



HAL
open science

Etude des propriétés optiques de nanostructures quantiques semi-polaires et non-polaires à base de nitrure de gallium (GaN)

Daniel Rosales

► **To cite this version:**

Daniel Rosales. Etude des propriétés optiques de nanostructures quantiques semi-polaires et non-polaires à base de nitrure de gallium (GaN). Autre [cond-mat.other]. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT180 . tel-02024725

HAL Id: tel-02024725

<https://theses.hal.science/tel-02024725>

Submitted on 19 Feb 2019

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale **I2S***
et de l'unité de recherche **L2C-UMR 5221**

Spécialité : **Physique**

Présentée par **Daniel Rosales**

**Etude des propriétés optiques
de nanostructures quantiques
semi-polaires et non-polaires
à base de nitrure de gallium (GaN)**

Soutenue le 10 décembre de 2015 devant le jury composé de :

Gérald BASTARD	Directeur de Recherche, LPA-ENS	Rapporteur
Guy FEUILLET	Ingénieur Chercheur, CEA-LETI	Rapporteur
Julien BRAULT	Chargé de Recherche, CRHEA-CNRS	Examineur
Amélie DUSSAIGNE	Ingénieur Chercheur, CEA-LETI	Examineur
Guillaume CASSABOIS	Professeur, L2C-CNRS/UM	Président
Thierry BRETAGNON	Professeur, L2C-CNRS/UM	Co-directeur
Bernard GIL	Directeur de Recherche, L2C-CNRS/UM	Directeur



*I2S : Ecole Doctorale Information Structures Systèmes

Remerciements

*"Le monde devrait remercier cette étonnante cohorte de gens
qui font toujours preuve d'une insolente et illogique gentillesse"*

Hélène Thomas

*"Sólo con una ardiente paciencia conquistaremos la espléndida ciudad
que dará luz, justicia y dignidad a todos los hombres.
Así la poesía no habrá cantado en vano"*

Pablo Neruda

El resultado de nuestro trabajo en vida no es más que la aportación de miles y miles de ideas de otros que finalmente convergen en nosotros mismos. En partant de cette idée, nous avons toujours une dette envers toutes ces personnes formidables qui ont contribué à construire notre chemin. Je profite de cette opportunité pour remercier tous ceux qui sont impliqués, de manière directe et indirecte, dans l'élaboration de mon travail de thèse.

J'exprime tous mes remerciements aux membres de mon jury : Messieurs Gérald Bastard et Guy Feuillet pour avoir accepté le rôle de rapporteurs. Madame Amélie Dussaigne et Monsieur Julien Brault pour avoir accepté de participer comme examinateurs de ces travaux, ainsi qu'au Professeur Guillaume Cassabois, en tant que président du jury. Merci pour le temps consacré à la lecture de cette thèse, et aussi pour les suggestions et remarques constructives que vous m'avez indiqué.

Tout d'abord, je remercie notablement mon directeur de thèse Bernard Gil pour m'avoir donné l'opportunité de participer à ce projet. Je le remercie pour la confiance déposée sur mes capacités, ainsi que le temps et la patience accordés. Je lui suis reconnaissant de son engagement, son suivi, sa rigueur scientifique, son dynamisme et son efficacité. J'éprouve une sincère gratitude pour m'avoir donné autant d'opportunités tout au long de ces trois années.

Je remercie également mon co-directeur de thèse Thierry Bretagnon pour toute la collaboration prêtée à la réussite de ma thèse. J'adresse ma gratitude pour toute sa patience, sa générosité et d'avoir toujours été à l'écoute pour répondre à mes questions. Je tiens à le remercier vivement pour sa rigueur scientifique, sa persévérance motivée par le perfectionnisme et les qualités humaines dont il a fait preuve ces derniers années.

Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe PEPS du Laboratoire Charles Coulomb (L2C) pour m'avoir accueilli dans cette unité de recherche. J'adresse ma gratitude, spécialement à Pierre Lefebvre, Thierry Guillet, Christelle Brimont, Brahim Guizal et Pierre Valvin qui ont contribué avec leurs petits et grands conseils, scientifiques et personnels à faire évoluer mon travail tout au long de ma thèse. Ses remarques m'ont permis de retrouver, plus d'une fois, le bon chemin vers la réussite. J'adresse de sincères remerciements aux chercheurs Hervé Peyre, Jean-Roch Huntzinger, Sylvie Contreras et Sandrine Juillaguet pour toutes leurs recommandations et leurs mots d'encouragement; ainsi que les étudiants Julien Sellés, Rereao Hahe (tout les deux docteurs!) et Thi-Huong Ngo avec qui j'ai pu partagé pleins d'idées ainsi que des expériences, personnelles et professionnelles.

Je souhaite aussi exprimer mes remerciements au groupe du Department of Electrical and Computer Engineering de la Virginia Commonwealth University, composé par les professeurs Hadis Morkoç, Vitaliy Avrutin, Ümit Özgür pour toute la collaboration entre nos équipes, dans le cadre du contrat GASIOPHE, ainsi que le vif intérêt et suivi fait pour le bon développement du projet et l'enrichissement de ces travaux. Un très grand merci à ces professeurs et les étudiants de l'époque, Serdal Okur, Morteza Monavarian, Fan Zhang et Mykyta Toporkov, pour l'accueil chaleureux et le fort apport scientifique pendant mon séjour à VCU.

Ces travaux sont aussi le résultat des nombreuses collaborations avec le CHREA. Je tiens à remercier l'ensemble des chercheurs impliqués dans ce partage professionnel, et spécialement Benjamin Damilano, Philippe Venéguès et Jean Massies, entre autres.

A titre personnel, des remerciements affectueux à Lena, pour tout l'amour, la confiance et le temps consacré aux patientes relectures et corrections du manuscrit. Je remercie fortement le soutien de ma famille en France et au Venezuela. Grâce à son aide et son courage, résultat absolu de son amour pour moi, il m'est possible d'aller de l'avant avec sagesse et détermination. Merci toujours pour sa tendresse, son amour et sa présence. J'exprime toute mon affection pour Luisa, Philippe, Aurélia, David et Ivan qui m'ont tant aidé depuis que je suis en France. Je dédie toutes mes efforts à ma mère, mon père et mon frère que j'aime énormément. A ma chère mère Rosa qui m'a appris qu'une des plus grandes des valeurs est la constance, la *voluntad inquebrantable*. *La derrota es una caída que nos enseña solo a levantarnos con más fuerza*. A mon cher père José Jesús qui me montre tous les jours cet idéal avec conviction. A mon frère José qui suit, comme moi, cet exemple de vie.

Un important chapitre de ma vie est fini, et un autre aussi important commence... ¡Gracias totales!

Table de matières

Introduction	7
---------------------	----------

Chapitre I

Propriétés cristallographiques et optiques de la wurtzite

1.1. Le réseau cristallin hexagonal	11
1.1.1. Les concepts de base	12
1.1.2. La notation à quatre indices des plans réticulaires dans le réseau hexagonal	14
1.1.3. Le système de coordonnées orthogonales	15
1.1.4. Le réseau réciproque	15
1.2. La structure cristalline de la wurtzite	17
1.2.1. La structure parfaite	17
1.2.2. La structure réelle : le paramètre de déplacement interne	17
1.3. La polarisation de la structure	19
1.3.1. La polarisation spontanée	19
1.3.2. La polarisation piézoélectrique	20
1.3.3. Le cas des couches contraintes	21
1.3.4. La polarisation totale	23
1.3.5. La discontinuité de la polarisation aux hétéro-interfaces	24
1.4. Conclusions	26
Bibliographie	27

