantes d'interaction hyperfine pour les deux isotopes naturellement stables du gallium dans les quatre différentes configurations interstitielles se produisant dans les nitrures dilués (In)GaAsN [43].	47
3.1	Définition des différents repères selon le plan de croissance des hétérostructures [17].	62
3.2	Les constantes élastique, piézoélectrique et diélectrique relative pour GaAs, InAs et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [54].	71
3.3	Caractéristiques des puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (111) étudiés.	72
4.1	Échantillons GaAsBi : Couches massives et puits quantiques.	99
A.1	Caractéristiques du laser Ti :Sa	124
A.2	Caractéristiques du laser Ti :Sa pour les deux modes de fonctionnement	124
A.3	Caractéristiques des réseaux des spectromètres Jobin-Yvon Triax 320	126
A.4	Plages temporelles de la caméra à balayage de fente.	127

Introduction

À une ère où les semiconducteurs sont omniprésents et où le besoin en rapidité, efficacité et faible consommation avec des coûts réduits rythme la recherche et le développement des matériaux et des dispositifs optoélectroniques, nous disposons aujourd'hui de nombreux types de semiconducteurs qui peuvent répondre aux enjeux technologiques et sociétaux.

Depuis l'invention du transistor en 1947, la recherche dans le domaine des semiconducteurs a connu un essor important et d'énormes progrès technologiques mus par le besoin accru de miniaturisation des composants électroniques et de développement de dispositifs aux fonctionnalités étendues. Une grande attention a été donc accordée à un nouveau type d'électronique appelé électronique de spin ou spintronique qui permet d'utiliser le spin des porteurs comme vecteur de l'information. Cette technologie a fait l'objet de vastes recherches durant ces dernières décennies [1]. Elle vise à manipuler et contrôler le spin dans les semiconducteurs pour diverses applications, dont entre autres, les dispositifs de stockage et le traitement de l'information quantique [2].

Le principal défi est d'identifier des matériaux ou des systèmes pour lesquels la relaxation et le temps de cohérence de spin sont assez longs pour les processus de traitement de l'information ou pour contrôler sa propagation. Comprendre le mécanisme régissant la relaxation de spin est donc crucial et a été le centre d'intérêt de vastes travaux théoriques et expérimentaux. Le processus dominant pour la relaxation de spin des électrons dans les puits quantiques des semiconducteurs III-V de la structure type blende de zinc est le mécanisme proposé par Dyakonov et Perel (DP) [3]. Dans ce cadre, différentes approches ont été proposées et développées par la communauté scientifique pour traiter le temps de relaxation de spin. Certaines approches sont utilisées afin d'obtenir de longs temps de relaxation de spin tels que :

(i) La première approche consiste à confiner les porteurs dans les trois directions spatiales dans des nano-objets tels les boîtes quantiques à base de (In)GaAs ou CdTe, ou plus récemment sur des matériaux (In)GaN à large bande interdite. Ceci permet le maintien d'une polarisation stable des porteurs à la température ambiante. Bien que les nano-objets diffèrent les uns des autres, la possibilité de manipuler optiquement ou électriquement une seule nanostructure s'est avérée être un terrain d'essai idéal pour les théories les plus avancées sur l'optoélectronique des semiconducteurs.

(ii) La deuxième approche repose plutôt sur l'ingénierie des défauts dans les semiconducteurs sous diverses formes : donneurs, accepteurs, lacunes ou centres paramagnétiques profonds. Les

atomes P dans le Si, ou les centres NV dans le diamant et les centres paramagnétiques Ga dans les nitrures dilués ne sont que quelques exemples. Dans cette approche, la manipulation de l'ensemble des états de spin est réalisable grâce aux propriétés physiques de chacun de ces défauts.

(iii) La troisième approche tire parti de la symétrie cristalline pour renforcer les propriétés souhaitées. Elle s'est révélée être un outil efficace pour manipuler les propriétés de spin dans les puits quantiques. La compensation des mécanismes de relaxation de spin selon la symétrie de la structure pour certaines ou toutes les directions spatiales élargit la possibilité de conception de structures semiconductrices comme l'ont montré les premières démonstrations dans la structure anisotrope orientée (110) caractérisée par des temps de relaxation de spin très long ou plus récemment dans les structures contrôlables orientées (111).

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire sont consacrés à l'étude et au contrôle des propriétés de spin des électrons dans des structures à base de semiconducteurs GaAs en se basant sur certaines des approches sus-citées. Ces contributions sont scindées en trois parties consacrées aux matériaux ternaires GaAsN, InGaAs et GaAsBi. Ce mémoire est donc organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre présente les semiconducteurs III-V et a pour but d'apporter les notions fondamentales ainsi que les méthodes physiques auxquelles nous avons accès pour étudier leur propriétés physiques. La structure blende de zinc des semiconducteurs III-V est définie, les propriétés structurales essentielles, le processus du pompage optique orienté ainsi que les mécanismes de relaxation de spin sont rappelés.

Le deuxième chapitre a pour objet l'étude des propriétés de spin des semiconducteurs à base de nitrure dilué GaAsN massif où nous exploitons la recombinaison dépendante du spin des électrons de la bande de conduction avec les défauts paramagnétiques Ga^{2+} afin de démontrer la détection des oscillations cohérentes des spins du système électron-noyau couplés par interaction hyperfine sans la nécessité de toute technique de résonance électronique. Ces résultats expérimentaux sont appuyés par un modèle théorique.

Le troisième chapitre porte sur le contrôle et la manipulation de spin des électrons dans les puits quantiques InGaAs/GaAs. Cette étude est une extension du principe du contrôle électrique du temps de relaxation des spins électroniques dans des puits quantiques (111). Nous rappelons les différentes sources menant à la brisure de la symétrie dans les cristaux, nécessaires à la compréhension et l'explication de l'impact du champ piézoélectrique induit dans les puits quantiques contraints InGaAs (111). A l'aide des expériences de photoluminescence résolue en temps et en polarisation, nous mettons en évidence le rôle direct du champ piézoélectrique

sur le mécanisme D'Yakonov-Perel de relaxation de spin d'électron dans les hétérostructures orientées (111).

Le quatrième chapitre est consacré au ternaire GaAsBi, sous forme de couches massives et de puits quantiques, pour l'étude des propriétés optiques ainsi que les propriétés de spin. Nous donnons un aperçu général sur l'historique de la croissance des alliages III-V-Bi, puis nous rappelons les propriétés électroniques et mécaniques des alliages GaAsBi ainsi que leurs applications potentielles. Ensuite, nous décrivons les échantillons étudiés et le dispositif expérimental, puis nous présentons et discutons les résultats des mesures obtenues par photoluminescence résolue en temps et en polarisation.

Enfin, nous concluons le mémoire en résumant les différents résultats obtenus et en discutant des extensions possibles de nos travaux.

En annexe A, nous ajoutons des détails de toute la chaîne du dispositif expérimental de la photoluminescence résolue en temps et en polarisation utilisé dans cette thèse.

En annexe B, nous donnons des outils complémentaires du chapitre II .

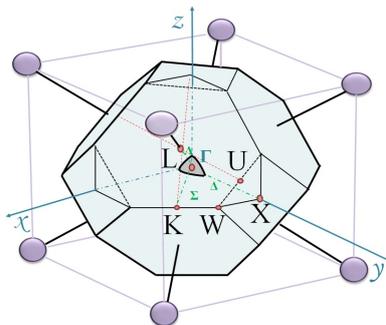
Bibliographie

- [1] M. Dyakonov. *Spin Physics in Semiconductors*. Springer, 2008.
- [2] F Henneberger and O Benson. *Semiconductor Quantum Bits*. CRC Press, 2016.
- [3] MI Dyakonov and VI Perel. Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors. *Soviet Physics Solid State, Ussr*, 13(12) :3023–3026, 1972.

Introduction aux propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs III-V à base de GaAs.

Sommaire

1.1 Les semiconducteurs III-V du massif à l'hétérostructure	6
1.1.1 Les semiconducteurs III-V : le massif	6
1.1.2 Les semiconducteurs III-V : les hétérostructures	13
1.2 Techniques de croissance des échantillons	15
1.3 Le pompage optique orienté	18
1.3.1 Les règles de sélection optique dans le massif	18
1.4 Principaux mécanismes de relaxation de spin	21
1.4.1 Mécanisme D'Yakonov-Perel	22
1.4.2 Mécanisme Elliot-Yafet	23
1.4.3 Mécanisme Bir-Aronov-Pikus	24
1.4.4 Mécanisme lié à l'interaction hyperfine	24
Bibliographie	25



Introduction

Nous consacrons ce premier chapitre à l'introduction des semiconducteurs III-V, du massif à l'hétérostructure. En premier lieu, nous rappelons les particularités des structures qui se cristallisent dans la phase de blende de zinc ainsi que leurs propriétés électroniques en centre zone de Brillouin pour des semiconducteurs à différentes dimensionnalités. Nous nous intéressons ici au massif et aux puits quantiques et nous présentons brièvement leur technique de croissance. Nous détaillons ensuite le principe du pompage optique orienté et les règles de sélection optique permettent de relier la polarisation de la lumière à la polarisation de spin des porteurs photogénérés dans ces différentes structures. Enfin, nous évoquons les principaux mécanismes de relaxation de spin qui interviennent dans les structures semiconductrices.

1.1 Les semiconducteurs III-V du massif à l'hétérostructure

Dans cette section, nous présenterons les principaux paramètres caractérisant les semiconducteurs qui se cristallisent dans la phase de blende de zinc .

1.1.1 Les semiconducteurs III-V : le massif

IIIA	IVA	VA	VIA
5 10.811 B Bore	6 12.011 C Carbone	7 14.007 N Azote	8 15.999 O Oxygène
13 26.982 Al Aluminium	14 28.086 Si Silicium	15 30.974 P Phosphore	16 32.065 S Soufre
31 69.723 Ga Gallium	32 72.61 Ge Germanium	33 74.922 As Arsenic	34 78.96 Se Sélénium
49 114.82 In Indium	50 118.71 Sn Etain	51 121.76 Sb Antimoine	52 127.60 Te Tellure
81 204.38 Tl Thallium	82 207.2 Pb Plomb	83 208.98 Bi Bismuth	84 209 Po Polonium

FIGURE 1.1 – Extrait du tableau périodique des éléments de Mendeleiev.

Les semiconducteurs III-V sont constitués des atomes appartenant à la colonne III tels que le gallium (Ga), l'indium (In),.....et à la colonne V tels que l'arsenic (As), l'azote (N), le bismuth (Bi),... du tableau périodique des éléments de Mendeleiev présenté sur la Figure 1.1.

Ces éléments peuvent se combiner en formant des binaires (GaAs, InAs, GaN,...) des ternaires (InGaAs, GaAsN, GaAsBi,...) ou des quaternaires (AlGaInN, GaAsBiN,...). Les semiconducteurs III-V peuvent se cristalliser sous deux phases : Blende de Zinc (ZB) ou Wurtzite (WZ) selon les conditions thermodynamiques et la nature des constituants atomiques. Dans cette thèse nous nous intéressons à l'étude et au contrôle des propriétés de spin des alliages à base de GaAs : GaAsN, GaAsBi et InGaAs qui présentent une structure blende de zinc [1, 2].

1.1.1.1 La structure cristalline

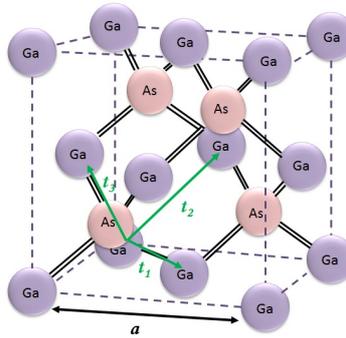


FIGURE 1.2 – Structure cristalline blende de zinc du GaAs.

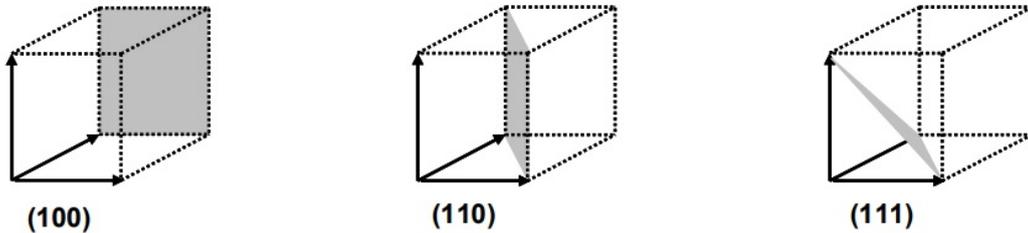


FIGURE 1.3 – Trois plans dans un réseau de Bravais cubique simple.

La structure blende de zinc est construite de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC) [3] décalés selon le vecteur $(a/4, a/4, a/4)$ où a est le paramètre de maille du matériau comme illustré sur la Figure 1.2. La position de chaque atome du cristal est donnée en fonction de celle d'un atome de la maille élémentaire de translation \vec{t} ($\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$) défini par :

$$\vec{t} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3,$$

avec n_1, n_2 et n_3 des entiers.

Une particularité importante de cette structure blende de zinc est l'absence d'un centre d'inversion. Par conséquent les structures électroniques présenteront des propriétés de spin par rapport aux axes cristallographiques.

Les surfaces caractéristiques d'un monocristal correspondent à des plans cristallins repérés par les indices de Miller (hkl) parallèles à la direction [uvw], avec h, k, l des entiers. Trois plans de hautes densités atomiques sont représentés sur la Figure 1.3.

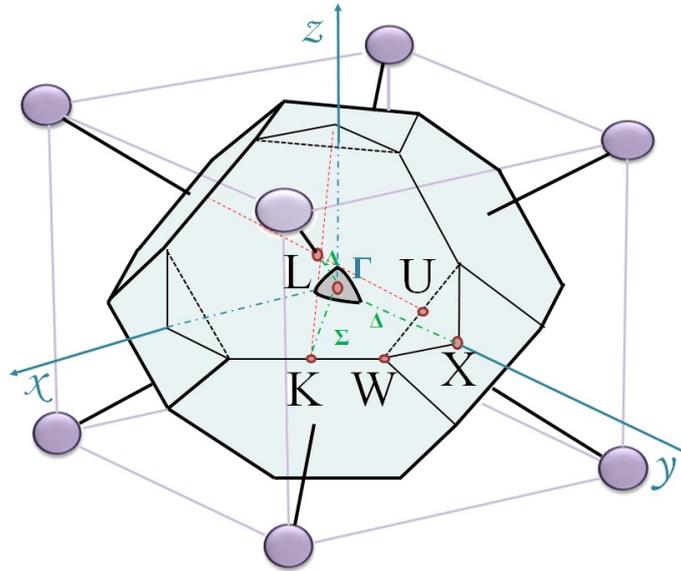


FIGURE 1.4 – Représentation des points et axes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour la structure blende de zinc.

Sur la Figure 1.4 l'octaèdre tronqué représente la zone de Brillouin de la structure blende de zinc. Les points de symétrie particuliers sont marqués avec des lettres majuscules (K, L, U, W, X) tandis que le centre est indiqué avec la lettre grecque Γ . Les directions reliant les points de symétrie sont nommées selon :

- Δ représente la direction $\langle 100 \rangle$ avec une symétrie d'ordre 4.
- Λ représente la direction $\langle 111 \rangle$ avec une symétrie d'ordre 6.
- Σ représente la direction $\langle 011 \rangle$ avec une symétrie d'ordre 2.

1.1.1.2 La structure de bande

La méthode $k \cdot p$ et le modèle de Kane

L'équation de Schrödinger pour un électron dans un potentiel périodique $V(\vec{r})$ s'écrit par [2] :

$$H_{1e}\psi_n(\vec{r}) = \left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}) \quad (1.1)$$

où H_{1e} est l'Hamiltonien d'un seul électron, p est le moment cinétique de l'électron, m_0 est la masse de l'électron libre, E_n est l'énergie d'un électron dans l'état propre du système associé à la fonction d'onde $\psi_n(\vec{r})$ qui a la même périodicité que le cristal. Chaque état peut contenir seulement deux électrons de spins opposés selon le principe d'exclusion de Pauli. Le potentiel de champ moyen $V(\vec{r})$ a la symétrie de translation du cristal lui-même.

Les états propres s'écrivent [4] :

$$\psi_n(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.2)$$

Avec \vec{k} : le vecteur d'onde et n : indice de bande.

La résolution de l'équation permet d'obtenir en centre de zone ($\vec{k} = \vec{0}$) les énergies correspondantes aux extrema des bandes d'énergie :

- La première énergie étant l'énergie de la bande de conduction notée $E_{c,0}$ dont les états sont décrits dans la base $\{|S \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle\}$ (orbitale de symétrie s),
- La deuxième énergie est l'énergie de la bande de valence notée $E_{v,0}$, la prise en compte de l'interaction spin-orbite donne lieu à la levée de dégénérescence du triplet de valence dont les états sont décrits dans la base $\{|X \uparrow\rangle, |X \downarrow\rangle, |Y \uparrow\rangle, |Y \downarrow\rangle, |Z \uparrow\rangle, |Z \downarrow\rangle\}$ (orbitales de symétrie p).

Le moment cinétique de spin d'électron peut avoir l'un des deux états notés \uparrow pour spin parallèle (spin up) et \downarrow pour spin antiparallèle (spin down) pour une même valeur énergétique.

Le couplage spin-orbite est responsable de la levée de dégénérescence entre les états lourds et légers et la bande de spin-orbite dans la bande de valence. En tenant compte de ce dernier l'Hamiltonien total de système H s'exprime par :

$$H = H_{1e} + W_{so} = H_0 + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \mathbf{K} \boldsymbol{\sigma} \quad (1.3)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, c la vitesse de la lumière dans le vide, les matrices de Pauli sont présentées par $\boldsymbol{\sigma}$ et $\mathbf{K} = \frac{1}{r} \frac{\delta V}{\delta r} \mathbf{L}$ est un opérateur grâce auquel l'interaction spin-orbite est définie :

$$\Delta_{so} = i \frac{3\hbar}{4m_0^2c^2} \langle X | K_z | Y \rangle \quad (1.4)$$

L'interaction spin orbite a pour valeur $\Delta_{so} = 350meV$ pour GaAs [5], $\Delta_{so} = 25meV$ pour GaAsN avec 2% de N [6], $\Delta_{so} = 700meV$ pour GaAsBi avec 10% [7].

Le résultat du calcul des principaux niveaux énergétiques de conduction et de valence en $\vec{k} = \vec{0}$ est résumé dans le Tableau 1.1 [8].

Bandes	Fonctions propres u_i	Notations atomique $ J, m_j\rangle$	Énergies Propres
Γ_6^c	$u_1 = i S, \uparrow\rangle$ $u_2 = i S, \downarrow\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_c = E_{HH} + E_G$
Γ_8^{lh}	$u_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (X + iY), \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} Z, \uparrow\rangle$ $u_4 = \frac{-1}{\sqrt{6}} (X - iY), \uparrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} Z, \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_v = E_{LH}$
Γ_8^{hh}	$u_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X + iY), \uparrow\rangle$ $u_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X - iY), \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ $ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$E_v = E_{HH} = E_{LH}$
Γ_7^{so}	$u_7 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[(X + iY), \downarrow\rangle + Z, \uparrow\rangle \right]$ $u_8 = \frac{-1}{\sqrt{3}} \left[(X - iY), \downarrow\rangle - Z, \downarrow\rangle \right]$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_{SO} = E_{HH} - \Delta_{SO}$

Tableau 1.1 – Fonctions de Bloch en $\vec{k} = \vec{0}$ pour une structure blende de zinc [1]

La méthode de calcul semi-empirique $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ qui introduit, dans le calcul théorique des bandes, les valeurs obtenues des résultats expérimentaux [9, 10], nous permet de calculer la structure de bande en $\vec{k} \neq \vec{0}$. L'équation (1.1) peut être écrite en fonction de $u_{n,\vec{k}}$, la partie périodique de la fonction de Bloch :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_r + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m_0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.5)$$

La théorie $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ consiste à traiter le terme $\frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m_0}$ comme une correction perturbatrice dans le centre de la zone. En utilisant la théorie des perturbations jusqu'à l'ordre 2, nous obtenons :

$$E_{n,\vec{k}} = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{m_0} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n',0} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n,0} \rangle|^2}{E_{n,0} - E_{n',0}} \quad (1.6)$$

La courbe de dispersion des énergies des bandes du matériau massif GaAs calculée dans le cadre de cette approximation en incluant l'interaction spin-orbite est représentée sur la Figure 1.5.

Dans l'approximation des masses effectives (Figure 1.5 (b)), nous supposons que l'évolution de l'énergie $E_{n,\vec{k}}$ est parabolique autour des extréma du diagramme des bandes ce qui permet d'écrire les relations de dispersion des bandes

de conduction :

$$E_k^c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + E_g \quad (1.7)$$

et de valence :

$$E_k^v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*}, -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hl}^*} \text{ et } -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{so}^*} \quad (1.8)$$

où m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron, du trou dans la bande (de trou lourd hh (m_{hh}^*), de trou léger hl (m_{hl}^*), de spin orbite (m_{so}^*)) respectivement. E_g est l'énergie de la bande interdite du semiconducteur [11].

Le modèle de Luttinger-Kohn

Les éléments théoriques présentés ne s'appliquent qu'à une bande d'énergie unique et non dégénérée. Grâce à des considérations de théorie des groupes [2], l'Hamiltonien décrit plus précisément les bandes de valence en fonction des paramètres de Kohn-Luttinger notés γ_1 , γ_2 et γ_3 et a pour expression dans la base des états trous lourds et trous légers :

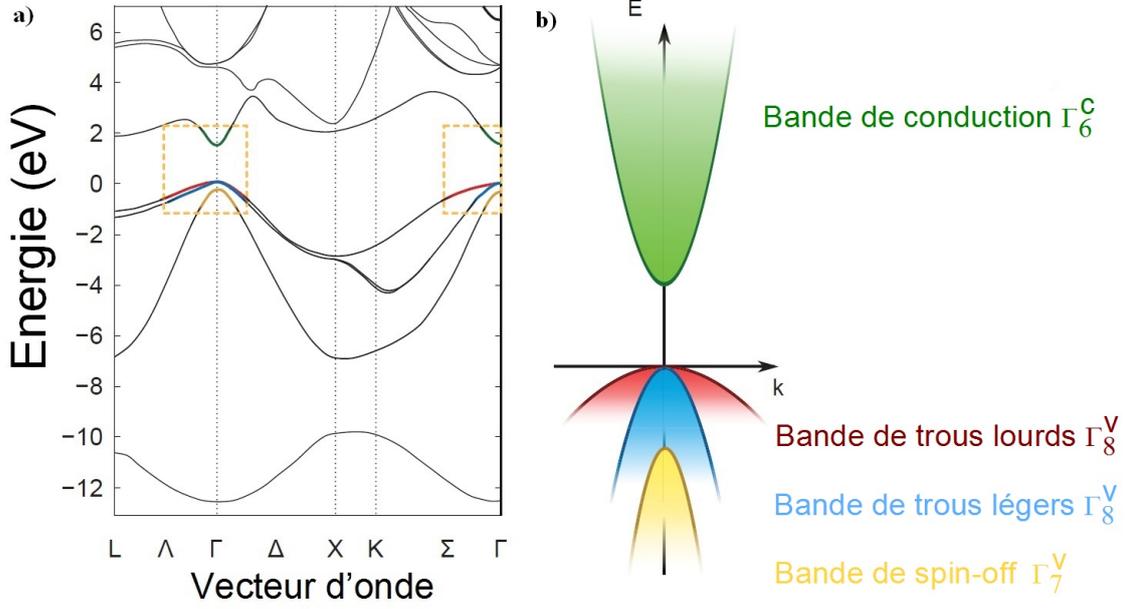


FIGURE 1.5 – Structure de bande de GaAs : a) calcul $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ sur l'ensemble de la zone de Brillouin, b) approximation parabolique au voisinage de $\vec{k} = \vec{0}$ en Γ [12, 13].

$$H_L = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2) \nabla^2 - 2 \gamma_3 (\nabla \cdot \mathbf{J})^2 + 2 (\gamma_3 - \gamma_2) (\nabla_x^2 \mathbf{J}_x^2 + c.p.) \right] \quad (1.9)$$

où $c.p.$ désigne la permutation circulaire, $\mathbf{J} = (\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z) = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ est l'opérateur moment angulaire total.

La diagonalisation de cet Hamiltonien nous permet d'obtenir deux énergies propres doublement dégénérées :

$$E = E_{v,0} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[(1 - \gamma_1) k^2 \pm \sqrt{4\gamma_2^2 k^4 + 12(\gamma_3^2 - \gamma_2^2) / (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)} \right] \quad (1.10)$$

La contribution positive correspond à l'évolution de la bande des trous lourds et la contribution négative à celle de la bande des trous légers. La relation entre les masses effectives des trous lourds ou légers et les paramètres de Kohn-Luttinger dans les directions (100) est définie par :

$$\frac{m_{hh}^*}{m_0} = \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma_2} \quad \text{et} \quad \frac{m_{lh}^*}{m_0} = \frac{1}{\gamma_1 + 2\gamma_2}$$

Pour GaAs, les paramètres de Kohn-Luttinger ont les valeurs suivantes $\gamma_1 = 6.9$, $\gamma_2 = 2.2$ et $\gamma_3 = 2.9$ [2].

1.1.2 Les semiconducteurs III-V : les hétérostructures

Une hétérostructure est composée de différentes couches de semiconducteurs élaborée par différentes techniques d'épitaxie. Dans une hétérostructure, les porteurs sont piégés dans un potentiel lentement variable noté V_h nommé potentiel de confinement qui permet de tenir compte les variations d'énergie de bandes entre les différents matériaux semiconducteurs de l'hétérostructure. L'équation (1.1) devient alors :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_{\mathbf{r}} + V(\vec{r}') + V_h \right) \psi_{n,k}(\vec{r}') = E_{n,k} \psi_{n,k}(\vec{r}') \quad (1.11)$$

Nous pouvons utiliser l'approximation de la fonction enveloppe, les états propres s'expriment par le produit d'une fonction de Bloch $u_{n,0}$ et d'une fonction enveloppe F_n , qui varie lentement par rapport à la maille cristalline [1] :

$$\psi_{n,k}(\vec{r}') = F_n(\vec{r}') u_{n,0}(\vec{r}') \quad (1.12)$$

Si le potentiel V_h , varie lentement par rapport au paramètre de maille, l'équation (1.11) devient alors [1, 2] :

$$\tilde{H} F_n(\vec{r}') = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_n(\vec{r}')} + V_h(\vec{r}') \right) F_n(\vec{r}') = (E_n - E_{n,0}) F_n(\vec{r}') \quad (1.13)$$

où $m_n(\vec{r}')$ est la masse effective dépendante du matériau semiconducteur et E_n l'énergie de confinement.

1.1.2.1 Les puits quantiques

Figure 1.6 illustre la structure (2D) d'un puits quantique réalisée en insérant une couche fine (A) d'un semiconducteur de bande interdite d'énergie E_g^A et entre deux couches de semiconducteur (B) appelées barrières, caractérisées par une largeur de bande interdite $E_g^B > E_g^A$. La différence de bande interdite $E_g^B - E_g^A$ induit des états confinés selon l'axe de croissance (O_z).

Dans le cas du puits quantique avec un potentiel de largeur L_z dont l'origine $z = 0$ est prise au centre, et avec des barrières infinies, la solution de l'équation (1.13) peut être choisie

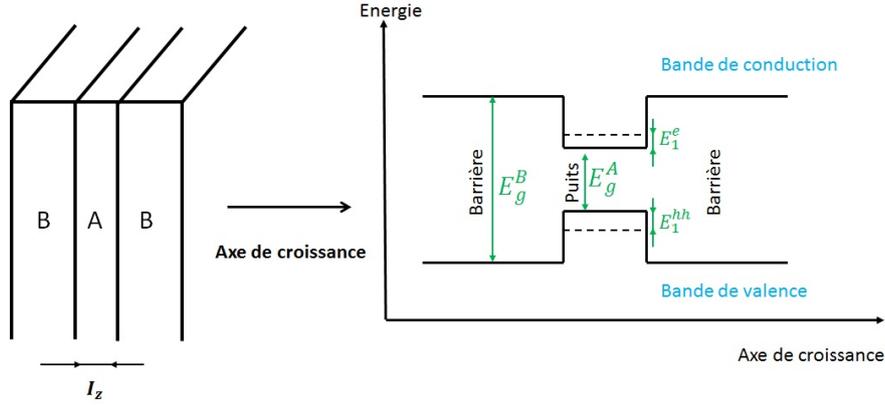


FIGURE 1.6 – Description structurale et alignement de bandes en $\vec{k} = \vec{0}$ d'un puits quantique.

de la forme :

$$F_n(\vec{r}') = \Phi(z)e^{\pm i(k_x x + k_y y)} \quad (1.14)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (1.13) se fait dans la région du puits ($|z| < \frac{L}{2}$), ainsi que dans la région des barrières ($|z| > \frac{L}{2}$) où l'on tient compte du confinement du puits caractérisé par l'énergie V_0 .

Les fonctions d'onde $\Phi(z)$ dans les barrières sont des fonctions évanescentes et dans le puits, elles sont soit paires, soit impaires suivant le niveau d'énergie [2] :

$$\Phi(z) = \begin{cases} A e^{\beta z} & \text{Pour } z < -\frac{L}{2} \\ B \cos(\alpha z) (\text{pair}) \quad \text{ou} \quad B \sin(\alpha z) (\text{impair}) & \text{Pour } |z| < \frac{L}{2} \\ A e^{-\beta z} & \text{Pour } z > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (1.15)$$

Avec A, B les constantes de normalisation, α et β tels que :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m_A}{\hbar^2} (E_n - k_{\perp}^2)} \quad \text{et} \quad \beta = \sqrt{\frac{2m_B}{\hbar^2} (V_0 - E_n) + k_{\perp}^2} \quad \text{où} \quad k_{\perp}^2 = k_x^2 + k_y^2$$

Les valeurs propres associées aux fonctions propres à l'intérieur du puits s'écrivent :

$$E_n(k_{\perp}) = \frac{\hbar^2}{2 m_A} \left[\left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 + k_{\perp}^2 \right] \quad n = 1, 2, 3... \quad (1.16)$$

Les énergies propres de nombre quantique n pair (impair) auront des fonctions d'ondes impaires (paires). Les fonctions d'ondes et les niveaux d'énergie sont représentés sur la Figure 1.7. Nous constatons d'après cette équation que le confinement est inversement proportionnel à la masse effective. En outre, le confinement a pour effet de la séparation en énergie de la bande de trous lourds qui sera au-dessus sauf en cas de contrainte en tension de la bande de trous légers en $\vec{k} = \vec{0}$. Ceci va nous permettre de photogénérer une population d'électrons pure en spin en excitant sélectivement la bande de trous lourds avec une lumière polarisée. Nous reviendrons sur ce détail important lorsque nous aborderons le pompage optique orienté.

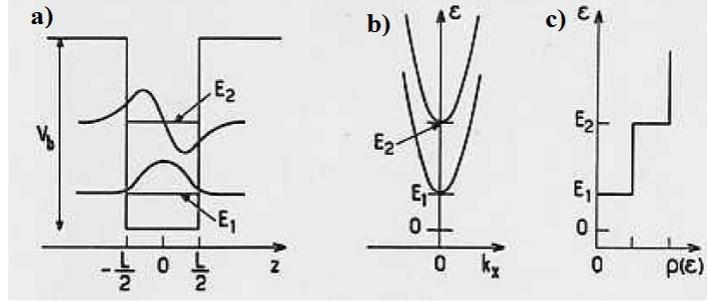


FIGURE 1.7 – Structure de bande de puits quantique a) fonctions propres et niveaux confinés associés, b) structure de bande dans le plan du puits quantique, c) densité d'état [1].

Pour le calcul des états de valence, nous utilisons l'Hamiltonien de Kohn-Luttinger en tenant en compte l'influence du potentiel de confinement considéré comme carré pour le puits quantique. Dans ce cas les bandes de valences sont décrites par l'Hamiltonien suivant [2] :

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2 \right) - 2\gamma_2 J_z^2 \right] \left(\frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + V_0(z) \quad (1.17)$$

où γ_1 et γ_2 sont les paramètres de Kohn-Luttinger introduits dans l'équation (1.9), $V_0(z)$ représente la variation de potentiel.

1.2 Techniques de croissance des échantillons

Il existe trois différentes techniques d'épitaxie :

- L'épitaxie par jet moléculaire,
- L'épitaxie en phase vapeur,
- L'épitaxie en phase liquide.

Tous les échantillons étudiés dans cette thèse ont été élaborés par Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) qui correspond à Molecular Beam Epitaxy (MBE) en anglais. L'épitaxie est composée de "épi" en grec signifie "sur" et "taxis" qui signifie "arrangement", ce qui désigne

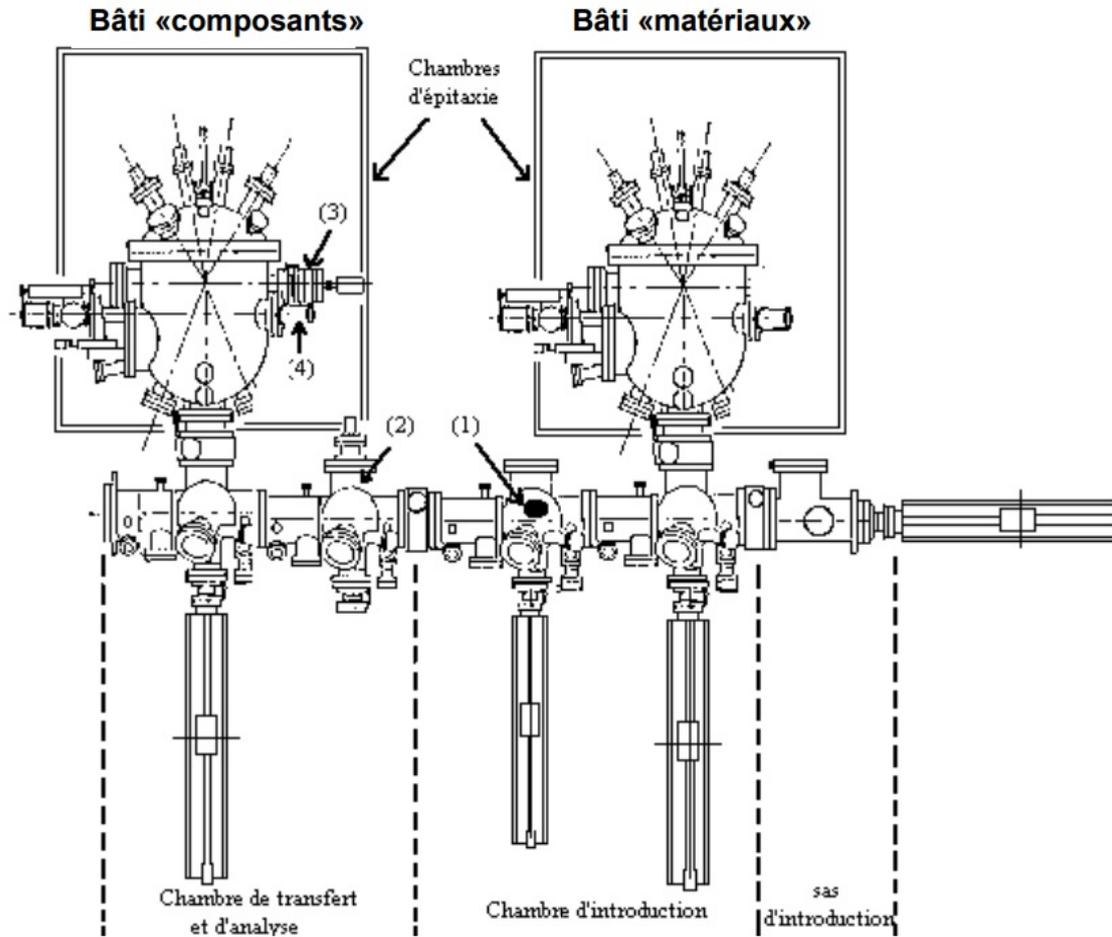


FIGURE 1.8 – Schéma de principe de l'équipement d'épitaxie par jets moléculaires RIBER 32 P-LAAS.

l'empilement des deux atomes différents. Les propriétés de l'épitaxie ont été décrites par L. Royer en 1928. L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance qui consiste à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires (adsorbat) vers un substrat préalablement choisi selon une direction cristallographique particulière de dépôt, pour réaliser une croissance épitaxiale dans une enceinte à très basse pression résiduelle ($<10^{-10}$ Torr).

Certains des échantillons étudiés ont été réalisés par C. Fontaine et A. Arnoult dans le bâti d'épitaxie RIBER 32P au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (Figure 1.8). Le bâti est composé de deux chambres de croissance : l'une réservée à l'épitaxie de composants semiconducteurs III-V ; l'autre est utilisée pour les études matériaux et dispose de la cellule d'hydrogène. Le bâti comporte quatre enceintes séparées par des vannes d'isolement :

1. **le sas d'introduction** : dans lequel sont placés les substrats, sous flux d'azote à pression atmosphérique. Une pompe turbomoléculaire permet d'y obtenir un vide primaire (10^{-5}

Torr).

2. **la chambre d'introduction** : équipée d'un four (1) où les substrats sont étuvés (aux alentours de 200°C). Lorsqu'elle est isolée du sas d'introduction, on peut y atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-9} Torr.
3. **la chambre de transfert et d'analyse** : permet le stockage des substrats sous ultravide (10^{-10} Torr). Cette chambre est équipée d'un spectromètre d'électrons Auger (2) permettant l'analyse chimique des surfaces.
4. **les deux chambres d'épitaxie** : maintenue sous ultra-vide (10^{-10} Torr) par l'action couplée d'une pompe ionique, et d'un sublimateur de titane et du refroidissement à l'azote liquide des panneaux cryogéniques. La chambre « composants » est dotée de :
 - Les cellules d'évaporation portées à des températures prédéterminées avec des caches manipulables, contiennent dans des creusets d'éléments III (Al, Ga, In,) et d'éléments V (As, Bi), de dopants et d'une cellule RF plasma pour l'azote.
 - Un spectromètre de masse pour contrôler de la nature des gaz présents dans la chambre et un système de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED : Reflexion High Energy Electron Diffraction) qui assure le contrôle en continu du mode de la croissance. Cette caractérisation de croissance in situ est un outil puissant donnant l'accès au suivi en temps réel du dépôt des atomes, de vérifier la planéité, d'étalonner les flux d'évaporation grâce au phénomène d'oscillations d'intensité et de connaître la structure de la surface.La chambre d'épitaxie « matériaux » : elle est équipée de cellules d'éléments III, de deux cellules d'effusion pour l'arsenic et une cellule plasma RF d'hydrogène. Les deux chambres de croissance possèdent une jauge de pression pour contrôler la pression résiduelle.

Les principaux avantages de cette technique sont les suivants :

- La possibilité de l'étude in situ de l'interface de croissance par la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED),
- Les dépôts s'effectuent sous ultra vide d'où une très faible pollution,
- La faible vitesse de dépôt et un système de caches pneumatiques permettent la réalisation d'interfaces abruptes,
- Le contrôle de la vitesse et de la température de croissance,
- La possibilité de réaliser des profils de concentrations,
- La très bonne résolution géométrique de la surface.

1.3 Le pompage optique orienté

Lors de l'interaction du semiconducteur avec une onde lumineuse d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, il y a une absorption inter-bande d'un photon qui transfère son énergie, son vecteur d'onde et son moment cinétique à la paire électron-trou photogénérée. Après une excitation lumineuse circulaire droite ou gauche (σ^\pm), le photon possédant un moment angulaire dont la projection sur l'axe de propagation vaut ± 1 , ce moment symétrique sera distribué entre le spin de l'électron et du trou et une polarisation de spin électronique sera créée selon les règles de sélection optique [14–18]. Ces propriétés sont utilisées dans les expériences présentées dans les chapitres II, III, IV.

1.3.1 Les règles de sélection optique dans le massif

Pour les semiconducteurs massifs III-V, la règle de Fermi nous fournit la probabilité de transition d'un état de la bande de valence qui est l'état initial noté "i" vers un état de la bande de conduction considéré comme étant un état final noté "f" sous l'action d'un rayonnement électromagnétique [1].

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{op} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\omega_0) \quad (1.18)$$

où la delta de Dirac (δ) traduit la conservation de l'énergie entre l'état initial et l'état final après l'absorption d'un photon d'énergie $h\omega_0$. L'élément de matrice $|\langle f | H_{op} | i \rangle|^2$ détermine les transitions permises et leurs intensités relatives et dans l'approximation dipolaire électrique, s'écrit :

$$|\langle f | H_{op} | i \rangle|^2 = \left(\frac{e E_0}{2m_0\omega_0} \right)^2 |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \quad (1.19)$$

pour une onde plane monochromatique définie par :

$$E(\vec{r}, t) = \frac{E_0}{2} \left(e^{i(\omega_0 t - \vec{q} \cdot \vec{r})} + c.c \right) \vec{e}$$

où e , \vec{p} et m_0 sont respectivement, la charge, l'impulsion et la masse de l'électron dans le vide

et

\vec{e} est le vecteur polarisation de l'onde électromagnétique dont les vecteurs s'expriment :

$$\mathbf{e}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y), \quad \mathbf{e}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y), \quad \mathbf{e}_0 = \mathbf{e}_z .$$

L'élément de matrice optique entre un état de la bande de valence et un état de la bande de conduction s'écrit en mettant les fonctions d'onde des états électroniques sous la forme de fonctions de Bloch du type :

$$|\langle \phi_{c, \vec{k}}(\vec{r}) | H_{op} | \phi_{v, \vec{k}'}(\vec{r}) \rangle|^2 = \left(\frac{2E_0}{2m_0\omega_0} \right)^2 |\langle u_{c, \vec{k}}(\vec{r}) | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_{v, \vec{k}'}(\vec{r}) \rangle|^2 \quad (1.20)$$

Nous introduisons l'élément de matrice de Kane :

$$\begin{aligned} \Pi = -\frac{i}{m_0} \langle S | p_x | X \rangle &= -\frac{i}{m_0} \langle S | p_y | Y \rangle = -\frac{i}{m_0} \langle S | p_z | Z \rangle \\ \Pi^2 &= \frac{E_p}{2m_0} \end{aligned} \quad (1.21)$$

où E_p est l'énergie de Kane du semiconducteur [1].

Avec cette notation, les éléments de couplage entre les fonctions u_i sont présentés dans le Tableau 1.2.

L'excitation d'un semiconducteur III-V massif par de la lumière polarisée circulairement droite σ^+ permet de photogénérer des porteurs polarisés en spin. Lorsqu'ils se recombinent symétriquement, la polarisation de la lumière émise dépend du spin de ces porteurs.

Les différentes transitions induites entre la bande de conduction et la bande de valence en centre de zone sont reportées sur la Figure 1.9. Cette dernière illustre le fait que l'excitation sélective avec énergie de telle sorte que $E_g \leq \hbar\omega \leq E_g + \Delta_{SO}$ par une lumière polarisée circulairement droite provoque la transition de 3 électrons de spin down ($| -1/2 \rangle$) pour 1 électron de spin up ($| 1/2 \rangle$) vers la bande de conduction. Ceci résulte en un taux de polarisation des électrons de conduction :

$$P_s = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-} \quad (1.22)$$

où n^+ et n^- sont les densités de spin up et spin down respectivement. Le taux de polarisation électronique maximum est de 50%.

$e - h_{HH}$	$e \parallel O_x$	$e \parallel O_y$	$e \parallel O_z$
$q \parallel O_x$	impossible	$\frac{1}{2}\Pi^2$	0
$q \parallel O_y$	$\frac{1}{2}\Pi^2$	impossible	0
$q \parallel O_z$	$\frac{1}{2}\Pi^2$	$\frac{1}{2}\Pi^2$	impossible

$e - h_{LH}$	$e \parallel O_x$	$e \parallel O_y$	$e \parallel O_z$
$q \parallel O_x$	impossible	$\frac{1}{6}\Pi^2$	$\frac{2}{3}\Pi^2$
$q \parallel O_y$	$\frac{1}{6}\Pi^2$	impossible	$\frac{2}{3}\Pi^2$
$q \parallel O_z$	$\frac{1}{6}\Pi^2$	$\frac{1}{6}\Pi^2$	impossible

$e - h_{SO}$	$e \parallel O_x$	$e \parallel O_y$	$e \parallel O_z$
$q \parallel O_x$	impossible	$\frac{1}{3}\Pi^2$	$\frac{1}{3}\Pi^2$
$q \parallel O_y$	$\frac{1}{3}\Pi^2$	impossible	$\frac{1}{3}\Pi^2$
$q \parallel O_z$	$\frac{1}{3}\Pi^2$	$\frac{1}{3}\Pi^2$	impossible

Tableau 1.2 – Règles de sélection pour les transitions induites entre les sous-bandes de valence et la bande de conduction [1].

Le taux de la polarisation circulaire de la photoluminescence sera donné par [19] :

$$P_{PL}^C = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} = \frac{(n^+ + 3n^-) - (3n^+ + n^-)}{(n^+ + 3n^-) + (3n^+ + n^-)} = \frac{-(n^+ - n^-)}{2(n^+ + n^-)} = -\frac{P_s}{2} \quad (1.23)$$

avec I^+ , I^- les composantes co- et contra-polarisées de la luminescence par rapport à l'excitation laser polarisée circulairement σ^+ .

Il est à noter que dans les semiconducteurs type GaAs, la polarisation ne dépend que du spin des électrons car les trous perdent leur polarisation de spin en très rapidement ($\tau_h \sim 1$ ps) [20].