Chapitre II

Propriétés optiques des hétérostructures de nitrures d'éléments III

2.1. Les états électroniques dans les puits quantiques	29
2.1.1. L'effet Stark confiné quantique dans les hétérostructures	30
2.2. Propriétés électroniques des puits quantiques	32
2.2.1. Formalisme de la fonction enveloppe à une bande non-dégénérée	32
2.2.2. Méthode de la matrice de transfert	36
2.2.3. La structure de bandes	38
2.2.3.1. Description $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de la bande de valence de la wurtzite	39
2.2.3.2. Description $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de la bande de valence contrainte de la wurtzite	40
2.2.3.3. Bande de valence dans les puits quantiques d'orientation $(hk \cdot \ell)$ arbitraires	42
2.3. Les propriétés optiques dans les puits quantiques crûs selon \vec{c}	43
2.3.1. Les résultats expérimentaux	44
2.4. Conclusions	49
Bibliographie	50

Chapitre III

Caractérisation structurelle des multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN

3.1. La croissance des échantillons	53
3.1.1. Les substrats utilisés	54
3.1.2. Les hétérostructures à puits quantiques	56
3.2. La microscopie électronique	59
3.3. Caractérisations par rayons X	62
3.4. Conclusions	63
Bibliographie	65

Chapitre IV

Etude de l'anisotropie de la réponse optique des multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN

4.1. Modélisation de la bande de valence	68
4.1.1. Les relations de dispersion des orientations non-polaires et semi-polaires	69
4.1.1.1. Plan (1-100) – Plan <i>m</i>	69
4.1.1.2. Plan (1-101) – Plan <i>s</i>	69
4.1.1.3. Comparaison des relations de dispersion	70
4.1.2. Les forces d'oscillateur des transitions optiques	71
4.1.2.1. Plan (1-100) – Plan <i>m</i>	71
4.1.2.2. Plan (1-101) – Plan <i>s</i>	73
4.2. Anisotropie expérimentale de la réponse optique	74
4.2.1. Plan (1-100) – Plan <i>m</i>	75
4.2.2. Plan (1-101) – Plan <i>s</i>	80
4.3. Conclusions	81
Bibliographie	82

Chapitre V

Caractérisation optique des multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN non-polaires et semi-polaires

5.1. Description du montage expérimental	84
5.2. Photoluminescence en fonction de la température	88
5.2.1. Le comportement des spectres de photoluminescence	89
5.2.2. Les énergies d'émission de photoluminescence	91
5.2.3. Intensités intégrées des raies de photoluminescence	96
5.2.4. Temps de déclin de la photoluminescence en fonction de la température	98
5.2.4.1. Résultats expérimentaux	99
5.2.4.2. Contribution des phénomènes radiatifs et non-radiatifs	100
5.2.4.3. Détermination des durées de vie radiative et non-radiative	101
5.3. Modélisation du comportement des excitons	103

5.4. Discussion	107
5.5. Conclusions	109
Bibliographie	111

Chapitre VI

Dynamique de recombinaison des excitons des hétérostructures semi-polaires (Al, Ga)N/GaN : la transition du confinement 2D à 0D

6.1. Description générale des nanostructures semi-polaires	114
6.1.1. La croissance des échantillons	114
6.1.2. Caractérisations structurales	116
6.1.2.1. La microscopie à force atomique	116
6.1.2.2. La microscopie électronique	118
6.1.2.3. Caractéristiques des nanostructures	120
6.2. Caractérisation optique des nanostructures semi-polaires	120
6.2.1. La photoluminescence en fonction de la température	121
6.2.2. La photoluminescence résolue en temps en fonction de la température	124
6.2.2.1. Les durées de vie non-radiative	127
6.2.2.2. Les durées de vie radiative en fonction du confinement quantique	128
6.3. Conclusions	129
Bibliographie	131
 Conclusion générale	 133

Introduction

A l'heure actuelle les nitrures d'éléments III sont utilisés dans une grande gamme d'applications, en particulier pour la réalisation de composants optoélectroniques (diodes électroluminescentes (LEDs), les diodes laser, les détecteurs UV), mais aussi, entre autre, des transistors de puissance, et des transistors à haute fréquence.^[1,2,3,4] Au début des années 90, le plus grande défi a été l'élaboration d'une diode électroluminescente émettant dans le bleu. Cette réussite technologique a ouvert le chemin à une nouvelle génération de sources de lumière blanche, très lumineuses et économiques en énergie. Des applications basées sur cette technologie, tel que les lampes blanches et les écrans LEDs, sont aujourd'hui largement utilisées. La portée de ces travaux a été récemment reconnus par la communauté scientifique avec le prix Nobel de Physique 2014 décerné aux professeurs I. Akasaki, H. Amano et S. Nakamura.^[5] Par contre, dans la gamme de la lumière ultraviolette (UV) les LEDs sont des dispositifs dont l'efficacité radiative reste encore très faible. Dans ce travail, nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de structures quantiques à bases de nitrures nécessaires à ces applications (gamme 200 – 400 nm).^[1] Plus en détail, nous étudions des nanostructures quantiques (Al, Ga)N/GaN dont nous pouvons régler la longueur d'onde d'émission par variation de la taille de ces nanostructures et/ou de la composition en aluminium du ternaire.

Les structures quantiques hétérogènes basées sur les alliages (In, Al, Ga)N/GaN ont montré une forte efficacité radiative à température ambiante, bien que ces alliages contiennent une densité importante de défauts cristallographiques.^[6,7,8] Ces défauts sont, en principe, à l'origine des recombinaisons non-radiatives qui dégradent le rendement quantique. Le plan de croissance traditionnellement utilisé pour la croissance des nitrures d'éléments III est le plan orienté selon l'axe \vec{c} de la wurtzite (ou plan c). Les structures crûes selon cette orientation sont caractérisées par la présence d'un champ électrique interne intense qui est conséquence du désaccord des polarisations au niveau des hétéro-interfaces. Le champ induit une diminution du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou qui affectent l'efficacité radiative. Les propriétés optiques sont donc affectées à cause de l'effet Stark confiné quantique.^[9,10,11,12,13] Nous nous sommes intéressés à la recherche d'une solution à cette limitation intrinsèque liée à l'utilisation d'un plan de croissance polaire. Ce manuscrit est dédié à l'étude des plans de croissance non- et semi-polaires qui permettent l'annulation ou la réduction de l'intensité du champ électrique. A priori, nous pouvons

nous débarrasser des effets de polarisation en changeant l'orientation du plan de croissance dans les nitrures.^[14,15,16,17] C'est une solution alternative qui est proposée pour la production d'hétérostructures (Al, Ga)N/GaN améliorées en terme de propriétés optiques.

Dans le cadre du projet ANR GASIOPHE, nous avons travaillé sur des nanostructures à puits quantiques orientées selon les plans (1-100) et (1-101), respectivement les plans non-polaire m et semi-polaire s , élaboré à Virginia Commonwealth University (VCU) aux Etats Unis. Ces échantillons sont fabriqués par des protocoles de croissance MOCVD utilisés amplement par ce groupe ces dernières années.^[18,19] Cependant, il existe encore un grand nombre de difficultés technologiques, associées à la cristallographie, pour la croissance de ces orientations non-traditionnelles. Nous avons également travaillé avec des nanostructures semi-polaires orientées selon le plan (11-22). Ces dernières ont été fabriquées par MBE au Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CRHEA) et fait parti d'une des orientations les plus innovantes en terme de croissance de nitrures à l'heure actuelle.^[20,21,22,23]

Le manuscrit est structuré en six chapitres qui permettent d'aborder de manière pédagogique les divers aspects traités au long de cette étude sur les propriétés optiques des hétérostructures non-polaires et semi-polaires (Al, Ga)N/GaN. Il est divisé en trois grandes parties :