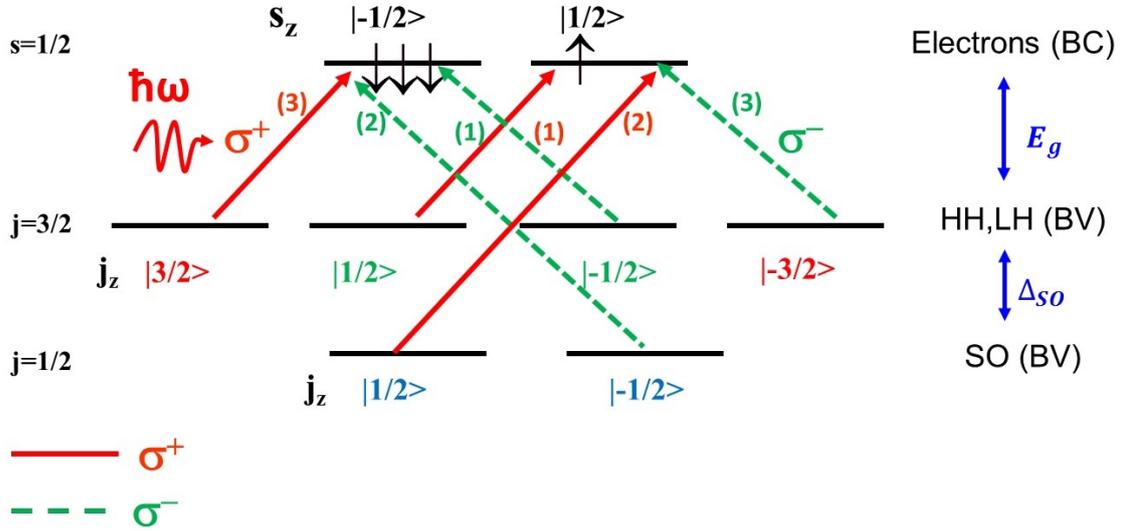


FIGURE 1.9 – Règles de sélection optique en $\vec{k} = \vec{0}$ pour un semiconducteur à base de zinc massif.

Dans les puits quantiques, les états de trous lourds et de trous légers sont non dégénérés en $\vec{k} \neq \vec{0}$. Ceci sera le cas des expériences décrites au chapitre III et IV dans les puits quantiques à base de GaAsBi/GaAs et InGaAs/GaAs.

1.4 Principaux mécanismes de relaxation de spin

Pour terminer ce chapitre, nous présentons, de manière synthétique, les principaux mécanismes contribuant à la relaxation de spin des porteurs dans les structures semiconductrices. Ces mécanismes ont été formulés pour l'essentiel dans les années 1970 et sont décrits plus en détails dans les références [15, 19].

1.4.1 Mécanisme D'Yakonov-Perel

Ce mécanisme, basé sur l'interaction spin-orbite, se manifeste dans les cristaux qui ne comportent pas de centre de symétrie d'inversion, tel le cas des semiconducteurs GaAs, InGaAs, GaAsBi et GaAsN. L'interaction spin-orbite lève la dégénérescence de spin de la bande de conduction en $\vec{k} \neq \vec{0}$: les électrons de même vecteur $\vec{k} \neq \vec{0}$ et de spins opposés ont donc des énergies différentes.

Nous schématisons ce mécanisme sur la Figure 1.10 où l'effet de l'interaction spin-orbite peut se décrire de manière analogue à la présence d'un champ magnétique effectif $\Omega_{SO}(\vec{k})$ interne au cristal dont l'amplitude et la direction dépendent de \vec{k} . L'électron voit alors son spin effectuer une précession autour de ce champ effectif.

L'Hamiltonien associé à l'interaction spin-orbite s'écrit :

$$H_{DP} = \frac{\hbar}{2} \sigma \cdot \Omega(\vec{k}) \quad (1.24)$$

où σ est un opérateur représenté par les matrices de Pauli, $\Omega(\vec{k})$ un vecteur dont le module correspond à la pulsation de Larmor associée au champ magnétique effectif [21].

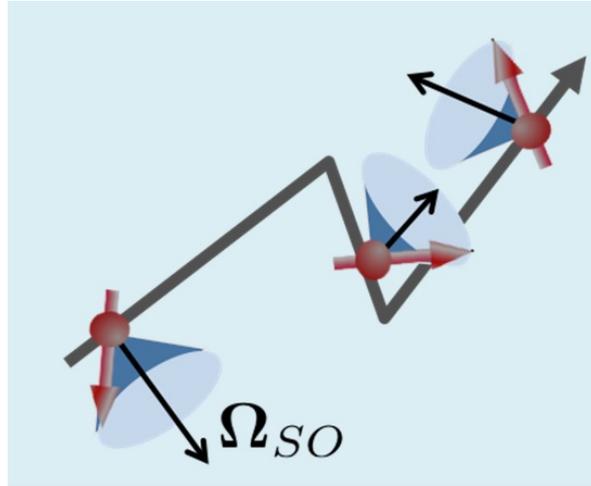


FIGURE 1.10 – Mécanisme de D'Yakonov-Perel.

Dans cette description la relaxation du spin intervient par précession de Larmor entre les collisions. Si on est dans le régime dominé par la collision ($\Omega \tau_p^* \ll 1$) comme souvent c'est le cas, le temps de relaxation du spin s'écrit :

$$\tau_s^{-1} \propto \langle \Omega_{k_\perp}^2 \rangle \tau_p^* \quad (1.25)$$

où $\langle \Omega_{k_\perp}^2 \rangle$ est la moyenne du carré du vecteur précession perpendiculaire à la direction de spin et τ_p^* le temps moyen de collision.

Une description plus approfondie de ce mécanisme sera donnée dans le chapitre III.

1.4.2 Mécanisme Elliot-Yafet

Ce mécanisme est basé sur le mélange des états de spin \uparrow et \downarrow induit par le couplage spin-orbite $\vec{k} \neq \vec{0}$ dans la bande de conduction. Il est présent aussi dans les structures possédant une symétrie d'inversion. Ce mélange conduit, à chaque diffusion de l'électron de l'état de vecteur \vec{k} vers un état de vecteur \vec{k}' , à une probabilité de retournement de spin [22]. Ce processus de diffusion peut être l'interaction avec le potentiel coulombien d'une impureté ionisée (contribution de Elliot), ou encore l'interaction avec les phonons acoustiques ou optiques (contribution de Yafet).

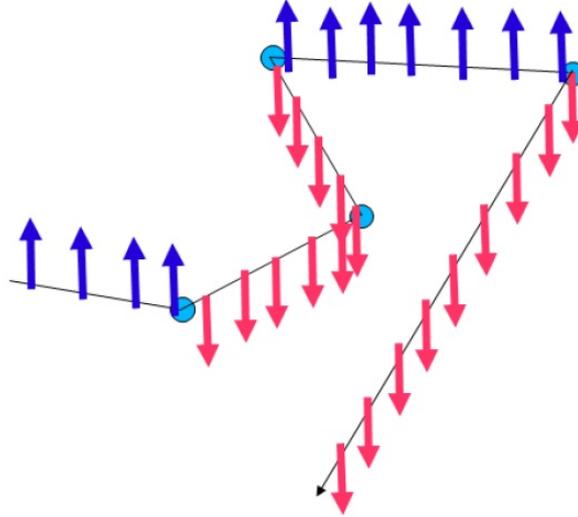


FIGURE 1.11 – Mécanisme de Elliot-Yafet.

Le temps de relaxation de spin dépend alors des probabilités de transition de l'électron d'un état \vec{k} à un état \vec{k}' avec et sans relaxation du spin [23]. Le temps de relaxation de spin τ_s des porteurs par ce mécanisme est donné par [15] :

$$\frac{1}{\tau_s(E_k)} \cong \left(\frac{\Delta_{SO}}{E_g + \Delta_{SO}} \right)^2 \left(\frac{E_k}{E_g} \right)^2 \frac{1}{\tau_p(E_k)} \quad (1.26)$$

où τ_p est le temps de relaxation du vecteur d'onde, E_g est l'énergie de bande interdite, E_k est l'énergie de la bande de conduction en \vec{k} quelconque, et Δ_{SO} est le paramètre d'interaction spin-orbite.

Le mécanisme d'Elliot-Yafet est prépondérant dans les semiconducteurs de faible énergie de bande interdite, et pour lesquels le couplage spin-orbite est important.

1.4.3 Mécanisme Bir-Aronov-Pikus

Ce mécanisme apparaît lors des processus de diffusion impliquant un électron et un trou, généralement dans les semiconducteurs dopés p [24]. L'Hamiltonien décrivant cette interaction est donné par :

$$H_{HAP} = A \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \delta(\mathbf{r}) \quad (1.27)$$

où A est une constante liée à l'échange entre les électrons et les trous, \mathbf{S} est l'opérateur le spin d'électron, \mathbf{J} est l'opérateur de moment angulaire total des trous et \mathbf{r} est la position relative de l'électron et du trou.

Les deux particules peuvent alors relaxer simultanément leur spin par l'intermédiaire de l'interaction d'échange électron-trou. L'efficacité de ce mécanisme dépend donc directement de la probabilité des processus de diffusion électron-trou [25].

1.4.4 Mécanisme lié à l'interaction hyperfine

L'interaction hyperfine est l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire [26]. L'environnement nucléaire, équivalent à un champ magnétique aléatoire, en l'absence de polarisation nucléaire, participe à un mécanisme de déphasage, en un temps typique de la nanoseconde. Ce mécanisme est souvent négligé car les autres mécanismes classiques de relaxation de spin sont beaucoup plus efficaces, par contre il est important pour les matériaux III-V dans lesquels les noyaux présentent des spins élevés et pour les boîtes quantiques vu le fort confinement des électrons et des trous [26, 27]. L'existence de l'interaction hyperfine, dans les semiconducteurs de spin nucléaire non nul (comme GaAs), affecte les électrons localisés ; son influence sur les électrons itinérants est inhibée par les autres mécanismes de relaxation de spin plus efficaces et par la délocalisation de la fonction d'onde des électrons par rapport aux fonctions d'onde atomiques [15, 28].

Bibliographie

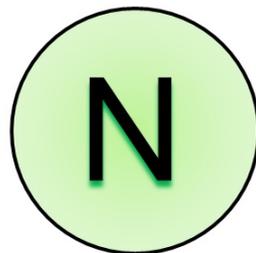
- [1] G Bastard. Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. 1990.
- [2] YU P and M Cardona. *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [3] J L Birman. Simplified lcao method for zincblende, wurtzite, and mixed crystal structures. *Physical Review*, 115(6) :1493, 1959.
- [4] C Kittel. *Quantum theory of solids*. Wiley, 1987.
- [5] R Braunstein and EO Kane. The valence band structure of the III-V compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23(10) :1423–1431, 1962.
- [6] JD Perkins, Am Mascarenhas, Yong Zhang, JF Geisz, DJ Friedman, JM Olson, and Sarah R Kurtz. Nitrogen-activated transitions, level repulsion, and band gap reduction in GaAs_{1-x}N_x with $x < 0.03$. *Physical review letters*, 82(16) :3312, 1999.
- [7] K Alberi, OD Dubon, W Walukiewicz, KM Yu, K Bertulis, and A Krotkus. Valence band anticrossing in GaBi_xAs_{1-x}. *Applied Physics Letters*, 91(5) :051909, 2007.
- [8] S Li Chuang and S L Chuang. Physics of optoelectronic devices. 1995.
- [9] J Bardeen. An improved calculation of the energies of metallic Li and Na. *The Journal of Chemical Physics*, 6(7) :367–371, 1938.
- [10] F Seitz. *The modern theory of solids*. McGraw-Hill Book Company, Inc ; New York, 1940.
- [11] V I Klimov. *Semiconductor and metal nanocrystals : synthesis and electronic and optical properties*. CRC Press, 2003.
- [12] M Cardona, NE Christensen, and G Fasol. Relativistic band structure and spin-orbit splitting of zinc-blende-type semiconductors. *Physical Review B*, 38(3) :1806, 1988.
- [13] G Signorello. *Uniaxial stress effects in zincblende and Wurtzite GaAs nanowires : an optical spectroscopy study*. PhD thesis, University_of_Basel, 2014.
- [14] G Lampel. Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors. *Physical Review Letters*, 20(10) :491, 1968.
- [15] F Meier and B P Zakharchenya. *Optical orientation*, volume 8. Elsevier, 2012.
- [16] RR Parsons. Band-to-band optical pumping in solids and polarized photoluminescence. *Physical Review Letters*, 23(20) :1152, 1969.

- [17] AI Ekimov and VI Safarov. Optical orientation of carriers in interband transitions in semiconductors. *JETP Lett*, 12(198) :1–1, 1970.
- [18] BI Zakharchenya, VG Fleisher, RI Dzhioev, Yu P Veshchunov, and IB Rusanov. Effect of optical orientation of electron spins in a GaAs crystal. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 13 :195–197, 1971.
- [19] I Žutić, J Fabian, and S Das Sarma. Spintronics : Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, 76(2) :323, 2004.
- [20] DJ Hilton and Chung L Tang. Optical orientation and femtosecond relaxation of spin-polarized holes in GaAs. *Physical review letters*, 89(14) :146601, 2002.
- [21] MI D'yakonov and VI Perel. Spin orientation of electrons associated with the interband absorption of light in semiconductors. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 33 :1053, 1971.
- [22] R J Elliott. Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors. *Physical Review*, 96(2) :266, 1954.
- [23] T Uenoyama and LJ Sham. Carrier relaxation and luminescence polarization in quantum wells. *Physical Review B*, 42(11) :7114, 1990.
- [24] MZ Maialle, EA de Andrada e Silva, and LJ Sham. Exciton spin dynamics in quantum wells. *Physical Review B*, 47(23) :15776, 1993.
- [25] GL Bir, AG Aronov, and GE Pikus. Spin relaxation of electrons due to scattering by holes. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 69(4) :1382, 1975.
- [26] P-F Braun, X Marie, L Lombez, B Urbaszek, T Amand, P Renucci, VK Kalevich, KV Kavokin, O Krebs, P Voisin, et al. Direct observation of the electron spin relaxation induced by nuclei in quantum dots. *Physical review letters*, 94(11) :116601, 2005.
- [27] IA Merkulov, Al L Efros, and M Rosen. Electron spin relaxation by nuclei in semiconductor quantum dots. *Physical review B*, 65(20) :205309, 2002.
- [28] D Paget, G Lampel, B Sapoval, and VI Safarov. Low field electron-nuclear spin coupling in gallium arsenide under optical pumping conditions. *Physical review B*, 15(12) :5780, 1977.

Détection optique des oscillations cohérentes des centres paramagnétiques dans GaAsN

Sommaire

2.1	Les semiconducteurs GaAsN	28
2.1.1	Mécanisme du SDR : description simplifiée	30
2.2	Rôle de l'interaction hyperfine	33
2.3	Principe de détection optique des oscillations cohérentes électron- noyau par photoluminescence pompe-sonde	36
2.4	Dispositif Expérimental	39
2.4.1	Description de l'échantillon étudié	39
2.4.2	Banc de mesure	40
2.5	Résultats expérimentaux	41
2.5.1	Mise en évidence de l'influence de la pompe	41
2.5.2	Influence du délai	43
2.5.3	Description analytique par les équations dynamiques	44
2.5.4	Influence d'un champ magnétique en configuration Faraday	48
	Bibliographie	52



Introduction

Les semiconducteurs à base de nitrure dilué III-N-V ont suscité beaucoup d'intérêt marqué par de très nombreuses recherches dans les années 1990 et 2000 [1-6] en raison de leurs propriétés électroniques remarquables induite par l'incorporation de l'azote. En effet, l'introduction de seulement 1% de N provoque une diminution de l'énergie de bande interdite d'environ 150 meV [7], dû à une forte perturbation des états de conduction [8].

Cependant, l'incorporation de l'azote induit également la création de nombreux défauts dans le réseau cristallin, les spins de ces défauts ponctuels jouent un rôle crucial pour le calcul quantique grâce à leur temps de cohérence et leur état de spin qui peut être efficacement initialisé, manipulé et lu. Les défauts interstitiels de Ga dans les nitrures dilués GaAsN sont bien isolés. Ils peuvent être adressés optiquement et électriquement à température ambiante.

Dans ce chapitre, nous exploitons la recombinaison dépendante du spin des électrons de la bande de conduction avec les défauts paramagnétiques Ga^{2+} dans des semiconducteurs à base de GaAs afin de démontrer la détection des oscillations cohérentes des spins du système électron-noyau couplés par interaction hyperfine sans avoir recours aux techniques de résonance électronique.

2.1 Les semiconducteurs GaAsN

Nous nous intéressons à l'étude des semiconducteurs III-V à base de nitrure dilué GaAsN. L'attrait s'explique par les propriétés remarquables de ces alliages sur différents points. Lorsqu'une petite fraction d'azote est ajoutée aux matrices des semiconducteurs III-V conventionnels, à savoir l'arséniure de gallium (GaAs) [8], nous obtenons une largeur de bande interdite inférieure à celle de GaAs, d'où l'intérêt pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique tels que des diodes lasers à base de GaAsSbN émettant à $1,3 \mu\text{m}$ et $1,55 \mu\text{m}$ [9, 10] ou à base de GaInNAs [11], dans les lasers VCSEL avec des puits quantiques InGaAsN/GaAs [12], les photodiodes à cavité résonnante [13], les photodiodes à avalanche [14], les photodétecteurs accordables [15, 16], les cellules solaires à haute efficacité à base de GaInAsN [17], les dispositifs électroniques tels les modulateurs d'électroabsorption [18]. Les matériaux nitrures sont aussi utilisés afin d'obtenir des structures à faible résistance thermique et une haute réflectivité.

En outre, l'incorporation de l'azote dans (In)GaAs donne lieu à des centres interstitiels paramagnétiques constitués d'atomes de Ga_i^{2+} sur lequel réside en moyenne un seul électron [19,

20]. Ceci donne lieu à des propriétés remarquables de spin à ces matériaux et notamment une recombinaison dépendante du spin géante (Spin dependent recombination SDR en Anglais) des électrons de conduction vers ces centres paramagnétiques même à température ambiante. La SDR, à savoir la dépendance du temps de recombinaison à l'orientation de spin relative des porteurs photogénérés sur les centres paramagnétiques, est connue depuis plus de 50 ans depuis les expériences de résonance magnétique détectées optiquement sur Al_2O_3 [21]. Ce mécanisme a ensuite été observé dans une variété de matériaux : dans le silicium amorphe ou cristallin [22–24], dans la jonction p-n en silicium [25, 26], dans GaAlAs [27] et GaAs [28]. Ce n'est que plus récemment que l'attention s'est concentrée sur l'observation du SDR dans des matériaux nitrure dilué à base de (Al) (In) GaAs grâce à l'observation d'une SDR très élevée à température ambiante à la fois dans des expériences de photoluminescence (PL) [19, 29–32] et de photoconductivité (PC) [33].

Le mécanisme de recombinaison dépendante de spin dans les semiconducteurs à nitrure dilué GaAsN a fait l'objet de plusieurs études réalisées par notre équipe en collaboration avec des partenaires internationaux (V. Kalevich et E. Ivchenko, Institut Ioffe, Saint Petersburg, Russia ; W. Chen, Université de Linköping, Sweden ; A. Kunold, Université Autonome Métropolitaine de Mexico, Mexique). Ces études ont débuté par les travaux de L. Lombez [34] avec la mise en évidence par PL de l'effet SDR sur la polarisation des électrons de conduction et donc de son effet de filtrage en spin (voir sous-section suivante). Dans les travaux de F. Zhao [20, 33, 35], il a été démontré d'une part que cet effet de filtrage en spin peut aussi être détecté électriquement dans des expériences de photoconductivité, d'autre part ses travaux ont mené à l'identification de la nature chimique des défauts : grâce à une collaboration avec l'équipe de W. Chen à Linköping, il a été montré que les défauts sont constitués d'interstitiel de Gallium (Ga) (favorisé par l'introduction d'azote) et non par les atomes d'azote (N) comme précédemment pensé. Suite à cette découverte, les travaux de C.T. Nguyen ont permis de montrer que ces défauts paramagnétiques peuvent être créés par implantation ionique [32] offrant ainsi un moyen d'obtenir des structures à base de AlGaAs ayant l'effet du SDR sans l'introduction d'azote et donc à des longueurs d'onde de choix (on s'affranchit de la dépendance de l'efficacité de la SDR sur la concentration d'azote [36]). En outre, la technologie d'implantation ionique nous permet désormais de créer des zones avec une efficacité de SDR donnée sur des motifs de choix tout en offrant une sélectivité géométrique ultime de la zone active.

Au cours de ces travaux et en particulier depuis les mesures récentes d'une efficacité accrue du mécanisme de filtrage de spin sous un faible champ magnétique dans la configuration Faraday, l'attention a été de plus en plus portée sur le rôle de l'interaction hyperfine entre l'atome et l'électron formant le défaut paramagnétique. Plusieurs de nos études et de nos collaborateurs se sont focalisés sur l'importance de cette interaction et sur les mécanismes de

relaxation du spin atomique et électronique. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à un aspect particulier de l'interaction hyperfine et notamment à la possibilité de démontrer une technique toute optique permettant la mise en évidence des aspects dynamiques de l'interaction hyperfine entre l'atome de Gallium et l'électron piégé sans avoir recours à des techniques de résonance électronique ou atomique.

Dans ce chapitre, nous introduisons d'abord la description du SDR et ensuite nous nous concentrerons sur l'interaction hyperfine et ses aspects dynamiques médiés par la SDR.

2.1.1 Mécanisme du SDR : description simplifiée

Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, le mécanisme de recombinaison dépendante du spin fait intervenir plusieurs sous-systèmes de spin en interaction entre eux (électrons libres, électrons piégés, noyaux des centres paramagnétiques) soumis à l'interaction hyperfine (électrons piégés et noyaux) et à différents mécanismes de relaxation du spin électronique et nucléaire. Toutefois, une description simplifiée de ce mécanisme, en négligeant l'interaction hyperfine, permet de décrire efficacement les effets du filtrage de spin et de saisir les aspects fondamentaux du mécanisme. Ce modèle de la recombinaison dépendante de spin a été développé par Weisbuch et Lampel pour les semiconducteurs GaAlAs [27] selon le processus illustré sur la Figure 2.1.

Le point clé est l'existence des centres paramagnétiques profonds avec un niveau d'énergie dans le gap du semiconducteur. Les différentes étapes de ce processus peuvent être décrites de la manière suivante :

1. Les défauts paramagnétiques sont supposés posséder à l'équilibre thermodynamique un seul électron avec une orientation de spin aléatoire et la polarisation moyenne en spin de ces électrons sur les défauts est donc nulle :

$$P_{Centres} = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = 0$$

avec $N_{+,-}$ la densité d'électrons piégés avec spin "up" ou "down" respectivement.

2. Nous supposons exciter des électrons de conduction polarisés en spin à partir de la bande de valence grâce à une excitation laser polarisée circulairement (σ^+ , Figure 2.1 (a)). Nous supposons, ici pour des raisons de simplicité, que l'excitation crée une polarisation de spin des électrons de conduction avec un taux $P_c=100\%$.
3. En raison du principe d'exclusion de Pauli, la capture d'électrons de conduction sur les centres dépend de l'orientation de spin relative des électrons de conduction et de ceux piégés dans les défauts : si les électrons photo-générés et piégés ont des spins parallèles, la capture est interdite (le niveau triplet n'est pas lié). Au contraire, si leurs spins relatifs

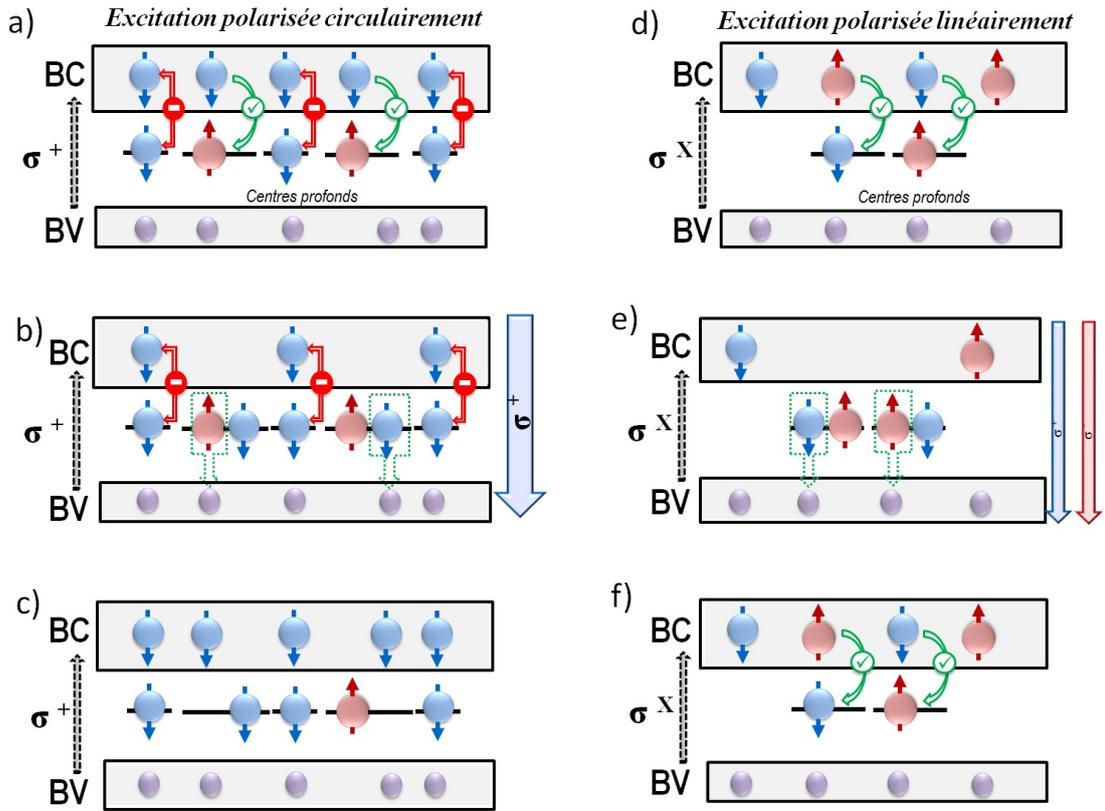


FIGURE 2.1 – Représentation du mécanisme de la recombinaison dépendante de spin sous excitation circulaire et linéaire.

sont anti-parallèles, la capture forme un singulet et est très efficace, typiquement de l'ordre de quelques picosecondes. Le processus de capture d'électrons dépend donc du spin (Figure 2.1 (b)).

4. Après la capture, les centres profonds peuvent annihiler l'un des électrons par une recombinaison avec un trou de bande de valence non polarisé (le temps de relaxation du spin du trou est très rapide, de l'ordre de 1 ps^1). Cette recombinaison est donc indépendante du spin. Le centre paramagnétique se retrouve à nouveau avec un seul électron résidant.
5. Comme la capture d'électrons libres sur le centre est dépendante du spin mais le processus de recombinaison d'un électron piégé sur le centre avec un trou est indépendant du spin, ceci conduit à une polarisation dynamique des centres (Figure 2.1 (c)), c'est-à-dire, $P_{Centres} > 0$.
6. Une fois que les centres sont entièrement polarisés en spin, aucun autre électron de

1. En raison de la très grande masse effective du trou et du grand couplage spin-orbite dans les semiconducteurs III-V, le temps de relaxation du spin du trou est beaucoup plus court que celui de l'électron [37, 38]

conduction ne peut être capturé (à condition que la polarisation des électrons des centres soit préservée pendant la durée de vie du spin des électrons de conduction). Dans ce régime, le système fonctionne comme un filtre de spin : un électron de conduction qui perd son orientation en spin initiale est immédiatement capturé par les centres profonds polarisés en spin et une forte polarisation de spin des électrons de conduction est maintenue.

La situation est cependant complètement différente si l'échantillon est excité par une excitation polarisée linéairement. Maintenant, aucune polarisation de spin de la bande de conduction ne peut être créée car un nombre égal d'électrons spin-up et spin-down est photogénéré. Ces électrons libres non polarisés peuvent tous être capturés par les centres profonds non polarisés avec une probabilité égale : aucune polarisation en spin des défauts ne peut être obtenue. Il est clair que la SDR affecte fortement la densité et la polarisation des électrons de conduction et influe donc sur les propriétés à la fois de photoconductivité et de photoluminescence des matériaux. Une intensité et une polarisation plus fortes sont attendues pour la photoluminescence bande à bande sous une excitation polarisée circulairement par rapport à une polarisation linéaire.

Un paramètre pratique pour caractériser la SDR est le ratio de recombinaison dépendant du spin qui exprime le rapport entre l'intensité totale de la photoluminescence (ou photoconductivité) suite à une excitation lumineuse polarisée circulairement σ^+ et l'intensité totale de la photoluminescence (ou photoconductivité) suite à une excitation lumineuse polarisée linéairement σ^X . Ce coefficient est donné par :

$$SDR_r = \frac{I(\sigma^+)}{I(\sigma^X)} \quad (2.1)$$

où $I(\sigma^+)$ et $I(\sigma^X)$ sont les intensités de photoluminescence (ou photoconductivité) sous excitation circulaire et linéaire respectivement.

L'efficacité de la SDR dépend de l'intensité d'excitation. Comme le montre la Figure 2.2 (a) pour notre échantillon², quand la densité d'électrons photogénérés polarisés en spin est très faible par rapport à la densité des centres paramagnétiques, la polarisation dynamique des centres ne se produit pas. Dans ce cas le SDR_r est de l'ordre de 100%. La SDR sature pour une puissance d'excitation de 30mW en atteignant une valeur remarquable d'environ 500%. Pour des puissances plus élevées, une diminution du SDR_r est observée car la densité des électrons photogénérés devient trop importante par rapport aux centres paramagnétiques et la relaxation de spin des porteurs libres limite l'efficacité de la SDR.

2. Une description de la structure de l'échantillon est donnée dans la sous-section 2.4.1

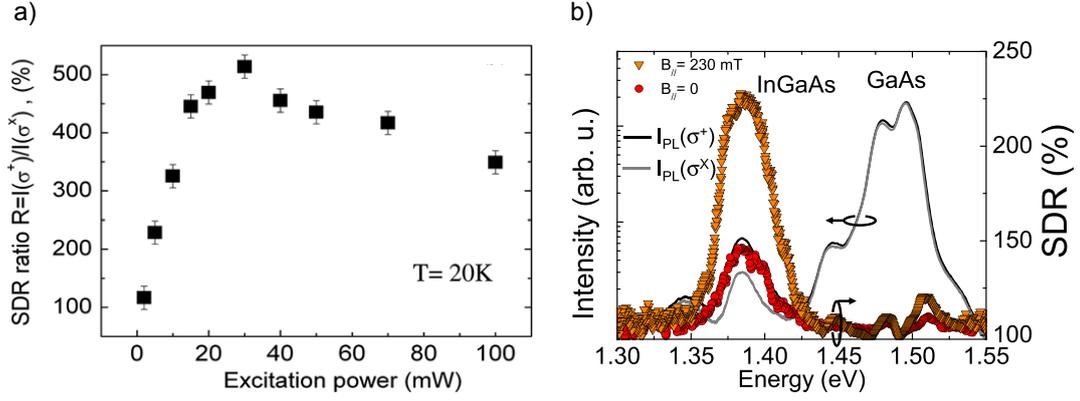


FIGURE 2.2 – a) Évolution du rapport de la recombinaison dépendante de spin SDR_r , en fonction de la puissance d’excitation pour l’échantillon utilisé dans notre étude. b) L’intensité de photoluminescence enregistrée sous excitation circulaire (ligne noire) et linéaire (ligne grise) pour un échantillon de InGaAs d’épaisseur 50 nm encapsulé dans GaAs sous un champ magnétique externe de 230 mT en configuration Faraday. Les triangles reproduisent le ratio SDR_r correspondant. Les cercles présentent le ratio SDR_r mesuré dans les mêmes conditions sans le champ magnétique externe.

2.2 Rôle de l’interaction hyperfine

Quand un électron (spin $S_c=1/2$) est lié à un défaut profond de Ga_i^{2+} (spin $I=3/2$), sa fonction d’onde est fortement localisée [20, 39, 40] et nous pouvons considérer que son spin interagit principalement avec le noyau Ga correspondant, donnant des états quantiques couplés électron-noyau via l’interaction hyperfine (IHF). L’interaction hyperfine $\mathcal{A}\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_c$ (où \mathcal{A} , $\hat{\mathbf{I}}$ et $\hat{\mathbf{S}}_c$ sont respectivement la constante d’interaction hyperfine, les opérateurs de spin du noyau de gallium et de l’électron piégé) entre l’électron localisé et l’interstitiel Ga_i^{2+} dans l’Hamiltonien donne lieu aux huit états propres du moment cinétique total $J = 1$ ou $J = 2$ clivés par l’énergie d’interaction hyperfine $E_{hf} = 2\mathcal{A}$ (Figure 2.3 (c)) :

$$|1, 1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.2)$$

$$|1, 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.3)$$

$$|1, -1\rangle = -\frac{1}{2} \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| -\frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.4)$$

$$|2, 2\rangle = \left| +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.5)$$

$$|2, 1\rangle = \frac{1}{2} \left| +\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.6)$$

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.7)$$

$$|2, -1\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left| -\frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.8)$$

$$|2, -2\rangle = \left| -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (2.9)$$

Ici, les termes de gauche $|j, j_z\rangle$ représentent les états propres du moment angulaire total j et des composantes j_z , alors que les termes de droite $|m, s\rangle$ représentent les composantes selon l'axe z du spin des noyaux et des électrons piégés. Nous notons donc qu'il n'est pas possible de raisonner en simple terme de spin de l'électron piégé S_c car les états propres du système sont mélangés. Il en résulte :

1. (i) une réduction de la polarisation de spin des électrons piégés,
2. (ii) la possibilité de polariser dynamiquement en spin les noyaux de gallium à travers le "flip-flop" de spin électron-noyau fournissant un moyen de manipulation quantique d'un système de spin électron-noyau.

De façon schématique, l'influence de l'IHF sur la polarisation en spin des électrons piégés pourrait être représentée comme un électron dont le spin n'est pas purement "up" ni "down" (Figure 2.3 (a)). Le filtrage de spin est dégradé par rapport à une description simple car pour chaque état propre du système couplé, il y a toujours la possibilité de capturer un électron de conduction "up" ou "down" avec une probabilité différente donnée par les coefficients des termes à droite des équations précédentes.

Le système global dont le schéma est reporté dans la Figure 2.3 (b) où la SDR est au centre, peut donc être décrit par les électrons de conduction qui interagissent avec un système couplé en interaction forte constitué par les états propres de l'IHF entre un spin électronique et un spin atomique.

Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué en configuration Faraday (champ magnétique parallèle à la direction du spin photogénéré, qui coïncide ici avec l'axe de croissance), le mélange dû à l'interaction hyperfine diminue progressivement à mesure que le terme Zeeman devient prédominant : l'IHF est donc progressivement affaiblie et la SDR regagne en efficacité. La Figure 2.2 (b) montre une augmentation importante du SDR_r en présence d'un champ magnétique en configuration Faraday pour un échantillon de InGaAs avec des défauts

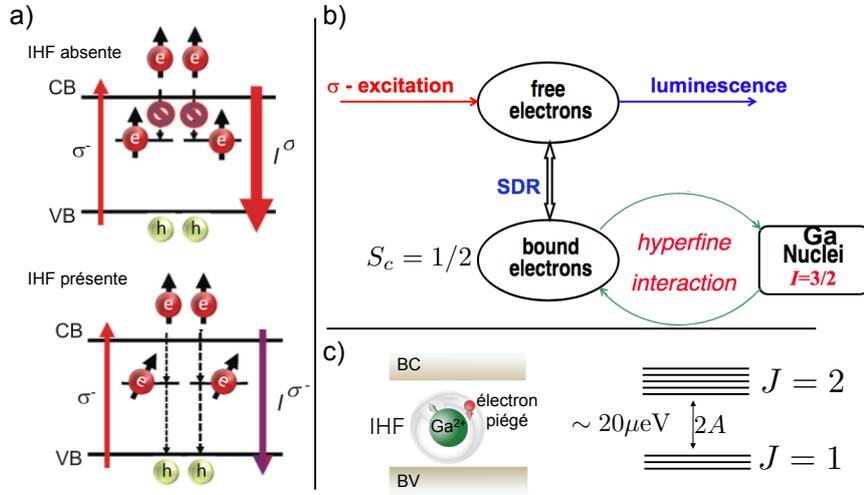


FIGURE 2.3 – a) Influence de l’IHF sur la polarisation en spin des électrons piégés b) Représentation du système total avec SDR et IHF c) États propres du moment cinétique total $j = 1$ ou $j = 2$.

paramagnétiques de Ga^{2+} implantés par la technique de l’implantation ionique. Pour des valeurs de champ magnétique suffisamment élevées, l’électron et le noyau sont effectivement découplés et les états purs de spin électronique et nucléaire deviennent les états propres du système. La description simplifiée de la SDR reportée ci-dessus devient donc exacte.

Le changement de la nature des états propres du centre paramagnétique est décrit dans la Figure 2.4 où les énergies des états propres du centre paramagnétique sont tracées en fonction du champ magnétique appliqué en configuration Faraday. Nous notons qu’à partir d’un champ magnétique $B_z \geq 100\text{mT}$, les spins de l’électron et du noyau sont effectivement découplés.

Nous nous proposons ici d’utiliser la SDR comme un moyen pour sonder la dynamique du spin des électrons piégés dans les centres paramagnétiques et de tracer directement les caractéristiques dynamiques de l’IHF. La stratégie de mesure proposée est basée sur un travail théorique très récent [42] réalisé en collaboration avec l’Institut Ioffe de Saint-Pétersbourg (Russie) et l’Université Autonome Métropolitaine de Mexico (Mexique). La mesure repose sur une technique pompe-sonde de photoluminescence et permet de tracer la dynamique de l’IHF via l’enregistrement de la variation de l’intensité de la PL bande à bande en fonction du délai entre la pompe et la sonde. Comme démontré dans la suite de ce chapitre, les variations d’intensité de photoluminescence peuvent être directement liées aux oscillations cohérentes du système électron-noyau de gallium induites par l’interaction hyperfine.

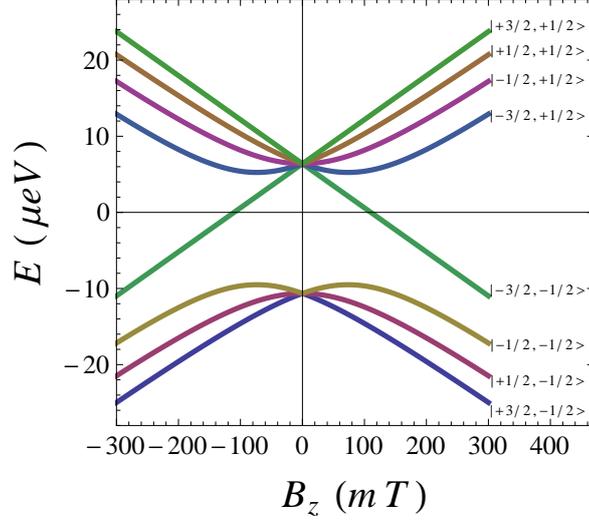


FIGURE 2.4 – Calcul de l'évolution de l'énergie des états propres du centre paramagnétique en fonction d'un champ magnétique B_z appliqué en configuration Faraday. Pour des valeurs de champ magnétique suffisamment élevées, l'électron et le noyau sont effectivement découplés et les états purs de spin électronique et nucléaire sont maintenant les états propres du système. Les $|I_z, S_z\rangle$ sur la droite de chaque niveau d'énergie représentent les valeurs de la projection le long de l'axe z du spin nucléaire et électronique respectivement [41].

2.3 Principe de détection optique des oscillations cohérentes électron-noyau par photoluminescence pompe-sonde

Le principe de la mesure est décrit dans le schéma de la Figure 2.6 et est basé sur les considérations suivantes :

Comme précédemment détaillé, l'interaction hyperfine $H_{IHF} = \mathcal{A}\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_c$ d'un atome de gallium avec un spin $I=3/2$ et un électron de spin $S_c=1/2$ (où \mathcal{A} est la constante du couplage hyperfin) donne lieu à un système à huit niveaux en triplet et quintet clivés en champ magnétique externe nul :

$$|J, M\rangle = \sum_{s,m} C_{s,m,M}^{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, J} |I_z, s_z\rangle \quad (I_z = \pm 1/2, \pm 3/2, s_z = \pm 1/2)$$

avec $J=1,2$ le spin total et $C_{s,m,M}^{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, J}$ les coefficients de Clebsch-Gordan.

La préparation de la polarisation en spin du système se déroule en trois étapes (Figure 2.5) :

(i) Avant l'excitation par l'impulsion pompe, les huit états hyperfins sont statistiquement équi-peuplés (Figure 2.5 "Etats non polarisés").

(ii) Lorsque le système est excité par une impulsion pompe picoseconde polarisée circulai-

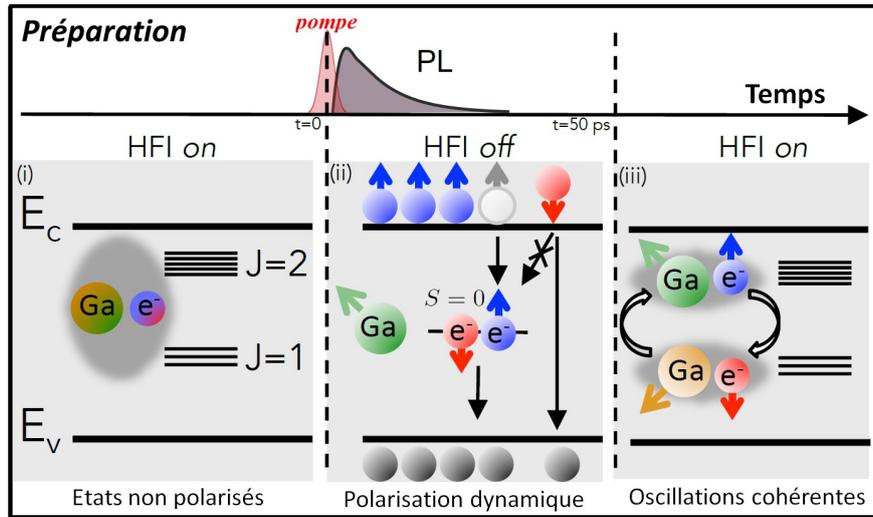


FIGURE 2.5 – Étapes de la préparation de la polarisation en spin du système.

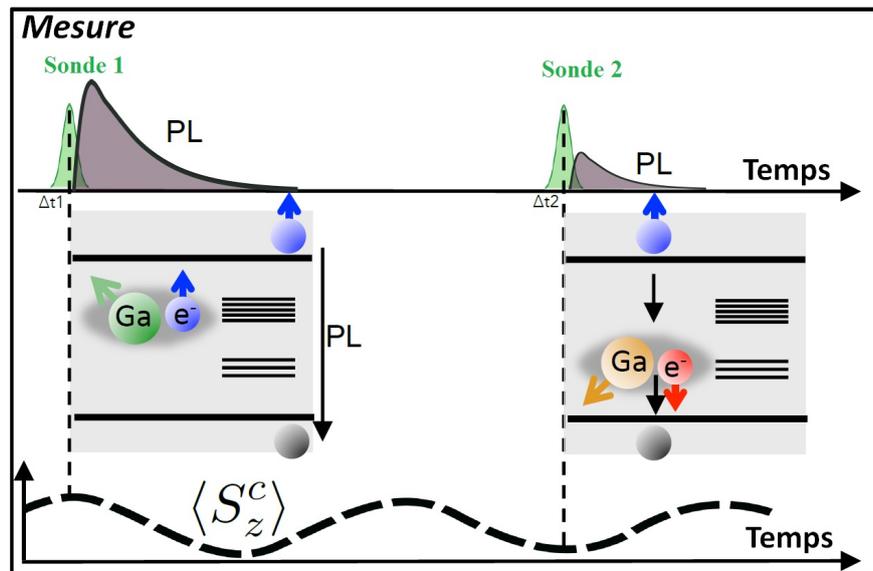


FIGURE 2.6 – Représentation schématique de la technique de détection des oscillations induites par l'interaction hyperfine du système électron-noyau du défaut paramagnétique.

rement gauche d'énergie supérieure à l'énergie du gap (Figure 2.5 "Polarisation dynamique"), il y aura une création d'électrons dans la bande de conduction avec une orientation en spin préférentiellement "up" selon les règles de sélection optiques (nous rappelons que les trous sont considérés comme non polarisés car leur dépolarisation est quasi instantanée à cette échelle de temps ($\tau_h \sim 1$ ps) [37, 38]). Les électrons de la bande de conduction vont être capturés très rapidement par les défauts interstitiels du gallium ($\tau_{capture} \sim 20$ ps) [19, 35] si leur orientation en spin est antiparallèle à celle de l'électron sur le défaut. Ils forment alors un

singulet : le couplage hyperfin est maintenant nul³. Les états de spin d'électrons des centres paramagnétiques sont alors découplés.