- La première partie est constituée par les ingrédients théoriques nécessaires pour comprendre les résultats de l'étude des caractéristiques optiques de nos échantillons. Les concepts de base des réseaux hexagonaux ainsi que la cristallographie de la wurtzite sont abordés dans le premier chapitre. Nous présentons également les phénomènes de polarisation spontanée et piézoélectrique présents dans ces systèmes et ses conséquences sur les hétérostructures traditionnelles orientées sur la direction polaire (0001). Le deuxième chapitre est consacré aux propriétés optiques des hétérostructures de nitrures d'éléments III. Nous discutons d'abord les propriétés électroniques des puits quantiques dans le contexte du formalisme de la fonction enveloppe. Nous présentons ensuite les principaux résultats expérimentaux obtenus par différents groupes sur les hétérostructures polaires (Al, Ga)N/GaN. Ces résultats démontrent tout l'intérêt d'étudier des puits quantiques crûs sur des orientations $(hk \cdot \ell)$ pour lesquelles le champ électrique interne est plus faible.
- La deuxième partie est dédiée à la caractérisation structurale et optique de nos échantillons. Nous commençons, dans le chapitre trois, par une description complète des procédures de croissance utilisées pour la fabrication des échantillons. Ensuite, nous décrivons les résultats intéressants des caractérisations structurales, obtenus par microscopie électronique et rayons X, réalisées au sein du CRHEA, de la Virginia Commonwealth University et du

Laboratoire Charles Coulomb (L2C). Nous continuons avec un quatrième chapitre contenant l'étude de l'anisotropie de la réponse optique des puits quantiques (Al, Ga)N/GaN. Nous discutons théorique- et expérimentalement les contributions des différentes transitions en fonction de l'orientation du plan de croissance. Le chapitre cinq présente les résultats des expériences sur les puits quantiques non-polaires et semi-polaires. Nous décrivons d'abord, de manière détaillée, le montage de photoluminescence résolue en temps (TRPL) utilisé au cours de cette étude. Après, nous exposons l'ensemble des caractérisations faites entre la température cryogénique et ambiante. La dynamique de recombinaison des excitons confinés dans les puits est présentée pour l'ensemble des orientations. Le comportement de cette dynamique est évalué à l'aide du modèle de Citrin^[24], dit d'excitons localisés et libres.

- La troisième et dernière partie de ce manuscrit est dédiée à l'étude des propriétés optiques de divers nanostructures semi-polaires (Al, Ga)N/GaN orientées selon le plan (11-22). A partir de différents protocoles de croissance, nous avons pu observer la transition du confinement quantique entre un régime 2D (puits quantiques) jusqu'à un régime 0D (boîtes quantiques). Nos résultats sur la dynamique de recombinaison des excitons confinés dans ces nanostructures corroborent les caractérisations structurales faites au CHREA.

Les différents aspects abordés ouvrent des nouvelles perspectives sur les nanostructures fabriquées sur des orientations non-traditionnelles de type non-polaire et semi-polaire.