(iii) Il suit une recombinaison rapide de l'un des deux électrons piégés avec un trou de valence non polarisé ($\tau_h \sim 30\text{ps}$) [19, 35]. A cause de la photogénération d'une polarisation en spin des électrons de conduction par la pompe, la recombinaison dépendante du spin entraîne statistiquement une polarisation en spin des électrons piégés de même orientation que les électrons de conduction selon le mécanisme de la SDR précédemment décrit dans la sous-section 2.1.1 [19, 41]. L'interaction hyperfine est maintenant à nouveau active. A la réactivation de l'interaction hyperfine, l'état de spin d'électron du centre paramagnétique sera projeté sur les états propres du spin total $|J, M\rangle$ ce qui conduit à une superposition d'états entre les $J = 1$ et $J = 2$ des niveaux hyperfins ($\tau_h \cdot 2\mathcal{A}/h \ll 1$). À ce stade, le système quantique oscille périodiquement entre les états $J = 1$ et $J = 2$ entraînant des oscillations de \hat{S}_z^c entre les états $\pm 1/2$ (Figure 2.5 "Oscillations cohérentes"). Comme l'énergie d'interaction hyperfine est de l'ordre de $2\mathcal{A} \sim 15 \mu\text{eV}$ [43], le temps de préparation des centres paramagnétiques ($\sim 30\text{-}40 \text{ ps}$ [19]) est considérablement plus court que la période d'oscillation $T = h/2\mathcal{A} \sim 250 \text{ ps}$.

Nous décrivons maintenant l'étape de la mesure des oscillations cohérentes (Figure 2.6). Une impulsion sonde picoseconde de même polarisation et énergie de l'impulsion pompe peut rencontrer deux configurations extrêmes :

1. Dans la première (Figure 2.6, sonde1), la majorité des spins sur les centres paramagnétiques ont la même orientation que les spins d'électron de conduction, ce qui va empêcher la capture des électrons de conduction par les centres paramagnétiques. L'intensité de la photoluminescence bande à bande sera donc exaltée.
2. Dans la seconde configuration (Figure 2.6, sonde2), la majorité des centres paramagnétiques a une orientation de spin opposée à celles des spins des électrons de conduction, ce qui favorise la capture des électrons de conduction par les centres paramagnétiques. L'intensité de la photoluminescence bande à bande sera maintenant réduite à cause de la diminution de la population d'électrons de conduction.

En traçant la variation de l'intensité de photoluminescence en fonction du délai entre pompe et sonde nous reconstruisons donc la dynamique cohérente du système électron-noyau de gallium en interaction hyperfine.

Notons que, si l'impulsion de la pompe est de polarisation linéaire, aucune polarisation dynamique ne peut intervenir et la recombinaison dépendante de spin de l'impulsion de la

3. Étant donné que le spin totale du singulet d'électrons piégés $S_c = 0$, l'interaction hyperfine donnée par $H_{IHF} = \mathcal{A}\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_c$ devient nulle

sonde ne dépendra pas du délai.

Les techniques standards pour identifier la nature des défauts ponctuels et mettre en évidence leurs signatures sont :

1. La spectroscopie par résonance paramagnétique électrique (RPE) [43] : elle permet d'observer des centres paramagnétiques ; le spectromètre RPE contient une source de champ magnétique variable, une source de fréquence constante et un détecteur pour mesurer l'absorption de l'onde hyperfréquence .
2. La spectroscopie par résonance magnétique détectée optiquement (ODMR) [44] : elle permet d'observer les centres radiatifs dans leur état excité. D'une part, une source hyperfréquence permet de créer des transitions entre les sous-niveaux Zeeman d'un état excité pour un échantillon placé dans une cavité et soumis à un champ magnétique externe. D'autre part, l'échantillon est excité par une source laser. Le signal de photoluminescence est mesuré à l'aide d'un photomultiplicateur indiquant la variation d'intensité. Cette technique a été utilisée afin de démontrer la nature des impuretés de Cr^{4+} dans SiC et GaN [45] par exemple.

En tenant compte de la faible aimantation des spins nucléaires, ces méthodes ont montré une très faible sensibilité malgré les tentatives pour améliorer la détection en utilisant de fortes intensités de champ magnétique et en travaillant à basse température. La technique que nous proposons ici, même si utilisable a priori dans de système présentant un fort taux de SDR, a l'avantage d'être exclusivement optique et ne pas nécessiter de champ magnétique externe qui pourrait influencer les paramètres d'oscillation et de relaxation de spin électronique et nucléaire.

2.4 Dispositif Expérimental

2.4.1 Description de l'échantillon étudié

Toutes les mesures ont été effectuées sur un échantillon réalisé par l'équipe de V. Ustinov à l'institut physico-technique Ioffe à St Saint-Pétersbourg. Il s'agit d'une couche massive de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, de 100 nm d'épaisseur ne contenant que quelques pourcents d'azote ($x=0.021$), epitaxié sur substrat de GaAs orienté (001). L'échantillon est élaboré par épitaxie par jets moléculaires (EJM) avec une température de croissance de 430-450 °C. L'échantillon a subi ensuite un recuit thermique rapide (RTA) à une température de 700-720 °C pendant 3 minutes.

2.4.2 Banc de mesure

Le montage expérimental est illustré dans la Figure 2.7. Il permet d'effectuer des mesures en spectroscopie pompe-sonde en photoluminescence résolue en temps. Pour cela, nous utilisons comme laser d'excitation un laser impulsionnel à modes bloqués Titane-Saphir (Ti : Sa) à une longueur d'onde d'excitation de 850 nm (voir annexe A). Le faisceau du laser est partagé en deux impulsions pompe et sonde dont la polarisation peut être fixée indépendamment à l'aide de lames à retard. Nous avons utilisé une puissance moyenne d'excitation identique pour la pompe et la sonde de 4 mW, loin de la saturation de la SDR, car expérimentalement et théoriquement [46] cela s'est démontré être la condition la plus favorable pour l'observation claire des oscillations. Les deux impulsions sont décalées temporellement via une ligne à retard qui est introduite sur le trajet de la sonde permettant le contrôle du délai Δt . Les deux impulsions sont ensuite focalisées et superposées sur l'échantillon placé dans le cryostat. Notre étude a été effectuée à basse température ($T= 6K$) avec un spot laser d'environ $50 \mu m$ de diamètre.

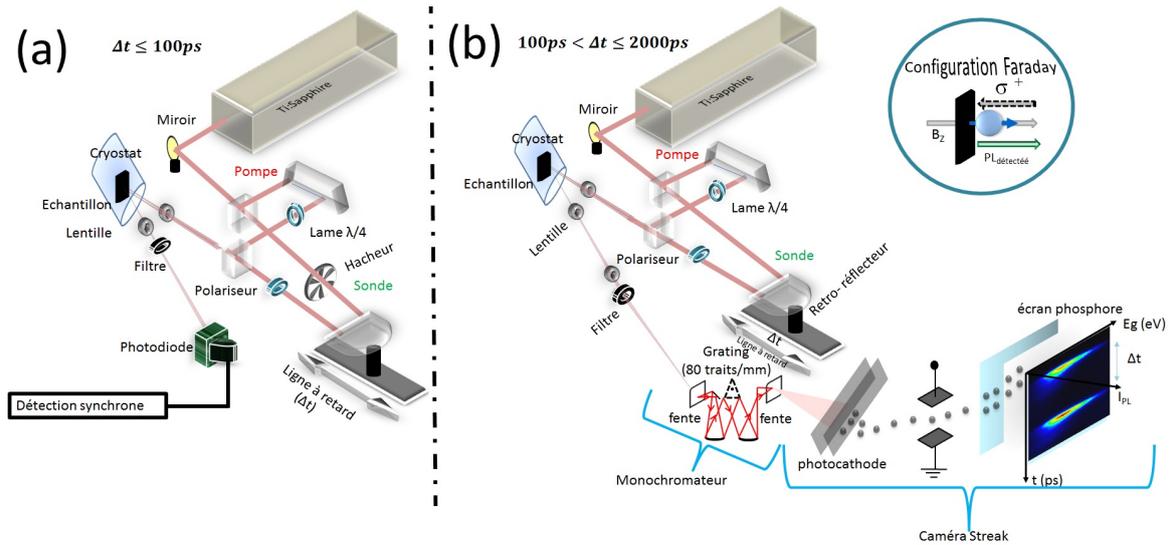


FIGURE 2.7 – Montage expérimental de spectroscopie pompe-sonde en photoluminescence.

Le signal de la photoluminescence I_{PL} est dispersé par un spectromètre dont le réseau comporte 80 traits/mm puis détecté par une caméra à balayage de fente (ou streak caméra) permettant l'analyse de l'évolution temporelle avec une résolution temporelle d'environ 8 ps (voir annexe A). Pour les délais très courts ($\Delta t < 100 ps$), pour lesquels les intensités de PL des deux impulsions peuvent se chevaucher partiellement temporellement, l'impulsion de la sonde a été modulée par un hacheur mécanique, et son intensité de PL a été mesurée avec une photodiode couplée à un filtre spectrale passe haut et connectée à une détection synchrone.

Afin de mettre en évidence les caractéristiques de l'IHF, nous avons mesuré l'intensité de photoluminescence induite par une impulsion sonde polarisée circulairement en fonction :

- (i) du délai entre les impulsions de la pompe et de la sonde,
- (ii) de l'hélicité de l'impulsion de la pompe.

L'influence de la polarisation de l'impulsion pompe sur l'intensité de PL de la sonde (I_{PL}^{pr} pour probe PL intensity) est alors caractérisée par le rapport :

$$R(\Delta t) = \frac{I_{PL}^{pr}(\sigma^+, \sigma^+, \Delta t)}{I_{PL}^{pr}(\pi, \sigma^+, \Delta t)} \quad (2.10)$$

où $(\sigma^+/\pi, \sigma^+, \Delta t)$ représentent, respectivement, la polarisation de l'impulsion pompe (circulaire ou linéaire), la polarisation de l'impulsion sonde (circulaire) et le délai entre les deux impulsions. Pour des délais pompe-sonde suffisamment grands, c'est-à-dire, lorsque $\Delta t > \tau_d$ où τ_d représente le temps de déclin des électrons de conduction (dans notre cas expérimental $\tau_d \sim 50ps$), $R(\Delta t)$ sonde la mémoire de spin du système électron-noyau car tous les porteurs ont recombinaison.

2.5 Résultats expérimentaux

2.5.1 Mise en évidence de l'influence de la pompe

Dans la Figure 2.8, nous présentons un exemple de dynamique de PL des impulsions pompe et sonde avec un délai de $\Delta t=260$ ps pour différentes combinaisons de polarisation de la pompe et de la sonde à $T=6$ K. Plusieurs aspects peuvent être remarqués.

Si nous nous concentrons d'abord sur l'impulsion pompe, nous pouvons noter l'effet typique de la SDR : suite à une excitation pompe polarisée circulairement (σ^+ , courbe noire ou rouge), la dynamique de PL est à la fois plus intense et son déclin plus long par rapport à la PL issue d'une impulsion linéairement polarisée de la même puissance (π , courbe bleue ou jaune). Comme souligné précédemment, nous sommes dans des conditions lointaines du maximum de la SDR⁴. Toutefois, le phénomène reste présent, ce qui est crucial pour observer une influence sur la sonde.

Nous portons maintenant notre attention sur la PL issue de l'impulsion sonde. Différents phénomènes importants sont ici à souligner :

4. Le rapport du temps de déclin de la PL entre une excitation circulaire et linéaire peut atteindre des valeurs supérieures à 4 déjà à température ambiante [34] à la saturation de la SDR. Pour cet échantillon, la saturation est atteinte à une puissance d'excitation $P_{exc}=30$ mW.

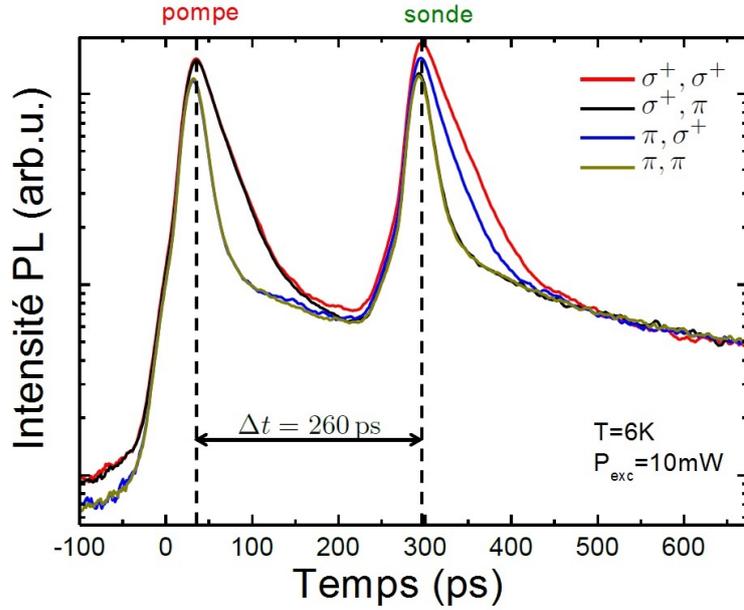


FIGURE 2.8 – Illustration des dynamiques de la photoluminescence suite à différentes conditions d’excitation.

(i) Si l’impulsion pompe est polarisée linéairement, nous retrouvons pour la dynamique de la PL issue de l’impulsion sonde un effet SDR tout à fait similaire à celui observé pour la PL de la pompe (courbes bleue et jaune). Ceci est attendu car si l’impulsion pompe est linéaire, aucun effet de polarisation de centre paramagnétique ne peut intervenir.

(ii) Si toutefois la pompe est polarisée circulairement, nous remarquons que la dynamique de PL issue de l’impulsion sonde est amplifiée. Comme l’importance de la SDR est liée au degré de polarisation des centres paramagnétiques, nous pouvons ici affirmer qu’un effet mémoire du spin des centres paramagnétiques est perdu après la recombinaison des porteurs libres de la pompe pour ce délai.

(iii) Il est aussi intéressant de remarquer que l’influence d’une pompe polarisée circulairement n’est observée que pour une impulsion sonde de la même hélicité (courbe rouge). La dynamique de la PL de la sonde polarisée linéairement n’est pas influencée par la polarisation de la pompe. Ceci est cohérent avec le fait qu’une excitation linéaire a comme effet la destruction de toute polarisation en spin des centres paramagnétiques (courbes noire et jaune).

(iv) Nous pouvons enfin noter que la sonde elle-même n’a pas d’influence sur la dynamique de la pompe (courbes noire et rouge). Vu que la séparation entre deux impulsions laser est de 12 ns, nous pouvons affirmer que la mémoire en spin des centres paramagnétiques est inférieure à ce délai.

2.5.2 Influence du délai

En Figure 2.9, nous présentons deux mesures d'intensités de la photoluminescence intégrées temporellement de l'impulsion sonde après une impulsion pompe polarisée circulairement ou linéairement pour (a) un délai $\Delta t=150$ ps et (b) $\Delta t=250$ ps. Nous constatons que l'effet d'amplification de l'intensité de PL de la sonde n'est pas constant et qu'il est plus prononcé pour le délai plus grand, ce qui nous amène à conclure que l'effet mémoire de la polarisation en spin des centres paramagnétiques n'est pas la seule origine du phénomène.

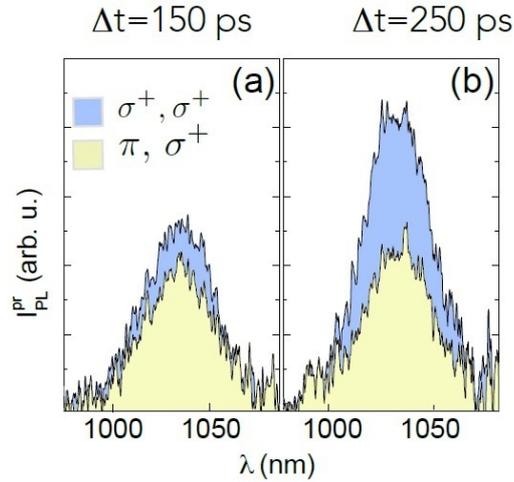


FIGURE 2.9 – Intensités de la photoluminescence de l'impulsion sonde après une impulsion pompe polarisée circulairement (bleue) ou linéairement (jaune) aux délais 150 ps (a) et 250 ps (b).

Afin de clarifier l'influence du délai, nous avons systématiquement mesuré l'intensité de PL de l'impulsion sonde en fonction du délai entre $\Delta t=20$ ps et $\Delta t=2000$ ps. La Figure 2.10 présente le résultat de ces mesures en présentant l'évolution du rapport $R(\Delta t)$ en fonction du délai. Nous pouvons remarquer que la courbe présente une allure oscillante qui démontre que l'intensité de PL de la sonde peut être périodiquement amplifiée ou réduite en ajustant le délai (Δt) lorsque l'impulsion de la pompe est polarisée circulairement. Pour des délais Δt plus longs, les oscillations perdent en visibilité, et une diminution monotone de l'effet d'amplification est observée. De plus, ces oscillations ne sont pas constituées par une seule fréquence mais de battements de fréquence (particulièrement visibles dans l'intervalle de délai 400-600 ps).

Compte tenu de la discussion de la section 2.3, ces oscillations tracent l'évolution des oscillations cohérentes du système électron-noyau du centre paramagnétique. Dans la section suivante nous donnons une première modélisation analytique du phénomène afin d'expliquer à la fois le comportement oscillant et le déclin en fonction du délai.

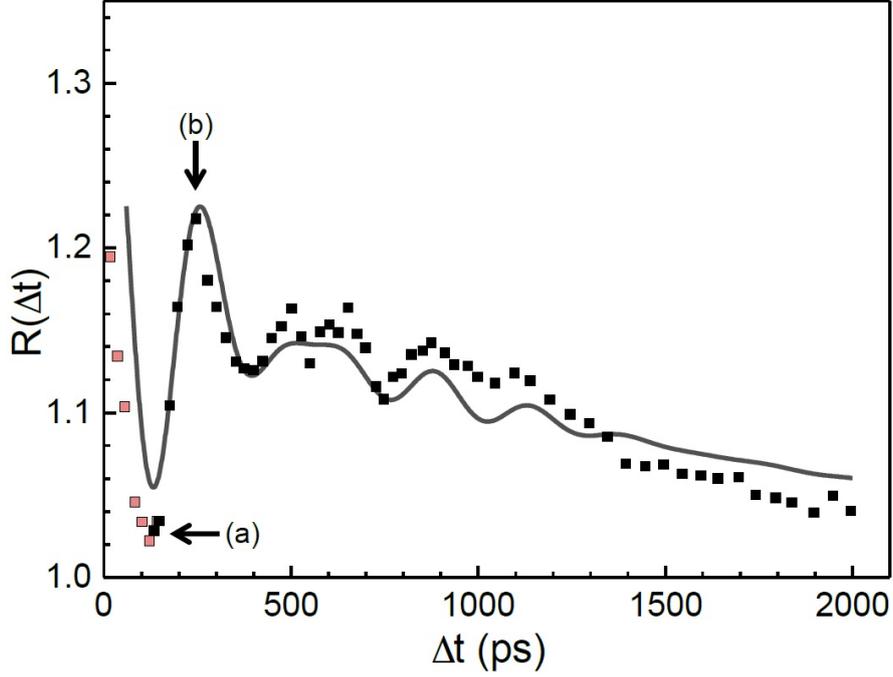


FIGURE 2.10 – Rapport $R(\Delta t)$ mesuré suite à une impulsion pompe polarisée circulairement mesuré en fonction du délai Δt . Les symboles noirs (rouges) représentent les données mesurées avec la configuration de la caméra à balayage (photodiode). La ligne noire correspond aux données selon l'équation (2.10).

2.5.3 Description analytique par les équations dynamiques

Nous pouvons obtenir une compréhension qualitative et analytique du comportement oscillant de $R(\Delta t)$ selon l'argument suivant : en négligeant la relaxation de spin électronique, les équations dynamiques décrivant les densités d'électrons de conduction peuvent être décrites par :

$$\begin{aligned} \frac{dn_+}{dt} + 2c_n n_+ N_- + \gamma_r n_+ p &= 0 \\ \frac{dn_-}{dt} + 2c_n n_- N_+ + \gamma_r n_- p &= 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

où $n_{\pm}(t)$ sont les densités des électrons photogénérés par l'impulsion sonde avec spin up (+) et spin down (-) à un délai (Δt), c_n représente le taux de capture des électrons de conduction sur les centres paramagnétiques, p la densité de trous, γ_r la constante de recombinaison bimoléculaire, N_{\pm} représente la densité de centres paramagnétiques avec un seul spin (up ou down) piégé et satisfaisant à la contrainte $N_+ + N_- = N_1$ avec N_1 la densité totale des centres avec un seul électron. Les densités N_+ et N_- sont *différentes* si l'impulsion pompe initiale est polarisée circulairement et *identiques* pour une excitation de pompe polarisée linéairement.

Puisque (i) la capture d'électrons est beaucoup plus efficace que la recombinaison bande à bande et (ii) N_{\pm} varie lentement pendant le temps de capture $(c_n N_{\pm})^{-1}$, la dépendance temporelle de n_{\pm} est décrite par :

$$n_{\pm}^{\text{sonde}} \exp\{-2c_n N_{\mp}(\Delta t)t\} \quad (2.12)$$

où n_{\pm}^{sonde} représentent les densités d'électrons photogénérés par l'impulsion sonde.

Pour une excitation suffisamment faible, le rapport $R(\Delta t)$ est décrit par :

$$R(\Delta t) - 1 \propto (n_{+}^{\text{sonde}} - n_{-}^{\text{sonde}}) [N_{+}(\Delta t) - N_{-}(\Delta t)] \quad (2.13)$$

Dans le cas d'impulsions pompe polarisées circulairement, les valeurs $N_{\pm}(\Delta t)$ sont constituées d'une composante oscillante et d'une composante non-oscillatante :

$$N_{\pm}(\Delta t) = N_{\pm,0} \pm \frac{\delta N}{2} \cos(\Omega \Delta t) \quad (2.14)$$

où $\hbar\Omega = 2\mathcal{A}$ représente le clivage hyperfin entre le quintet et triplet du spin total du système électron-noyau (Figure 2.3 (c)).

L'utilisation de l'approche de la matrice densité pour le système de spin va nous permettre de comprendre les oscillations temporelles de $N_{\pm}(\Delta t)$:

A l'équilibre, la densité de spin des centres avec un seul électron $\rho_{J',M';J,M}$ est diagonale avec des sous-niveaux également peuplés : $\rho_{J',M';J,M} = (N_1/8)\delta_{J'J}\delta_{M'M}$. L'impulsion pompe permet de photogénérer des électrons dans la bande de conduction avec des densités n_{\pm}^{pompe} .

Si nous supposons que la mesure est faite à une puissance très faible par rapport à la puissance de saturation de la SDR, alors la condition $n^{\text{pompe}} < N_c$ est satisfaite, avec N_c la densité totale des centres paramagnétiques. Les électrons de conduction sont très rapidement capturés par les centres paramagnétiques avec un seul électron selon l'équation (2.11) en formant des centres possédant un singulet d'électrons de densité $N_2 = n_{+}^{\text{pompe}} + n_{-}^{\text{pompe}}$.

Immédiatement après l'excitation, à $\Delta t = 0$, nous obtenons $N_{\pm}(0) = N_c/2 - n_{\mp}^{\text{pompe}}$. Cette dernière expression peut être réécrite comme :

$$N_{\pm}(0) = \sum_m \rho_{\pm\frac{1}{2},m;\pm\frac{1}{2},m}(0) \quad (2.15)$$

en termes de la matrice densité $\rho_{s',m';s,m}(0) = \delta_{s's}\delta_{m'm} (N_c/8 - n_{-s}^{\text{pm}})$ écrite dans la base $|s, m\rangle$, où $s = \pm 1/2, m = \pm 1/2, \pm 3/2$, représentent les projections du spin d'électron et de spin

nucléaire dans l'axe z . Cette équation est exprimée comme suit dans la base $|J, M\rangle$:

$$N_{\pm}(0) = \sum_{mJ'J} D_{J',J;\pm 1/2,m} \rho_{J',m\pm\frac{1}{2};J,m\pm\frac{1}{2}}(0) \quad (2.16)$$

avec

$$D_{J',J;s,m} = C_{s,m,s+m}^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}J'} C_{s,m,s+m}^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}J} \quad (2.17)$$

où $C_{smM}^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}J}$ sont les coefficients Clebsch-Gordan. En négligeant la relaxation de spin nous pouvons écrire :

$$\rho_{J',M;J,M}(\Delta t) = \rho_{J',M;J,M}(0) e^{-i\Omega(J'-J)\Delta t} \quad (2.18)$$

Par conséquent, la partie oscillante de l'équation (2.14) est donnée par les éléments non-diagonaux de la matrice densité avec $J' \neq J$, ce qui donne :

$$N_{+,0} - N_{-,0} = \frac{3}{8} (n_+^{\text{pompe}} - n_-^{\text{pompe}}) \quad \delta N = \frac{5}{8} (n_+^{\text{pompe}} - n_-^{\text{pompe}}). \quad (2.19)$$

Finalement l'équation (2.13) devient :

$$R(\Delta t) - 1 = \alpha + \beta \cos(\Omega\Delta t) \quad (2.20)$$

où les coefficients α et β sont donnés respectivement par $P_i(N_{+,0} - N_{-,0})/N_c$ et $P_i\delta N/N_c$, avec P_i étant le taux de la polarisation initiale de spin des électrons de conduction :

$$P_i = (n_+^{\text{pompe}} - n_-^{\text{pompe}}) / (n_+^{\text{pompe}} + n_-^{\text{pompe}}) \quad (2.21)$$

En présence de deux isotopes, comme c'est le cas pour les atomes de gallium, la fonction cosinus doit être remplacée par une somme de deux fonctions de pulsations Ω_1 et Ω_2 avec des amplitudes f_1 et f_2 relatives aux deux isotopes. Finalement, si nous introduisons la possibilité de relaxation de spin des centres paramagnétiques, l'équation (2.20) devient :

$$R(\Delta t) - 1 = \alpha e^{-\Delta t/\tau_{sc}^*} + \beta e^{-\Delta t/T_2} [f_1 \cos(\Omega_1\Delta t) + f_2 \cos(\Omega_2\Delta t)]$$

où τ_{sc}^* est le temps de relaxation de spin d'un électron lié, et T_2 est le temps de décohérence des oscillations de spin électron-noyau qui est dû à des contributions d'élargissement homogène et inhomogène de l'interaction hyperfine.

Selon le mécanisme décrit, l'impulsion sonde polarisée circulairement va échantillonner le comportement oscillant du couplage hyperfin instantanément et à différents délais. Nous obtenons donc une modulation de l'intensité de la PL bande à bande de la sonde qui reflète directement la dynamique temporelle de l'IHF.

Ga _i location	A	B	C	D
\mathcal{A}_1 (Ga ⁶⁹) ($\times 10^{-4}$ cm ⁻¹)	745	1230	620	580
\mathcal{A}_2 (Ga ⁷¹) ($\times 10^{-4}$ cm ⁻¹)	968.5	1562	787.4	736.6

Tableau 2.1 – Les constantes d’interaction hyperfine pour les deux isotopes naturellement stables du gallium dans les quatre différentes configurations interstitielles se produisant dans les nitrures dilués (In)GaAsN [43].

Dans le cas des atomes de Ga, les deux isotopes stables ⁶⁹Ga et ⁷¹Ga ont les abondances relatives $f_1 = 0.6018$ et $f_2 = 0.3982$, et leurs constantes hyperfines diffèrent d’un facteur $A_2/A_1 = 1.27$. Dans un travail récent [43], l’équipe de W. Chen a démontré que différentes configurations d’interstitiels peuvent exister dans les nitrures dilués selon les différentes conditions de croissance et de recuit. Dans chaque configuration (voir Tableau 2.1), l’énergie d’interaction hyperfine mesurée par ODMR est différente en raison de l’environnement différent spécifique à chaque type d’interstitiel.

La Figure 2.11 donne le détail des mesures de $R(\Delta t)$ pour de courts délais superposés à un simple système de battement composé d’une somme de cosinus de pulsation des différentes configurations d’interstitiels.

Les données expérimentales présentent un premier phénomène d’interférences destructives dans la plage de 500 à 600 ps. Ceci nous permet d’exclure les configurations Ga_i-A et Ga_i-B caractérisées par des pulsations plus importantes, incompatibles avec nos résultats expérimentaux. Les configurations Ga_i-C et Ga_i-D ont des constantes hyperfines très proches, mais les résultats expérimentaux nous permettent d’affirmer sans ambiguïté que la configuration D est la plus dominante dans notre échantillon. Les meilleurs résultats de la modélisation sont obtenus avec les constantes hyperfines des défauts interstitiels du gallium en configuration D avec $\tau_{sc}^{(*)} = 1350$ ps et $T_2 = 350$ ps. Ceci prouve qu’une identification précise de la nature et de la configuration du défaut peut être obtenue par cette technique pompe sonde en photoluminescence.

Des mécanismes multiples pourraient être responsables de la perte de cohérence. Tout d’abord, la mesure trace les oscillations cohérentes de l’ensemble des centres Ga présents sous le point d’excitation, dont l’intensité varie fortement du centre du point d’excitation au bord. Deuxièmement, l’échantillonnage de l’IHF ne peut pas être considéré comme strictement instantané mais moyenné sur le temps de PL des électrons de conduction (τ_{PL}) ~ 50 ps ce qui nous permet seulement d’avoir une limite inférieure pour le temps de cohérence. Troisièmement, la perte de cohérence peut être attribuée à la nature stochastique du piégeage et de recombinaison. Enfin, il peut y avoir des inhomogénéités entre les centres ce qui provoque de légères fluctuations de la constante du couplage hyperfin.

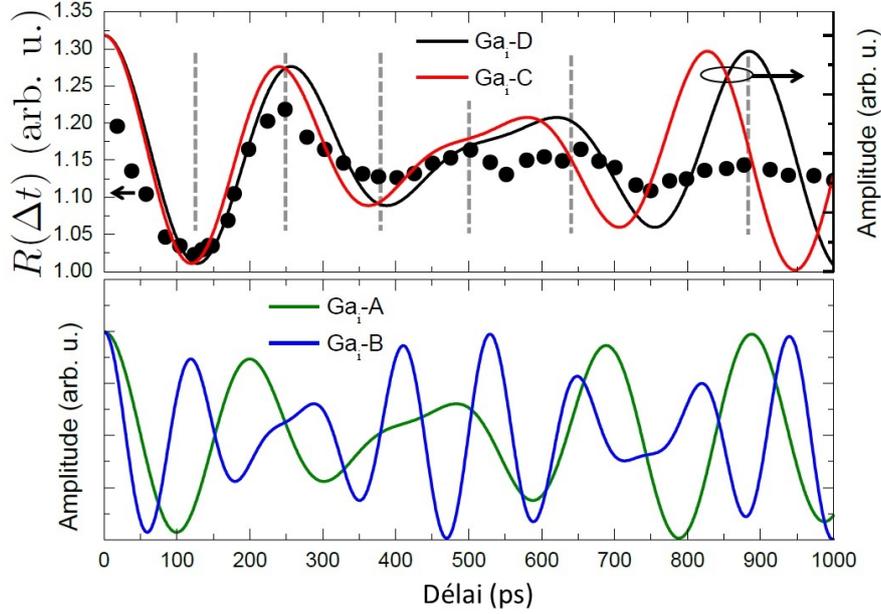


FIGURE 2.11 – Détail des données expérimentales pour des délais courts, (cercles) superposés à des fonctions cosinus représentant des battements aux fréquences des différentes configurations interstitielles. Les lignes pointillées verticales indiquent la position des extrêmes des données expérimentales.

2.5.4 Influence d'un champ magnétique en configuration Faraday

Dans cette seconde partie de l'étude, nous avons positionné l'échantillon dans une configuration Faraday (voir Figure 2.7). Les résultats de nos mesures expérimentales suite à l'application d'un faible champ magnétique $B=65\text{mT}$ sont présentés dans la Figure 2.12 (a) montrant l'évolution de $R(\Delta(t))$ pour $B=0\text{mT}$ et $B=65\text{mT}$. La Figure 2.12 (b) présente les résultats des simulations effectuées par V. G. Ibarra-Sierra, J. C. Sandoval-Santana et A. Kunold d'Université Autonome Métropolitaine de Mexico (Mexique). En comparant les résultats avec et sans champ magnétique trois différences significatives apparaissent :

1. Le rapport SDR pour $B=65\text{ mT}$ est supérieur à celui sans champ magnétique ;
2. Le phénomène d'oscillation visible à $B=0\text{ mT}$ disparaît presque complètement avec l'application du champ magnétique ;
3. La relaxation de spin est plus lente dans le cas $B \neq 0\text{ mT}$.

Ces observations suggèrent que la présence d'un champ magnétique dans la configuration Faraday stabilise la polarisation de spin des électrons de conduction. Pour approfondir ce point, il serait souhaitable d'étendre la validité de l'équation(2.22) pour $B \neq 0\text{ mT}$. Cependant, même pour des valeurs de champ magnétique modérées, la description du phénomène devient rapidement très complexe. Un modèle basé sur l'approche de l'équation maîtresse (master

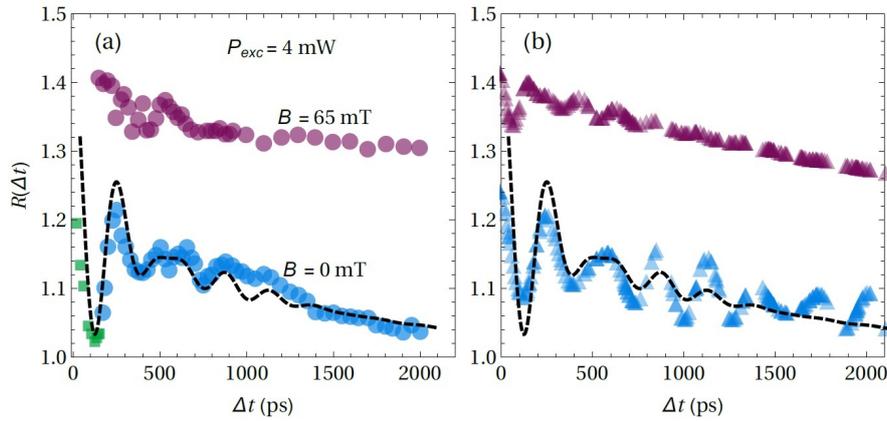


FIGURE 2.12 – Résultats de mesure (a) et de simulation (b) avec et sans champ magnétique.

equation) pour la matrice densité a été développé par l'équipe de A. Kunold (Université Autonome Métropolitaine de Mexico) en collaboration avec V. K. Kalevich, E.L. Ivchenko du Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg.

Dans ce modèle, l'interaction Zeeman et les mécanismes de relaxation dipolaire des noyaux sont pris entièrement compte. Quelques détails sur ce modèle sont donnés en Annexe B. Ici, nous montrons seulement en Figure 2.12 (b) le résultat de cette modélisation qui donne un ajustement très satisfaisant des données expérimentales.

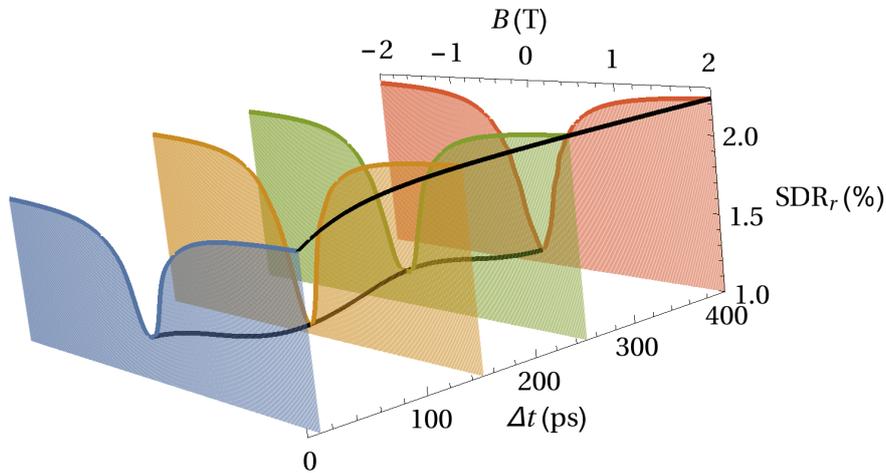


FIGURE 2.13 – Résultats de simulation en configuration de Faraday du SDR en fonction du champ magnétique pour $P_{exc} = 4\text{mW}$ pour les différents délais $\Delta t = 10\text{ ps}, 150\text{ ps}, 250\text{ ps}$ et 400 ps .

La Figure 2.13 donne l'allure de la SDR induit pour l'impulsion sonde en fonction du champ magnétique longitudinal pour une puissance de 4 mW à différents délais. L'efficacité

de la SDR augmente jusqu'à la saturation pour des valeurs du champ magnétique dont les énergies de Zeeman sont comparables à celles de l'interaction hyperfine, ce qui correspond à une valeur de $B_{sat} \sim 125$ mT dans le cas de GaAsN [40, 47]. Ceci est cohérent avec les résultats de la Figure 2.12 où la SDR présente des valeurs plus élevées pour $B=65$ mT par rapport à $B=0$ mT. Comme précédemment remarqué, les oscillations, très marquées quand $B = 0$ mT, disparaissent complètement pour $B \rightarrow \infty$. Des caractéristiques similaires d'amplification de la SDR par un champ magnétique en configuration Faraday ont été aussi observées dans des expériences de PL stationnaire par V. Kalevich [48]. Afin de renforcer l'argument sur le fait que le champ magnétique a un effet stabilisateur, A. Kunold propose la comparaison du taux de transfert du spin dû à l'IHF entre les électrons liés et les noyaux. Ce taux s'exprime [41] par :

$$(d\mathbf{J}/dt)_{IHF} = A \langle \hat{\mathbf{I}} \times \hat{\mathbf{S}}_c \rangle \quad (2.22)$$

La Figure 2.14 (a) montre $(d\mathbf{J}/dt)_{HFI}$ en fonction du temps pour $B=0$ (courbe bleue) et pour

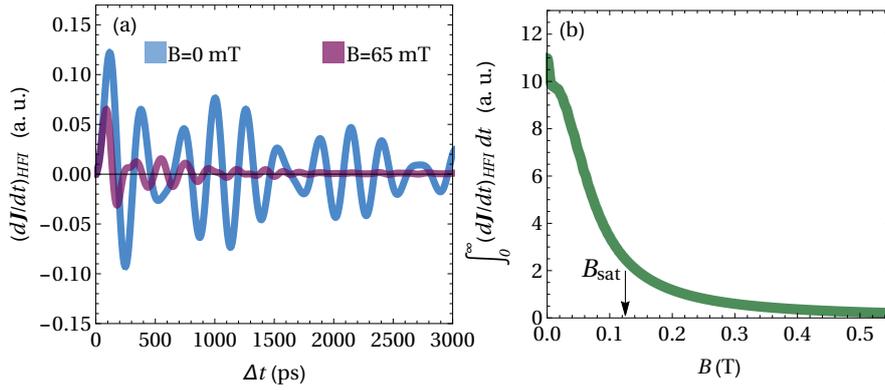


FIGURE 2.14 – (a) Taux de transfert de spin dû à l'IHF $(d\mathbf{J}/dt)_{HFI} = A \langle \hat{\mathbf{I}} \times \hat{\mathbf{S}}_c \rangle$ en fonction du délai pour les isotopes ^{69}Ga et ^{71}Ga pour $B = 0$ en bleu et pour $B = 65$ mT en violet. (b) présente le transfert global de moment cinétique $\int_0^\infty (d\mathbf{J}/dt)_{HFI} dt$.

$B = 65$ mT (courbe violet). Ici, le taux de transfert de spin en fonction du temps d'un seul cycle d'impulsion polarisée est présenté. Les fréquences d'oscillation des deux isotopes, ^{69}Ga et ^{71}Ga sont superposées. La Figure 2.14 (b) montre la quantité totale de moment cinétique transféré $\int_0^\infty (d\mathbf{J}/dt)_{HFI} dt$ en fonction du champ magnétique en configuration Faraday. Dans ces deux figures, nous remarquons que le transfert de spin entre les électrons et les noyaux est atténué par la présence d'un champ magnétique longitudinal. Nous pouvons donc confirmer qu'à un certain seuil de champ magnétique l'interaction de Zeeman dépasse l'IHF inhibant le transfert de spin entre les électrons et les noyaux et que le spin électronique est effectivement découplé du spin nucléaire. Puisque les électrons liés possèdent des temps de relaxation de spin très longs dans ces conditions ($\tau_{sc}^{(*)} > 200$ ns), il est clair que lorsque le champ magnétique

augmente et que l'HFI est découplé par l'interaction Zeeman, les électrons relaxent leur spin sur un temps progressivement plus long.

Conclusion

Nous avons démontré dans ce chapitre une nouvelle technique expérimentale, basée sur la recombinaison dépendante du spin, qui permet de déclencher et de mesurer les oscillations cohérentes du système électron-noyau dans les centres paramagnétiques formés par des atomes interstitiels de gallium dans les nitrures dilués en mesurant l'intensité de la PL bande à bande. La technique proposée permet la détermination de la constante hyperfine et les abondances isotopiques relatives des noyaux impliqués sans avoir recours aux techniques habituelles de résonance électronique. Ainsi les paramètres de relaxation du spin nucléaire et du spin d'électron piégé peuvent être estimés à partir de l'amortissement des oscillations et en analysant le comportement à des grands délais. Sous un champ magnétique modéré (65 mT) en configuration Faraday, les battements correspondants au couplage hyperfin sont fortement atténués et les spins des électrons liés dans Ga^{2+} sont fortement stabilisés grâce à l'interaction Zeeman qui découple les spins nucléaires et électroniques dans les centres paramagnétiques en empêchant le transfert mutuel du moment angulaire de spin. Cette technique pourrait être adaptable à d'autres types de défauts ponctuels incorporés dans les différents semiconducteurs et ayant des propriétés comparables. L'utilisation du mécanisme de recombinaison dépendant du spin présente des avantages évidents dans la création des dispositifs monolithiques qui conjuguent l'électronique standard avec la spintronique en couplant des électrons de conduction polarisés en spin aux spins nucléaires dans des défauts ponctuels. L'état de spin de tels systèmes pourrait être initialisé et observé par la méthode à double impulsion présentée ici.

Bibliographie

- [1] M Weyers, M Sato, and H Ando. Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy layers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(7A) :L853, 1992.
- [2] Uomi K Kondow, M, Ko Hosomi, and journal=Japanese journal of applied physics volume=33 number=8A pages=L1056 year=1994 publisher=IOP Publishing Mozume, T. Gas-source molecular beam epitaxy of GaN_xAs_{1-x} using a n radical as the n source.
- [3] R Bhat, C Caneau, Lourdes Salamanca-Riba, W Bi, and C Tu. Growth of GaAsN/GaAs, GaInAsN/GaAs and GaInAsN/GaAs quantum wells by low-pressure organometallic chemical vapor deposition. *Journal of crystal growth*, 195(1) :427–437, 1998.
- [4] L Malikova, F H Pollak, and R Bhat. Compositon and temperature dependence of the direct band gap of (GaAs_{1-x} N_x(0 ≤ x ≤ 0.0232) using contactless electroreflectance. *Journal of electronic materials*, 27(5) :484, 1998.
- [5] BM Keyes, JF Geisz, PC Dippo, R Reedy, C Kramer, DJ Friedman, Sarah R Kurtz, JM Olson, and Mowafak Al-Jassim. Optical investigation of GaNAs. In *AIP Conference Proceedings*, volume 462, pages 511–516. AIP, 1999.
- [6] K Uesugi, N Morooka, and I Suemune. Reexamination of N composition dependence of coherently grown GaNAs band gap energy with high-resolution x-ray diffraction mapping measurements. *Applied Physics Letters*, 74(9) :1254–1256, 1999.
- [7] I Vurgaftman, JR Meyer, and LR Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of applied physics*, 89(11) :5815–5875, 2001.
- [8] A Erol. Dilute III-V nitride semiconductors and material systems. *Materials Science*, page 105, 2008.
- [9] G Ungaro, G Le Roux, R Teissier, and JC Harmand. GaAsSbN : a new low-bandgap material for GaAs substrates. *Electronics Letters*, 35(15) :1246–1248, 1999.
- [10] GM Peake, KE Waldrip, TW Hargett, NA Modine, and Darwin Keith Serkland. Omvpe of GaAsSbN for long wavelength emission on GaAs. *Journal of crystal growth*, 261(2) :398–403, 2004.
- [11] M Kondow, K Uomi, A Niwa, T Kitatani, S Watahiki, and Y Yazawa. Gainnas : A novel material for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(2S) :1273, 1996.

- [12] G Steinle, H Riechert, and A Yu Egorov. Monolithic vcsel with InGaAsN active region emitting at 1.28 μm and CW output power exceeding 500 μW at room temperature. *Electronics Letters*, 37(2) :93–95, 2001.
- [13] GS Kinsey, DW Gotthold, AL Holmes Jr, and JC Campbell. GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 μm . *Applied Physics Letters*, 77(10) :1543–1544, 2000.
- [14] J C Campbell, S Demiguel, F Ma, A Beck, X Guo, S Wang, X Zheng, X Li, J D Beck, M A Kinch, et al. Recent advances in avalanche photodiodes. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 10(4) :777–787, 2004.
- [15] A Larsson, P A Andrekson, S T Eng, and A Yariv. Tunable superlattice pin photodetectors : characteristics, theory, and application. *IEEE journal of quantum electronics*, 24(5) :787–801, 1988.
- [16] S Yan, JH Zhao, J Sarathy, L Hao, and GH Olsen. Tunable photodetectors based on strain compensated GaInAsSb/AlAsSb multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy. *IEEE Trans. Electron Devices*, 12 :2167–2173, 1993.
- [17] DJ Friedman, JF Geisz, Sarah R Kurtz, and JM Olson. 1-eV solar cells with GaInNAs active layer. *Journal of Crystal Growth*, 195(1) :409–415, 1998.
- [18] YS Jalili, PN Stavrinou, JS Roberts, and G Parry. Electro-absorption and electro-refraction in InGaAsN quantum well structures. *Electronics Letters*, 38(7) :343–344, 2002.
- [19] VK Kalevich, Eugeniys Levovich Ivchenko, MM Afanasiev, A Yu Shiryaev, A Yu Egorov, Viktor Mikhailovich Ustinov, B Pal, and Ya Masumoto. Spin-dependent recombination in GaAsN solid solutions. *JETP letters*, 82(7) :455–458, 2005.
- [20] XJ Wang, Irina A Buyanova, F Zhao, D Lagarde, A Balocchi, X Marie, CW Tu, JC Harmand, and WM Chen. Room-temperature defect-engineered spin filter based on a non-magnetic semiconductor. *Nature materials*, 8(3) :198–202, 2009.
- [21] S Geschwind, RJ Collins, and AL Schawlow. Optical detection of paramagnetic resonance in an excited state of Cr^{3+} in Al_2O_3 . *Physical Review Letters*, 3(12) :545, 1959.
- [22] D J Lepine. Spin-dependent recombination on silicon surface. *Physical Review B*, 6(2) :436, 1972.
- [23] T Wosiński, T Figielski, and A Makosa. Spin-dependent photoconductivity spectrum of dislocated silicon. *physica status solidi (a)*, 37(1) :K57–K59, 1976.

- [24] I Solomon, D Biegelsen, and JC Knights. Spin-dependent photoconductivity in n-type and p-type amorphous silicon. *Solid State Communications*, 22(8) :505–508, 1977.
- [25] I Solomon. Spin-dependent recombination in a silicon pn junction. *Solid State Communications*, 20(3) :215–217, 1976.
- [26] D Kaplan, I Solomon, and NF Mott. Explanation of the large spin-dependent recombination effect in semiconductors. *Journal de Physique Lettres*, 39(4) :51–54, 1978.
- [27] C Weisbuch and G Lampel. Spin-dependent recombination and optical spin orientation in semiconductors. *Solid State Communications*, 14(2) :141–144, 1974.
- [28] D Paget. Optical-pumping study of spin-dependent recombination in GaAs. *Physical Review B*, 30(2) :931, 1984.
- [29] A Yu Egorov, VK Kalevich, MM Afanasiev, A Yu Shiryaev, VM Ustinov, M Ikezawa, and Y Masumoto. Determination of strain-induced valence-band splitting in GaAsN thin films from circularly polarized photoluminescence. *Journal of applied physics*, 98(1) :013539, 2005.
- [30] L Lombez, P-F Braun, H Carrere, B Urbaszek, P Renucci, T Amand, X Marie, JC Harmand, and VK Kalevich. Spin dynamics in dilute nitride semiconductors at room temperature. *Applied Physics Letters*, 87(25) :252115, 2005.
- [31] VK Kalevich, A Yu Shiryaev, Eugeniyus Levovich Ivchenko, A Yu Egorov, L Lombez, D Lagarde, X Marie, and T Amand. Spin-dependent electron dynamics and recombination in GaAs_{1-x}N_x alloys at room temperature. *JETP Letters*, 85(3) :174–178, 2007.
- [32] CT Nguyen, A Balocchi, D Lagarde, TT Zhang, H Carrere, S Mazzucato, P Barate, E Galopin, J Gierak, E Bourhis, et al. Fabrication of an InGaAs spin filter by implantation of paramagnetic centers. *Applied Physics Letters*, 103(5) :052403, 2013.
- [33] F Zhao, A Balocchi, A Kunold, J Carrey, H Carrere, T Amand, N Ben Abdallah, JC Harmand, and X Marie. Spin-dependent photoconductivity in nonmagnetic semiconductors at room temperature. *Applied Physics Letters*, 95(24) :241104, 2009.
- [34] L Lombez. *Injection optique et injection électrique de spin dans des nanostructures semiconductrices*. PhD thesis, Toulouse, INSA, 2007.
- [35] A Kunold, A Balocchi, F Zhao, T Amand, N Ben Abdallah, JC Harmand, and X Marie. Giant spin-dependent photo-conductivity in GaAsN dilute nitride semiconductor. *Physical Review B*, 83(16) :165202, 2011.

- [36] F Zhao, A Balocchi, G Truong, T Amand, X Marie, XJ Wang, Irina A Buyanova, WM Chen, and JC Harmand. Electron spin control in dilute nitride semiconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(17) :174211, 2009.
- [37] B Baylac, T Amand, X Marie, B Dareys, M Brousseau, G Bacquet, and V Thierry-Mieg. Hole spin relaxation in n-modulation doped quantum wells. *Solid state communications*, 93(1) :57–60, 1995.
- [38] DJ Hilton and Chung L Tang. Optical orientation and femtosecond relaxation of spin-polarized holes in GaAs. *Physical review letters*, 89(14) :146601, 2002.
- [39] D Lagarde, L Lombez, X Marie, A Balocchi, T Amand, VK Kalevich, A Shiryaev, E Ivchenko, and A Egorov. Electron spin dynamics in GaAsN and InGaAsN structures. *physica status solidi (a)*, 204(1) :208–220, 2007.
- [40] Y Puttisong, XJ Wang, IA Buyanova, and WM Chen. Effect of hyperfine-induced spin mixing on the defect-enabled spin blockade and spin filtering in GaNAs. *Physical Review B*, 87(12) :125202, 2013.
- [41] C Sandoval-Santana, A Balocchi, T Amand, JC Harmand, A Kunold, and X Marie. Room-temperature optical manipulation of nuclear spin polarization in GaAsN. *Physical Review B*, 90(11) :115205, 2014.
- [42] VG Ibarra-Sierra, JC Sandoval-Santana, S Azaizia, H Carrère, LA Bakaleinikov, VK Kalevich, EL Ivchenko, X Marie, T Amand, A Balocchi, et al. Electron-nuclear spin dynamics of Ga^{2+} paramagnetic centers probed by spin-dependent recombination : A master equation approach. *Physical Review B*, 95(19) :195204, 2017.
- [43] XJ Wang, Y Puttisong, CW Tu, Aaron J Ptak, VK Kalevich, A Yu Egorov, L Geelhaar, H Riechert, WM Chen, and IA Buyanova. Dominant recombination centers in GaInNAs alloys : Ga interstitials. *Applied Physics Letters*, 95(24) :241904, 2009.
- [44] J Gebauer, R Krause-Rehberg, S Eichler, M Luysberg, H Sohn, and ER Weber. Ga vacancies in low-temperature-grown GaAs identified by slow positrons. *Applied physics letters*, 71(5) :638–640, 1997.
- [45] W F Koehl, Berk Diler, Samuel J Whiteley, Alexandre Bourassa, Nguyen Tien Son, Erik Janzén, and David D Awschalom. Resonant optical spectroscopy and coherent control of Cr^{4+} spin ensembles in SiC and GaN. *Physical Review B*, 95(3) :035207, 2017.
- [46] JC Sandoval-Santana, VG Ibarra-Sierra, S Azaizia, H Carrère, LA Bakaleinikov, VK Kalevich, EL Ivchenko, X Marie, T Amand, A Balocchi, et al. Electron-nuclear spin dynamics

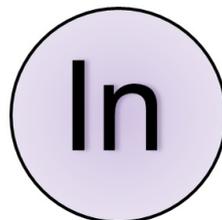
of ga centers in GaAsN dilute nitride semiconductors probed by pump-probe spectroscopy. *The European Physical Journal Plus*, 133(3) :122, 2018.

- [47] VK Kalevich, MM Afanasiev, A Yu Shiryaev, and A Yu Egorov. Optical orientation of nuclei in nitrogen alloys GaAsN at room temperature. *JETP letters*, 96(9) :567–571, 2013.
- [48] VK Kalevich, MM Afanasiev, A Yu Shiryaev, and A Yu Egorov. Amplification of spin-filtering effect by magnetic field in GaAsN alloys. *Physical Review B*, 85(3) :035205, 2012.

Manipulation de spin dans les puits quantiques InGaAs/GaAs (111)

Sommaire

3.1 Effets du couplage spin-orbite dans les semiconducteurs III-V	58
3.1.1 L'interaction spin-orbite	58
3.1.2 Sources de la brisure de la symétrie dans les hétérostructures blende de zinc	60
3.2 L'effet piézoélectrique dans les semiconducteurs III-V	65
3.2.1 Définition de l'effet piézoélectrique	65
3.2.2 Calcul de la déformation dans les puits quantiques orientés (111)	66
3.2.3 Calcul du champ piézoélectrique dans les puits quantiques orientés (111) .	68
3.3 Échantillons et dispositif expérimental	69
3.3.1 Échantillons étudiés	69
3.3.2 Propriétés des matériaux InGaAs	71
3.3.3 Dispositif Expérimental	72
3.4 Résultats et discussion	72
3.4.1 Impact de l'effet Stark sur le puits quantique (111)	72
3.4.2 Impact sur la relaxation de spin	74
3.4.3 Comparaison avec les résultats de simulations	76
Bibliographie	83



Introduction

La manipulation et le contrôle du spin dans les semiconducteurs sont importants pour la spintronique et la technologie de l'information quantique [1]. Le principal défi est d'identifier des matériaux ou des systèmes pour lesquels la relaxation et le temps de cohérence de spin sont assez longs pour les processus de traitement de l'information ou pour contrôler sa propagation. Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés pour le contrôle du temps de relaxation de spin des électrons basés sur le choix des orientations cristallines spécifiques et des contributions de Rashba et Dresselhaus [2, 3]. Cependant, le rôle direct d'un champ piézoélectrique induit sur le mécanisme D'Yakonov-Perel (DP) de relaxation de spin d'électron n'a pas été étudié pour les puits quantiques à base de GaAs.

Dans ce chapitre, nous proposons une extension du principe du contrôle électrique des puits quantiques (111). Dans les travaux antérieurs réalisés au sein de notre groupe d'optoélectronique quantique/ LPCNO (voir Thèse Quang HA Duong [4]) l'application d'un champ électrique externe a été utilisée afin d'étudier les propriétés de spin des puits quantiques à base de GaAs. Nous utilisons ici le champ piézoélectrique induit dans des puits quantiques contraints InGaAs (111) pour fabriquer des hétérostructures semiconductrices caractérisées par des temps de relaxation de spin définis.

Tout d'abord, nous commençons par une brève introduction des différentes sources menant à la brisure de la symétrie dans les cristaux, puis nous mettons, en avant l'effet piézoélectrique et les propriétés qui lui sont associées, ensuite, nous rappelons les caractéristiques des matériaux étudiés. Enfin, nous nous intéressons aux résultats de la relaxation de spin des électrons des puits quantiques InGaAs/GaAs dans les deux configurations (001) et (111).

3.1 Effets du couplage spin-orbite dans les semiconducteurs III-V

3.1.1 L'interaction spin-orbite

La perte de spin des électrons provient de l'interaction spin-orbite. Cet effet relativiste est lié au mouvement des électrons décrit par le couplage entre le spin d'électron et son moment angulaire créé par un champ magnétique effectif \vec{B}_{SO} [5] ressenti par l'électron dans son référentiel et dû à son mouvement dans le champ électrique du noyau. L'expression de ce

champ magnétique effectif est donnée par :

$$\vec{B}_{SO} = \frac{1}{c^2} \vec{E} \times \vec{v} \quad (3.1)$$

où \vec{v} est la vitesse de déplacement de l'électron dans la présence d'un champ électrique statique \vec{E} . Le couplage spin-orbite joue un rôle important pour la détermination de la structure de bandes des semiconducteurs. Dans l'approche $\vec{k} \cdot \vec{p}$, différents termes sont introduits dans le calcul de structure de bandes par l'interaction spin-orbite :

- Premièrement, des termes indépendants de \vec{k} sont introduits dans l'Hamiltonien et sont responsables de la levée de dégénérescence d'une part entre la bande de trous lourds et légers et d'autre part entre ces deux bandes et la bande de spin-orbite en $\vec{k}=0$ dans les semiconducteurs à symétrie O_h tels que Si et Ge ou à symétrie T_d comme GaAs, InAs, CdTe. L'amplitude de ce couplage spin-orbite est comprise entre 50 et 500 meV [6].
- Deuxièmement, dans des cristaux de plus basse symétrie (comme GaAs), des termes dépendants de \vec{k} apparaissent dûs à l'interaction entre la bande de conduction et les bandes de conduction lointaines d'une part et les bandes de valence d'autre part. Cette interaction, plus faible que la précédente, peut être représentée par un champ magnétique effectif $\vec{\Omega}_{SO}(\vec{k})$ qui lève la dégénérescence des bandes autrement dégénérées en spin à tout vecteur d'onde donné (Figure 3.1). L'Hamiltonien correspondant est donné par :

$$H_{SO}(\vec{k}) = \vec{\Omega}_{SO}(\vec{k}) \cdot \hat{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\Omega}_{SO}(\vec{k}) \cdot \hat{\sigma} \quad (3.2)$$

avec $\hat{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ la matrice de Pauli.

Cette interaction de spin-orbite induite par l'abaissement de la symétrie existe seulement dans les cristaux sans centre d'inversion (par exemple dans la structure blende de zinc et pas dans la structure diamant) est appelée en Anglais "Bulk Inversion Asymmetry" (BIA), Figure 3.2(a). Elle est présente à la fois dans les bandes de conduction et de valence. Toutefois, nous nous concentrons dans ce travail sur les états de conduction pour lesquels les clivages induits sont plus importants et de l'ordre de $10^{-4} \sim 10^{-3}$ eV [7].

La levée de la dégénérescence de spin dépend donc de \vec{k} dans la bande de conduction est décrite comme due à la présence d'un champ magnétique effectif interne au cristal et dont l'amplitude et la direction dépendent de \vec{k} comme représenté schématiquement dans la Figure 3.1. L'électron voit alors son spin effectuer une précession de Larmor autour de ce champ effectif, alors que la direction de celui-ci change à chaque processus de collision. Pendant les intervalles entre ces collisions, le spin perd donc progressivement la mémoire de son état initial. Ceci représente en essence le mécanisme de relaxation de spin proposé par

Dyakonov et Perel [8–12] et qui est reconnu comme le mécanisme dominant pour la relaxation de spin dans les matériaux III-V cristallisant dans la structure blende de zinc dans une grande plage de températures. Le temps de relaxation de spin τ_i^s d'un électron de conduction dont

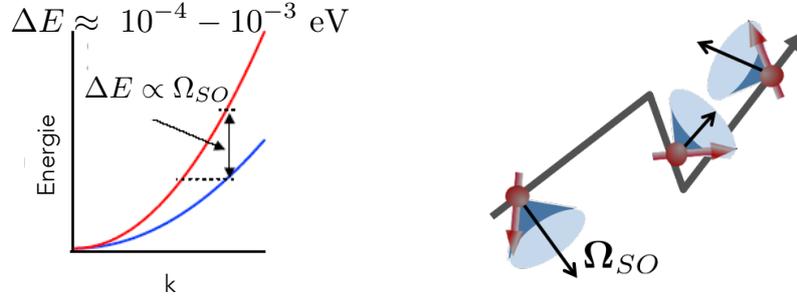


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la levée de dégénérescence en spin dans la bande de conduction. La séparation en énergie est décrite comme issue d'un champ magnétique effectif Ω_{SO} donnant lieu à un mouvement de précession du spin de l'électron dans les intervalles entre deux collisions.

le spin est orienté selon la direction i peut s'écrire (dans la limite du régime dominé par les collisions) :

$$\frac{1}{\tau_s^i} = \langle \Omega_{k_\perp}^2 \rangle \tau_p^* \quad (3.3)$$

où $\langle \Omega_{k_\perp}^2 \rangle$ est la moyenne du carré du vecteur précession dans le plan perpendiculaire à la direction i ($i \equiv x, y, z$) et τ_p^* le temps moyen de collision.

3.1.2 Sources de la brisure de la symétrie dans les hétérostructures blende de zinc

L'introduction du confinement quantique pour la fabrication de puits quantiques induit des modifications non seulement sur la structure de bandes (états quantifiés) mais aussi d'importantes répercussions sur la relaxation de spin. Dans ces hétérostructures bi-dimensionnelles un champ magnétique effectif additionnel apparaît si le potentiel de confinement manque de symétrie d'inversion comme nous pouvons l'obtenir dans un puits quantique soumis à un champ électrique. Cette contribution est appelée en Anglais "Structural Inversion asymmetry (SIA)", Figure 3.2(b), ou contribution Rashba et par sa nature, elle peut être contrôlée par la modification de l'amplitude du champ électrique présent dans le puits quantique. Le grand intérêt représenté par les systèmes bi-dimensionnels réside dans le fait que la présence à la fois des contributions BIA et SIA fournit deux "boutons de contrôle" indépendants des sources de relaxation de spin électronique. L'interaction entre la contribution BIA et SIA peut donc conduire à une grande variété de phénomènes liés au spin. Il existe aussi une troisième source de

champ magnétique effectif si le puits et la barrière n'ont pas un atome en commun et possèdent une différente composition des anions et des cations [13]. Cette contribution est appelée en Anglais Natural Interface Asymmetry (NIA). Un exemple est présenté dans la Figure 3.2 (c) : pour le puits quantique InAs/GaSb, il existe deux types de liaison d'interface possibles en utilisant soit GaAs soit InSb et ceci crée une asymétrie d'interface naturelle. Cette dernière dépend fortement de la direction de croissance des hétérostructures. Pour les puits quantiques InGaAs/GaAs étudiés dans ce chapitre, cette contribution n'est pas présente [13, 14].

Dans la suite de ce chapitre nous donnerons une brève description des contributions BIA et SIA dans les puits quantiques blende de zinc afin de clarifier le mécanisme de contrôle de la relaxation de spin dans les hétérostructures InGaAs/GaAs.

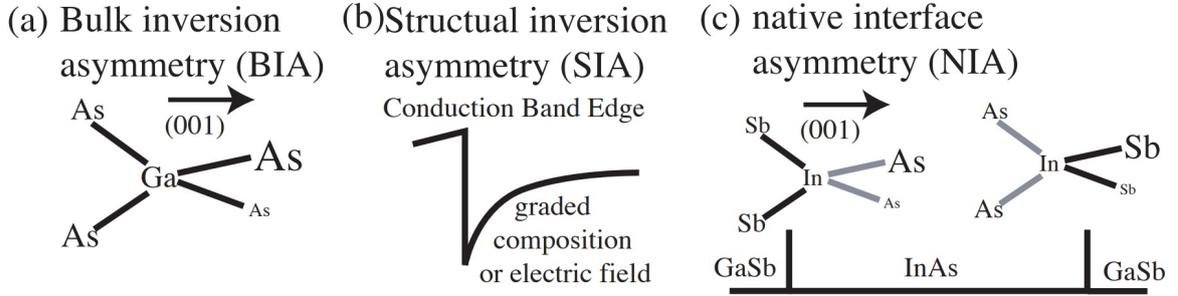


FIGURE 3.2 – Les trois principales sources d'asymétrie dans les semiconducteurs [13].

3.1.2.1 La "Bulk Inversion Asymmetry" dans les puits quantiques

Bulk Inversion Asymmetry (**BIA**) appelée souvent la contribution de Dresselhaus [15] concerne les matériaux sans centre d'inversion comme les cristaux blende de zinc. Dans les matériaux massifs, la contribution BIA dépend de la direction cristallographique et s'écrit [15, 16] :

$$H_{BIA} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Omega}_{BIA}^{3D}(\mathbf{k}) = \gamma_{3D} [k_x(k_y^2 - k_z^2)\boldsymbol{\sigma}_x + k_y(k_z^2 - k_x^2)\boldsymbol{\sigma}_y + k_z(k_x^2 - k_y^2)\boldsymbol{\sigma}_z] \quad (3.4)$$

où $\boldsymbol{\Omega}_{BIA}^{3D}(k)$ est le vecteur précession associé au champ magnétique effectif de Dresselhaus, γ_{3D} est le coefficient de Dresselhaus dans les semiconducteurs massifs. x, y et z correspondent aux axes cristallographiques avec les vecteurs unitaires $\vec{e}_x = (1, 0, 0)$, $\vec{e}_y = (0, 1, 0)$, $\vec{e}_z = (0, 0, 1)$ respectivement et $k(k_x, k_y, k_z)$ sont les vecteurs d'onde correspondants.

Le confinement dans le puits quantique conduit à remplacer les moments k_z et k_z^2 relatifs à l'axe de croissance z par leur valeurs quantiques moyennes $\langle k_z \rangle = 0$ et $\langle k_z^2 \rangle \neq 0$, respectivement. Le terme $\langle k_z^2 \rangle$ est proportionnel à l'énergie de confinement des électrons et, dans le cas d'un puits

	Plan de croissance		
	(001)	(110)	(111)
axe- x	[100]	[001]	[112]
axe- y	[010]	[110]	[110]
axe- z	[001]	[110]	[111]

Tableau 3.1 – Définition des différents repères selon le plan de croissance des hétérostructures [17].

quantique infini, dépend de la largeur du puits quantique L_W selon la relation : $\langle k_z^2 \rangle = (\frac{\pi}{L_W})^2$. Pour des basses températures ou dans le cas de petits vecteurs d'onde \vec{k} , c'est-à-dire dans les situations pour lesquelles la relation $(\langle k_z^2 \rangle)^{1/2} \gg k_x, k_y$ est vérifiée, les termes cubiques peuvent être négligés et le vecteur précession associé au champ magnétique effectif de Dresselhaus devient linéaire en k :

$$\Omega_{BIA}^{(1)}(k_{\perp}) = \begin{cases} \frac{2\gamma_{2D}}{\hbar} \langle k_z^2 \rangle (-k_x, k_y, 0) & \text{Pour une croissance selon [001]} \\ \frac{\gamma_{2D}}{\hbar} \langle k_z^2 \rangle (0, 0, k_y) & \text{Pour une croissance selon [110]} \\ \frac{4\gamma_{2D}}{\hbar\sqrt{3}} \langle k_z^2 \rangle (k_y, -k_x, 0) & \text{Pour une croissance selon [111]} \end{cases} \quad (3.5)$$

où l'indice (1) indique l'approximation linéaire, $\vec{k}_{\perp} = (k_x, k_y)$ le vecteur d'onde dans le plan qui prend différentes orientations cristallographiques selon les différents plans de croissance comme reporté dans le Tableau 3.1. Il est important de noter que l'amplitude et l'orientation de $\Omega_{BIA}^{(1)}$ dépend à la fois du vecteur d'onde, de l'énergie de confinement et de l'axe de croissance. D'autre part le coefficient de Dresselhaus est aussi modifié (γ_{2D}) par rapport au cas du massif (γ_{3D}) car il dépend des paramètres du puits quantique tel que la largeur L_W et la nature de la barrière.

3.1.2.2 La "Structure Inversion Asymmetry" dans les puits quantiques

La "Structure Inversion Asymmetry (SIA)" appelée aussi la contribution de Rashba [18] même si proposée initialement par Vas'ko [19], correspond à la brisure de symétrie due au potentiel de confinement de la structure considérée et ne dépend pas de l'orientation cristallographique des puits quantiques. Si cette asymétrie est créée, le plus souvent, par l'application d'un champ électrique perpendiculaire au plan du puits quantique, le vecteur de précession correspondant au champ magnétique effectif est contenu dans le plan (voir

Figure 3.3) et s'écrit :

$$\Omega_{SIA}(\mathbf{k}_\perp) = \frac{2r_{41}E}{\hbar} (k_y, -k_x, 0) \quad (3.6)$$

avec $\alpha = 2r_{41}E$ le de coefficient Rashba et r_{41} une constante positive.

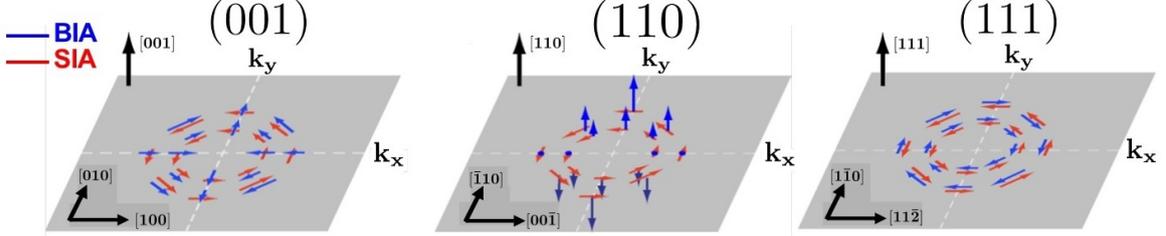


FIGURE 3.3 – Représentation des contributions Dresselhaus et Rashba pour des puits quantiques de structures blende de zinc élaborés selon trois directions particulières : (001), (110), (111) [20].

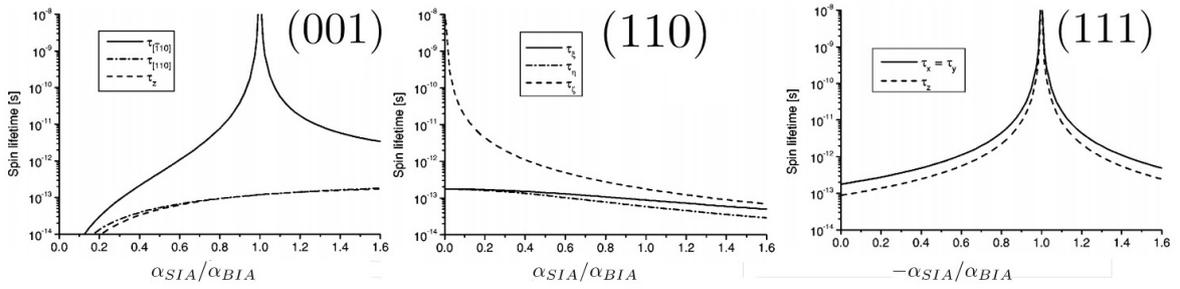


FIGURE 3.4 – Temps de relaxation de spin des électrons pour les trois directions de croissance (001), (110), (111) calculés par *Cartoixa et al.* [17].

La brisure de symétrie d'inversion dans une hétérostructure III-V comprend donc les deux contributions de Dresselhaus et Rashba et cette présence simultanée offre la possibilité de pouvoir contrôler la relaxation de spin en ajustant les paramètres de puits quantique tels que la largeur et l'orientation cristalline ou par application d'un champ électrique externe [14, 21–23]. En particulier, le vecteur précession total $\Omega_T^{(1)} = \Omega_{BIA}^{(1)} + \Omega_{SIA}$ peut être rendu nul par un choix judicieux des différents paramètres de l'hétérostructure. A titre d'exemple, la Figure 3.3 montre l'orientation des deux champs effectifs relatifs à la contribution de Dresselhaus Ω_{BIA} et celle de Rashba Ω_{SIA} en fonction de l'orientation de k_\perp pour des puits quantiques selon les différentes directions de croissance (001), (110) et (111). En observant les différents graphes nous notons que :

- Pour les puits quantiques orientés (001), les deux vecteurs de précessions sont contenus dans le plan du puits quantique mais leurs directions impliquent qu'aucune compensation entre les deux contributions n'est possible sauf pour une seule direction particulière [2,

17, 24–26].

- Pour les puits quantiques orientés (110), le vecteur de précession de Dresselhaus est en dehors du plan et, dans l’absence d’un champ électrique externe, les spins des électrons créés selon l’axe z ne relaxent pas comme prévu par Dyakonov et Kachorovskii [27]. L’observation expérimentale a été publiée dans plusieurs travaux [28–32]. Un temps de relaxation de spin longitudinal ($\parallel z$) de 20 ns a été mesuré à température ambiante par Karimov *et al.* [14]. En intégrant des puits quantiques de GaAs orientés (110) dans une structure PIN, il a été aussi démontré expérimentalement que le temps de relaxation de spin des électrons selon l’axe z diminue lorsque la tension appliquée augmente [14, 33] dû à l’apparition d’une contribution Rashba dans le plan du puits quantique.
- Une situation unique se produit dans le cas des hétérostructures orientées (111) car les contributions de Rashba et de Dresselhaus ont la même symétrie. Contrairement aux hétérostructures (001) et (110), où la relaxation de spin DP peut disparaître pour une direction de spin donnée, elle peut être ici supprimée en principe pour les trois directions dans l’espace, puisque les bandes de conduction peuvent devenir dégénérées en spin au premier ordre en \vec{k} .

Quand un champ électrique d’amplitude

$$E_c = \frac{2\gamma_{2D}\langle k_z^2 \rangle}{\sqrt{3}r_{41}} \quad (3.7)$$

est appliqué perpendiculairement au plan du puits quantique, les deux champs magnétiques effectifs se compensent, c’est-à-dire $\Omega_T^{(1)} = 0$, et le mécanisme DP est supprimé pour toutes les composantes de spin. Une nouvelle classe de dispositifs à base de spin reposant sur cette annulation électrique du clivage de spin des électrons de conduction a été démontrée : le contrôle simultané du temps de relaxation de spin dans les trois directions de spin a été récemment rapporté dans des structures diodes jusqu’à 250 K [34–37]. Le rôle des orientations du substrat $\langle 111 \rangle$ non-équivalentes a également été déterminé [38]. Plus récemment, le contrôle de la longueur de diffusion du spin électronique a été également démontré [37].

La Figure 3.4 résume ces différents cas en montrant l’évolution du temps de relaxation de spin des électrons en fonction du rapport des paramètres de Dresselhaus et Rashba, calculé par Cartoixa *et al.* [17], pour les trois directions de croissance considérées .

Si par contre l’approximation linéaire n’est pas vérifiée, comme nous pouvons le rencontrer à haute température, les termes cubiques ne sont plus négligeables et le vecteur de précession

total de spin devient [34] :

$$\Omega_T = \Omega_{BIA}^{(1)} + \Omega_{BIA}^{(3)} + \Omega_{SIA} \equiv \begin{cases} \Omega_x = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{2\gamma_{2D}}{\sqrt{3}} (2\langle k_z^2 \rangle - \frac{k_{\perp}^2}{2}) + r_{41} E \right] k_y \\ \Omega_y = -\frac{1}{\hbar} \left[\frac{2\gamma_{2D}}{\sqrt{3}} (2\langle k_z^2 \rangle - \frac{k_{\perp}^2}{2}) + 2r_{41} E \right] k_x \\ \Omega_z = \frac{2\gamma_{2D}}{\hbar} \left(\frac{3k_x^2 k_y - k_y^3}{\sqrt{6}} \right) \end{cases} \quad (3.8)$$

Ceci conduit à une limitation des durées de vie de spin (suppression de la divergence du tenseur de relaxation de spin quand $\Omega_T = 0$) mais aussi à de nouvelles possibilités intéressantes telles que le contrôle de l'anisotropie de relaxation de spin [39].

Dans ce chapitre nous proposons une nouvelle approche et nous démontrons que le temps de relaxation de spin électronique dans un puits quantique peut être contrôlé sans champ électrique externe mais par le biais d'un champ piézoélectrique interne qui se crée lorsqu'on utilise une structure piézoélectrique. En particulier nous montrons que le temps de relaxation de spin diminue d'un ordre de grandeur dans les puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ contraints fabriqués sur des substrats (111) lorsque la fraction d'indium varie de 4% à 12% pour une largeur de puits fixe. Avec cette approche, des structures avec un temps de relaxation de spin donné peuvent en principe être réalisées sans application de champ électrique externe. Dans ce chapitre nous abordons donc une étude de l'influence du champ piézoélectriques sur le temps de relaxation de spin des électrons dans les puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ orientés (111) pour différentes fraction x d'indium et nous comparons les résultats avec les mesures obtenues sur des puits quantiques identiques mais fabriqués le long de l'axe classique (001).

3.2 L'effet piézoélectrique dans les semiconducteurs III-V

3.2.1 Définition de l'effet piézoélectrique

Le terme piézoélectrique provient de la terminologie grecque «piezein» qui signifie presser ou appuyer, une appellation suggérée par W.G. Cady qui a défini avec précision la piézoélectricité comme suit : polarisation électrique produite par la déformation mécanique des cristaux appartenant à certaines classes où la polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec cette dernière [40]. La piézoélectricité est donc la propriété que possède certains cristaux, elle apparaît du fait du décalage des barycentres des charges positives et négatives de la maille cristalline provoqué par la déformation mécanique de cette maille. De ce fait la propriété de piézoélectricité est fortement liée à la symétrie de la maille et une maille "centrosymétrique" (qui possède un centre de symétrie) ne peut donner lieu à un cristal piézoélectrique.

3.2.2 Calcul de la déformation dans les puits quantiques orientés (111)

La structure cristalline cubique du type blende de zinc ne présente pas de centre de symétrie et une polarisation électrique apparaît sous l'effet de déformations le long d'axes polaires tel que la direction cristallographique (111). La représentation de la liaison entre

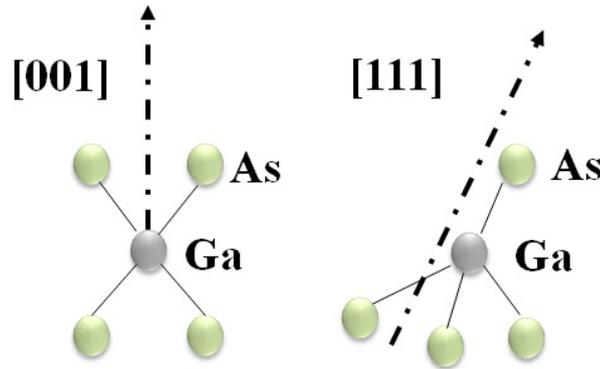


FIGURE 3.5 – Représentation de liaisons d'un atome de gallium aux atomes d'arséniure dans les directions (001) et (111).

l'atome de gallium (Ga) avec l'atome d'arsenic (As) est illustrée dans la Figure 3.5, dans l'orientation particulière (111) nous remarquons l'asymétrie de répartition des atomes : il y a trois atomes au-dessous de Ga et un seul atome au-dessus, ce manque de symétrie conduit à la piézoélectricité.

Dans un puits quantique (111), la différence entre le paramètre de maille des matériaux qui le constituent et celui du substrat génère une contrainte biaxiale dans le repère R_1 où l'axe Z est la direction [111]. Le calcul de déformation est obtenue grâce à la loi de Hooke,

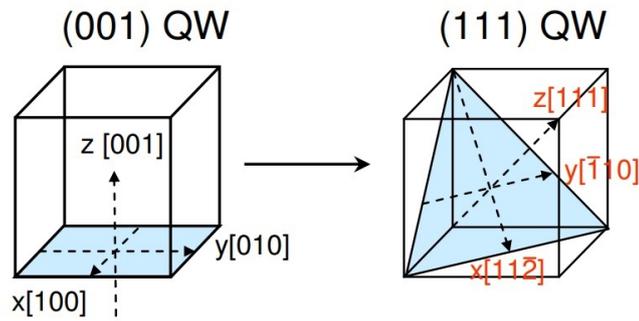


FIGURE 3.6 – Représentation des axes utilisés pour les puits quantiques (001) et (111) [41].

comme c'est illustré sur la Figure 3.6 ; nous notons (x, y, z) les coordonnées dans le repère R_0 , dont les axes sont parallèles aux directions [100], [010] et [001], (X, Y, Z) sont les coordonnées dans le repère R_1 , dont les axes sont parallèles aux directions [111], $[11\bar{2}]$ et $[\bar{1}10]$, les matrices

de changement de base sont :

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -2 \\ -\sqrt{3} & \sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{2} & \sqrt{2} & \sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & \sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{3} & \sqrt{2} \\ -2 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

La déformation due à la contrainte s'exprime dans le repère R_1 par :

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

et dans le repère R_0 par :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

où ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} représentent les variations de la longueur dans les directions x , y , z , respectivement et ε_{xy} , ε_{yz} , ε_{zx} représentent la variation d'angle entre les directions (x, y) , (y, z) , (z, x) , respectivement. Grâce aux matrices de changement de base, nous pouvons écrire :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & \sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{3} & \sqrt{2} \\ -2 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -2 \\ -\sqrt{3} & \sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{2} & \sqrt{2} & \sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Ceci nous permet de déterminer :

$$\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \frac{1}{6}(\varepsilon_{xx} + 3\varepsilon_{yy} + 2\varepsilon_{zz})$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{yx} = \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{xz} = \frac{-1}{6}(-2\varepsilon_{xx} + 2\varepsilon_{yy})$$

La composante en déformation plane $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a-a_0}{a_0}$ correspondant au désaccord de maille entre les matériaux. Ici, a est le paramètre de maille du substrat et a_0 le paramètre de maille du puits quantique. La composante en déformation selon l'axe Z est noté par ε_{\perp} , nous pouvons écrire alors :

$$\varepsilon_{ii} = \frac{1}{3}(2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \quad \text{et} \quad \varepsilon_{ij} = \frac{-1}{3}(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})$$

D'une part, les tenseurs de déformation ε_{jk} et de contrainte σ_{jk} sont reliés par la loi de Hooke et s'expriment selon [42] :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (3.14)$$

où c_{ijkl} est le tenseur élastique, i indique la direction de la surface normale sur laquelle la contrainte agit, j indique la direction de la composante de contrainte avec $j = 1, 2, 3$.

D'autre part grâce aux symétries des tenseurs l'équation (3.14) peut s'écrire sous la forme matricielle suivante [42] :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{yx} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Nous déduisons donc :

$$\sigma_{ii} = (C_{11} + 2C_{12})\varepsilon_{ii} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = 2C_{44}\varepsilon_{ij}$$

Nous obtenons d'après [43, 44] :

$$\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{\parallel} \frac{4C_{44}}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{ij} = -\varepsilon_{\parallel} \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}$$

3.2.3 Calcul du champ piézoélectrique dans les puits quantiques orientés (111)

La piézoélectricité est définie par un tenseur de rang trois qui relie la polarisation piézoélectrique $P_{pz,i}$ de nature longitudinale dans le cas des puits quantiques [111] [45] avec les modules piézoélectriques d_{ijk} ou e_{ijk} et les tenseurs de contrainte σ_{jk} et de déformation ε_{jk} , dans un cristal, respectivement.

$$P_{pz,i} = d_{ijk}\sigma_{jk} = e_{ijk}\varepsilon_{jk} \quad (3.16)$$

$$P_{pz,i} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Pour une structure blende de zinc, les propriétés de symétrie du cristal permet d'écrire [42] :

$$P_{pz,i} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

Pour les puits quantiques couramment élaborés selon la direction (001), non polaire, les contraintes biaxiales ne génèrent pas de déformation de cisaillement et le champ piézoélectrique est nul [46] ; au contraire, les puits quantiques dont l'axe de croissance est polaire, sont le siège d'un champ piézoélectrique perpendiculaire au puits quantique qui modifie la structure de bandes. Le champ piézoélectrique est relié à la polarisation dans le repère R_1 par la relation suivante :

$$E_{piezo} = \frac{P_{pz,i}}{\epsilon_x \epsilon_0} \quad (3.19)$$

L'expression du champ piézoélectrique dans les puits quantiques [111] est donnée par [44, 46, 47] :

$$E_{piezo} = \frac{2\sqrt{3} e_{14}}{\epsilon_x \epsilon_0} \frac{C_{11} + 2 C_{12}}{C_{11} + 2 C_{12} + 4 C_{44}} \varepsilon_{11} \quad (3.20)$$

Avec e_{14} la constante piézoélectrique, ε_{11} est la composante en déformation plane, c_{ij} sont les constantes élastiques, ϵ_x est la constante diélectrique du puits quantique et ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

3.3 Échantillons et dispositif expérimental

3.3.1 Échantillons étudiés

Nous avons étudié deux séries d'échantillons élaborés par épitaxie par jets moléculaires (EJM) sur substrat GaAs. Ces échantillons ont été réalisés par A. Arnoult et C. Fontaine

au Laboratoire d'Analyse et Architecture des Systèmes. Il s'agit de deux séries de trois échantillons de puits quantiques de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ dont trois orientés (111) B et les trois autres (001) avec une largeur fixe de ($L_W = 10$ nm) et une fraction d'indium correspondant à $x = 4, 7$ et 12%. La structure générale des échantillons est reportée sur la Figure 3.7. Comme précisé dans des travaux précédents effectués par notre équipe, le choix de l'orientation du substrat (111) A ou B est crucial pour le contrôle de la relaxation de spin [38]. Il a été en effet démontré que dans les cas du puits quantique AlGaAs/GaAs dans une structure diode, nous obtenons une augmentation du temps de relaxation du spin si le champ électrique externe a la même direction que l'orientation de croissance dans le cas de puits (111)A et la direction opposée dans le cas de puits (111)B. Ce fait est lié au signe relatif des coefficients Rashba et Dresselhaus caractéristique de chaque structure et dépendant de la nature de la barrière et du puits quantique. Compte tenu de l'orientation du champ piézoélectrique dans les hétérostructures InGaAs/GaAs [48–51] et en considérant que les signes des coefficients de Dresselhaus et Rashba restent inchangés suite à l'incorporation de l'indium (In) dans la maille de GaAs [52, 53], c'est le substrat d'orientation B qui offre la possibilité de compensation des contributions Dresselhaus et Rashba.

GaAs cap
$\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ 50 nm
QW InGaAs
Barrière $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ 20nm
QW InGaAs
Barrière $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ 20nm
QW InGaAs
$\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ 50 nm
$\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ 2 μm
substrat GaAs (111)B

FIGURE 3.7 – Structure générale des puits quantiques InGaAs étudiés.

3.3.2 Propriétés des matériaux InGaAs

Le Tableau 3.2 résume les valeurs numériques des constantes : élastique, piézoélectrique et diélectrique relative pour GaAs, InAs et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Constante élastique (10^{11} dyne cm^{-2})	GaAs	InAs	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
C_{11}	11.88	8.33	11.88-3.55x
C_{12}	5.38	4.53	5.38-0.85x
C_{44}	5.94	3.96	5.94-1.98x
Constante piézoélectrique (Coulombs/ m^2)	GaAs	InAs	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
e_{14}	0.16	0.045	0.160-0.115x
Constante diélectrique relative	GaAs	InAs	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
ϵ_x	12.91	15.15	12.91+2.24x

Tableau 3.2 – Les constantes élastique, piézoélectrique et diélectrique relative pour GaAs, InAs et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [54].

La constante piézoélectrique est influencée par plusieurs paramètres tels que la température, les techniques de croissances ainsi que la largeur des puits quantiques et leur concentration en indium. Cho, dans son étude [55], a rapporté que la constante piézoélectrique dépend de la température. La valeur mentionnée dans le Tableau 3.2 correspond à $T_0=300\text{K}$. Pour une température donnée, nous utilisons la relation suivante [55, 56] :

$$e_{14} = e_{14}(T_0)(1 + \beta(T - T_0)) \quad (3.21)$$

avec β coefficient de température $\beta = (8.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$. Par ailleurs, pour l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) des puits quantiques (111) l'effet de ségrégation de l'indium a été montré dans les travaux de Ballet et Moran [57, 58], confirmé par les calculs menés par Migliorato [59], où la valeur de e_{14} pour $\text{In}\% = 15\%$ a été réduite de 86% par rapport à l'interpolation linéaire pour obtenir le meilleur ajustement. Dans d'autres travaux la largeur du puits quantique [60] et la composition en indium (x) [59, 61, 62] sont des paramètres influençant la valeur de e_{14} .

Dans les puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ orientés (111), la contrainte induit un champ électrique dont l'amplitude est de l'ordre de 200 kV/cm à température ambiante, pour un désaccord de maille d'environ 1% [47], ce qui impacte la dynamique de relaxation de spin des électrons. Trois échantillons similaires avec les mêmes caractéristiques (de largeurs et fractions d'indium) ont été élaborés sur substrat orienté (001) ; pour cette orientation de substrat le

champ piézoélectrique induit par la contrainte est négligeable [63]. Ils sont utilisés comme échantillons références afin d'évaluer l'impact du champ électrique sur la relaxation de spin. Le Tableau 3.3 résume les caractéristiques des puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (111) étudiés.

In(%)	4%	7%	12%
ε_{11} (%)	0.29%	0.5%	0.85%
E_{piezo} (kV/cm)	29	51	84

Tableau 3.3 – Caractéristiques des puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (111) étudiés.

3.3.3 Dispositif Expérimental

La photoluminescence résolue en temps (TRPL) est la technique de spectroscopie utilisée pour caractériser les propriétés optiques des hétérostructures étudiées. Pour l'excitation nous avons utilisé un laser Titane-Saphir (Ti : Sa) impulsionnel à modes bloqués avec une fréquence de répétition de 80 MHz et dont la durée de l'impulsion est 1.5ps à une énergie de 1.57 eV. Nous avons choisi cette énergie afin que le laser soit absorbé totalement dans la barrière de l'échantillon et éviter ainsi l'excitation des défauts du substrat. Même si une polarisation initiale plus grande aurait été possible en excitant intra-puits, le spectre d'émission serait par contre partiellement masqué par l'émission des défauts présents dans le substrat. Le faisceau exciteur du laser Ti : Sa est focalisé sur l'échantillon avec un spot de diamètre d'environ $50\mu\text{m}$ et une puissance moyenne $P_{exc}=50\mu\text{W}$. Cette faible puissance d'excitation permet de limiter les effets d'écrantage du champ piézoélectrique par les porteurs photogénérés [64]. Le signal de la photoluminescence (PL) est ensuite dispersé spectralement par un spectromètre dont la résolution spectrale est de 0.5 meV puis détecté par une caméra à balayage de fente S1 permettant l'analyse de l'évolution temporelle avec une résolution temporelle d'environ 8 ps. Le dispositif expérimental réalisé pour la TRPL est présenté dans la Figure A-1 de l'annexe A. Toutes les mesures ont été effectuées à $T = 6\text{ K}$.