Bibliographie

1. S. Nakamura, and S. Chichibu, "Introduction to Nitrides Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes", CRC Press, New York (2000).
2. T.Y. Seong, J. Han, H. Amano and H. Morkoç, "III-Nitride Based Light Emitting Diodes and Applications", Topics in Applied Physics, Springer, Volume 126, Heidelberg (2013).
3. J.Y. Duboz, Phys. Stat. Sol. (a) **176**, 5 (1999).
4. S. Sheppard K. Doverspike, W.L. Pribble, S.T. Allen, J.W. Palmour, L.T. Kehias, and T.L. Jenkins, IEEE Electron Device Lett. **20**, 121 (1999).
5. Nobel Prize in Physics 2014: "*for the invention of efficient blue light-emitting diode which has enabled bright and energy-saving white light sources*". Disponible sur : http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/
6. P.D. Brown, J. Cryst. Growth **210**, 143 (2000).
7. P. Ramvall, P. Riblet, S. Nomura, Y. Aoyagi, and S. Tanaka. J. Appl. Phys. **87**, 3883 (2000).
8. B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, and F. Semond. Appl. Surf. Sci. **164**, 241 (2000).
9. N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Lügt and J. Massies, J. Appl. Phys. **86**, 3714 (1999).
10. M. Leroux, N. Grandjean, M. Lügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre and P. Bigenwald, Phys. Rev. B **58**, R13371 (1998).
11. P. Bigenwald, P. Lefebvre, T. Bretagnon and B. Gil, Phys. Stat. Sol. (b) **216**, 371 (1999).
12. T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Talercio and B. Gil, Phys. Rev. B **73**, 113304 (2006).
13. B. Gil, "Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides: Passport to Devices", Springer International Publishing AG, Springer Series in Material Science, Vol. 197, Switzerland (2014).
14. Y.J. Sun, O. Brandt, S. Cronenberg, S. Dhar, H.T. Grahn, K.H. Ploog, P. Waltereit, and J.S. Speck, Phys. Rev. B **67**, 041306(R) (2003).
15. H. M. Ng, Appl. Phys. Lett. **80**, 4369 (2002).
16. T. Paskova, V. Drakchieva, P. Paskov, J. Birch, E. Valcheva, P.O. Persson, B. Arnaudov, S. Tugnasmita, and B. Monemar, J. Cryst. Growth **281**, 55 (2005).
17. Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, J. Cryst. Growth **242**, 82 (2002).
18. N. Izyumskaya, S. J. Liu, V. Avrutin, S. Okur, F. Zhang, Ü. Özgür, H. Morkoç, S. Metzner, C. Karbaum, F. Bertram, J. Christen and D. J. Smith, Proc. SPIE **8262**, 826224 (2012).
19. N. Izyumskaya, F. Zhang, S. Okur, T. Selden, V. Avrutin, Ü. Özgür, S. Metzner, C. Karbaum, F. Bertram, J. Christen and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **114**, 113502 (2013)
20. A. Kahouli, N. Kriouche, J. Brault, B. Damilano, P. Vennéguès, P. de Mierry, M. Leroux, A. Courville, O. Tottereau, and J. Massies, J. Appl. Phys. **110**, 084318 (2011).
21. J. Brault, D. Rosales. B. Damilano, M. Leroux, A. Courville, M. Korytov, S. Chenot, P. Vennéguès, B. Vinter, P. de Mierry, A. Kahouli, J. Massies, T. Bretagnon, and B. Gil, Semicond. Sci. Technol. **29**, 084001 (2014).
22. D. Rosales, T. Bretagnon, B. Gil, A. Kahouli, J. Brault, B. Damilano, J. Massies, M.V. Durnev, and A.V. Kavokin, Phys. Rev. B **88**, 125437 (2013).
23. D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, J. Brault, P. Vennéguès, M. Nemoz, P. de Mierry, B. Damilano, J. Massies, and P. Bigenwald, J. Appl. Phys. **118**, 024303 (2015).
24. D.S. Citrin, Phys. Rev. B **47**, 3832 (1993).

Chapitre I

Propriétés cristallographiques et optiques de la wurtzite

1.1. Le réseau cristallin hexagonal	11
1.1.1. Les concepts de base	12
1.1.2. La notation à quatre indices des plans réticulaires dans le réseau hexagonal	14
1.1.3. Le système de coordonnées orthogonales.....	15
1.1.4. Le réseau réciproque.....	15
1.2. La structure cristalline de la wurtzite.....	17
1.2.1. La structure parfaite	17
1.2.2. La structure réelle : le paramètre de déplacement interne	17
1.3. La polarisation de la structure	19
1.3.1. La polarisation spontanée	19
1.3.2. La polarisation piézoélectrique	20
1.3.3. Le cas des couches contraintes	21
1.3.4. La polarisation totale.....	23
1.3.5. La discontinuité de la polarisation aux hétéro-interfaces.....	24
1.4. Conclusions	26

Un certain nombre des propriétés optiques des objets que nous allons étudiés dérivent de l'arrangement cristallin hexagonal périodique des atomes d'azote et de métaux de la colonne III du tableau période des éléments. Ce chapitre rappelle d'abord quelques éléments de cristallographie nécessaires pour introduire les concepts de polarisations spontanée et piézoélectrique rencontrées dans la wurtzite libre ou soumise à un champ de contraintes externe. Nous étudions ensuite la discontinuité de cette polarisation totale à l'interface de deux cristaux de symétrie wurtzite chimiquement différents dont l'un peut être contraint. Un cas particulier de contrainte épitaxiale est décrit pour diverses orientations cristallographiques.