3.4 Résultats et discussion

3.4.1 Impact de l'effet Stark sur le puits quantique (111)

Comme c'est bien connu, le champ piézoélectrique entraîne des modifications sur la structure de bandes : les électrons et les trous sont alors soumis à un gradient de potentiel qui incline les bandes du puits quantique et induit d'une part une diminution de l'énergie d'émission et

d'autre part à une séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et des trous comme illustré sur la Figure 3.8. L'énergie de transition électron-trou est alors donnée par :

$$E = E_g + e_n + h_m - |eE_{piezo}L_W| \quad (3.22)$$

avec E_g le gap du matériau constituant le puits quantique, e_n l'énergie de confinement de l'électron, h_m l'énergie de confinement du trou, e la charge de l'électron, E_{piezo} la valeur du champ piézoélectrique et L_W la largeur du puits quantique.

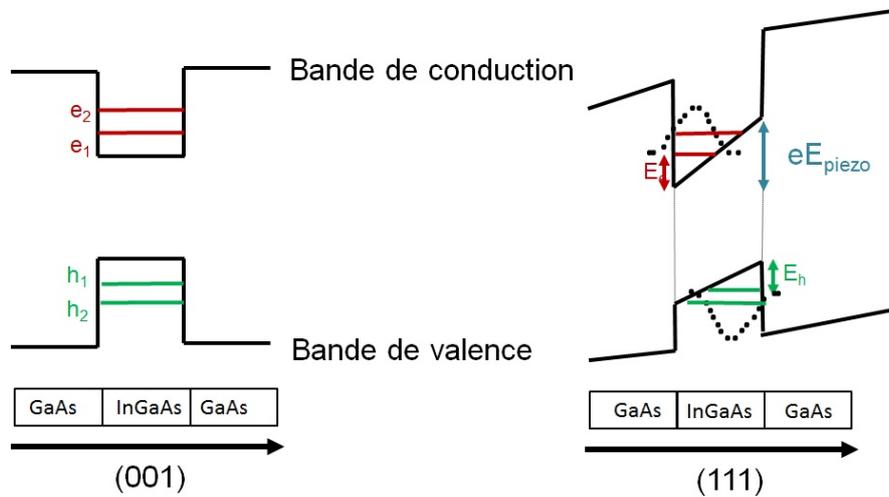


FIGURE 3.8 – Modification des bandes dans un puits quantique sous l'effet du champ piézoélectrique.

La Figure 3.9 présente une comparaison des spectres de la photoluminescence intégrée dans le temps des puits quantiques orientés (001) et (111). Nous notons un décalage du pic vers le rouge dû à l'effet Stark quantique confiné pour les structures (111). Pour une fraction d'indium de 12%, un décalage de 9 meV est mesuré, ce qui correspond à un champ électrique d'environ 84 kV /cm. Lorsque la fraction d'indium diminue dans le cas de $x = 4\%$, la différence d'énergie entre les pics des spectres de PL est de seulement 3 meV conformément à la présence d'un champ piézoélectrique plus faible.

L'effet Stark quantique confiné conditionne les propriétés optiques de ces structures et aussi le niveau de leur efficacité radiative [65]. A titre d'exemple, la Figure 3.10 représente le temps de déclin de la photoluminescence à basse température pour les puits quantiques orientés (001) et (111) avec une fraction d'In de 4%. Nous observons une augmentation du temps de déclin pour les puits quantiques de la structure cristalline (111) explicable par la réduction du recouvrement des fonctions d'onde d'électron et de trou.

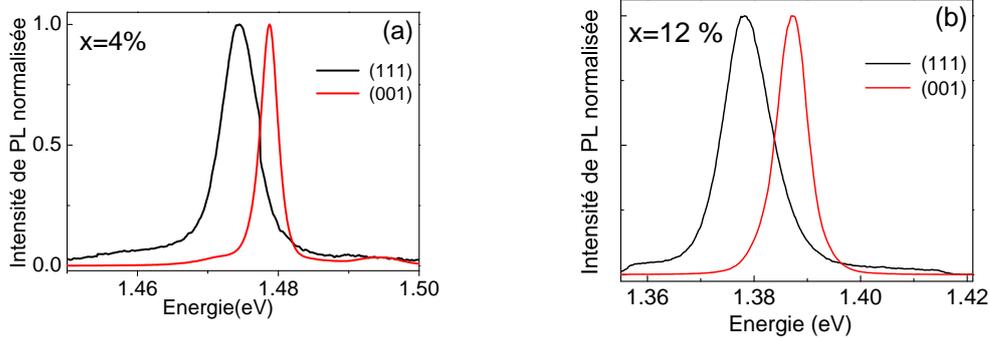


FIGURE 3.9 – Spectres de photoluminescence montrant l’effet Stark dû au champ piézoélectrique des puits quantiques (a) $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{As} / \text{GaAs}$ (b) $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As} / \text{GaAs}$ (001) et (111).

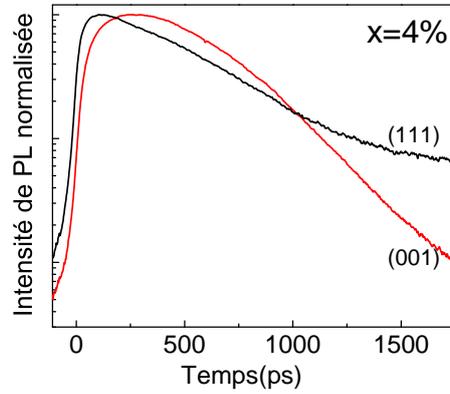


FIGURE 3.10 – Comparaison de la cinétique de PL pour un puits quantique $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{As}/\text{GaAs}$ fabriqué sur substrat (001) et (111). Nous notons l’effet du champ piézoélectrique sur l’allongement du temps de déclin pour la structure piézoélectrique (111).

3.4.2 Impact sur la relaxation de spin

Si les effets du champ piézoélectrique sur les propriétés optiques des puits quantiques sont bien connus, l’impact sur la relaxation du spin n’a jamais été démontré. Dans cette partie, nous montrons comment un champ électrique piézoélectrique modifie de façon très importante la relaxation du spin des électrons en agissant sur la composant de Rashba de l’Hamiltonian. Dans la Figure 3.11 sont reportés les spectres de photoluminescence co- (I^+) et contra-polarisée (I^-) après une excitation polarisée circulairement (σ^+) pour le puits quantique $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{As}$ orienté (111), ainsi que l’évolution temporelle de la polarisation circulaire. Pour rappel la polarisation circulaire est calculée selon la formule suivante :

$$P_C = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-}.$$

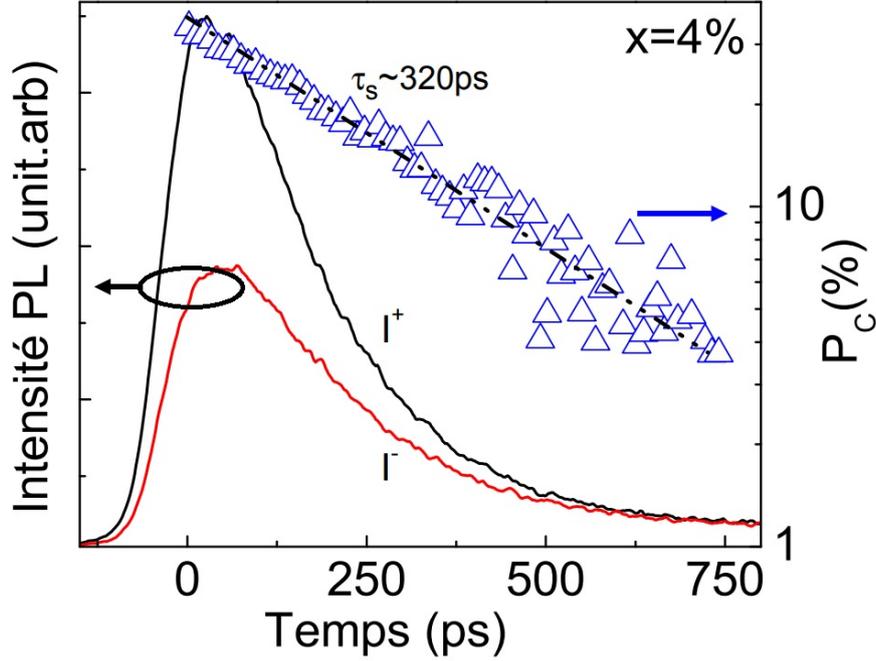


FIGURE 3.11 – Polarisation circulaire du puits quantique $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{As}/\text{GaAs}$ (111).

Le temps de déclin est déduit à partir de :

$$P_C = P_0 e^{-\frac{t}{\tau_s}}$$

$\tau_s \sim 320\text{ps}$ correspond au temps de relaxation de spin de l'électron, car dans ce cas d'excitation non résonnante :

- le temps de relaxation de spin des trous est très court ($\tau_h \lesssim 1\text{ ps}$ [66, 67]) ;
- le temps de relaxation de spin des excitons dû à l'interaction d'échange électron-trou est négligeable car τ_h est très court ;

Comme les spins d'électrons photogénérés dans nos conditions sont orientés selon z (la direction de croissance), le temps de relaxation de spin mesuré (τ_s^z) lié au mécanisme de DP est contrôlé par les termes Ω_X et Ω_Y dans l'équation (3.8) (Le champ magnétique effectif agit sur les composantes du spin qui lui sont perpendiculaires : $\frac{d\mathbf{S}}{dt} \propto \mathbf{S} \wedge \boldsymbol{\Omega}$).

Les dynamiques de la polarisation circulaire de spin électronique dans les puits quantiques $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ orientés (001) et (111) pour les différentes fractions d'indium sont présentées dans la Figure 3.12. Nous observons une diminution significative du temps de relaxation de spin. En effet, il diminue de $\tau_s^z \sim 320\text{ ps}$ à 30 ps dans les puits quantiques orientés (111) lorsque la fraction d'indium varie de 4 à 12% (Figure 3.12(b)). En revanche, le temps de relaxation de spin varie faiblement dans les puits quantiques orientés (001)(Figure 3.12(a)). Pour les puits quantiques orientés (001), le champ piézoélectrique est nul (le champ électrique $E = 0$)

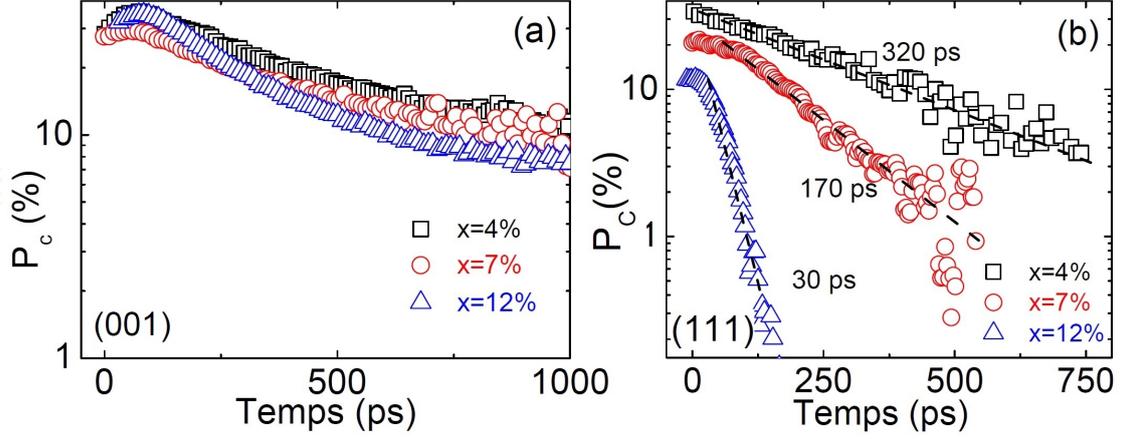


FIGURE 3.12 – Polarisation circulaire (a) des puits quantiques InGaAs/GaAs (001) et (b) des puits quantiques InGaAs/GaAs(111).

et le temps de relaxation de spin selon le mécanisme DP est dominé, à basse température, par les termes linéaires de la contribution de Dresselhaus $\langle k_z^2 \rangle$ qui évolue avec l'énergie de confinement des électrons (nous négligeons ici les termes cubiques car les expériences ont été menées à basse température [37]). L'énergie de confinement varie très peu dans les trois puits quantiques : $E_e^{\text{conf}} = 12, 17$ et 22 meV pour les échantillons orientés (100) dont la fraction d'In vaut $x = 4, 7$ et 12% respectivement. Pour les structures orientées (111), cette variation est similaire : $E_e^{\text{conf}} = 14, 21$ et 31 meV pour $x = 4, 7$ et 12% respectivement. En supposant un temps de collision des électrons τ_p^* comparable entre les structures, la variation de l'énergie de confinement peut bien expliquer la faible variation de la relaxation de spin observée pour les structures (001) et due uniquement à la composante Dresselhaus. Par contre, la très grande variation du temps de relaxation de spin pour les structures (111) nous confirme que la composante Rashba joue un rôle essentiel. Ici, le champ piézoélectrique, devient de plus en plus dominant et proportionnel à la concentration d'indium comme prévu par l'équation (3.7).

3.4.3 Comparaison avec les résultats de simulations

Les résultats de simulation de la dépendance de la relaxation du spin le long de l'axe z (τ_s^z) en fonction du champ piézoélectrique sont présentés sur la Figure 3.13 en utilisant le modèle élaboré par notre équipe pour l'étude des puits quantiques AlGaAs/GaAs détaillé dans la référence [39]. En présence d'un champ électrique externe, le temps de relaxation de spin τ_s^z des puits quantiques orientés (111) est représenté sous la forme lorentzienne donné par [39]. Dans ce cas, le temps de relaxation du spin dépend de l'amplitude du champ interne

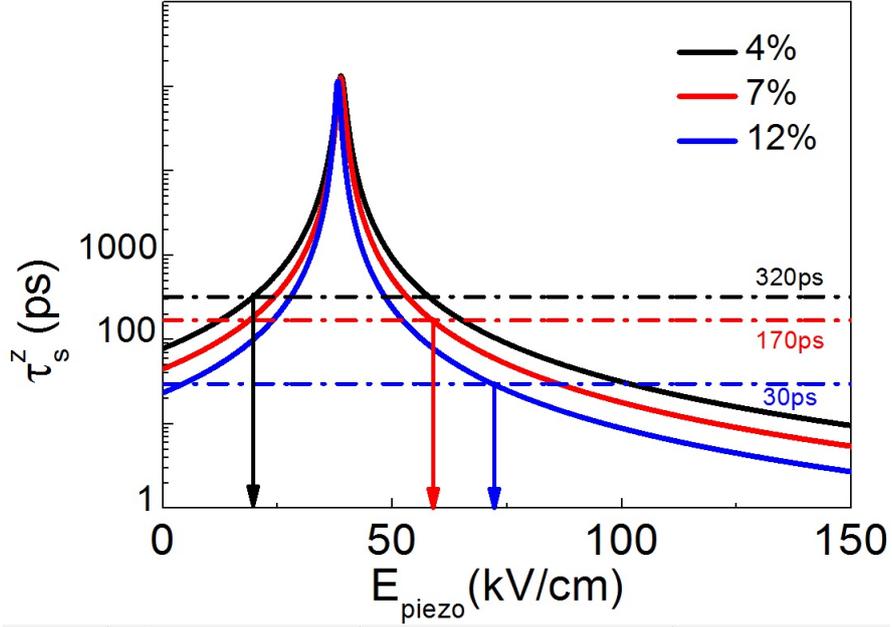


FIGURE 3.13 – Temps de relaxation de spin des électrons simulé en fonction du champ piézoélectrique pour les puits quantiques InGaAs(111).

piézoélectrique E_{piezo} (variant selon la fraction d'indium) et s'écrit :

$$\tau_s^z(E_{piezo}) = \frac{1}{\pi} \frac{A_z \Gamma_z}{(E_{piezo} - E_{comp})^2 + \Gamma_z^2} \quad (3.23)$$

où

$$\Gamma_z = \frac{\gamma_{2D}}{r_{41}\sqrt{6}} k_\theta^2$$

et

$$A_z \Gamma_z = \frac{\hbar^2 \pi}{4\tau_p^* r_{41}^2 k_\theta^2}.$$

k_θ est le vecteur d'onde thermique de Broglie :

$$k_\theta = \sqrt{\frac{2m^* k_B T}{\hbar^2}}$$

où m^* est la masse effective de l'électron, k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

$$E_{comp} = \frac{\gamma_{2D}}{r_{41}} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} (2\langle k_z^2 \rangle - k_\theta^2) \right]$$

E_{comp} est le champ électrique de compensation, c'est à dire, le champ électrique pour lequel la composant de Rashba compense la composante de Dresselhaus et le temps de relaxation du spin devient maximal.

Dans l'équation (3.23), nous utilisons $\tau_p^* = 4ps$ [39] et considérons que la variation de la fraction d'In n'a pas d'influence significative sur la valeur de τ_p^* . D'autre part, les valeurs des coefficients de Dresselhaus et de Rashba considérées sont issues des interpolations linéaires selon la composition d'In dans les échantillons avec le coefficient de Dresselhaus $\gamma_{InAs} = 2\gamma_{GaAs}$ et le coefficient de Rashba $r_{41}^{InAs} = 20r_{41}^{GaAs}$ [7, 53]. La Figure 3.13 présente τ_s^z en fonction de l'amplitude d'un champ électrique appliqué. Nous notons que même si la fraction d'In change et donc que l'énergie de confinement est modifiée, la variation correspondante du coefficient de Dresselhaus compense presque parfaitement cette variation d'énergie de confinement, donnant lieu à un champ électrique de compensation presque inchangé pour les trois structures étudiées. Dans la Figure 3.13 les lignes en pointillé correspondent aux valeurs mesurées des temps de relaxation de spin des électrons. Leurs croisements avec la courbe de τ_s^z permettent de déterminer les valeurs du champ piézoélectrique. Les valeurs du champ piézoélectrique relevées correspondent à 20, 59, 73kV/cm pour les puits quantiques avec des concentrations d'indium de 4%, 7%, 12%, respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec celles calculées avec l'équation (3.20) sont présentées dans le Tableau 3.3.

Toutes les mesures présentées ici ont été réalisées à basse température ($T=6$ K) et nous pouvons nous demander si cela peut avoir un impact sur le mécanisme de relaxation de spin. Nous soulignons qu'un rôle éventuel du mécanisme de relaxation de spin de l'exciton dû à l'interaction d'échange entre l'électron et le trou conduirait à une augmentation du temps de relaxation du spin de l'électron avec une augmentation du champ piézoélectrique. Ceci serait un comportement opposé à celui mesuré. De plus, la localisation des porteurs, qui peut survenir à basse température, entraîne généralement une augmentation du temps de relaxation du spin électronique. Dans la Figure 3.9 nous notons que le pic d'émission de PL est plus large dans le puits quantique (111) comparé à celui des structures (001) indiquant un plus large élargissement inhomogène. Ainsi, nous pouvons nous attendre à des effets de localisation plus importants dans le puits quantique (111). Cependant, le temps de relaxation de spin mesuré pour $x=12\%$ est 10 fois plus court que celui de (001); ceci exclut un rôle dominant d'un mécanisme de relaxation de spin associé à la localisation des porteurs.

En résumé, les résultats peuvent être bien interprétés par un mécanisme de relaxation de spin dominé par le processus de Dyakonov-Perel contrôlé par le champ piézoélectrique interne. Nous pouvons donc proposer l'utilisation d'un champ piézoélectrique induit par la contrainte interne des structures avec orientation (111) pour la fabrication de puits quantiques originaux présentant des durées de vie de spin a priori à la demande. Si, de plus, l'amplitude du champ

piézoélectrique dans le puits quantique contraint est choisie tel à satisfaire la relation :

$$E_c = \frac{2\gamma_{2D}\langle k_z^2 \rangle}{\sqrt{3}r_{41}}$$

alors les clivages de spin de la bande de conduction à basse température disparaîtrait et ceci devrait produire une augmentation spectaculaire du temps de relaxation du spin électronique [34, 68, 69].

Comme décrit précédemment, le contrôle de la relaxation du spin dans les structures (111) est simultanément obtenu pour les trois directions spatiales. nous attendons donc que les composantes selon x et y du temps de relaxation du spin soient modifiées. Cependant, la variation du temps de relaxation du spin pour les composantes dans le plan ne suivent pas la même loi que la composante longitudinale (z) même si l'expression formelle de la variation du temps de relaxation du spin en fonction du champ électrique reste de type lorentzien :

$$\tau_s^\perp(E_{piezo}) = \frac{1}{\pi} \frac{2A_z \Gamma_z}{(E_{piezo} - E_{comp})^2 + 7 \Gamma_z^2} \quad (3.24)$$

où le symbol \perp indique l'une de direction dans le plan (x ou y) et donc perpendiculaire à l'axe de croissance.

En comparant cette expression avec l'équation (1.23), nous retrouvons la relation usuelle pour un champ électrique nul.

$$\tau_s^{(x,y)} = 2\tau_s^z \quad (3.25)$$

En revanche, nous prévoyons un temps de relaxation à compensation $\tau_s^{(x,y)} < \tau_s^z$ dû à la présence des termes cubiques dans $\vec{\Omega}_z$ qui ne peuvent pas être modifiés par le champ électrique. Ces derniers sont responsables de la précession du spin pour les composantes dans le plan xOy avec une relaxation plus rapide de ces composantes de spin que la composante selon z .

Afin de vérifier l'obtention du contrôle de la relaxation du spin aussi pour les composantes dans le plan, nous avons mesuré le temps de relaxation du spin τ_s^x le long de l'axe x en utilisant la technique des battements quantiques. En appliquant un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de croissance et parallèle à l'axe y (configuration usuellement appelée "géométrie Voigt"), le spin de l'électron, initialement créé par le laser le long de l'axe z va précesser atour du champ magnétique externe \mathbf{B}_\perp (Figure 3.14(a)). Le spin de l'électron va maintenant subir une relaxation à la fois dans la direction z et dans le plan (direction x) pendant son mouvement de précession. Expérimentalement, cette précession est mesurée comme une oscillation de la polarisation circulaire au long de l'axe z (Figure 3.14(b)), la seule composante mesurée en

utilisant notre dispositif expérimental. Le temps de relaxation le long de l'axe x peut être calculé à partir du temps de déclin de l'enveloppe τ_s^{env} des battements quantiques selon :

$$\frac{1}{\tau_s^{env}} = 1/2 \left(\frac{1}{\tau_s^z} + \frac{1}{\tau_s^\perp} \right) \quad (3.26)$$

à condition que $\left[(\tau_s^\perp)^{-1} - (\tau_s^z)^{-1} \right] / 2\omega_L < 1$ [70], avec ω_L la pulsation de la précession de Larmor.

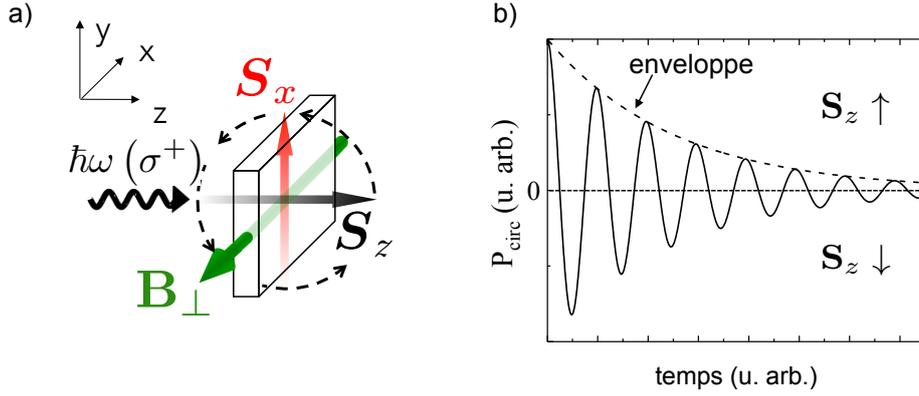


FIGURE 3.14 – a) Schéma représentatif de la géométrie Voigt utilisée pour mesurer la relaxation du spin dans le plan de l'échantillon. b) Simulation illustrant l'évolution du degré de polarisation circulaire typiquement mesuré et montrant les oscillations autour de zéro. Le temps de relaxation du spin dans le plan de l'échantillon est extrait à partir du déclin de l'enveloppe des oscillations.

La Figure 3.15 compare la variation temporelle de la polarisation circulaire mesurée pour l'échantillon à 4% d'indium avec et sans l'application d'un champ magnétique externe le long de l'axe y , $\mathbf{B}_y = 150$ mT. Nous notons un temps de relaxation de spin plus long lorsque le champ magnétique est présent, indiquant que $\tau_s^x > \tau_s^z$. Nous mesurons $\tau_s^x = 535$ ps à partir du temps de déclin de l'enveloppe des oscillations.

Dans la Figure 3.16, nous reportons (lignes continues) les courbes représentant les temps de relaxation du spin τ_s^z et τ_s^x en fonction d'un champ électrique appliqué, comme calculé à partir des équations (3.23) et (3.24) en utilisant les mêmes paramètres qu'en Figure 3.13. Les valeurs τ_s^z et τ_s^x expérimentalement mesurées (lignes pointillées) sont aussi présentées. À partir des points de croisement entre les mesures du temps de relaxation de spin et les courbes simulées, nous pouvons extraire un champ piézoélectrique de $E_{piezo}^x = 18$ kV/cm à partir de la mesure de τ_s^x qui est en bon accord avec celui extrait à partir de τ_s^z $E_{piezo}^z = 20$ kV/cm. Ceci nous permet de confirmer que le champ piézoélectrique dans ces structures (111) permet un contrôle de la relaxation de spin à la fois dans la direction longitudinale (z) et transversale (x ou y).

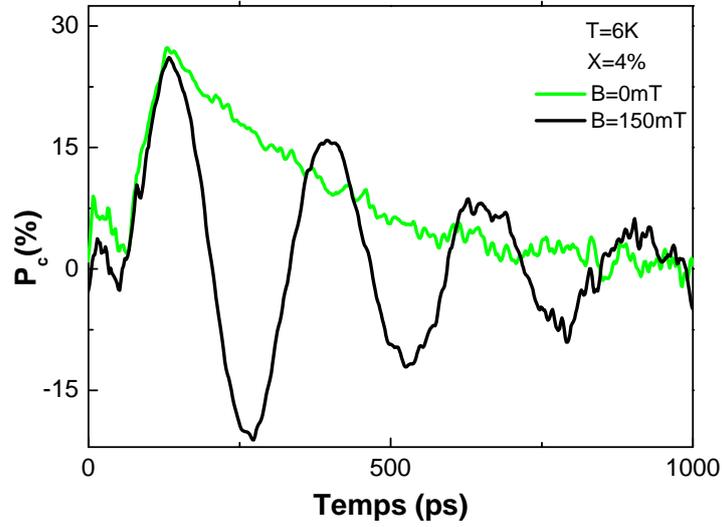


FIGURE 3.15 – Dynamiques de la polarisation circulaire pour les puits quantiques InGaAs(111) à 4% d'indium avec et sans champ magnétique.

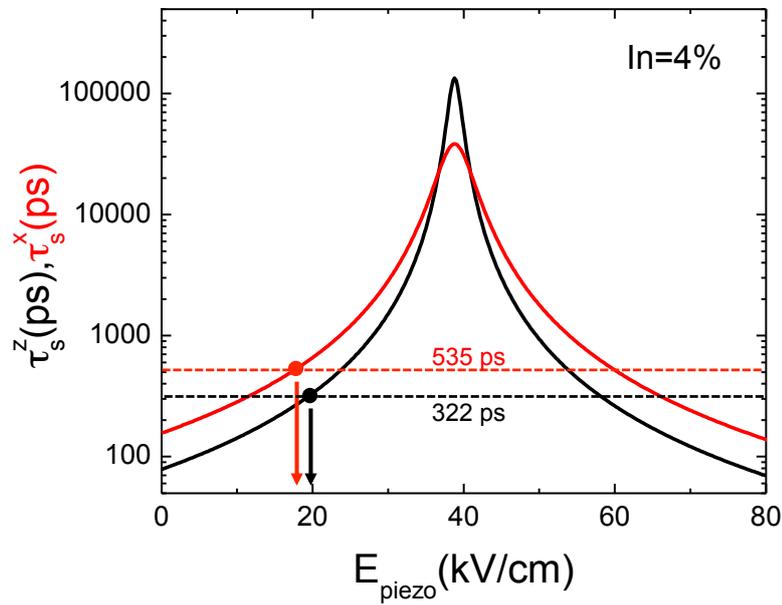


FIGURE 3.16 – Variation des temps de relaxation du spin τ_s^z et τ_s^x calculés à partir des équations (3.23) et (3.24) (lignes continues) et les données correspondantes mesurées expérimentalement (lignes pointillées). Les flèches verticales indiquent les valeurs du champ piézoélectrique extraites à partir des points de croisement entre les données expérimentales et les courbes simulées.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de manipuler et de contrôler le spin dans les puits quantiques InGaAs (111) via le champ piézoélectrique naturellement présent dans les structures contraintes fabriquées le long de la direction (111). Nous avons montré qu'en modifiant les paramètres de InGaAs tels que la concentration d'indium, il est possible de fabriquer des hétérostructures avec un temps de relaxation défini et sans avoir besoin de champ électrique externe. Cette étude nous a donc permis une première démonstration de ces concepts. Il est toutefois clair qu'il serait très intéressant de pouvoir produire des structures pour lesquelles les contributions Rashba et Dresselhaus seraient compensées afin d'atteindre à des temps de relaxation très longs. Des études sont actuellement en cours sur des structures à puits quantiques à épaisseur et concentration d'indium variables le long du diamètre du substrat grâce à l'arrêt de la rotation du substrat pendant la croissance. Ces études vont nous permettre de compiler un abaque des paramètres de croissance nécessaires (largeur du puits, concentration en indium) pour obtenir des hétérostructures présentant les caractéristiques recherchées en terme de temps de relaxation du spin pour une longueur d'onde donnée.

Bibliographie

- [1] F Henneberger and O Benson. *Semiconductor Quantum Bits*. CRC Press, 2016.
- [2] NS Averkiev and LE Golub. Giant spin relaxation anisotropy in zinc-blende heterostructures. *Physical Review B*, 60(23) :15582, 1999.
- [3] VV Bel'kov, P Olbrich, SA Tarasenko, D Schuh, W Wegscheider, T Korn, C Schüller, D Weiss, W Prettl, and SD Ganichev. Symmetry and spin dephasing in (110)-grown quantum wells. *Physical review letters*, 100(17) :176806, 2008.
- [4] Qu ha Duong et al. *Electrical control of the electron spin dynamics in [111]-oriented GaAs/AlGaAs quantum wells*. PhD thesis, Toulouse, INSA, 2013.
- [5] DCG Jones. *Atomic physics*, volume 12. CRC Press, 1997.
- [6] YU P and M Cardona. *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [7] R Winkler. Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems. *Springer Tracts in Modern Physics*, 191 :153–156, 2003.
- [8] M. Dyakonov. *Spin Physics in Semiconductors*. Springer, 2008.
- [9] MI Dyakonov and VI Perel. Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors. *Soviet Physics Solid State, Ussr*, 13(12) :3023–3026, 1972.
- [10] RS Britton, T Grevatt, A Malinowski, RT Harley, P Perozzo, AR Cameron, and A Miller. Room temperature spin relaxation in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells. *Applied physics letters*, 73(15) :2140–2142, 1998.
- [11] A Malinowski, RS Britton, T Grevatt, RT Harley, DA Ritchie, and MY Simmons. Spin relaxation in GaAs/Al_xGa_{1-x} As quantum wells. *Physical Review B*, 62(19) :13034, 2000.
- [12] RI Dzhioev, KV Kavokin, VL Korenev, MV Lazarev, B Ya Meltser, MN Stepanova, BP Zakharchenya, D Gammon, and DS Katzer. Low-temperature spin relaxation in n-type GaAs. *Physical Review B*, 66(24) :245204, 2002.
- [13] M E Flatté, Jeff M Byers, and Wayne H Lau. Spin dynamics in semiconductors. In *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*, pages 107–145. Springer, 2002.
- [14] OZ Karimov, GH John, RT Harley, WH Lau, ME Flatté, M Henini, and R Airey. High temperature gate control of quantum well spin memory. *Physical review letters*, 91(24) :246601, 2003.

- [15] G Dresselhaus. Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures. *Physical Review*, 100(2) :580, 1955.
- [16] F Meier and B P Zakharchenya. *Optical orientation*, volume 8. Elsevier, 2012.
- [17] X Cartoixà, DZ-Y Ting, and Y-C Chang. Suppression of the d'yakonov-perel'spin-relaxation mechanism for all spin components in [111] zincblende quantum wells. *Physical Review B*, 71(4) :045313, 2005.
- [18] Y A Bychkov and E I Rashba. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers. *Journal of physics C : Solid state physics*, 17(33) :6039, 1984.
- [19] FT Vas'ko. Spin splitting in the spectrum of two-dimensional electrons due to the surface potential. *JETP Lett*, 30(9) :541–544, 1979.
- [20] M E Flatté. A well-rounded life for an electron spin. *Physics*, 4 :73, 2011.
- [21] MP Walser, C Reichl, W Wegscheider, and G Salis. Direct mapping of the formation of a persistent spin helix. *Nature Physics*, 8(10) :757–762, 2012.
- [22] PS Eldridge, J Hübner, S Oertel, RT Harley, M Henini, and M Oestreich. Spin-orbit fields in asymmetric (001)-oriented GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells. *Physical Review B*, 83(4) :041301, 2011.
- [23] V Lechner, L Golub, P Olbrich, S Stachel, D Schuh, W Wegscheider, VV Bel'kov, and SD Ganichev. Tuning of structure inversion asymmetry by the δ -doping position in (001)-grown GaAs quantum wells. *Applied Physics Letters*, 94(24) :242109, 2009.
- [24] S D Ganichev and L E Golub. Interplay of rashba/dresselhaus spin splittings probed by photogalvanic spectroscopy—a review. *physica status solidi (b)*, 251(9) :1801–1823, 2014.
- [25] NS Averkiev, LE Golub, and M Willander. Spin relaxation anisotropy in two-dimensional semiconductor systems. *Journal of physics : condensed matter*, 14(12) :R271, 2002.
- [26] W Knap, C Skierbiszewski, A Zduniak, E Litwin-Staszewska, D Bertho, F Kobbi, JL Robert, GE Pikus, FG Pikus, SV Iordanskii, et al. Weak antilocalization and spin precession in quantum wells. *Physical Review B*, 53(7) :3912, 1996.
- [27] MI D'yakonov. Spin relaxation of two-dimensional electrons in noncentrosymmetric semiconductors. *Sov. Phys. Semicond.*, 20(1) :110–112, 1986.
- [28] NS Averkiev, LE Golub, AS Gurevich, VP Evtikhiev, VP Kochereshko, AV Platonov, AS Shkolnik, and Yu P Efimov. Spin-relaxation anisotropy in asymmetrical (001) Al_xGa_{1-x}As quantum wells from hanle-effect measurements : Relative strengths of rashba and dresselhaus spin-orbit coupling. *Physical Review B*, 74(3) :033305, 2006.

- [29] J D Koralek, CP Weber, J Orenstein, B Bernevig, S-C Zhang, S Mack, and D Awschalom. Emergence of the persistent spin helix in semiconductor quantum wells. *Nature*, 458(7238) :610–613, 2009.
- [30] D Stich, JH Jiang, T Korn, R Schulz, D Schuh, W Wegscheider, MW Wu, and C Schüller. Detection of large magnetoanisotropy of electron spin dephasing in a high-mobility two-dimensional electron system in a [001] GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum well. *Physical Review B*, 76(7) :073309, 2007.
- [31] Y Ohno, R Terauchi, T Adachi, F Matsukura, and H Ohno. Spin relaxation in GaAs (110) quantum wells. *Physical Review Letters*, 83(20) :4196, 1999.
- [32] S Döhrmann, D Hägele, J Rudolph, M Bichler, D Schuh, and M Oestreich. Anomalous spin dephasing in (110) GaAs quantum wells : Anisotropy and intersubband effects. *Physical review letters*, 93(14) :147405, 2004.
- [33] S Iba, S Koh, and H Kawaguchi. Room temperature gate modulation of electron spin relaxation time in (110)-oriented GaAs/AlGaAs quantum wells. *Applied Physics Letters*, 97(20) :202102, 2010.
- [34] A Balocchi, QH Duong, P Renucci, BL Liu, C Fontaine, T Amand, D Lagarde, and X Marie. Full electrical control of the electron spin relaxation in GaAs quantum wells. *Physical review letters*, 107(13) :136604, 2011.
- [35] A Hernández-Mínguez, K Biermann, R Hey, and PV Santos. Electrical suppression of spin relaxation in GaAs (111) B quantum wells. *Physical review letters*, 109(26) :266602, 2012.
- [36] K Biermann, A Hernández-Mínguez, R Hey, and PV Santos. Electrically tunable electron spin lifetimes in GaAs (111) B quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 112(8) :083913, 2012.
- [37] G Wang, A Balocchi, D Lagarde, CR Zhu, T Amand, P Renucci, ZW Shi, WX Wang, BL Liu, and X Marie. Temperature dependent electric field control of the electron spin relaxation in (111)A GaAs quantum wells. *Applied Physics Letters*, 102(24) :242408, 2013.
- [38] HQ Ye, G Wang, BL Liu, ZW Shi, WX Wang, C Fontaine, A Balocchi, T Amand, D Lagarde, P Renucci, et al. Growth direction dependence of the electron spin dynamics in {111} GaAs quantum wells. *Applied Physics Letters*, 101(3) :032104, 2012.
- [39] A Balocchi, T Amand, G Wang, BL Liu, P Renucci, QH Duong, and X Marie. Electric field dependence of the spin relaxation anisotropy in (111) GaAs/AlGaAs quantum wells. *New Journal of Physics*, 15(9) :095016, 2013.

- [40] W G Cady. Piezoelectricity : an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals. 1946.
- [41] P S Eldridge. *Effects of asymmetry on electron spin dynamics in gallium arsenide quantum wells*. PhD thesis, University of Southampton, 2009.
- [42] JF Nye. Physical properties of crystals (oxford univ. Press (clarendon) London, 1957.
- [43] C Guerret Piecourt. *Conception et élaboration comparée de structures III-V (111) piézoélectriques épitaxiées par jets moléculaires, sur substrats nominaux et vicinaux, en vue de leur application pour l'optoélectronique*. PhD thesis, Toulouse 3, 1998.
- [44] E Anastassakis. Strained superlattices and heterostructures : Elastic considerations. *Journal of applied physics*, 68(9) :4561–4568, 1990.
- [45] D L Smith and C Mailhiot. Piezoelectric effects in strained-layer superlattices. *Journal of applied physics*, 63(8) :2717–2719, 1988.
- [46] C Mailhiot and DL Smith. Electronic structure of [001]-and [111]-growth-axis semiconductor superlattices. *Physical Review B*, 35(3) :1242, 1987.
- [47] TS Moise, LJ Guido, and RC Barker. Magnitude of the piezoelectric field in (111)B $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ strained-layer quantum wells. *Journal of applied physics*, 74(7) :4681–4684, 1993.
- [48] SA Dickey, A Majerfeld, JL Sánchez-Rojas, A Sacedón, E Muñoz, A Sanz-Hervás, M Aguilar, and BW Kim. Direct determination of the piezoelectric field in (111) strained InGaAs/GaAs multiple quantum well pin structures by photorefectance. *Microelectronic engineering*, 43 :171–177, 1998.
- [49] JI Izpura, JJ Sánchez, JL Sánchez-Rojas, and E Muñoz. Piezoelectric field determination in strained InGaAs quantum wells grown on [111] B GaAs substrates by differential photocurrent. *Microelectronics journal*, 30(4-5) :439–444, 1999.
- [50] S Sanguinetti, M Gurioli, E Grilli, M Guzzi, and M Henini. Piezoelectric-induced quantum-confined stark effect in self-assembled InAs quantum dots grown on (N11) GaAs substrates. *Applied Physics Letters*, 77(13) :1982–1984, 2000.
- [51] H Shen, M Dutta, W Chang, R Moerkirk, DM Kim, KW Chung, PP Ruden, MI Nathan, and MA Stroscio. Direct measurement of piezoelectric field in a [111]B grown InGaAs/GaAs heterostructure by franz–keldysh oscillations. *Applied physics letters*, 60(19) :2400–2402, 1992.

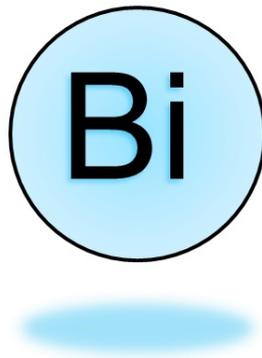
- [52] R Winkler. Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems. *Springer Tracts in Modern Physics*, 191 :153–156, 2006.
- [53] J-M Jancu, R Scholz, EA de Andrada e Silva, and GC La Rocca. Atomistic spin-orbit coupling and $k \cdot p$ parameters in III-V semiconductors. *Physical Review B*, 72(19) :193201, 2005.
- [54] D Sun and E Towe. Strain-generated internal fields in pseudomorphic InGaAs/GaAs quantum well structures on {111} GaAs substrates. *Japanese journal of applied physics*, 33(1S) :702, 1994.
- [55] S Cho, A Majerfeld, A Sanz-Hervás, JJ Sánchez, JL Sánchez-Rojas, and I Izpura. Determination of the pyroelectric coefficient in strained InGaAs/GaAs quantum wells grown on (111)B GaAs substrates. *Journal of Applied Physics*, 90(2) :915–917, 2001.
- [56] T B Bahder, R L Tober, and J D Bruno. Pyroelectric effect in semiconductor heterostructures. *Superlattices and microstructures*, 14(2-3) :149–152, 1993.
- [57] Philippe Ballet, Pierre Disseix, Joël Leymarie, Aimé Vasson, Anne-Marie Vasson, and Robert Grey. Indium segregation effects in (111)B-grown InGaAs/GaAs piezoelectric quantum wells. *Physical Review B*, 59(8) :R5308, 1999.
- [58] M Moran, H Meidia, T Fleischmann, DJ Norris, GJ Rees, AG Cullis, and M Hopkinson. Indium segregation in (111)B GaAs-In_xGa_{1-x}As quantum wells determined by transmission electron microscopy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(13) :1943, 2001.
- [59] MA Migliorato, D Powell, AG Cullis, Thomas Hammerschmidt, and GP Srivastava. Composition and strain dependence of the piezoelectric coefficients in In_xGa_{1-x}As alloys. *Physical Review B*, 74(24) :245332, 2006.
- [60] FY Tsai, CP Lee, Jinxi Shen, Yasuo Oka, and HH Cheng. Time-resolved photoluminescence study of InGaAs/GaAs quantum wells on (111)B GaAs substrates. *Microelectronics journal*, 30(4) :367–371, 1999.
- [61] RA Hogg, TA Fisher, ARK Willcox, DM Whittaker, MS Skolnick, DJ Mowbray, JPR David, AS Pabla, GJ Rees, R Grey, et al. Piezoelectric-field effects on transition energies, oscillator strengths, and level widths in (111)B-grown InGaAs/GaAs multiple quantum wells. *Physical Review B*, 48(11) :8491, 1993.
- [62] JL Sánchez-Rojas, A Sacedon, F González-Sanz, E Calleja, and E Muñoz. Dependence on the in concentration of the piezoelectric field in (111)B InGaAs/GaAs strained heterostructures. *Applied physics letters*, 65(16) :2042–2044, 1994.

- [63] DL Smith and C Mailhot. Theory of semiconductor superlattice electronic structure. *Reviews of Modern Physics*, 62(1) :173, 1990.
- [64] E Vanelle, A Alexandrou, J-P Likforman, D Block, J Cibert, and R Romestain. Ultrafast in-well screening of the piezoelectric field in (111) quantum wells. *Physical Review B*, 53(24) :R16172, 1996.
- [65] TS Moise, LJ Guido, RC Barker, JO White, and AR Kost. Screening effects in (111)B AlGaAs-InGaAs single quantum well heterostructures. *Applied physics letters*, 60(21) :2637–2639, 1992.
- [66] B Baylac, T Amand, X Marie, B Dareys, M Brousseau, G Bacquet, and V Thierry-Mieg. Hole spin relaxation in n-modulation doped quantum wells. *Solid state communications*, 93(1) :57–60, 1995.
- [67] DJ Hilton and Chung L Tang. Optical orientation and femtosecond relaxation of spin-polarized holes in GaAs. *Physical review letters*, 89(14) :146601, 2002.
- [68] I Vurgaftman and JR Meyer. Spin-relaxation suppression by compensation of bulk and structural inversion asymmetries in [111]-oriented quantum wells. *Journal of applied physics*, 97(5) :053707, 2005.
- [69] FY Tsai, CP Lee, O Voskoboynikov, HH Cheng, Jinxi Shen, and Yasuo Oka. Time-resolved photoluminescence study of InGaAs/GaAs quantum wells on (111)B GaAs substrates under magnetic fields. *Journal of Applied Physics*, 89(12) :7875–7878, 2001.
- [70] VK Kalevich, BP Zakharchenya, KV Kavokin, AV Petrov, P Le Jeune, X Marie, D Robart, T Amand, J Barrau, and M Brousseau. Determination of the sign of the conduction-electron g factor in semiconductor quantum wells by means of the Hanle effect and spin-quantum-beat techniques. *Physics of the Solid State*, 39(4) :681–685, 1997.