1.1. Le réseau cristallin hexagonal

Dans cette première partie nous récapitulons les différents outils de cristallographie nécessaires à cette étude.

1.1.1. Les concepts de base

Le système cristallographique hexagonal de l'espace tridimensionnel est construit à partir de trois vecteurs : deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de même norme a et faisant entre eux un angle de 120° , et un troisième vecteur \vec{c} de longueur c et orthogonal au plan généré par les deux précédents (\vec{a}_1 et \vec{a}_2).^[1] La Figure 1.1 représente la maille hexagonale primitive de la famille cristalline hexagonale dans l'espace tridimensionnel avec ses axes cristallographiques correspondants (gauche) et la maille multiple du système cristallin hexagonal (droite).

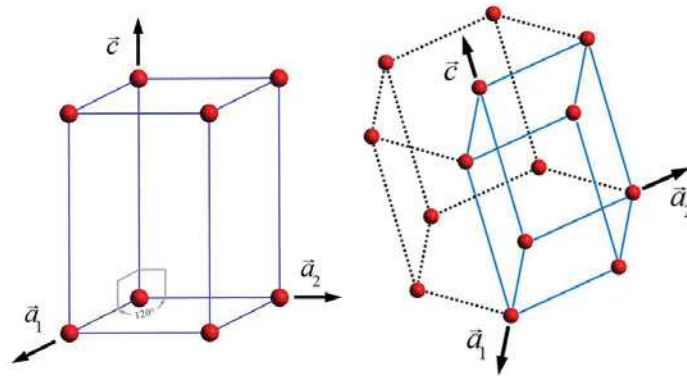


Figure 1.1. Le réseau hexagonal tridimensionnel (gauche) et la maille multiple du système cristallin hexagonal (droite).

Les directions des vecteurs du réseau \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{c} sont associées aux vecteurs unitaires \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} , respectivement. Ainsi:

$$\vec{i} \cdot \vec{k} = \vec{j} \cdot \vec{k} = 0$$

et

$$\vec{i} \cdot \vec{j} = \cos(120^\circ) = -\frac{1}{2}$$

Pour identifier les plans cristallographiques dans le réseau hexagonal, nous utilisons le système traditionnel de notation (hkl) proposé par Williams H. Miller. En particulier, une famille de plans dans un réseau de Bravais est déterminée par trois nombres entiers h , k et ℓ appelés indices de Miller. Ces indices sont définis comme des intersections spécifiques du plan cristallographique avec les axes fondamentaux du cristal. Par définition, le plan (hkl) le plus proche de l'origine croise les axes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{c} du réseau en $\frac{a}{h}$, $\frac{a}{k}$ et $\frac{c}{\ell}$, tel que le montre la Figure 1.2. Dans le cas d'un plan parallèle à l'un des axes du réseau, alors l'indice de Miller correspondant est nul d'après la convention $(\frac{1}{0} \equiv \infty)$.^[1,2]

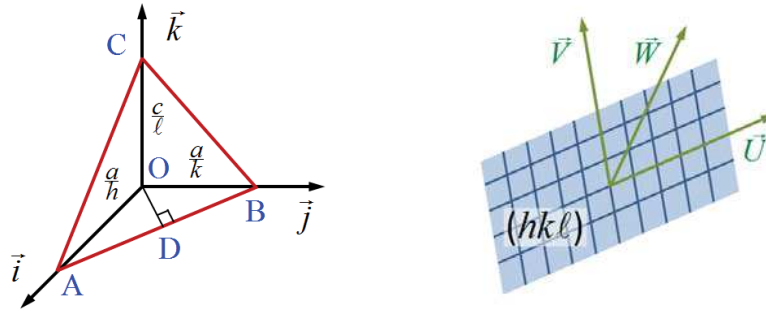


Figure 1.2. L'orientation du plan (hkl) dans le repère des axes cristallographiques du réseau hexagonal (gauche) et dans le repère cartésien défini par les vecteurs $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$.