Étude des propriétés optiques et de spin des alliages GaAsBi

Sommaire

4.1 Les semiconducteurs GaAsBi	90
4.1.1 Etat de l'art et contexte des travaux	90
4.1.2 Croissance des semiconducteurs III-V-Bi : un historique	91
4.1.3 Propriétés électroniques et mécaniques	92
4.1.4 Applications potentielles des matériaux III-V-Bi	94
4.2 Échantillons et dispositif expérimental	98
4.2.1 Description des échantillons étudiés	98
4.2.2 Technique de caractérisation	99
4.3 Résultats des mesures	100
4.3.1 Le signal de photoluminescence	100
4.3.2 Effet de la température	102
4.3.3 Effet de la puissance	105
4.3.4 Étude des propriétés de spin	106
Bibliographie	112



Introduction

Le besoin accru en rapidité, efficacité et faible consommation d'énergie avec des coûts réduits, dans le domaine des télécommunications et des nouvelles technologies, a révolutionné le monde des semiconducteurs en motivant la recherche afin de développer et d'améliorer les dispositifs existants. Les matériaux III-V sont la clé de voûte de l'optoélectronique et du photovoltaïque à haut rendement [1, 2]. La recherche d'alliages toujours plus performants a motivé l'exploration des combinaisons des matériaux III-V. L'incorporation de bismuth (Bi) en substitution de l'arsenic a ouvert la voie à la famille des bismures dilués, dont les propriétés électroniques singulières permettent d'envisager un large champ d'applications. En effet, l'introduction du Bi permet de modifier de manière significative l'énergie de bande interdite et du couplage spin orbite. Les domaines de l'optoélectronique dans le proche infrarouge, du photovoltaïque et de la spintronique pourraient bénéficier du développement de ces alliages. Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques et de spin des couches massives et des puits quantiques. Dans une première partie, nous donnons un aperçu général sur l'état de l'art des alliages III-V-Bi, ensuite, nous rappelons les propriétés de GaAsBi et leurs applications potentielles. Dans une deuxième partie, nous décrivons les échantillons étudiés et le dispositif expérimental, puis nous présentons et discutons les résultats de mesure obtenus par photoluminescence résolue en temps et en polarisation.

4.1 Les semiconducteurs GaAsBi

4.1.1 Etat de l'art et contexte des travaux

L'atome de bismuth est l'élément le plus lourd de la colonne V, non radioactif et à faible électronégativité et c'est pour cette raison qu'il a été longtemps utilisé comme surfactant pour la croissance des alliages tels que les ternaires l'InGaAs et GaAsP [4–6]. L'incorporation de bismuth induit une modification importante de la structure de bande comme illustré sur la Figure 4.1 : une réduction significative de l'énergie de la bande interdite (E_g) d'environ 80-90 meV/%Bi. Cette réduction d'énergie de la bande interdite dans GaAsBi s'accompagne d'une forte augmentation de l'énergie de couplage spin-orbite (Δ_{SO}) de l'ordre de 50 meV par % Bi. Pour des fractions de Bi d'environ 10%, l'énergie de couplage spin-orbite est de l'ordre de 700 meV à 800 meV soit environ deux fois la valeur de l'énergie de couplage spin-orbite dans GaAs et dépasse l'énergie de bande interdite (Voir la Figure 4.1).

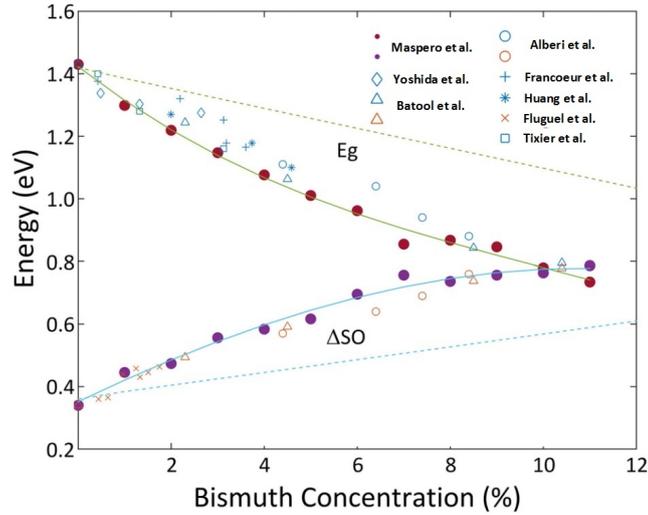


FIGURE 4.1 – Variation de l'énergie de bande interdite et du couplage spin orbite [3].

4.1.2 Croissance des semiconducteurs III-V-Bi : un historique

Les premiers travaux sur les alliages III-V-Bi ont été réalisés en 1969 et portaient sur l'étude de l'alliage ternaire InSbBi. L'introduction du bismuth a entraîné une réduction de la bande interdite de l'InSb d'environ 38 meV/Bi% [7]. Ces alliages ont été obtenus sous forme de cristaux massifs [8], par les techniques de croissance à l'équilibre Czochralski, puis améliorés par les techniques de croissance hors équilibre. A partir de 1980, des couches massives de InAsBi et InAsSbBi ont été obtenues par épitaxie par jets moléculaires à basse température de croissance (EJM) [9, 10] et par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) [11–14]. Ceci a permis de réduire l'énergie de gap de 55 meV/Bi% [11], mais il faut noter que la sensibilité du réglage du flux III-V, de la température de croissance ont introduit des problèmes de formation des goulettes (ou droplets), conduisant à un désintéressement temporaire à l'exploration des semiconducteurs III-V-Bi. Les premières investigations sur l'alliage GaAsBi étaient motivées par deux concepts distincts : la possibilité de créer un laser avec une bande interdite stable en température [15], et le co-dopage à l'azote qui permettait d'atténuer certains effets néfastes de la formation des clusters d'azotes [16, 17]. En 1998, l'équipe japonaise de K. Oe [15] a réussi la réalisation de GaAsBi avec 2% de Bi, par EPVOM à basse température de croissance (365°C) puis par EJM en 2003 par l'équipe canadienne de Tiedje de l'University of British Columbia et l'équipe japonaise de Yoshimoto [4, 17, 18] en utilisant des conditions différentes de la croissance standard du GaAs : une faible température (380°C) et un faible rapport V/III [9] tout en ayant les mêmes problèmes liés à la rugosité métallique de la surface, le problème des gouttelettes [12] ainsi que la difficulté d'incorporer une grande fraction de Bi, en restant limité à environ 21% de Bi mais le signal de photoluminescence est très faible [19].

Ce succès des alliages GaAsBi a renouvelé l'intérêt pour les semiconducteurs contenant du Bi, ainsi de nouveaux alliages III-V-Bi sont en cours d'exploration afin d'étendre les longueurs d'onde des dispositifs optiques tels que GaSbBi [20–23] et ouvrir la possibilité de les utiliser pour diverses applications.

4.1.3 Propriétés électroniques et mécaniques

4.1.3.1 Propriétés électroniques

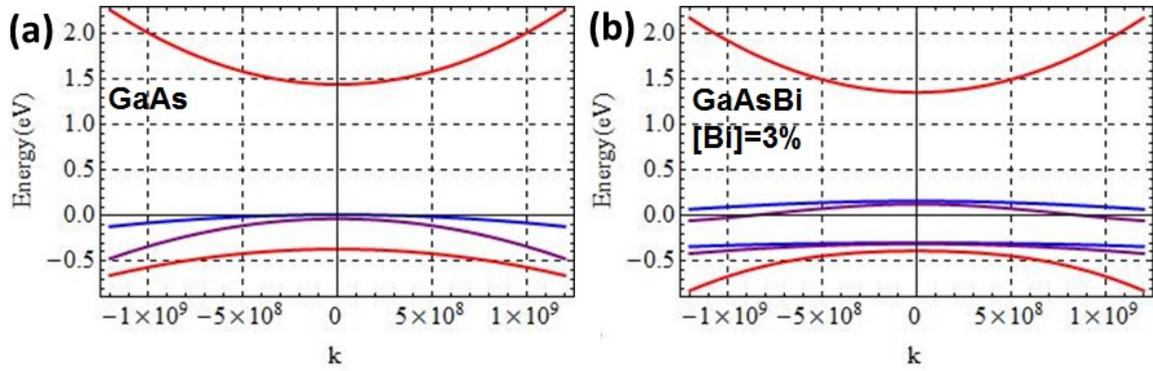


FIGURE 4.2 – Courbes de dispersion obtenues avec l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn pour GaAs (a) et GaAsBi (b) [24].

L'introduction de Bi dans la matrice de GaAs induit une perturbation des états électroniques qui se répercute essentiellement dans la bande de valence. Alberi et Walukiewicz [25] ont mis en évidence que, à l'instar de l'effet de l'azote sur la bande de conduction de GaAsN, l'introduction de bismuth modifiait les états de valence. Cette modification a été élégamment décrite par un modèle d'anticroisement de bande de valence (VBAC) qui, bien que très phénoménologique, a permis de rendre compte de la diminution significative de l'énergie de bande interdite et de l'augmentation du couplage spin-orbite. Des calculs de liaisons fortes couplés à des modèles k - p ont ensuite permis de raffiner les valeurs des paramètres de couplage et de position du niveau de Bi résonant dans la bande de valence [24, 26]. Nous avons reporté dans la Figure 4.2(b) la courbe de dispersion obtenue avec l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn prenant en compte le couplage entre les états étendus de la bande de valence et l'état résonant lié au Bi tel que proposé par Broderick *et al* [24] pour un échantillon ternaire relaxé, avec 3% de Bi. Dans ce modèle, le niveau d'énergie attribué à l'état localisé de Bi siège environ 180 meV en-dessous du maximum de la bande de valence. Nous voyons clairement l'effet de l'introduction de Bi sur la structure de bande lorsque nous la comparons à celle de GaAs reportée dans la Figure 4.2(a). Le maximum de la bande de valence est repoussé vers les hautes énergies, entraînant une diminution de E_g et une augmentation de Δ_{SO} .

4.1.3.2 Propriétés mécaniques

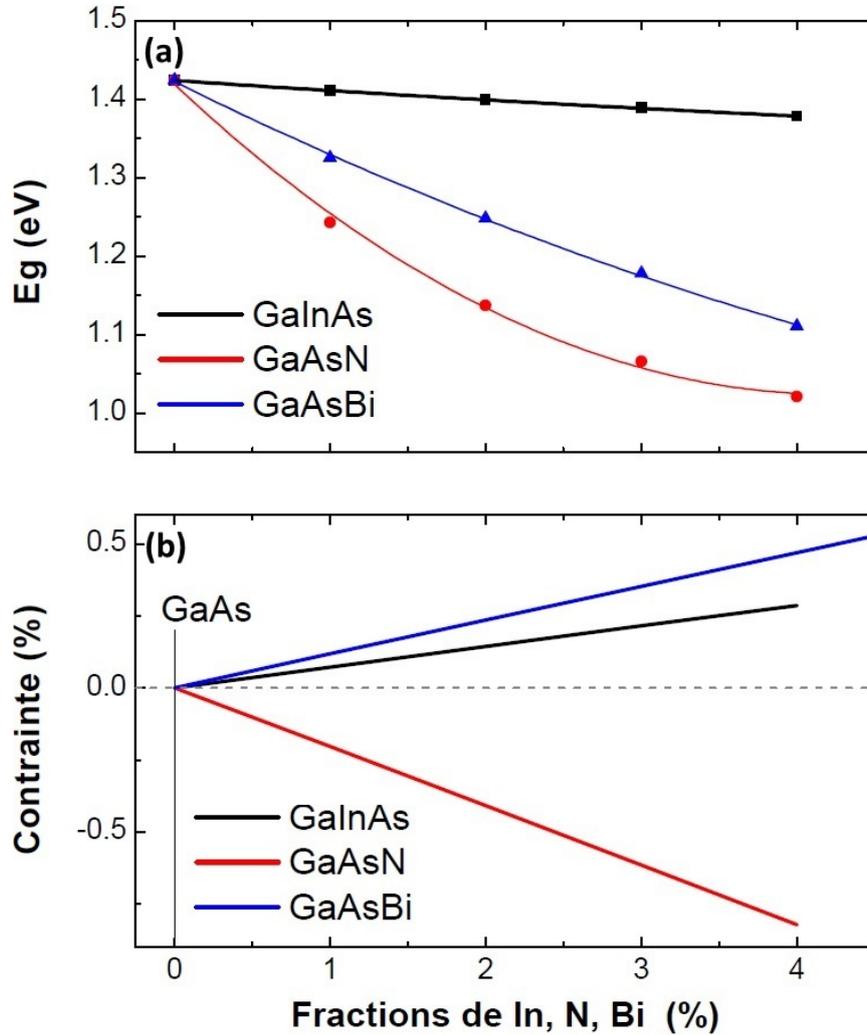


FIGURE 4.3 – (a)-L'énergie de bande interdite des ternaires InGaAs, GaAsN et GaAsBi (b)-Comparaison de l'effet de contrainte pour les éléments In, N, Bi.

Le binaire GaBi n'a jamais été synthétisé mais le calcul montre que la bande interdite est négative et a pour valeur -1.45 eV dans les calculs effectués par [27], -0.36 eV selon [28], -1.60 eV selon [29] et ainsi qu'un paramètre de maille estimé à 6.234 (Å) [30].

Le paramètre de maille de GaAsBi peut s'exprimer selon la loi de Vegard [30] :

$$a_0(\text{Å}) = (1 - x)a_0^{\text{GaAs}} + xa_0^{\text{GaBi}} = 5,6535 + 5,77 \times 10^{-3}x(\%) \quad (4.1)$$

La contrainte en compression dans le plan pour un ternaire GaAsBi epitaxié sur substrat de

GaAs s'exprime :

$$\epsilon = \frac{a_{GaAs} - a_{GaAsBi}}{a_{GaAsBi}} \quad (4.2)$$

avec a_{GaAsBi} : paramètre de maille de GaAsBi, a_{GaAs} : paramètre de maille de GaAs.

En utilisant cette relation, ainsi que les paramètres de maille des binaires InAs et GaN, nous avons tracé l'évolution de la contrainte en fonction des fractions d'In, de N et de Bi dans les ternaires InGaAs, GaAsN et GaAsBi, respectivement. Le substrat considéré est du GaAs. Les résultats du calcul sont reportés dans la Figure 4.3(b). Nous avons également calculé l'énergie de bande interdite de ces ternaires contraints sur substrat de GaAs en utilisant le paramètre de courbure proposé dans [31] pour GaInAs, le modèle BAC pour GaAsN [32] et le modèle VBAC pour GaAsBi [24]. Les résultats sont reportés dans la Figure 4.3(a). Nous constatons que pour une même fraction atomique d'In ou de Bi, la contrainte dans l'alliage GaAsBi est de l'ordre de 1,6 fois supérieure à celle de GaInAs. Par contre, la réduction de l'énergie de bande interdite est 9 fois plus élevée. L'alliage GaAsBi pourrait donc permettre d'atteindre des longueurs d'ondes plus élevées tout en réduisant les contraintes à l'intérieur des couches épitaxiales. Un autre aspect intéressant est la possibilité de réaliser des matériaux quaternaires GaAsN₂Bi en accord de maille sur GaAs, le ternaire GaAsN ayant un paramètre de maille inférieur à celui de GaAs. Cet accord est obtenu si l'on incorpore une fraction de Bi deux fois supérieure à celle d'N. Ainsi, une grande gamme de longueurs d'ondes pourrait être accessible compte-tenu des faibles concentrations d'N et de Bi requises pour réduire de manière efficace l'énergie de bande interdite.

En tenant compte de ces propriétés et caractéristiques, les alliages à base des semiconducteurs III-V-Bi sont prometteurs pour de nombreux composants pour répondre aux besoins des applications optoélectroniques et spintronique.

4.1.4 Applications potentielles des matériaux III-V-Bi

En raison des propriétés singulières des alliages bismures dilués, différents champs d'application sont envisagés :

— **Pour les télécommunications :**

Les dispositifs photoniques à base de III-V-Bi offrent la possibilité de modifier d'une manière contrôlable la structure des alliages III-V et d'étendre considérablement les longueurs d'onde d'émission sur substrat conventionnels. Sweeney *et al.* [33] ont calculé que pour environ 10% de Bi, une émission de 1.5 μm pourrait être atteinte avec des puits quantiques épitaxiés sur GaAs. Sur InP, la limite est repoussée à 2.5 μm , ouvrant la voie de l'infra-rouge moyen à la technologie mature sur de l'InP [34]

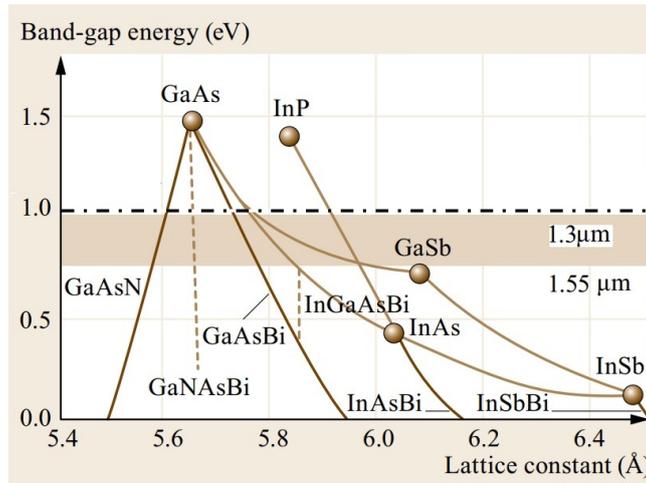


FIGURE 4.4 – Énergie de bande interdite d’alliage à base de (Ga,In,As,Bi,...) en fonction du paramètre de maille [35, 36].

La Figure 4.4 illustre un des intérêts de ces alliages. Nous y voyons que le ternaire GaAsBi ou encore le quaternaire InGaAsBi permettent de couvrir la gamme de longueurs d’ondes 1.3-1.55 μm , fenêtres de moindre dispersion (1.3 μm) et absorption (1.55 μm) des fibres optiques silice (Figure 4.5).

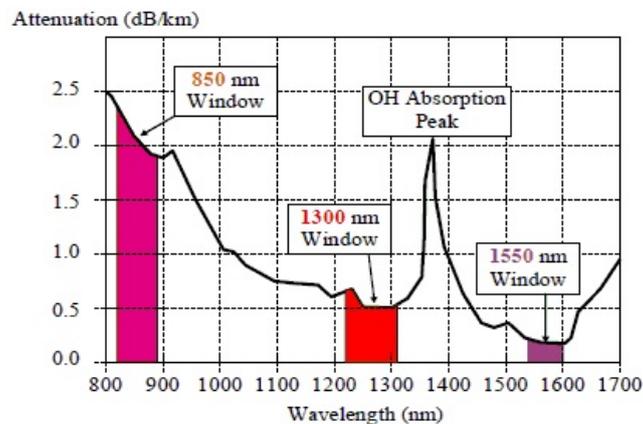


FIGURE 4.5 – Fenêtres spectrales de la fibre optique en Silice [37].

Les composants optoélectroniques (lasers, amplificateurs) travaillant dans ces bandes optiques reposent sur la technologie mature de l’InP, mais ils montrent des limitations marquées par des courants de seuil élevés et une grande sensibilité en température [33, 38]. Les diodes lasers à base d’InP nécessitent un refroidissement thermoélectrique pour la stabilisation de température, ce qui implique des coûts de fabrication et d’exploitation élevés de ces lasers. Ces mauvaises caractéristiques sont essentiellement attribuées à la recombinaison Auger et à l’absorption inter-bande de valence (IVBA :Inter-Valence

Band Absorption) [39] impliquant tous les deux des transitions avec la bande de spin orbite (SO) ce qui influence le courant de seuil des lasers à base d'InP à température ambiante comme illustré sur la Figure 4.6(a).

Nous avons reproduit dans la Figure 4.6(a) un travail de revue réalisé par Sweeney *et al.* [40]. Les courants de seuil pour des lasers réalisés à partir des technologies InP et de GaSb sont reportés en fonction de la longueur d'onde d'émission. Nous constatons une nette différence (plus d'un facteur 2 à $1.3 \mu\text{m}$, et plus d'un facteur 5 à $1.55 \mu\text{m}$) entre les courants de seuils des lasers à $1.3 \mu\text{m}$ et $1.55 \mu\text{m}$ en technologie InP, et ceux à plus grande longueur d'onde réalisés sur des substrats GaSb. Cette différence est essentiellement due à l'annihilation des pertes par absorption dans la bande de valence lorsque la bande SO est repoussée au-delà de la valeur de l'énergie de bande interdite. Ce constat a motivé les recherches sur les matériaux III-V-Bi afin d'améliorer les performances lasers opérant dans le proche infrarouge grâce à un couplage spin orbite suffisamment élevé par rapport à la bande interdite.

L'ajout de Bi en teneur élevées ($x > 10\%$) dans GaAs entraîne une réduction rapide de l'énergie de gap et une augmentation spectaculaire du couplage spin-orbite. Ce qui devrait théoriquement permettre de supprimer ou de réduire l'efficacité des recombinaisons non-radiatives de type Auger ou les pertes IVBA qui sont la limitation majeure des lasers et des amplificateurs à semiconducteurs dans la gamme des télécommunications optiques et donc d'espérer de réduire efficacement les courants de seuil [33, 41–43]. La Figure 4.6 (b) illustre le processus non radiatif de recombinaison Auger type CHSH dans la structure de bande électronique de GaAs et sa suppression attendue dans GaAsBi : l'électron de conduction (1) se recombine avec un trou lourd de la bande de valence(2) et, au lieu d'émettre un photon, l'énergie libérée est utilisée par un électron de la bande spin-orbite (3) pour se recombinaison avec un trou lourd de la bande de valence (4).

Les alliages à base de GaAsBi ont été utilisés pour fabriquer la zone active des diodes électroluminescentes [45, 46] et des lasers pompés optiquement [47] et électriquement [48] ont été réalisés. En outre, le faible coefficient de température ($\Delta E_g/\Delta T$) diminue la quantité de refroidissement et la consommation d'énergie globale nécessaire pour ces lasers. Les alliages à bases de InAsBi ont permis la réalisation des photodétecteurs à faible bruit avec un spectre d'absorption atteignant $3,95 \mu\text{m}$ à 225K et un coefficient de température de $0,19 \text{ meV/K}$ [49].

— **Pour l'électronique :**

La réduction de l'énergie de la bande interdite engendrée par l'ajout de Bi offre une possibilité de réduire la consommation en énergie des hétérojonctions des transistors bipolaires (HBT) [17, 25, 50]. Parmi les autres propriétés issues des divers travaux, nous

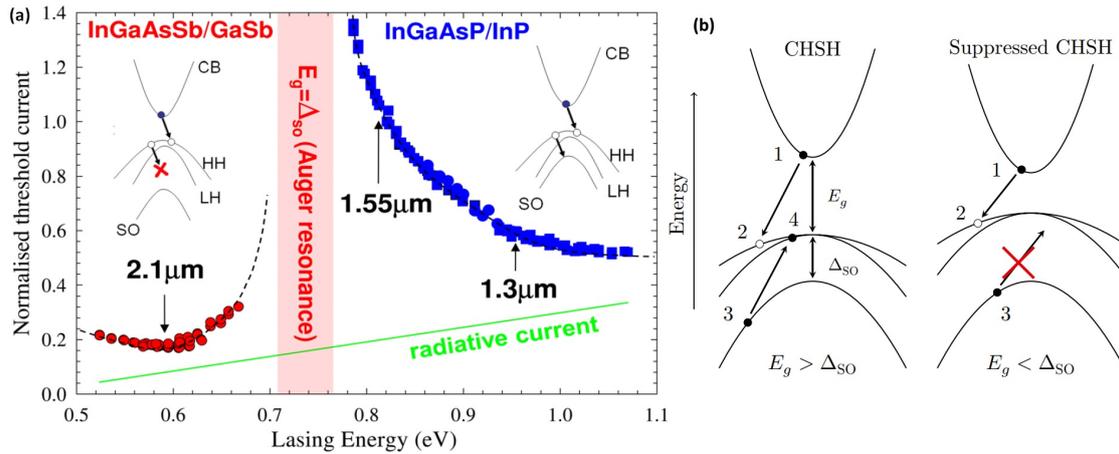


FIGURE 4.6 – (a) Influence de la recombinaison Auger sur le courant de seuil des lasers InP et GaSb [40], (b) Processus non radiatif de recombinaison Auger et sa suppression [44].

citons la faible influence de la concentration de bismuth sur la mobilité des électrons [51]. Celle des trous est légèrement modifiée. Différents travaux ont permis de mettre en évidence que la mobilité des trous reste inchangée pour des fractions inférieures à 2%. Elle diminue pour des compositions en bismuth entre 2% et 8%, puis augmente à nouveau au-delà de 8% [52–54].

— **Pour le photovoltaïque :**

Le coût d’une cellule photovoltaïque varie entre 30% à 40% du coût total du panneau photovoltaïque à concentration. Afin de rendre le photovoltaïque plus compétitif, il est nécessaire d’aller vers une plus grande efficacité. En fait, une augmentation de l’efficacité des cellules permet de réduire les dimensions des panneaux photovoltaïques pour la même production d’énergie. À cette fin, l’accordabilité de la structure de bande des alliages III-V-Bi ainsi que les propriétés du bismuth en surfactant [4] permettent d’espérer avoir un rendement aussi élevé qu’une triple jonction généralement à base de GaInP/GaAs/Ge en les remplaçant par une cellule à quatre jonctions GaInP/GaAs/GaAsBi/Ge [55]. Par ailleurs, les travaux réalisés par R.D.Richards [2] montrent le potentiel des dispositifs à base de puits quantiques multiples de GaAsBi/GaAs comparés à des dispositifs à base de InGaAs/GaAs.

— **Pour des applications en TéraHertz :**

Plusieurs travaux ont montré la possibilité et la potentialité de l’utilisation des semi-conducteurs à base de GaAsBi comme des antennes photoconductrices : sources et / ou détecteurs THz dont les performances sont meilleures que celles fabriqués à base de Lt-GaAs [56–59] .

— **Pour la spintronique :**

Des travaux antérieurs réalisés dans notre groupe en collaboration avec l’institut

Tyndall de Cork ont permis de mettre en évidence l'impact significatif de l'introduction de bismuth sur l'interaction spi-orbite via la mesure du facteur de Landé des électrons dans des couches massives [60]. Des travaux théoriques menés par Tong *et al.* [61] et Clowes *et al.* [62] ont également démontré une augmentation significative des coefficients de Dresselhaus et de Rashba avec l'incorporation de Bi (voir chapitre III). Ces derniers éléments permettent donc d'imaginer la possibilité de contrôler et manipuler le spin des électrons dans des couches à puits quantiques de GaAsBi. Tong *et al.* ont montré théoriquement que le temps de relaxation de spin des électrons s'écroule lorsque la concentration de bismuth augmente. Cependant, le temps de relaxation de spin, à ce jour n'a pas été reporté que pour une seule concentration de 2.2% et a montré une réduction d'un facteur 3 par rapport à GaAs [63]. Ce paramètre est pourtant d'une importance capitale pour la réalisation de dispositifs spintroniques.

Dans les sections qui suivent, nous présentons les résultats de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps et en polarisation réalisée sur deux séries d'échantillons massifs et à puits quantiques. Dans un premier temps nous décrivons l'impact de l'incorporation de bismuth sur l'énergie de bande interdite et sur la qualité du matériau. Dans une deuxième partie, l'analyse de la dynamique de la polarisation de la photoluminescence nous permet de déterminer les temps de relaxation de spin dans ces différents échantillons. L'ensemble de ces résultats nous permet de donner une description plus avancées des propriétés optiques et de spin des alliages GaAsBi et d'évaluer leur potentiel pour des applications photoniques et spintroniques.

4.2 Échantillons et dispositif expérimental

4.2.1 Description des échantillons étudiés

Toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons de GaAsBi réalisés par C. Fontaine de l'équipe Photonique/Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) à Toulouse. Les échantillons sont élaborés dans le bâti RIBER 32P par épitaxie par jets moléculaires (EJM) (voir Chapitre I). Des conditions de croissances spécifiques ont été respectées pour la croissance des échantillons :

- La température de croissance : c'est l'un des paramètres clés pour réussir l'incorporation de bismuth en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires. En effet, il y a une dépendance entre la teneur en bismuth et la température. Pour des fractions de bismuth importante, la température de croissance doit être plus basse [19, 64]. Si la température est trop élevée, le Bi ne s'incorpore pas et reste en surface. Des températures se situant entre 360°C et 380°C ont été utilisées pour l'élaboration de

nos échantillons [65].

- Le rapport de stœchiométrie V/III : la qualité cristalline des échantillons élaborés dépend directement de ce paramètre qui influe sur les longueurs de diffusion, ce qui peut modifier l'arrangement atomique en surface. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité des éléments V présents en surface diminue la mobilité des éléments III. Dans les conditions d'épitaxie usuelles pour GaAs (rapport atomique V/III=2, $V_d=0.7-1MC/s$) afin d'incorporer les atomes de bismuth en sites As, un faible rapport atomique V/III (proche de l'unité) a été utilisé pour prévenir la formation des défauts ponctuels.

Les échantillons ont été épitaxiés sur des substrats (100) semi-isolant. Deux séries ont été réalisées. Une de couches massives dont les fractions de Bi varient de 1.16% à 5.5%, et une série de puits quantiques dont les fractions de Bi varient de 2.42% à 6.98% et d'épaisseurs égales.

Les tableaux suivants résument les caractéristiques des échantillons où la qualité structurale, la déformation du réseau, la composition des couches, leurs épaisseurs ont été vérifiées par nos collaborateurs au LAAS en utilisant la technique de Diffraction Haute Résolution de rayons X : High resolution x-ray diffraction (HR-XRD).

Couches massives	
Nom échantillon	Bi%
2415	1.16%
2412	1.80%
2410	2.34%
2431	3.04%
2409	3.83%
2660	5.50%

Puits quantiques		
Nom échantillon	Bi%	Largeur de puits (Lw)
2426	2.42%	7.7nm
2661	5.50%	7.5nm
2429	6.98%	7.6nm

Tableau 4.1 – Échantillons GaAsBi : Couches massives et puits quantiques.

4.2.2 Technique de caractérisation

Afin de caractériser ces échantillons et d'étudier la dynamique des porteurs, nous avons réalisé le montage expérimental de photoluminescence résolue en temps et en polarisation illustré dans la Figure A.1 de l'annexe A. Nous avons utilisé des impulsions d'excitation de 1,5 ps générées par un laser Ti-Sapphire à modes bloqués avec une fréquence de répétition de 80 MHz. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à $\lambda_{exc} = 795$ nm tandis que la puissance d'excitation de l'échantillon a été variée entre 0,6 mW et 200 mW. Le signal de la photoluminescence a été enregistré à l'aide d'une caméra à balayage de fente Hamamatsu à photocathode S1 avec une résolution de 8 ps (voir annexe A). Pour des expériences de PL stationnaire, le signal a été détecté à

l'aide d'une caméra InGaAs refroidie. Afin d'observer la dépendance en température, les échantillons ont été placés dans un cryostat à circuit fermé d'hélium permettant une variation de la température de 6K à 300K.

Dans la Figure 4.7, nous illustrons les mécanismes de recombinaison radiative (a) et non radiative (b), après une excitation lumineuse à une énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite de l'échantillon étudié. Les photons seront absorbés et les porteurs (électrons, trous) se recombinent en émettant un photon (ou photoluminescence) avec une énergie (E_{PL}) proche à celle du gap. Il s'agit dans ce cas d'une recombinaison radiative de bande à bande. Dans le cas de la recombinaison non radiative, les paires électrons-trous se recombinent via un niveau (défaut) dans la bande interdite, ces défauts peuvent provenir des conditions et techniques de croissance utilisées. La densité de ces défauts va affecter l'intensité et le temps de déclin du signal de la photoluminescence.

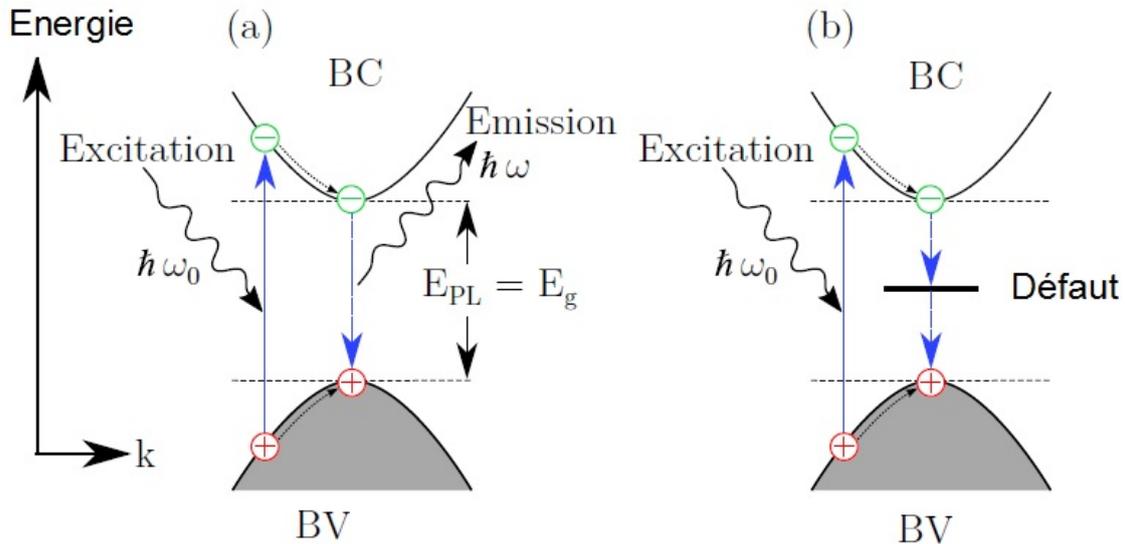


FIGURE 4.7 – (a) Recombinaison radiative (photoluminescence), (b) Recombinaison non radiative suite à la capture des porteurs sur un défaut dans la bande interdite.

4.3 Résultats des mesures

4.3.1 Le signal de photoluminescence

La Figure 4.8 montre les spectres du signal de la photoluminescence normalisés à basse température (6K) pour les couches massives (a) pour différentes fractions de Bi variant de 1.16% à 5.5% [66] et pour les puits quantiques (b) de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, pour concentrations de Bi variant de 2.42% à 6.98%. Nous observons que le pic d'énergie se décale vers des énergies plus faibles en augmentant la concentration de Bi. Pour les

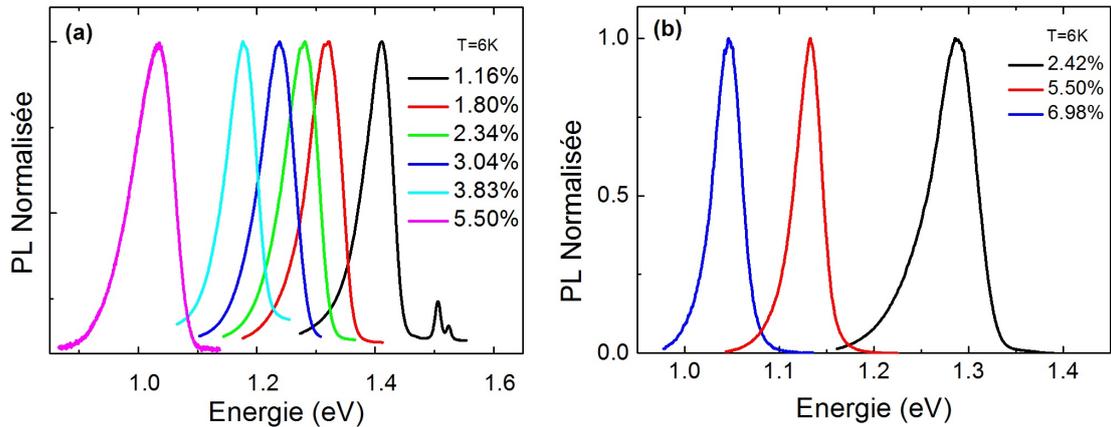


FIGURE 4.8 – Signal de photoluminescence pour les échantillons étudiés à 6K, (a) couches massives, (b) puits quantiques.

couches épaisses l'énergie diminue de 1.41 eV (1.16%Bi) à 1.02 eV (5.5%Bi) et pour les puits quantiques de 1.28 eV (2.42%Bi) à 1.05 eV (6.98%Bi). La longueur d'onde du puits quantique contenant 6.98% de Bi est inférieure à celle de la couche épaisse contenant 5.5% de Bi. Ceci s'explique par les effets de confinement dans le puits quantique.

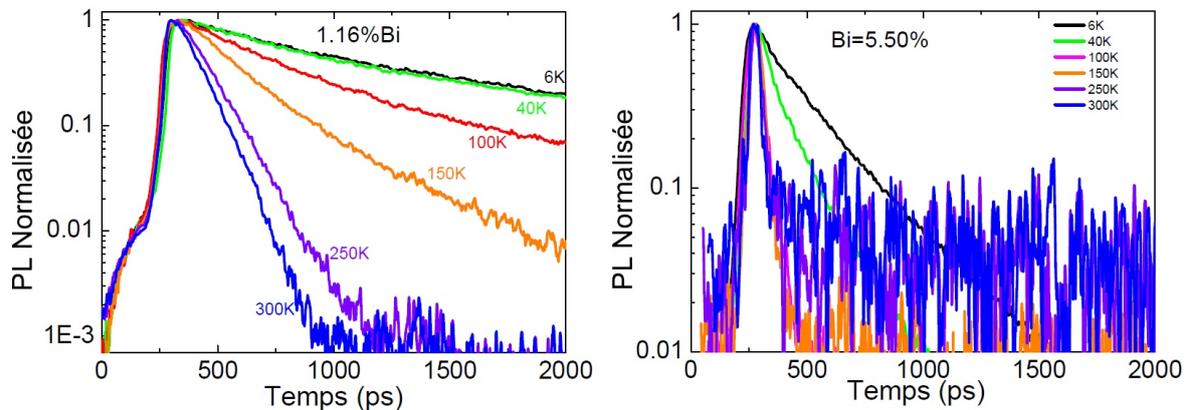


FIGURE 4.9 – Temps déclin de la photoluminescence des couches massives GaAsBi.

Nous avons reporté dans les Figure 4.9 et Figure 4.10 le déclin de la PL en fonction de la température des couches massives et puits quantiques respectivement. La plage d'intégration spectrale a une largeur de 10 nm et est centrée sur le pic de PL. Pour des températures cryogéniques, nous constatons un déclin de la PL très lent pour les faibles concentrations de bismuth. Ce phénomène est typique des systèmes dont les états électroniques sont perturbés par un effet d'alliage avec un atome dont la nature chimique est éloignée des atomes de la matrice hôte. Ces effets ont déjà été observés dans GaAsN, où les états de conduction ont un caractère très localisé, réduisant la force d'oscillateur avec les états de valence étendus [66–68]. Ici, ce sont a priori les

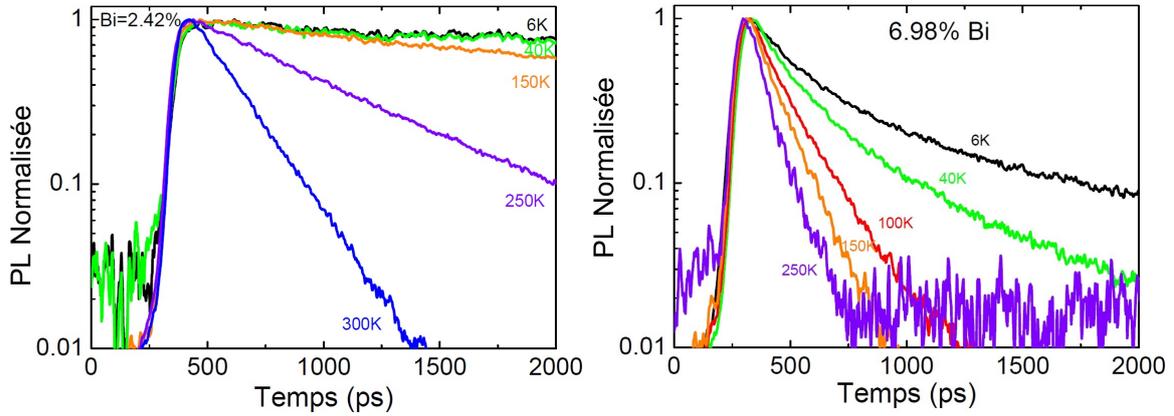


FIGURE 4.10 – Temps déclin de la photoluminescence des puits quantiques GaAsBi .

états de valence qui ont un caractère localisé, mais l'effet sur le temps de déclin est évidemment similaire. Lorsque la concentration en bismuth augmente, la dynamique de recombinaison est gouvernée par le piégeage des porteurs par les défauts non radiatifs en quantités plus nombreuses. A 300K, les temps de déclin sont beaucoup plus courts. Ce constat est expliqué par l'activation des canaux de recombinaison non-radiatifs efficaces liés à la présence des défauts [68, 69] car ces échantillons n'ont subi aucun traitement thermique après la croissance, qui aurait pu contribuer à l'amélioration de leur qualité cristalline et optique [70].

Afin d'améliorer la qualité des alliages GaAsBi, le recuit des échantillons peut s'avérer nécessaire. Plusieurs études en photoluminescence, photoluminescence résolue en temps ou en photoréflectance ont permis de mettre en évidence l'effet du recuit. Les résultats obtenus par les différentes équipes de recherches [65, 70–78] dont notre groupe [75] permettent de conclure que la température de recuit optimale se situe entre 500°C et 800° C selon la composition du bismuth, la dimensionnalité et l'épaisseur de la structure étudiée (couche massive ou puits quantique), le temps de recuit et la technique de croissance (EJM ou EPVOM). À température ambiante, le GaAsBi recuit a montré une amélioration d'environ 3 fois de l'intensité du signal de photoluminescence alors que la longueur d'onde d'émission reste inchangée.

4.3.2 Effet de la température

La Figure 4.11 présente l'évolution du pic d'énergie d'émission de la photoluminescence mesurée en fonction de la température pour les différents échantillons de GaAsBi pour une excitation moyenne de $P_{exc} = 10mW$. Ces mesures ont été effectuées afin de préciser l'effet de la localisation pour les matériaux GaAsBi. Par conséquent, nous observons un décalage vers l'infrarouge en augmentant de la fraction du Bi. Ces échantillons ont une

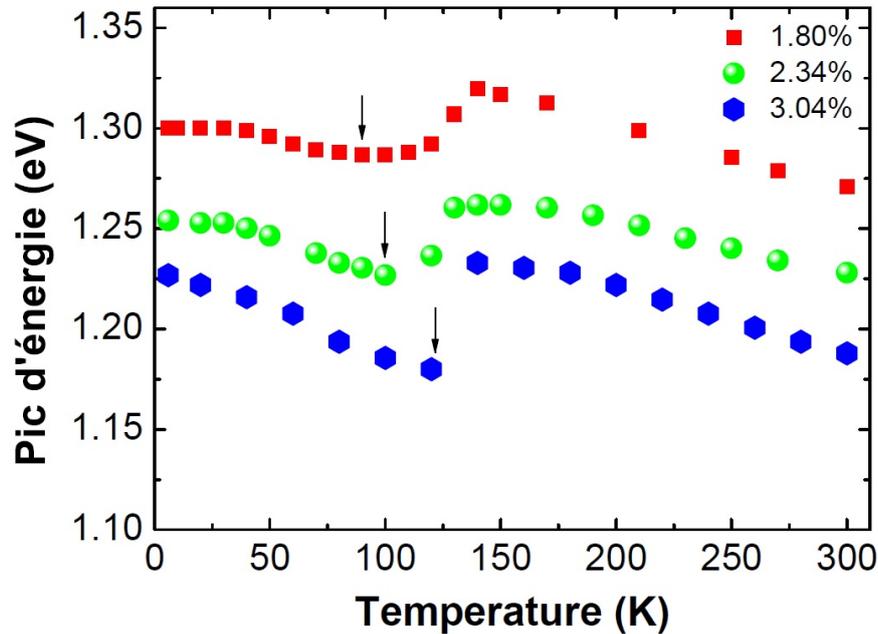


FIGURE 4.11 – Évolution de pic d'énergie en fonction de la température pour des couches massives.

allure du “S inversé” ou “S-shape”, qui confirme les effets de la localisation des porteurs pour des températures inférieures à 100K [66, 70, 78, 79].

Le phénomène du “S-shape” peut être décrit en trois étapes comme illustré sur la Figure 4.12 :

- I - un premier décalage vers le rouge de 6K à ~ 100 K : l'énergie de pic de PL diminue à mesure que les porteurs se thermalisent vers des états d'énergie les plus faibles.
- II - un décalage vers le bleu entre 100 et 150 K : l'énergie du pic PL augmente, l'énergie thermique favorise le transfert vers les états de plus haute énergie et les états de conduction.
- III - un second décalage vers le rouge pour des températures supérieures à 150 K, les porteurs libres se délocalisent et nous observons les recombinaisons bande à bande alors que l'énergie de bande interdite diminue lorsque la température augmente.

Nous avons reporté dans la Figure 4.13 le coefficient de température défini par : $\alpha = -dE_g/dT$ en fonction de la concentration de Bi. Ce paramètre est extrait à partir de l'ajustement linéaire de l'énergie de bande interdite en fonction de la température comprise entre 100K et 300K. Le paramètre α varie de 0,35 meV /K pour l'échantillon 2410 (1.16%Bi) à environ 0,12 meV/K pour l'échantillon 2429 (6.98%Bi), ce résultat correspond parfaitement aux valeurs déjà obtenues par d'autres groupes de recherches [78, 80]. Les mesures de l'énergie de la bande interdite en fonction

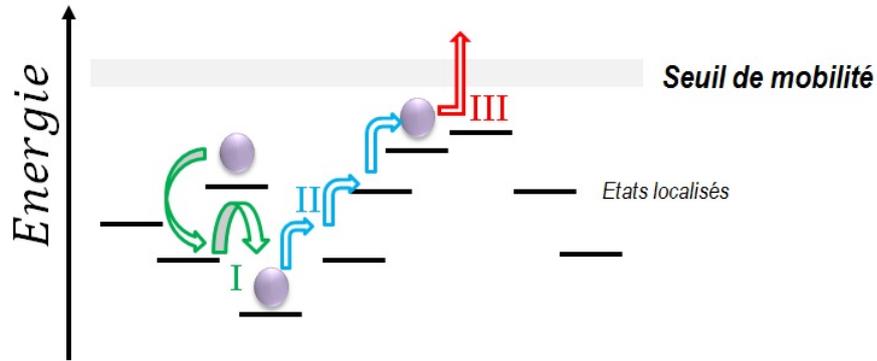


FIGURE 4.12 – Illustration du phénomène de délocalisation des porteurs lorsque la température augmente.

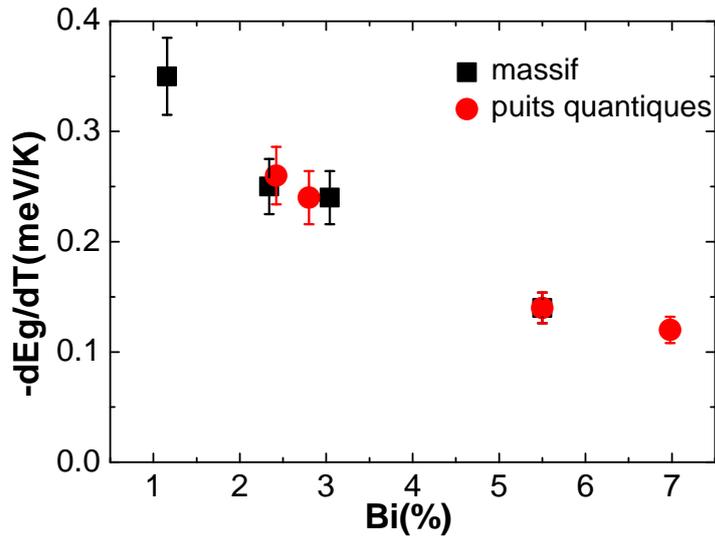


FIGURE 4.13 – Variation du coefficient de température en fonction de la fraction du Bi.

de la température menées K.Oe et Yoshida sur des échantillons contenant quelques pourcent de Bi, indiquent un coefficient de température de l'énergie de la bande interdite $(\Delta E_g/\Delta T)_{GaAsBi} \sim 1/3 (\Delta E_g/\Delta T)_{GaAs}$ [15, 81, 82]. Cette faible dépendance en température de l'énergie de bande interdite peut être un atout pour les lasers à base de bismures dilués, permettant une plus grande stabilité de la longueur d'onde en fonctionnement. Cependant, d'autres études ont montré que le paramètre α semblait être du même ordre que celui de GaAs [46, 80]. Il est probable que le caractère localisé de la bande de valence joue un rôle clé sur les écarts expérimentaux, la localisation étant directement liée aux conditions de croissance et/ou de recuit des échantillons [46].

4.3.3 Effet de la puissance

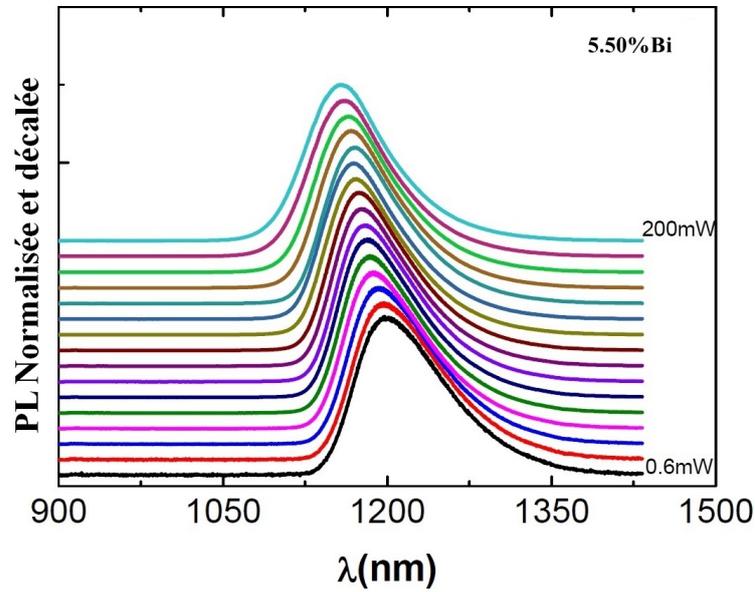


FIGURE 4.14 – Évolution du signal de la photoluminescence en fonction de la puissance pour GaAs_{0.945}Bi_{0.055} massif.

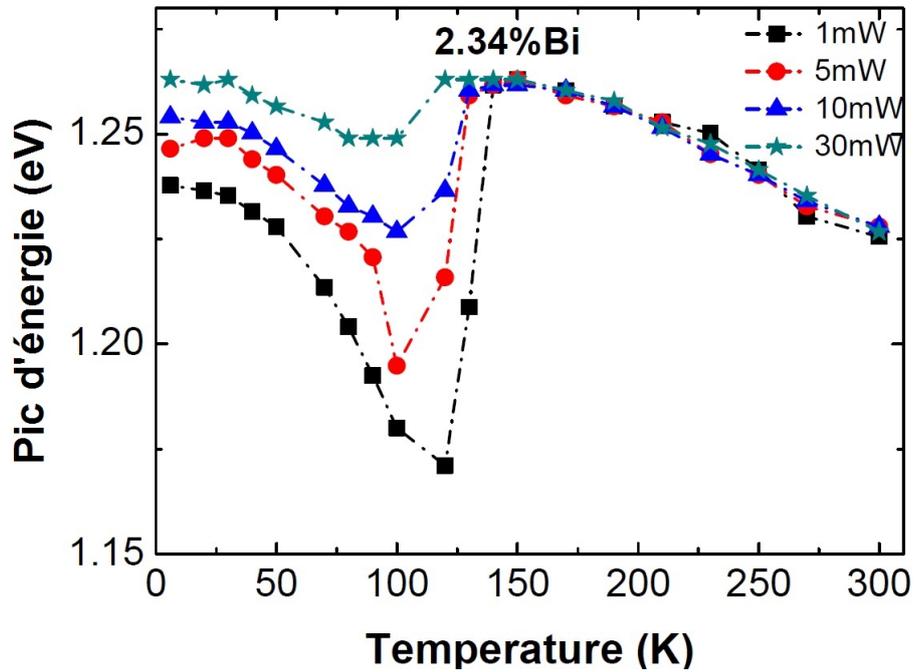


FIGURE 4.15 – Évolution de l'énergie de gap en fonction de la puissance et de la température pour l'échantillon GaAs_{0.9766}Bi_{0.0234} massif.

Les Figures 4.14 et 4.15 mettent en évidence l'effet de la puissance d'excitation :

pour l'échantillon de GaAsBi massif à 5.5% où des mesures à basse température (6K) ont été effectuées, nous remarquons un décalage du maxima de la photoluminescence vers le bleu estimé à 43 meV en augmentant la puissance d'excitation de 0.6mW à 200mW. Pour l'échantillon (2410) à 2.34%Bi, la puissance d'excitation a été augmentée de 1mW à 30mW. À faible puissance d'excitation, nous observons une dépendance en température du pic de la photoluminescence en forme de "S-Shape" (décalage vers le rouge puis décalage vers le bleu puis décalage vers le rouge) pour les deux échantillons [83, 84]. Lorsque la température dépasse 150 K, ce qui correspond à la température de délocalisation, le spectre de la photoluminescence est dominé par la recombinaison radiative des porteurs libres. Avec l'augmentation de l'intensité d'excitation il y aura le remplissage des niveaux localisés : la région en forme de "S-Shape" se déplace vers des températures plus basses et disparaît pour des intensités plus élevées. D'une manière générale, nous avons observé des températures de délocalisation comprises entre 100K et 150K. Cette température dépend de la densité d'états localisés et donc des conditions de croissance [66, 85].

4.3.4 Étude des propriétés de spin

4.3.4.1 Temps de relaxation de spin dans GaAsBi

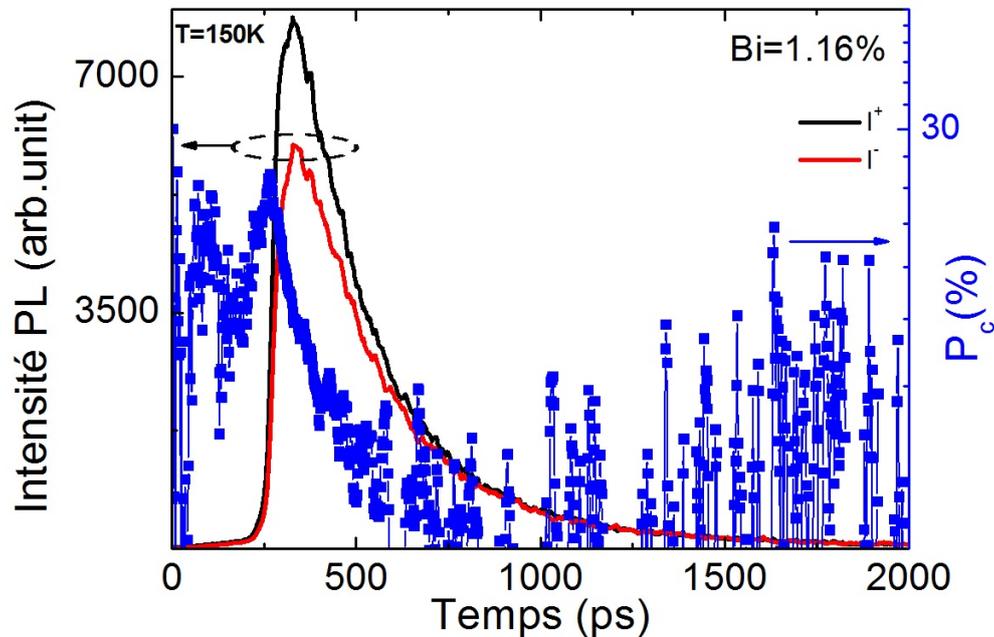


FIGURE 4.16 – Échelle de gauche : spectre de photoluminescence pour les composantes co (I^+) et contra (I^-), échelle de droite : polarisation de la luminescence.

La Figure 4.16 montre un exemple de dynamique de la photoluminescence et de la polarisation circulaire de la PL à $T=150\text{K}$ pour la couche massive contenant 1.16% de bismuth. A l'échelle de gauche, nous avons représenté la dynamique de la photoluminescence pour les composantes co (I^+) et contra (I^-) polarisées par rapport à la polarisation du laser. La polarisation circulaire est représenté sur l'échelle de droite. Nous remarquons une décroissance rapide de la polarisation, ce déclin de la polarisation a une allure monoexponentielle et ceci peut être modélisée par :

$$P_c(t) = P_0 e^{-t/\tau_s} \quad (4.3)$$

avec P_0 la polarisation initiale et τ_s le temps de relaxation de spin des électrons.

A partir de cette équation, nous extrayons le temps de relaxation de spin des électrons. D'après les règles de sélection optiques présentées dans le chapitre I, la polarisation en spin des électrons est directement liée à la polarisation circulaire de la luminescence. Pour les couches massives non contraintes, les états de trous lourds et de trous légers sont dégénérés en $k=0$, et la PL correspond aux recombinaisons électrons-trous incluant à la fois les trous légers et les trous lourds. Dans ce cas, la polarisation circulaire de la luminescence est égale à la moitié de la polarisation en spin des porteurs, et de signe opposé. Pour les couches contraintes, comme le sont celles que nous avons étudiées, le niveau fondamental de valence est état de trou lourd. Cependant, en raison de la faible valeur de contrainte, le clivage trous lourd-trous légers reste inférieur à une dizaine de meV. Ainsi, à des températures supérieures à 100K, et en raison des fluctuations de potentiel de ce type de matériau, cet écart n'est pas détectable expérimentalement, ainsi nous pouvons considérer les couches étudiées de la même manière que des ternaires non contraints. Dans les puits quantiques, en revanche, l'effet de la contrainte associé aux effets de confinement doit renforcer le caractère électron-trous lourd de la PL. Si les recombinaisons n'incluent que les transitions électrons-trous lourds, alors le taux de polarisation circulaire est égal au taux de polarisation de spin des électrons de conduction, et de signe opposé.

Pour éviter les effets excitoniques et ceux liés à la localisation dans les mesures du temps de relaxation du spin d'électron, nous avons effectué des expériences avec des températures dépassant 100 K, où l'effet de la localisation ne joue plus aucun rôle.

Nous avons reporté dans la Figure 4.17(a) les dynamiques de la polarisation circulaires pour les trois structures à puits quantiques à une température de 150K. Nous observons une diminution nette du temps de relaxation de spin des électrons lorsque la fraction de Bi augmente : τ_s diminue de ~ 280 ps pour le puits quantique contenant 2.4% de Bi à ~ 40 ps pour le puits quantique contenant 6.98% de Bi. Ce résultat peut s'expliquer par une augmentation du couplage spin-orbite qui conduit à une plus grande efficacité du

mécanisme de Dyakonov-Perel. Dans la Figure 4.17(b), nous avons reporté la dynamique de la polarisation circulaire pour les échantillons massifs à une température de 100 K. Là encore, nous observons une diminution significative du temps de relaxation de spin des électrons lorsque la concentration de bismuth augmente. Dans les semiconducteurs III-V massifs, le mécanisme de relaxation de spin dominant dépend à la fois de la température et du niveau de dopage [86]. Cependant, il a été démontré théoriquement que pour des matériaux massifs non dopés GaAs ou GaAsBi, le temps de relaxation de spin de l'électron est dominé par le mécanisme de Dyakonov-Perel [87, 88]. En particulier, pour une concentration de Bi de 2%, le temps de relaxation de spin associé au mécanisme de Dyakonov-Perel est deux ordres de grandeurs inférieur que le temps de relaxation de spin associé au mécanisme de Bir-Aronov-Pikus, quelle que soit la température dans l'intervalle 50-300K [61] (Figure 4.18). De plus, le temps de relaxation de spin présente une décroissance monotone lorsque la température augmente, quelle que soit la concentration de Bi (Figure 4.18(a) et (b)). L'ensemble de ces observations sont en très bon accord avec les prévisions théoriques de Tong et Wu et nous permettent donc de penser que la relaxation de spin des électrons dans GaAsBi est gouvernée par le mécanisme de Dyakonov-Perel [89, 90].

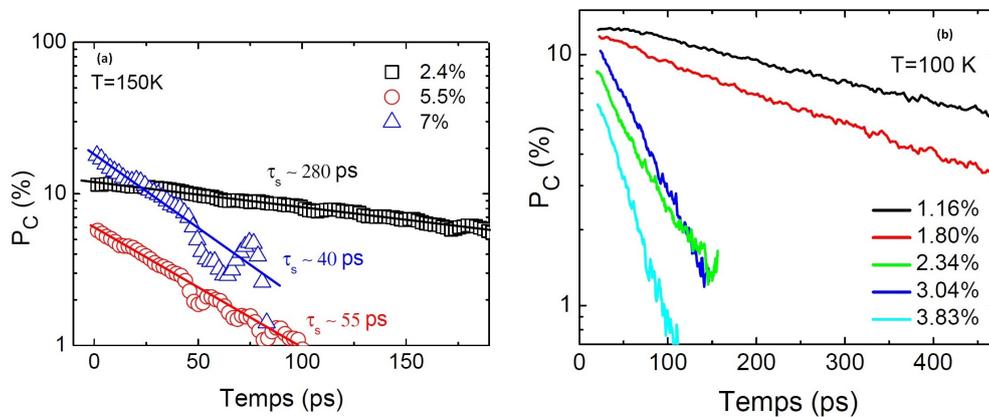


FIGURE 4.17 – Dynamique de la polarisation circulaire de la PL des échantillons (a) à puits quantiques et (b) couches massives.

Cependant, une comparaison plus quantitative avec la théorie n'est pas possible à ce stade, car cela nécessiterait une mesure du temps de collisions qui varie globalement lorsque la concentration de Bi varie. En outre, la raison des différents degrés de polarisation initiale n'est pas encore entièrement comprise et d'autres investigations sont en cours.

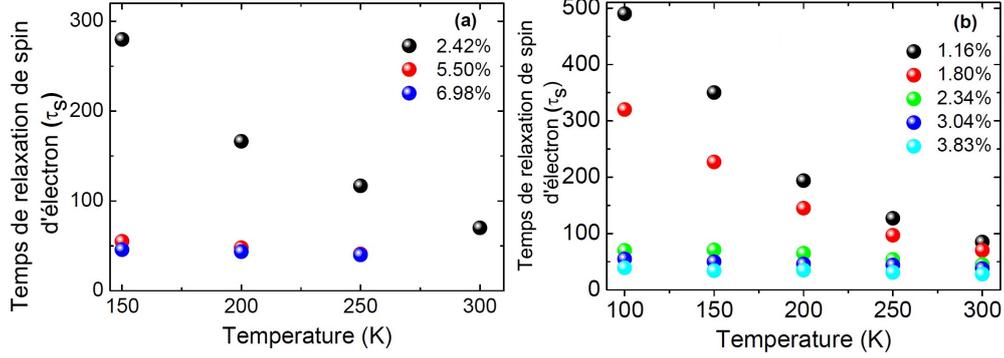


FIGURE 4.18 – Temps de relaxation de spin des électrons des échantillons (a) à puits quantiques et (b) couches massives en fonction de la température.

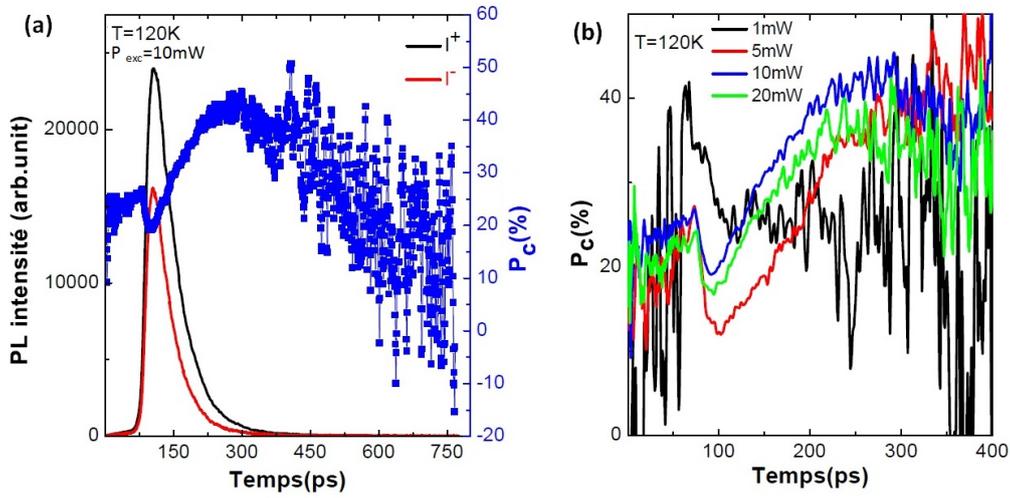


FIGURE 4.19 – (a) Dynamiques de la luminescence et de la polarisation circulaire pour l'échantillon 2426a (2.42%) (b) polarisation circulaire en fonction de la puissance.

4.3.4.2 Recombinaison dépendante de spin dans GaAsBi

Comme nous l'avons dit précédemment, les échantillons de GaAsBi présentent parfois des inhomogénéités en terme d'énergie de bande interdite et/ou d'intensité de luminescence. Les différences d'intensité de luminescences peuvent être interprétées en termes d'une variation de la densité de défauts. Nous avons reporté dans la Figure 4.19(a) les dynamiques de la luminescence et de la polarisation pour l'échantillon 2426a, correspondant à la même plaque que l'échantillon 2426 à 2.42% de Bi, mais pour un endroit différent de celui étudié dans la section précédente, et caractérisé par un temps de déclin de la luminescence beaucoup plus court ($\tau_{s2426a}=318$ ps) que le reste de la plaque ($\tau_{s2426}=5160$ ps). Pour une température optimale de 120K et une puissance d'excitation de 10mW, nous avons observé un comportement similaire à celui de GaAsN décrit dans le chapitre II et caractéristique du mécanisme de filtrage de spin par des centres

paramagnétiques dans la bande interdite. L'évolution de la polarisation est caractérisée par une augmentation au cours du temps due à la polarisation dynamique des centres paramagnétiques.

Une étude en puissance dont les résultats sont reportés dans la Figure 4.19(b) apporte une confirmation de l'effet de recombinaison dépendante de spin. En effet, pour une densité de puissance faible, la densité d'électrons photogénérés est insuffisante pour polariser les centres paramagnétiques. Lorsque la puissance augmente le mécanisme de filtrage se met en place grâce à la polarisation dynamique des centres paramagnétiques, jusqu'à atteindre une valeur seuil obtenue pour une puissance de 10mW. Nous remarquons cependant que le temps de montée de la polarisation maximale est d'environ 200ps ce qui est beaucoup plus lent que pour les semiconducteurs de GaAsN où le temps de montée est estimé à 30ps. Ceci conduit à un filtrage de spin moins efficace dû à la saturation de la polarisation circulaire au moment où la bande de conduction devient vide.

L'équipe de W.Chen a montré par des expériences d'ODMR la présence des centres paramagnétiques dans GaAs liés à des antisites d'As [91]. Ces défauts pourraient être à l'origine des effets observés ici. Cependant, nous devons signaler que ces défauts sont très peu stables dans le temps. En effet, les observations faites sur cet échantillon ont pu être reproduites lors de plusieurs séries d'expériences, mais l'effet de filtrage s'est peu à peu atténué, jusqu'à disparaître complètement, probablement à cause de la guérison spontanée des défauts sous forte excitation et/ou lors des différents cycles thermiques. Les propriétés de SDR dans GaAsBi doivent donc être mieux comprises, et surtout maîtrisées si l'on souhaite pouvoir en tirer parti dans des applications spintroniques reposant sur le filtrage de spin.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les propriétés des semiconducteurs GaAsBi. Nous avons présenté nos mesures sur les deux séries étudiées : des alliages de matériau massif et des puits quantiques élaborés par épitaxie par jets moléculaires avec différentes concentrations de bismuth allant de 1.16% à 6.98%. L'étude expérimentale menée en photoluminescence stationnaire et résolue en temps a confirmé d'une part l'effet de l'ajout du bismuth sur l'allure des spectres de PL, la dépendance en température et en puissance de l'énergie pic du signal de PL ainsi que l'effet de localisation des porteurs à basse température. Les études en température ont également mis en évidence la prépondération des recombinaisons non radiatives à haute température. D'autre part, l'étude en photoluminescence résolue en temps et en polarisation a montré que l'incorporation de bismuth diminue significativement le temps de relaxation du spin d'électrons. Ceci est expliqué par le mécanisme du D'yakonov-Perel qui est prédominant

dans ces structures. L'ensemble de ces résultats démontre que l'introduction de bismuth dans GaAs modifie de manière significative les propriétés électroniques du matériau, et en conséquence les propriétés de spin. Les prévisions de Tong *et al.* et de Clowes *et al.* sur les valeurs attendues des coefficients de Rashba et Dresselhaus nous laissent penser que le ternaire GaAsBi pourrait être un excellent candidat pour la manipulation et le contrôle du temps de spin dans des puits quantiques épitaxiés sur substrats (111). Par ailleurs, à condition de déterminer les conditions de croissance optimales, nous pourrions espérer faire croître des couches épaisses de GaAsNBi accordées en maille sur GaAs pour réaliser des filtres de spin de grande efficacité.

Bibliographie

- [1] K Bertulis, A Krotkus, G Aleksejenko, V Pačebutas, R Adomavičius, G Molis, and S Marcinkevičius. GaBiAs : A material for optoelectronic terahertz devices. *Applied physics letters*, 88(20) :201112, 2006.
- [2] RD Richards, A Mellor, F Harun, JS Cheong, NP Hylton, T Wilson, T Thomas, JS Roberts, NJ Ekins-Daukes, and JPR David. Photovoltaic characterisation of GaAsBi/GaAs multiple quantum well devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172 :238–243, 2017.
- [3] R Maspero, SJ Sweeney, and M Florescu. Unfolding the band structure of GaAsBi. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 29(7) :075001, 2016.
- [4] S Tixier, M Adamcyk, EC Young, JH Schmid, and T Tiedje. Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using bismuth. *Journal of crystal growth*, 251(1) :449–454, 2003.
- [5] M Adamcyk, A Ballestad, JH Schmid, T Tiedje, S Tixier, EC Young, V Fink, KL Kavanagh, and A Koveshnikov. Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using a Bi flux. In *Molecular Beam Epitaxy, 2002 International Conference on*, pages 275–276. IEEE, 2002.
- [6] EC Young, S Tixier, and T Tiedje. Bismuth surfactant growth of the dilute nitride GaN_xAs_{1-x}. *Journal of crystal growth*, 279(3) :316–320, 2005.
- [7] AM Jean-Louis and C Hamon. Propriétés des alliages InSb_{1-x}Bi_x. mesures électriques. *physica status solidi (b)*, 34(1) :329–340, 1969.
- [8] B Joukoff and AM Jean-Louis. Growth of insb_{1-x}bi_x single crystals by czochralski method. *Journal of Crystal Growth*, 12(2) :169–172, 1972.
- [9] AJ Noreika, WJ Takei, MH Francombe, and CEC Wood. Indium antimonide-bismuth compositions grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 53(7) :4932–4937, 1982.
- [10] K Oe, S Ando, and K Sugiyama. InSb_{1-x}Bi_x films grown by molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(4) :L303, 1981.
- [11] KY Ma, ZM Fang, DH Jaw, RM Cohen, GB Stringfellow, WP Kosar, and DW Brown. Organometallic vapor phase epitaxial growth and characterization of inasbi and inassbbi. *Applied Physics Letters*, 55(23) :2420–2422, 1989.

- [12] TP Humphreys, PK Chiang, SM Bedair, and NR Parikh. Metalorganic chemical vapor deposition and characterization of the In-As-Sb-Bi material system for infrared detection. *Applied physics letters*, 53(2) :142–144, 1988.
- [13] KT Huang, CT Chiu, RM Cohen, and GB Stringfellow. InAsSbBi alloys grown by organometallic vapor-phase epitaxy. *Journal of applied physics*, 75(6) :2857–2863, 1994.
- [14] MC Wagener, JR Botha, and AWR Leitch. Characterization of secondary phases formed during movpe growth of insbbi mixed crystals. *Journal of crystal growth*, 213(1-2) :51–56, 2000.
- [15] K Oe and H Okamoto. New semiconductor alloy GaAs_{1-x}Bi_x grown by metal organic vapor phase epitaxy. *Japanese journal of applied physics*, 37(11A) :L1283, 1998.
- [16] A Mascarenhas, Yong Zhang, Jason Verley, and MJ Seong. Overcoming limitations in semiconductor alloy design. *Superlattices and microstructures*, 29(6) :395–404, 2001.
- [17] S Tixier, M Adamcyk, T Tiedje, S Francoeur, A Mascarenhas, Peng Wei, and F Schiettekatte. Molecular beam epitaxy growth of GaAs_{1-x}Bi_x. *Applied physics letters*, 82(14) :2245–2247, 2003.
- [18] M Yoshimoto, S Murata, A Chayahara, Y Horino, J Saraie, and K Oe. Metastable GaAsBi alloy grown by molecular beam epitaxy. *Japanese journal of applied physics*, 42(10B) :L1235, 2003.
- [19] RB Lewis, M Masnadi-Shirazi, and T Tiedje. Growth of high Bi concentration GaAs_{1-x}Bi_x by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 101(8) :082112, 2012.
- [20] SK Das, TD Das, S Dhar, M De La Mare, and A Krier. Near infrared photoluminescence observed in dilute GaSbBi alloys grown by liquid phase epitaxy. *Infrared physics & technology*, 55(1) :156–160, 2012.
- [21] M K Rajpalke, WM Linhart, M Birkett, KM Yu, David O Scanlon, John Buckeridge, Tim S Jones, MJ Ashwin, and Tim D Veal. Growth and properties of GaSbBi alloys. *Applied Physics Letters*, 103(14) :142106, 2013.
- [22] M K Rajpalke, WM Linhart, M Birkett, KM Yu, J Alaria, J Kopaczek, R Kudrawiec, T S Jones, MJ Ashwin, and Tim D Veal. High bi content GaSbBi alloys. *Journal of Applied Physics*, 116(4) :043511, 2014.

- [23] O Delorme, L Cerutti, E Tournié, and J-B Rodriguez. Molecular beam epitaxy and characterization of high Bi content GaSbBi alloys. *Journal of Crystal Growth*, 2017.
- [24] C A Broderick, M Usman, and E P O'Reilly. Derivation of 12-and 14-band k - p hamiltonians for dilute bismide and bismide-nitride semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 28(12) :125025, 2013.
- [25] K Alberi, OD Dubon, W Walukiewicz, KM Yu, K Bertulis, and A Krotkus. Valence band anticrossing in $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$. *Applied Physics Letters*, 91(5) :051909, 2007.
- [26] M Usman, C A Broderick, A Lindsay, and E P O'Reilly. Tight-binding analysis of the electronic structure of dilute bismide alloys of GaP and GaAs. *Physical Review B*, 84(24) :245202, 2011.
- [27] A Janotti, Su-Huai Wei, and SB Zhang. Theoretical study of the effects of isovalent coalloying of Bi and N in GaAs. *Physical Review B*, 65(11) :115203, 2002.
- [28] X Lu, DA Beaton, RB Lewis, T Tiedje, and Yong Zhang. Composition dependence of photoluminescence of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys. *Applied physics letters*, 95(4) :041903, 2009.
- [29] T Tiedje, EC Young, and A Mascarenhas. Growth and properties of the dilute bismide semiconductor $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ a complementary alloy to the dilute nitrides. *International Journal of Nanotechnology*, 5(9-12) :963–983, 2008.
- [30] Y Takehara, M Yoshimoto, W Huang, J Saraie, K Oe, A Chayahara, and Y Horino. Lattice distortion of GaAsBi alloy grown on GaAs by molecular beam epitaxy. *Japanese journal of applied physics*, 45(1R) :67, 2006.
- [31] I Vurgaftman, JR Meyer, and LR Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of applied physics*, 89(11) :5815–5875, 2001.
- [32] W Shan, W Walukiewicz, KM Yu, JW Ager Iii, EE Haller, JF Geisz, DJ Friedman, JM Olson, SR Kurtz, HP Xin, et al. Band anticrossing in III-N-V alloys. *Physica Status Solidi B Basic Research*, 223(1) :75–85, 2001.
- [33] SJ Sweeney, Z Batool, K Hild, SR Jin, and TJC Hosea. The potential role of bismide alloys in future photonic devices. In *Transparent Optical Networks (ICTON), 2011 13th International Conference on*, pages 1–4. IEEE, 2011.

- [34] S J Sweeney and J Mukherjee. Optoelectronic devices and materials. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, pages 1–1. Springer, 2017.
- [35] M Yoshimoto and K Oe. Molecular beam epitaxy of GaAsBi and related quaternary alloys. In *Molecular Beam Epitaxy*, pages 159–170. Elsevier, 2013.
- [36] H Asahi. Temperature-insensitive band-gap III-V semiconductors : Tl-III-V and III-V-Bi. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, pages 1–1. Springer, 2017.
- [37] G Keiser. *Optical fiber communications*. Wiley Online Library, 2003.
- [38] H Temkin, D Coblenz, RA Logan, JP Van der Ziel, T Tanbun-Ek, RD Yadvish, and AM Sergent. High temperature characteristics of InGaAsP/InP laser structures. *Applied physics letters*, 62(19) :2402–2404, 1993.
- [39] SJ Sweeney, AR Adams, M Silver, EP O’Reilly, JR Watling, AB Walker, and PJA Thijs. Dependence of threshold current on qw position and on pressure in 1.5 μm InGaAs (p) lasers. *physica status solidi (b)*, 211(1) :525–531, 1999.
- [40] SJ Sweeney and SR Jin. Bismide-nitride alloys : promising for efficient light emitting devices in the near-and mid-infrared. *Journal of applied physics*, 113(4) :043110, 2013.
- [41] C A Broderick, M Usman, S J Sweeney, and E P O’Reilly. Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers. *Semiconductor Science and Technology*, 27(9) :094011, 2012.
- [42] S Jin and S John Sweeney. InGaAsBi alloys on InP for efficient near-and mid-infrared light emitting devices. *Journal of Applied Physics*, 114(21) :213103, 2013.
- [43] Z Batool, K Hild, Thomas Jeffrey Cockburn Hosea, X Lu, T Tiedje, and SJ Sweeney. The electronic band structure of GaAsBi/GaAs layers : Influence of strain and band anti-crossing. *Journal of Applied Physics*, 111(11) :113108, 2012.
- [44] C A Broderick, M Usman, and E P O’Reilly. Theory of the electronic structure of dilute bismide alloys : Tight-binding and $k \cdot p$ models. In *Bismuth-Containing Compounds*, pages 55–88. Springer, 2013.
- [45] N Hossain, IP Marko, SR Jin, K Hild, SJ Sweeney, RB Lewis, DA Beaton, and T Tiedje. Recombination mechanisms and band alignment of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 100(5) :051105, 2012.

- [46] RB Lewis, DA Beaton, X Lu, and T Tiedje. GaAs_{1-x}Bi_x light emitting diodes. *Journal of Crystal Growth*, 311(7) :1872–1875, 2009.
- [47] Y Tominaga, K Oe, and M Yoshimoto. Low temperature dependence of oscillation wavelength in GaAs_{1-x}Bi_x laser by photo-pumping. *Applied physics express*, 3(6) :062201, 2010.
- [48] P Ludewig, N Knaub, N Hossain, S Reinhard, L Nattermann, IP Marko, SR Jin, K Hild, S Chatterjee, W Stolz, et al. Electrical injection Ga (AsBi)/(AlGa) as single quantum well laser. *Applied Physics Letters*, 102(24) :242115, 2013.
- [49] IC Sandall, F Bastiman, B White, R Richards, D Mendes, JPR David, and CH Tan. Demonstration of InAsBi photoresponse beyond 3.5 μm . *Applied Physics Letters*, 104(17) :171109, 2014.
- [50] B Fluegel, S Francoeur, A Mascarenhas, S Tixier, EC Young, and T Tiedje. Giant spin-orbit bowing in GaAs_{1-x}Bi_x. *Physical review letters*, 97(6) :067205, 2006.
- [51] RN Kini, L Bhusal, AJ Ptak, R France, and A Mascarenhas. Electron hall mobility in GaAsBi. *journal of applied physics*, 106(4) :043705, 2009.
- [52] DA Beaton, RB Lewis, M Masnadi-Shirazi, and T Tiedje. Temperature dependence of hole mobility in GaAs_{1-x} Bi_x alloys. *journal of applied physics*, 108(8) :083708, 2010.
- [53] RN Kini, AJ Ptak, B Fluegel, R France, RC Reedy, and A Mascarenhas. Effect of bi alloying on the hole transport in the dilute bismide alloy GaAs_{1-x}Bi_x. *Physical Review B*, 83(7) :075307, 2011.
- [54] G Pettinari, A Polimeni, M Capizzi, H Engelkamp, P Christianen, J C Maan, A Patane, and T Tiedje. Effects of Bi incorporation on the electronic properties of GaAs : Carrier masses, hole mobility, and bi-induced acceptor states. *physica status solidi (b)*, 250(4) :779–786, 2013.
- [55] T Thomas, A Mellor, NP Hylton, M Führer, D Alonso-Álvarez, A Braun, NJ Ekins-Daukes, JPR David, and SJ Sweeney. Requirements for a GaAsBi 1 eV sub-cell in a GaAs-based multi-junction solar cell. *Semiconductor Science and Technology*, 30(9) :094010, 2015.
- [56] A Arlauskas, P Svidovsky, K Bertulis, R Adomavičius, and A Krotkus. Gaasbi photoconductive terahertz detector sensitivity at long excitation wavelengths. *Applied Physics Express*, 5(2) :022601, 2012.

- [57] CP Vaisakh, Angelo Mascarenhas, and RN Kini. Thz generation mechanisms in the semiconductor alloy, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. *Journal of Applied Physics*, 118(16) :165702, 2015.
- [58] B Heshmat, M Masnadi-Shirazi, R Burton Lewis, J Zhang, T Tiedje, R Gordon, and T E Darcie. Enhanced terahertz bandwidth and power from GaAsBi -based sources. *Advanced Optical Materials*, 1(10) :714–719, 2013.
- [59] DG Cooke, FA Hegmann, EC Young, and T Tiedje. Electron mobility in dilute GaAs bismide and nitride alloys measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Applied physics letters*, 89(12) :122103, 2006.
- [60] C A Broderick, S Mazzucato, H Carrère, T Amand, H Makhloufi, A Arnoult, C Fontaine, O Donmez, A Erol, M Usman, et al. Anisotropic electron g factor as a probe of the electronic structure of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ epilayers. *Physical Review B*, 90(19) :195301, 2014.
- [61] H Tong, X Marie, and MW Wu. Electron spin relaxation in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$: Effects of spin-orbit tuning by bi incorporation. *Journal of Applied Physics*, 112(6) :063701, 2012.
- [62] RA Simmons, SR Jin, SJ Sweeney, and SK Clowes. Enhancement of rashba interaction in $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ quantum wells due to the incorporation of bismuth. *Applied Physics Letters*, 107(14) :142401, 2015.
- [63] S Mazzucato, TT Zhang, H Carrère, D Lagarde, P Boonpeng, A Arnoult, G Lacoste, A Balocchi, T Amand, C Fontaine, et al. Electron spin dynamics and g-factor in GaAsBi . *Applied Physics Letters*, 102(25) :252107, 2013.
- [64] X Lu, DA Beaton, RB Lewis, T Tiedje, and MB Whitwick. Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the bi content of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. *Applied Physics Letters*, 92(19) :192110, 2008.
- [65] H Makhloufi, P Boonpeng, S Mazzucato, J Nicolai, A Arnoult, T Hungria, G Lacoste, C Gatel, A Ponchet, H Carrère, et al. Molecular beam epitaxy and properties of $\text{GaAsBi}/\text{GaAs}$ quantum wells grown by molecular beam epitaxy : effect of thermal annealing. *Nanoscale research letters*, 9(1) :123, 2014.
- [66] S Mazzucato, H Lehec, Hand Carrère, H Makhloufi, A Arnoult, C Fontaine, T Amand, and X Marie. Low-temperature photoluminescence study of exciton recombination in bulk GaAsBi . *Nanoscale research letters*, 9(1) :19, 2014.

- [67] A R Mohmad, F Bastiman, JS Ng, SJ Sweeney, and JPR David. Photoluminescence investigation of high quality GaAs_{1-x}Bi_x on GaAs. *Applied Physics Letters*, 98(12) :122107, 2011.
- [68] MK Shakfa, D Kalincev, X Lu, SR Johnson, DA Beaton, T Tiedje, A Chernikov, S Chatterjee, and M Koch. Quantitative study of localization effects and recombination dynamics in GaAsBi/GaAs single quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 114(16) :164306, 2013.
- [69] A R Mohmad, F Bastiman, CJ Hunter, RD Richards, SJ Sweeney, JS Ng, JPR David, and B Y Majlis. Localization effects and band gap of GaAsBi alloys. *physica status solidi (b)*, 251(6) :1276–1281, 2014.
- [70] A R Mohmad, F Bastiman, CJ Hunter, R Richards, SJ Sweeney, JS Ng, and JPR David. Effects of rapid thermal annealing on GaAs_{1-x}Bi_x alloys. *Applied Physics Letters*, 101(1) :012106, 2012.
- [71] J Puustinen, M Wu, E Luna, A Schramm, Pia Laukkanen, Mikko Laitinen, Timo Sajavaara, and M Guina. Variation of lattice constant and cluster formation in GaAsBi. *Journal of Applied Physics*, 114(24) :243504, 2013.
- [72] Y Tominaga, Y Kinoshita, G Feng, K Oe, and M Yoshimoto. Growth of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs multi-quantum wells by molecular beam epitaxy. *physica status solidi (c)*, 5(9) :2719–2721, 2008.
- [73] Y Tominaga, Y Kinoshita, K Oe, and M Yoshimoto. Structural investigation of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs multiquantum wells. *Applied Physics Letters*, 93(13) :131915, 2008.
- [74] R Butkutė, V Pačebutas, B Čechavičius, R Adomavičius, A Koroliov, and A Krotkus. Thermal annealing effect on the properties of GaBiAs. *physica status solidi (c)*, 9(7) :1614–1616, 2012.
- [75] S Mazzucato, P Boonpeng, H Carrère, D Lagarde, A Arnoult, G Lacoste, T Zhang, A Balocchi, T Amand, X Marie, et al. Reduction of defect density by rapid thermal annealing in GaAsBi studied by time-resolved photoluminescence. *Semiconductor Science and Technology*, 28(2) :022001, 2013.
- [76] P C Grant, D Fan, A Mosleh, S-Q Yu, V G Dorogan, M E Hawkrigde, Y I Mazur, M Benamara, G J Salamo, and S R Johnson. Rapid thermal annealing effect on GaAsBi/GaAs single quantum wells grown by molecular beam epitaxy. *Journal of*

Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 32(2) :02C119, 2014.

- [77] I Moussa, H Fitouri, Z Chine, A Rebey, and B El Jani. Effect of thermal annealing on structural and optical properties of the GaAs_{0.963}Bi_{0.037} alloy. *Semiconductor Science and Technology*, 23(12) :125034, 2008.
- [78] Z Chine, H Fitouri, I Zaied, A Rebey, and B El Jani. Photoreflectance and photoluminescence study of annealing effects on GaAsBi layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Semiconductor Science and Technology*, 25(6) :065009, 2010.
- [79] S Imhof, A Thränhardt, A Chernikov, M Koch, N S Köster, K Kolata, S Chatterjee, S W Koch, X Lu, S R Johnson, et al. Clustering effects in GaAsBi. *Applied Physics Letters*, 96(13) :131115, 2010.
- [80] S Francoeur, M-J Seong, A Mascarenhas, S Tixier, M Adamczyk, and T Tiedje. Band gap of GaAs_{1-x}Bi_x, 0 < x < 3.6%. *Applied physics letters*, 82(22) :3874–3876, 2003.
- [81] K Oe. Characteristics of semiconductor alloy GaAs_{1-x}Bi_x. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(5R) :2801, 2002.
- [82] J Yoshida, T Kita, O Wada, and K Oe. Temperature dependence of GaAs_{1-x}Bi_x band gap studied by photoreflectance spectroscopy. *Japanese journal of applied physics*, 42(2R) :371, 2003.
- [83] S Mazzucato, RJ Potter, A Erol, N Balkan, PR Chalker, TB Joyce, TJ Bullough, X Marie, H Carrère, E Bedel, et al. S-shaped behaviour of the temperature-dependent energy band gap in dilute nitrides. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 17 :242–244, 2003.
- [84] S Imhof, C Wagner, A Thränhardt, A Chernikov, M Koch, N S Köster, S Chatterjee, S W Koch, O Rubel, X Lu, et al. Luminescence dynamics in GaAsBi). *Applied Physics Letters*, 98(16) :161104, 2011.
- [85] M K Shakfa, A Chernikov, Dimitri K, S Chatterjee, X Lu, S R Johnson, D A Beaton, T Tiedje, and M Koch. Carrier relaxation dynamics in a GaAsBi single quantum well under high-intensity excitation conditions. *physica status solidi (c)*, 10(9) :1234–1237, 2013.
- [86] F Meier and B P Zakharchenya. *Optical orientation*, volume 8. Elsevier, 2012.

- [87] JH Jiang and MW Wu. Erratum : Electron-spin relaxation in bulk III-V semiconductors from a fully microscopic kinetic spin bloch equation approach [phys. rev. b 79, 125206 (2009)]. *Physical Review B*, 83(23) :239906, 2011.
- [88] JH Jiang and MW Wu. Electron-spin relaxation in bulk III-V semiconductors from a fully microscopic kinetic spin bloch equation approach. *Physical Review B*, 79(12) :125206, 2009.
- [89] MI Dyakonov and VI Perel. Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors. *Soviet Physics Solid State, Ussr*, 13(12) :3023–3026, 1972.
- [90] MI D'yakonov. Spin relaxation of two-dimensional electrons in noncentrosymmetric semiconductors. *Sov. Phys. Semicond.*, 20(1) :110–112, 1986.
- [91] D Dagnelund, J Puustinen, M Guina, WM Chen, and IA Buyanova. Identification of an isolated arsenic antisite defect in GaAsBi. *Applied Physics Letters*, 104(5) :052110, 2014.

Dispositif expérimental

Introduction

Dans cette annexe nous introduisons le dispositif expérimental de spectroscopie optique utilisé pour l'étude des hétérostructures semiconductrices des chapitres III et IV. La configuration utilisée permet la caractérisation et l'analyse de la relaxation de spin dans les différentes structures semiconductrices. Dans la première partie, nous présentons le dispositif de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps et en polarisation. Ensuite nous décrivons les sources d'excitation laser, puis les caractéristiques de la caméra à balayage de fente (Streak Camera) utilisée pour la détection. Enfin, nous décrivons le système de cryogénie.

A.1 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

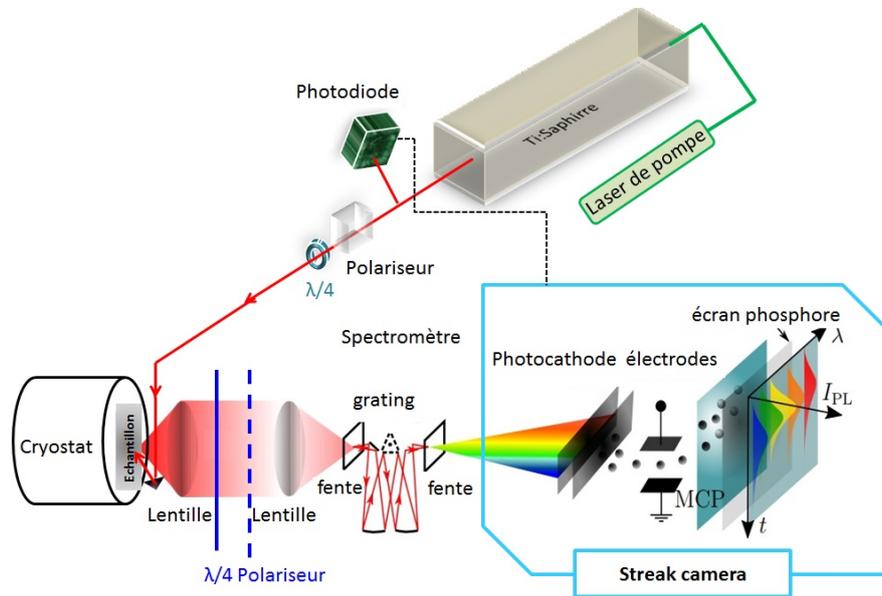


FIGURE A.1 – Le dispositif expérimental de la photoluminescence résolue en temps

La photoluminescence résolue en temps (Time Resolved Photoluminescence : TRPL) est une technique de spectroscopie utilisée pour caractériser les propriétés optiques et les propriétés de spin des semiconducteurs [1]. Elle permet de mesurer la dynamique de recombinaison des porteurs après leur photogénération par une impulsion laser ultracourte. Le principe du dispositif expérimental est illustré dans la Figure A.1 où le faisceau excitateur du laser à modes bloqués (*Ti:Saphir*) est focalisé sur l'échantillon à caractériser avec un spot de diamètre d'environ $50\mu\text{m}$. La polarisation optique et la puissance du laser peuvent être ajustées. Ensuite, le signal de la photoluminescence (PL) provenant de l'échantillon est collimaté sa polarisation analysée puis focalisé sur les fentes d'entrée du spectromètre. Ce signal de photoluminescence est dispersé

horizontalement par le spectromètre et détecté par la caméra à balayage de fente qui permet l'analyse de l'évolution temporelle. Ces différentes parties de la chaîne de spectroscopie de la photoluminescence résolue en temps sont détaillées ci-dessous.

A.1.1 Sources d'excitation :

Les phénomènes étudiés se déroulent sur des échelles temporelles de l'ordre de la picoseconde, c'est la raison pour laquelle que nous utilisons comme source d'excitation un laser d'impulsion permettant d'atteindre de telle précision. Dans cette section, nous allons décrire le fonctionnement et les caractéristiques de la source laser à saphir dopé titane (Ti :Saphir) à modes bloqués que nous avons utilisée lors de nos expériences.

A.1.2 Oscillateur Titane : Saphir

La source d'excitation principale de la chaîne de mesure utilisée pour générer des impulsions femtosecondes ou picosecondes est un l'oscillateur Titane-Saphir (Ti :Sa) impulsif de la société Spectra-Physics nommé Tsunami. Le milieu amplificateur est un cristal de saphir dopé titane où une très faible partie des ions aluminium Al^{+3} de la matrice cristalline rhomboédrique d'oxyde $Al_2 O_3$ a été remplacée par des ions Titane Ti^{+3} , et taillé à l'incidence de l'angle de Brewster afin de minimiser les réflexions d'émission parasite qui ont tendance à limiter l'efficacité d'un matériau laser.

Ce milieu actif se caractérise, comme le montre la Figure A.2, par une large bande d'émission dans le proche infrarouge, qui s'étend sur une plage de 660 nm à 1050 nm centrée sur 800 nm avec une largeur à mi hauteur de 200 nm [2], ce qui permet une grande accordabilité. La bande d'absorption est comprise entre 400 nm et 600 nm, correspondant aux couleurs bleue et verte du spectre visible avec un pic d'absorption à 500 nm.

En raison de ses propriétés optiques non-linéaires, le milieu actif joue également le rôle de blocage de modes en se basant sur le processus d'auto-focalisation du faisceau par effet Kerr, c'est-à-dire une variation non linéaire d'indice optique avec l'intensité du faisceau : le cristal se comporte comme une lentille convergente. Le verrouillage de modes est assuré par un modulateur acousto-optique synchronisé avec l'impulsion laser placé dans la cavité. La cavité contient aussi un interféromètre Gyres-Tournois (GTI) qui permet de compenser la dispersion de vitesse de groupe introduite par les éléments optiques de la cavité sur les impulsions brèves formées d'un paquet d'ondes spectralement étendu. L'accordabilité en longueurs d'onde est obtenue grâce à un filtre interférentiel de Lyot. Le laser Titane-Shapire est impulsif avec une fréquence de répétitions de 80MHz. Il peut fonctionner dans deux régimes (i) le régime femtoseconde générant des impulsions de largeur temporelle =100 fs et (ii) le régime picoseconde

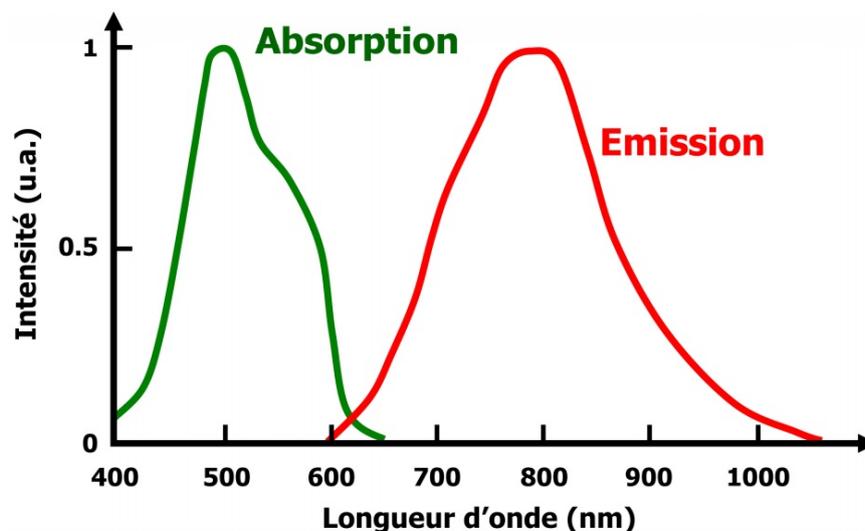


FIGURE A.2 – Spectre d’émission et d’absorption du Ti-Saphir

Fréquence de répétition	Domaine spectrale	Puissance moyenne	Énergie par impulsion
80 MHz	660 nm - 1060 nm	0.4 - 2 W	5 - 25 nJ

Tableau A.1 – Caractéristiques du laser Ti :Sa

avec des impulsions d’une durée de ≈ 1.5 ps. Nous utilisons uniquement le régime picoseconde qui présente le meilleur compromis entre la résolution temporelle et la résolution spectrale. Les caractéristiques principales du laser sont résumés dans les tableaux (A.1, A.2).

A.1.3 Pompage du cristal Ti :Sa

Le pompage du cristal (Ti :Sa) peut se réaliser avec différentes sources de lumière continue ou pulsée. Nous avons utilisé le laser continu Coherent Verdi V-10 avec une puissance moyenne de 10 W et une longueur d’onde de 532 nm. Le milieu actif du laser Verdi est un cristal d’Yttrium Orthovanadate dopé néodyme noté $Nd : YVO_4$ possédant une absorption autour de 809 nm et une bande d’émission autour de 1064 nm, placé dans une cavité en anneau monomode et pompé par deux diodes laser comme le montre la Figure A.3. Un cristal non linéaire LBO (Lithium Triborate, LiB_3O_5) placé dans la cavité permet d’obtenir le doublage de la fréquence fondamentale (1064 nm).

Mode de fonctionnement	Durée de l’impulsion	largeur spectrale de l’impulsion
Picoseconde	1.2 ps - 1.8 ps	2 meV
Femtoseconde	80 fs - 130 fs	20 meV

Tableau A.2 – Caractéristiques du laser Ti :Sa pour les deux modes de fonctionnement

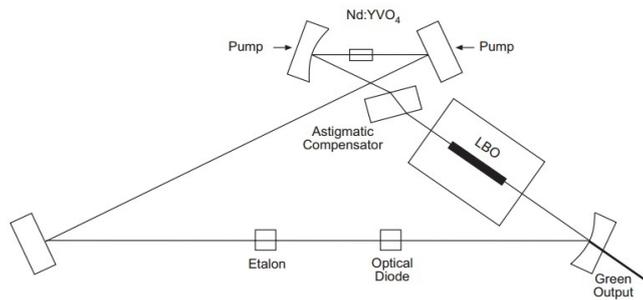


FIGURE A.3 – Schéma du laser VERDI-V10

Ce laser est très stable grâce aux diverses boucles d'asservissement en température et en puissance .

A.1.4 La Caméra à balayage de fente

A.1.4.1 Le principe de fonctionnement

La Figure A.4 (a) illustre le principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente. Le signal de photoluminescence en sortie du spectromètre est focalisé, par l'intermédiaire de lentilles, sur une photocathode S1 dont la réponse spectrale est donnée Figure A.4(c). La photocathode S1 génère un flux de photo-électrons proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce flux va être accéléré dans un tube sous vide par une électrode accélératrice jusqu'à la collection par une galette à micro-canaux (MCP). En même temps, le flux d'électrons va être dévié périodiquement suivant l'axe vertical à la même fréquence que celle du laser pour fournir une réduction temporelle. La galette de micro-canaux amplifie les électrons qui irradient un écran de phosphore. Une caméra CCD placée derrière l'écran collecte le signal intégré. Une image en trois dimensions est obtenue (Figure A.5) : la dispersion en énergie/longueur d'onde est donnée selon l'axe des abscisses, la dépendance en fonction du temps est donnée selon l'axe des ordonnées et l'intensité lumineuse est représentée par un code de couleurs.

A.1.4.2 La résolution spectrale et temporelle

La résolution spectrale est dictée par le spectromètre placé avant la caméra à balayage de fente. Le spectromètre utilisé est de type Jobin-Yvon Triax 320 doté d'une tourelle de trois réseaux dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau A.3.

La caméra à balayage de fente permet l'analyse de l'évolution temporelle du signal de la photoluminescence. La résolution temporelle intrinsèque de la caméra à balayage de fente est d'environ 2 ps (mesurée effectuée sans spectromètre). Cependant, la résolution temporelle effective est liée à la dispersion en longueur d'onde à la sortie du spectromètre.

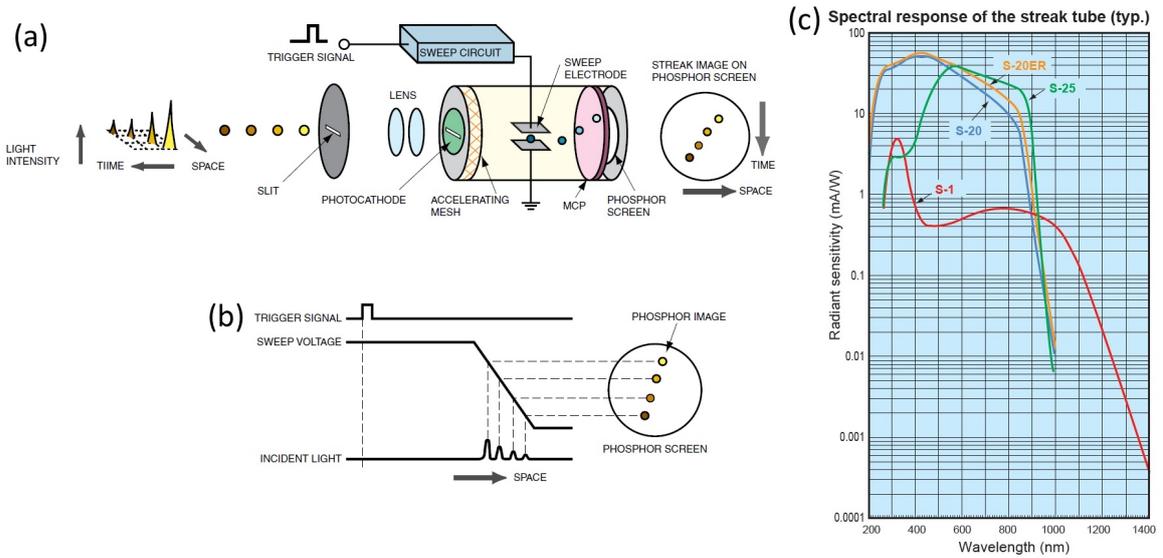


FIGURE A.4 – (a) Principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente. (b) Mécanisme de balayage responsable de la résolution de temporelle. (c) Réponses spectrales des différentes photocathodes.

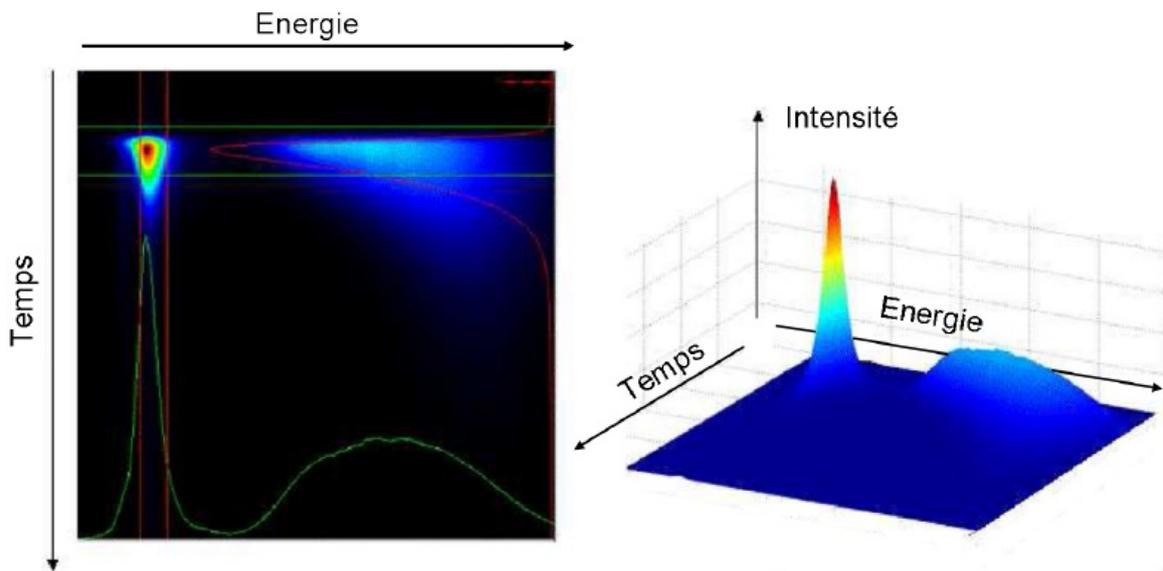


FIGURE A.5 – Exemple d'une image obtenue par la caméra à balayage de fente

Réseaux (traits/mm)	Blaze (nm)	Fenêtre spectrale (nm)	Dispersion (nm/mm)	Résolution (nm)
80	870	188.0	39.6	0.6
300	1000	46.2	10.56	0.3
600	400-1300	22.2	5.28	0.1

Tableau A.3 – Caractéristiques des réseaux des spectromètres Jobin-Yvon Triax 320

Échelle	Plage temporelle (ps)	Résolution temporelle en utilisant le réseau de 80trats
1	157	5
2	809	8
3	1542	12
4	2263	17

Tableau A.4 – Plages temporelles de la caméra à balayage de fente.

Plus la dispersion est grande, plus la différence de chemin optique par rapport à l'axe vertical du réseau est importante. Ceci génère alors une dispersion temporelle . La caméra à balayage de fente possède également quatre plages temporelles (Tableau A.4). Plus la plage temporelle est importante, moins la résolution temporelle effective sera bonne.

A.1.4.3 La résolution en polarisation

Dans les expériences de pompage optique orienté, l'analyse des composantes polarisées de la luminescence permet l'étude de la dynamique de spin des porteurs photogénérés. La réalisation de telles expériences suppose en premier lieu de pouvoir faire varier à volonté le degré de polarisation de l'excitation (linéaire, elliptique, circulaire). Nous utilisons pour cela un système de polariseur et de lame à retard .

L'analyse sélective des composantes polarisées du signal de photoluminescence se fait au moyen de lames biréfringentes et d'un polariseur de Glan-Taylor placés sur l'axe de détection. Ces lames retard sont choisies demi-onde ($\lambda/2$) ou quart-onde ($\lambda/4$) en fonction de l'analyse des composantes de polarisation linéaire ou circulaire, respectivement. L'orientation judicieuse des axes de ces lames permet de convertir la composante de la photoluminescence à analyser en lumière de polarisation linéaire, focalisée ensuite sur la fente d'entrée du spectromètre, puis détectée par la caméra à balayage de fente.

Les taux de polarisation circulaire P_c et linéaire P_l de la luminescence sont respectivement définis par :

où I^+ , I^- sont les composantes co- et contra-polarisées avec l'excitation laser polarisée circulairement σ^+ , et où I^X et I^Y sont les composantes co- et contra-polarisées avec l'excitation laser polarisée linéairement σ^X .

$$P_c = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad \text{et} \quad P_l = \frac{I^X - I^Y}{I^X + I^Y}$$

A.1.5 Dispositif cryogénique

Nos expériences en température ont été réalisées en plaçant nos échantillons sur le doigt froid d'un cryostat de type Janis ST100 à flux d'hélium et permettant de varier la température de mesure entre 6K et 300 K fixée par le contrôleur de température. La

chambre de l'échantillon est sous vide afin d'être isolée thermiquement de la température de la pièce. L'accès optique à l'échantillon est possible par les fenêtres du cryostat.

Bibliographie

- [1] J Shah. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*, volume 115. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] P F Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$. *JOSA B*, 3(1) :125–133, 1986.

Modèle théorique complément du Chapitre II

B.1 Modèle théorique complément du Chapitre II

Nous donnons ici quelques éléments du modèle développé par l'équipe de A. Kunold [1] où les matrices densité tiennent compte des contributions des isotopes de Ga, de la relaxation de spin nucléaire qui apparaît suite à l'interaction magnétique dipolaire, et de l'interaction hyperfine. L'équation gouvernant le mécanisme de recombinaison dépendante de spin des centres Ga^{2+} peut être modélisée comme suit :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] + \mathcal{D}(\rho) \quad (\text{B.1})$$

où ρ est la matrice densité, H est l'Hamiltonien et \mathcal{D} le dissipateur. En supposant que les électrons, les trous et les défauts ne partagent pas de termes cohérents, la matrice densité peut être exprimée comme la somme directe des sous-matrices.

$$\rho = \rho^{VB} \oplus \rho^{CB} \oplus \rho_1^{(1)} \oplus \rho_2^{(1)} \oplus \rho_1^{(2)} \oplus \rho_2^{(2)} \quad (\text{B.2})$$

où les exposants (1) et (2) réfèrent aux deux isotopes de Ga : Ga^{69} et Ga^{71} , respectivement. $\rho^{VB}(1 \times 1)$ est la matrice densité partielle des trous dans la BV, $\rho^{CB}(2 \times 2)$ est la matrice densité partielle des électrons dans la bande de conduction, $\rho_1^{(1)}(8 \times 8)$ et $\rho_1^{(2)}(8 \times 8)$ sont les matrices densités partielles des centres paramagnétiques avec une seule électron $\rho_2^{(1)}(4 \times 4)$ et $\rho_2^{(2)}(4 \times 4)$ sont les matrices densités partielles des centres paramagnétiques avec un singulet.

L'hamiltonien qui prend en compte l'effet Zeeman et le couplage hyperfin des centres paramagnétiques du Ga est donné par l'équation suivante :

$$H = \hbar\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S} + \boldsymbol{\Omega} \cdot (\mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)}) + \mathcal{A}_1 \mathbf{I}_1^{(1)} \cdot \mathbf{S}^{(1)} + \mathcal{A}_2 \mathbf{I}_1^{(2)} \cdot \mathbf{S}^{(2)} \quad (\text{B.3})$$

avec :

— $\boldsymbol{\omega} = g\mu_B\eta\mathbf{B}/\hbar$, $\boldsymbol{\Omega} = g_c\mu_B\eta\mathbf{B}/\hbar$, μ_B est le magnéton de Bohr, \mathbf{B} représente le champ magnétique externe, g est le facteur gyromagnétique pour les électrons de la BC et

g_c = est le facteur gyromagnétique des électrons sur les centres paramagnétiques Ga, η est un facteur correctif dépendant de la puissance d'excitation utilisée pour une meilleure concordance entre les valeurs expérimentales et celles issues des simulations.

- \mathbf{S} , $\mathbf{S}^{(1)}$ et $\mathbf{S}^{(2)}$ correspondent aux opérateurs de spin de la bande de conduction, et des électrons des isotopes Ga⁶⁹ et Ga⁷¹, respectivement.
- $\mathbf{I}_i^{(1)}$ et $\mathbf{I}_i^{(2)}$ sont les opérateurs de spin nucléaire associés aux isotopes Ga⁶⁹ et Ga⁷¹, respectivement. L'indice $i = 1$ est relatif au moment angulaire nucléaire des centres quand l'état 4s du gallium est occupé par un seul électron. $i = 2$ quand l'état 4s est rempli avec deux électrons formant un état singulet.
- \mathcal{A}_1 et \mathcal{A}_2 sont les constantes hyperfines des isotopes Ga⁶⁹ et Ga⁷¹, respectivement

Le dissipateur $\mathcal{D}(\rho)$ est la somme de plusieurs éléments et s'exprime par :

$$\mathcal{D}(\rho) = \mathcal{G} + \mathcal{D}_S + \mathcal{D}_{SC}^{(1)} + \mathcal{D}_{SC}^{(2)} + \mathcal{D}_1^{(1)} + \mathcal{D}_2^{(1)} + \mathcal{D}_1^{(2)} + \mathcal{D}_2^{(2)} + \mathcal{D}_{SDR}^{(1)} + \mathcal{D}_{SDR}^{(2)} \quad (\text{B.4})$$

où \mathcal{G} contient les termes qui correspondent aux trous de BV et aux électrons photogénérés de la BC, les dissipateurs $\mathcal{D}_{SDR}^{(1)}$ et $\mathcal{D}_{SDR}^{(2)}$ décrivent le mécanisme SDR, \mathcal{D}_S représente la relaxation des électrons de la BC, $\mathcal{D}_{SC}^{(1)}$ et $\mathcal{D}_{SC}^{(2)}$ représentent la relaxation des électrons liés. La relaxation de spin nucléaire est prise en compte avec les termes \mathcal{D}_1 et \mathcal{D}_2 .

La génération des électrons et des trous est exprimée par :

$$\mathcal{G} = (G_+ + G_-)(p + n) + 2(G_+ - G_-) \sum_{k=1}^3 e_k S_k \quad (\text{B.5})$$

où

- $n = S_0$ est l'opérateur nombre et représente la densité d'électrons dans la BC, p représente la densité de trous dans la BV,
- e_k sont les éléments d'un vecteur unitaire à colinéaire l'excitation incidente,
- Les taux de photogénération d'électrons spin-up G_+ et spin-down G_- dans la BC sont donnés par :

$$G(t)_{\pm} = \frac{G_0 P_{exc} t_{pp}}{2\sqrt{2\pi} s_t} \left[(1 \pm P_{e1}) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t}{s_t} \right)^2} + \alpha (1 \pm P_{e2}) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t-\Delta t}{s_t} \right)^2} \right] \quad (\text{B.6})$$

où :

P_{exc} est la puissance d'excitation moyenne sur une période $t_{pp} = 12$ ns, $G_0 = 3.03 \times 10^{23} \text{cm}^{-3} \text{mW}^{-1} \text{s}^{-1}$ est le facteur de génération et $s_t = 1$ ps est la durée des deux impulsions. Les degrés de polarisation des impulsions pompe et sonde sont

paramétrés par $P_{e1}, P_{e2} \in [-1, 1]$ respectivement. Le paramètre α est le rapport entre la puissance des impulsions pompe et sonde (dans notre cas d'étude $\alpha = 1$), le délai entre les impulsions de la pompe et de la sonde est donné par Δt .

Les termes relatifs à la relaxation électronique et nucléaire sont élaborés à partir de la théorie de Wangsness-Bloch-Redfield[1–5] :

$$\mathcal{D}_S = -\frac{1}{2\tau_s} \sum_{k=1}^3 [S_k, [S_k, \rho]], \quad (\text{B.7})$$

$$\mathcal{D}_{SC}^{(i)} = -\frac{1}{2\tau_{sc}} \sum_{k=1}^3 [S_k^c, [S_k^c, \rho]], \quad (\text{B.8})$$

$$\mathcal{D}_q^{(i)} = -\frac{1}{3\tau_{n,q}} \sum_{k=1}^3 [I_{q,k}^c, [I_{q,k}^c, \rho]]. \quad (\text{B.9})$$

Dans l'équation (B.9) du dissipateur, nous supposons que l'interaction dipôle-dipôle est le mécanisme principal responsable de la relaxation de spin pour les noyaux des centres Ga [1, 3]. Les paramètres $\tau_s, \tau_{sc}, \tau_{n,q}$ reflètent le phénomène macroscopique issu du mécanisme de dissipation électron-nucléaire. Le meilleur ajustement des résultats expérimentaux est présenté sur la Figure 2.12 (b), ceci a été obtenu avec les paramètres suivants : pour les électrons libres $\tau_s = 100$ ps, pour les électrons liés $\tau_{sc} = 200$ ns, pour les noyaux $\tau_{n,1} = 1350$ ps et $\tau_{n,2} = 350$ ps.

Les mécanismes de recombinaison dépendant du spin sont exprimés par les dissipateurs $\mathcal{D}_{SDR}^{(1)}$ et $\mathcal{D}_{SDR}^{(2)}$. Leurs expressions sont simplifiées grâce à l'utilisation de l'espace hermitien interne des matrices qui couvrent l'espace de la matrice densité. L'espace interne est constitué des éléments suivants :

$$\Lambda = \{p, S_k, U_{k,j,i}^{(1)}, V_{j,i}^{(1)}, U_{k,j,i}^{(2)}, V_{j,i}^{(2)}\} = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{165}\}, \quad i, j, k = 0, 1, 2, 3 \quad (\text{B.10})$$

où

$$p = 1_{1 \times 1} \oplus 0_{2 \times 2} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \quad (\text{B.11})$$

$$S_k = 0_{1 \times 1} \oplus (s_k)_{2 \times 2} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \quad (\text{B.12})$$

$$U_{k,j,i}^{(1)} = 0_{1 \times 1} \oplus 0_{2 \times 2} \oplus (s_k \otimes s_j \otimes s_i)_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \quad (\text{B.13})$$

$$V_{j,i}^{(1)} = 0_{1 \times 1} \oplus 0_{2 \times 2} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus (s_j \otimes s_i)_{4 \times 4} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \quad (\text{B.14})$$

$$U_{k,j,i}^{(2)} = 0_{1 \times 1} \oplus 0_{2 \times 2} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \oplus (s_k \otimes s_j \otimes s_i)_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \quad (\text{B.15})$$

$$V_{j,i}^{(2)} = 0_{1 \times 1} \oplus 0_{2 \times 2} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus 0_{4 \times 4} \oplus 0_{8 \times 8} \oplus (s_j \otimes s_i)_{4 \times 4} \quad (\text{B.16})$$

où :

- S_k sont les composantes de spin des électrons de la BC.
- p opérateur qui représente la densité des trous VB.
- les matrices de spins pour les isotopes Ga⁶⁹ ($l = 1$) et Ga⁷¹ ($l = 2$) sont données par :

$$S_k^{(l)} = U_{k,0,0}^{(l)}, \quad k = 1, 2, 3 \quad (\text{B.17})$$

- Les opérateurs nombre pour les centres singulièrement et doublement occupés s'expriment par :

$$N_1^{(l)} = U_{0,0,0}^{(l)}, \quad (\text{B.18})$$

$$N_2^{(l)} = V_{0,0}^{(l)} \quad (\text{B.19})$$

- s_k sont les matrices de spin standard qui suivent les règles de commutation

$$[s_i, s_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{i,j,k} s_k, \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad (\text{B.20})$$

- $s_0 = 1_{2 \times 2}$ est la matrice d'identité

Les éléments de Λ forment une algèbre de Lie et ils définissent un espace vectoriel dont le produit scalaire est défini par la trace :

$$(\lambda_q, \lambda_{q'}) = \text{tr} [\lambda_q^\dagger \lambda_{q'}] = \text{Tr} [\lambda_q^2] \delta_{q,q'} \quad (\text{B.21})$$

En utilisant ces propriétés, nous pouvons alors exprimer les opérateurs de spin nucléaire comme une superposition des éléments de (B.10) par :

$$I_{1,k}^{(l)} = \sum_{j,i=0}^3 \frac{\text{Tr} [I_{1,k}^{(l)} U_{0,j,i}^{(l)}]}{\text{Tr} [U_{0,j,i}^{(1)} U_{0,j,i}^{(1)}]} \quad (\text{B.22})$$

$$I_{2,k}^{(l)} = \sum_{j,i=0}^3 \frac{\text{Tr} [I_{2,k}^{(l)} V_{j,i}^{(l)}]}{\text{Tr} [V_{j,i}^{(1)} V_{j,i}^{(1)}]} \quad (\text{B.23})$$

Avec ces simplifications, nous calculons $\mathcal{D}_{SDR}^{(1)}$ et $\mathcal{D}_{SDR}^{(2)}$. La projection des dissipateurs sur les éléments de Λ conduit à :

$$\mathcal{D}_{SDR}^{(l)} = \sum_q \lambda_q \frac{C^{(l)} [\lambda_q]}{\text{Tr} [\lambda_q^2]}, \quad (\text{B.24})$$

avec $C^{(l)} [\lambda_q] = \text{Tr} [\mathcal{D}_{SDR}^{(l)} \lambda_q]$

Le modèle développé dans Ref[1] nous permet de déterminer les coefficients $C^{(1)} [\lambda_q]$ pour un modèle à deux charges [6], puis nous généralisons afin qu'il se conforme aux

exigences de base de l'isotropie de l'espace et aux règles de transformation du tenseur, ce qui permet d'écrire :

$$C^{(l)} [p] = -c_p \bar{p} \bar{V}_{0,0}^{(l)} \quad (\text{B.25})$$

$$C^{(l)} [S_0] = -c_n \left(\bar{S}_0 \bar{U}_{0,0,0}^{(l)} - 4 \sum_{r=1}^3 \bar{S}_r \bar{U}_{r,0,0}^{(l)} \right) \quad (\text{B.26})$$

$$C^{(l)} [S_k] = -c_n \left(\bar{S}_k \bar{U}_{0,0,0}^{(l)} - \bar{S}_0 \bar{U}_{k,0,0}^{(l)} \right), \quad (\text{B.27})$$

$$C^{(l)} [U_{0,j,i}^{(l)}] = c_p \bar{p} \bar{V}_{j,i}^{(l)} - c_n \left(\bar{S}_0 \bar{U}_{0,j,i}^{(l)} - 4 \sum_{r=1}^3 \bar{S}_r \bar{U}_{r,j,i}^{(l)} \right) \quad (\text{B.28})$$

$$C^{(l)} [U_{k,j,i}^{(l)}] = -c_n \left(\bar{S}_0 \bar{U}_{k,j,i}^{(l)} - \bar{S}_k \bar{U}_{0,j,i}^{(l)} \right) \quad (\text{B.29})$$

$$C^{(l)} [V_{j,i}^{(l)}] = -c_p \bar{p} \bar{V}_{j,i}^{(l)} + c_n \left(\bar{S}_0 \bar{U}_{0,j,i}^{(l)} - 4 \sum_{r=1}^3 \bar{S}_r \bar{U}_{r,j,i}^{(l)} \right) \quad (\text{B.30})$$

où : $l = 1, 2$, $k = 1, 2, 3$ et $i, j = 0, 1, 2, 3$.

La barre supérieure indique la moyenne statistique quantique d'un opérateur donné :

$$\bar{\lambda}_q = \text{Tr} [\rho \lambda_q]. \quad (\text{B.31})$$

Cette équation implique également que la matrice densité peut être développée :

$$\rho = \sum_q \frac{1}{\text{Tr} [\lambda_q^2]} \lambda_q \bar{\lambda}_q. \quad (\text{B.32})$$

Les coefficients de capture pour les électrons de la BC et les trous de la BV s'expriment par $c_n = 1/N^{(l)} \tau^*$ et $c_p = 1/N^{(l)} \tau_h$ où $N^{(1)}$ et $N^{(2)}$ sont le nombre total des isotopes Ga⁶⁹ et Ga⁷¹, respectivement. $\tau^* = 14.2$ ps et $\tau_h = 12$ ps sont les temps de recombinaison des électrons de la BC et des trous de la BV respectivement.

Pour extraire des informations du modèle, nous travaillons d'abord sur les équations différentielles avec des moyennes statistiques des éléments de Λ , au lieu d'utiliser directement les équations différentielles pour les éléments de la matrice ρ . Nous obtenons ainsi un système de 165 équations différentielles données par :

$$\frac{d\bar{\lambda}_q}{dt} = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} [[H, \lambda_q] \rho] + \text{Tr} [\mathcal{D}(\rho) \lambda_q] \quad (\text{B.33})$$

La dépendance temporelle des observables physiques est obtenue à partir de :

$$\bar{O} = \text{Tr} [O \rho] = \sum_q \frac{1}{\text{Tr} [\lambda_q^2]} \text{Tr} [O \lambda_q] \bar{\lambda}_q \quad (\text{B.34})$$

où O est un opérateur dans l'espace généré par Λ .

Pour rappel, le taux de la recombinaison dépendant du spin SDR_r est calculé par $SDR_r = I_+/I_X$ où I_+ et I_X sont les intensités de photoluminescence sous excitation de la lumière polarisée circulairement et linéairement, respectivement. Ces intensités de photoluminescence, sont calculées à partir de :

$$I = \gamma_r \bar{n}(t) \bar{p}(t) \tag{B.35}$$

où $\bar{n}(t) = \text{Tr}[\rho n]$, $\bar{p}(t) = \text{Tr}[\rho p]$ et $\gamma_r = 3c_p/20$ est le coefficient de recombinaison bande à bande. I_+ est obtenue avec $P_{e2} = 0.15$ et I_X en considérant $P_{e2} = 0$.

Bibliographie

- [1] VG Ibarra-Sierra, JC Sandoval-Santana, S Azaizia, H Carrère, LA Bakaleinikov, VK Kalevich, EL Ivchenko, X Marie, T Amand, A Balocchi, et al. Electron-nuclear spin dynamics of Ga^{2+} paramagnetic centers probed by spin-dependent recombination : A master equation approach. *Physical Review B*, 95(19) :195204, 2017.
- [2] R K Wangsness and F Bloch. The dynamical theory of nuclear induction. *Physical Review*, 89(4) :728, 1953.
- [3] J Kowalewski and L Maler. *Nuclear spin relaxation in liquids : theory, experiments, and applications*. CRC press, 2006.
- [4] AG Redfield. The theory of relaxation processes. In *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, volume 1, pages 1–32. Elsevier, 1965.
- [5] GW Leppelmeier and EL Hahn. Zero-field nuclear quadrupole spin-lattice relaxation in the rotating frame. *Physical Review*, 142(1) :179, 1966.
- [6] EL Ivchenko, VK Kalevich, A Yu Shiryaev, MM Afanasiev, and Y Masumoto. Optical orientation and spin-dependent recombination in GaAsN alloys under continuous-wave pumping. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(46) :465804, 2010.

Publications scientifiques

Articles de revues :

S. Azaizia, A. Balocchi, H. Carrère, P. Renucci, T. Amand, A. Arnoult, C. Fontaine, and X. Marie "Control of the electron spin relaxation by the built-in piezoelectric field in InGaAs quantum wells", *Applied Physics Letters*, 108, 082103, Février 2016.

V. G. Ibarra-Sierra, J. C. Sandoval-Santana, **S. Azaizia**, H. Carrère, L. A. Bakaleinikov, V. K. Kalevich, E. L. Ivchenko, X. Marie, T. Amand, A. Balocchi, and A. Kunold "Electron-nuclear spin dynamics of Ga²⁺ paramagnetic centers probed by spin-dependent recombination : A master equation approach", *Phys. Rev. B* 95, 195204, Mai 2017.

V. G. Ibarra-Sierra, J. C. Sandoval-Santana, **S. Azaizia**, H. Carrère, L. A. Bakaleinikov, V. K. Kalevich, E. L. Ivchenko, X. Marie, T. Amand, A. Balocchi, A. Kunold "Spin-filtering effect in GaAsN : electron-nuclear spin dynamics of Ga³⁺ centers", *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 29 :15307–15314, Février 2018.

J. C. Sandoval-Santana, V. G. Ibarra-Sierra, **S. Azaizia**, H. Carrère, L. A. Bakaleinikov, V. K. Kalevich, E. L. Ivchenko, X. Marie, T. Amand, A. Balocchi, A. Kunold " Electron-nuclear spin dynamics of Ga centers in GaAsN dilute nitride semiconductors probed by pump-probe spectroscopy", *The European Physical Journal Plus*, 133 : 122, Mars 2018.

S. Azaizia, H. Carrère, J. C. Sandoval-Santana, V. G. Ibarra-Sierra, V. K. Kalevich, E. L. Ivchenko, L. A. Bakaleinikov, X. Marie, T. Amand, A. Kunold, and A. Balocchi : "Electron-nuclear coherent spin oscillations probed by spin-dependent recombination", *Physical Review B*, 97, 155201, Avril 2018.

S. Azaizia, ; Balocchi, Andrea ; Mazzucato, Simone ; Cadiz, Fabian ; Beato de le Salle, François ; Lehec, Henri ; Arnoult, Alexandre ; Lagarde, Delphine ; Amand, Thierry ; Fontaine, Chantal ; Carrere, Helene ; Marie, Xavier "Bismuth Content Dependence of the Electron Spin Relaxation Time in GaAsBi Epilayers and Quantum Well Structures", *Semiconductor Science and Technology*, 2018. (accepté en septembre 2018).

Conférences internationales :

The 18th European Molecular Beam Epitaxy workshop, Mars 2015, Canazei, Italie :

H. Carrère, S. Mazzucato, **S. Azaizia** F. Beato de Le Salle, D. Lagarde, P. Boonpeng, A. Arnoult, A. Balocchi, T. Amand, C. Fontaine, and X. Marie "Spin Properties of dilute bismide", 2015.

6th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors : Growth, Proper-

ties and Devices, Juillet 2015, Madison, USA :

H. Carrère, CA Broderick, S Mazzucato, **S Azaizia**, F Beato de Le Salle, D Lagarde, P Boonpeng, A Arnoult, A Balocchi, T Amand, C Fontaine, O Donmez, A Erol, M Usman, EP O'Reilly and X Marie "Experimental and Theoretical Determination of Electron g-Factor in GaAsBi Alloys", 2015.

7th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors : Growth, Properties and Devices, Juillet 2016, Shanghai, Chine :

S. Azaizia, A. Balocchi, D. Lagarde, A. Arnoult, C. Fontaine, H. Carrère and X. Marie "Spin Dependent Recombination in GaAsBi Quantum Well", 2016.

International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE), Septembre 2016, Montpellier, France :

Alexandre Arnoult, **Sawsen Azaizia**, Andrea Balocchi, Delphine Lagarde, Christophe Gatel, Anne Ponchet, Teresa Hungria, Fuccio Cristiano, Xavier Marie, Hélène Carrère, Chantal Fontaine " On the structural and optical properties of GaAsBi quantum wells and thin layers grown on GaAs by molecular beam epitaxy ", 2016.

IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), Octobre 2016, Toulouse, France :

Andrea Balocchi ; **Sawsen Azaizia** ; Hélène Carrère ; Thierry Amand ; Alexandre Arnoult ; Chantal Fontaine ; Baoli Liu ; Xavier Marie "Electrical control of the electron spin relaxation in (In)GaAs-based quantum wells", 2016.

IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), Octobre 2016, Toulouse, France :

S. Azaizia ; A. Balocchi ; D. Lagarde ; A. Arnoult ; X. Marie ; C. Fontaine ; H. Carrère "Carrier dynamics in GaAsBi quantum wells", 2016.

SPIE Photonics West 2017 : Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXV, Janvier 2017, San Francisco, California :

Azaizia, Sawsen, Andréa Balocchi, Delphine Lagarde, Alexandre Arnoult, Xavier Marie, Thierry Amand, Chantal Fontaine, Helene Carrere "Electron spin dynamics in GaAsBi quantum wells", 2017.

SPIE Photonics West 2017 : Ultrafast Phenomena and Nanophotonics XXI, Janvier 2017, San Francisco, California :

Azaizia, Sawsen, Helene Carrere Carlos Sandoval Santana, Vick Ibarra, Vladimir Kalevich, Evgeniy L. Ivchenko, Leonid Bakaleinikov, Xavier Marie, Amand Thierry, Alejandro Kunold, Andréa Balocchi. "Electron-nuclear coherent spin oscillations probed by the spin dependent recombination in band-to-band photoluminescence", 2017.

A Workshop on The Physics of Optoelectronic Materials and Devices, Mars 2017, Essex, Royaume-Uni :

S. Azaizia, A. Balocchi, D. Lagarde, X. Marie, T. Amand, H. Carrère "Electron spin dynamics in dilute bismides", 2017.

APS March Meeting 2017, New Orleans, Louisiana :

Balocchi, Andrea ; **Azaizia**, **Sawsen** ; Carrere, Helene ; Amand, Thierry ; Marie, Xavier ; Ibarra-Sierra, Victor ; Sandoval-Santana, Carlos ; Kalevich, Vladimir ; Ivchenko, Eugeneous ; Bakaleinikov, Leonid ; Kunold, Alejandro " Probing the coherent oscillations of the electron-nuclear spin system of Ga paramagnetic centers in GaAsN by band-to-band photoluminescence", 2017.

8th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors, Juillet 2017, Marburg, Allemagne :

S. Azaizia, A. Balocchi, D. Lagarde, A. Arnoult, C. Fontaine, T. Amand, X. Marie and H. Carrère "Electron spin polarization in GaAsBi quantum wells : Temperature dependence", 2017.

50 years of optical orientation in semiconductors, Juin 2018, Paris, France :

A. Balocchi, H. Carrère, **S. Azaizia**, T. Amand, X. Marie, V. Kalevich, L.A. Bakaleinikov, E.L. Ivchenko, J. C. Sandoval-Santana, V.G. Ibarra-Sierra, A. Kunold "Electron-Nuclear coherent spin oscillations probed by spin dependent recombination in band to-band photoluminescence", 2018, pp 69-70.

50 years of optical orientation in semiconductors, Juin 2018, Paris, France :

H. Carrère, A. Balocchi, **S. Azaizia**, F. Cadiz, S. Mazzucato, D. Lagarde , A. Arnoult, T. Amand, C. Fontaine, and X. Marie " Electron Spin Relaxation Time in GaAsBi Epilayers and Quantum Well Structures", 2018, pp 92-93.

International conference "On New Trends in Quantum and Mesoscopic Physics", Juillet 2018, Yerevan, Armenia :

Kalevich V., Ivchenko E, Bakaleinikov L, Afanasiev M, Shiryayev A, Sandoval-Santana J, Ibarra-Sierra V, Kunold A, Carrère H, **Azaizia.S**, Balocchi A, Amand T, Marie X " Spin-dependent recombination and hyperfine interaction at deep paramagnetic defects", 2018, pp 11.

9th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors, Juillet 2018, Kyoto, Japon :

Hélène Carrere, A. Balocchi, **S. Azaizia**, F. Cadiz, S. Mazzucato, D. Lagarde, A. Arnoult, T. Amand, C. Fontaine, and X. Marie "Bismuth content dependence of the electron spin relaxation time in GaAsBi epilayers and quantum well structures", 2018.

Conférences nationales :

Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique, Mai 2016, Toulouse , France : **S. Azaizia**, A. Balocchi, H. Carrère, X. Marie "Contrôle du temps de relaxation de spin de l'électron dans les puits quantiques piézo-électriques $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ ",

2016.

Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique, Novembre 2017, Strasbourg, France :

S. Azaizia, A. Balocchi, D. Lagarde, C. Cornille, A. Arnoult, C. Fontaine, T. Amand, X. Marie and H. Carrère "Temps de relaxation de spin des électrons dans les puits quantiques GaAsBi", 2017.

Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV), Décembre 2017, Dourdan, France :

I. Massiot, K. Louarn, C. Fontaine, A. Arnoult, C. Cornille, J. Colin, F. Piquemal, **S. Azaizia**, H. Carrère, A. Bounouh, G. Almuneau "Comparaison d'absorbeurs à 1 eV à base de nitrure dilué accordés en maille sur GaAs : GaInAsN, GaAsSbN et GaInAsN(Bi)", 2017.