Pour un plan (hkl) quelconque, nous définissons trois vecteurs unitaires $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$ orthogonaux entre eux, où \vec{U} et \vec{V} sont coplanaires au plan (hkl) , alors que \vec{W} est perpendiculaire à ce plan. Le vecteur \vec{U} est choisi parallèle au vecteur \overline{AB} de la Figure 1.2. Il est contenu dans le plan (\vec{i}, \vec{j}) et sa direction $[\bar{h}k0]$ correspond à une direction du cristal. Le vecteur \overline{AC} , de direction $[\bar{\ell}0h]$, est lui aussi contenu dans le plan (hkl) . Ces vecteurs sont utilisés pour déterminer le deuxième vecteur de base orthogonal \vec{V} du plan (hkl) par orthonormalisation de Gram–Schmidt. Nous obtenons alors :

$$\vec{V} = \overline{DO} + \overline{OC}$$

où les modules des composantes de \vec{V} sont égaux à $\|\overline{DO}\| = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{h^2 + hk + k^2}}$ et $\|\overline{OC}\| = \frac{c}{\ell}$, après la notation de la Figure 1.2.

A partir de (\vec{U}, \vec{V}) , un troisième vecteur unitaire \vec{W} normal au plan (hkl) peut être déterminé. Les coordonnées de ces trois vecteurs unitaires sur la base hexagonale $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ sont données par la relation suivante :

$$\begin{bmatrix} \vec{U} \\ \vec{V} \\ \vec{W} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -Ak & Ah & 0 \\ -Aa\ell B_{ac}(2h+k) & -Aa\ell B_{ac}(2k+h) & 2c\frac{B_{ac}}{A} \\ \frac{2}{\sqrt{3}}cB_{ac}(2h+k) & \frac{2}{\sqrt{3}}cB_{ac}(2h+h) & \sqrt{3}\ell aB_{ac} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

$$\text{où } A = \frac{1}{\sqrt{h^2 + hk + k^2}} \text{ et } B_{ac} = \frac{1}{\sqrt{3\ell^2 a^2 + 4c^2(h^2 + hk + k^2)}}.$$

L'angle entre la direction $[001]$, parallèle au vecteur \vec{c} , et le vecteur \vec{W} est donné par l'expression :

$$\theta = \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4c^2}{3a^2} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{l^2} \right)}} \right) \quad (1.2)$$

Les coefficients des équations (1.1) et (1.2), ainsi que les expressions de A et B_{ac} , dépendent des valeurs des trois indices de Miller et du rapport des paramètres de maille c/a .^[3,4]

En accord avec la première loi de la cristallographie géométrique, ou loi de la constance des angles dièdres, les angles entre les facettes d'un cristal donné sont constants. Autrement dit, l'ensemble de normales (directions orthogonales) aux plans (hkl) caractéristiques des cristaux massifs forme un faisceau de directions bien déterminées.^[5,6] Ce faisceau a permis d'identifier le groupe ponctuel de symétrie C_{6v} du système cristallin hexagonal qui gouverne la symétrie des propriétés physiques du cristal de wurtzite.^[1,7] Cette symétrie hexagonale a été largement étudiée durant le XIX^e siècle à partir de cristaux naturels de wurtzite trouvés dans différentes mines à travers le monde.^[8,9] La Figure 1.3 montre un cristal naturel de ZnS qui indique la forme multi-facettée de la wurtzite, avec une croissance pyramidale du réseau cristallin hexagonal.

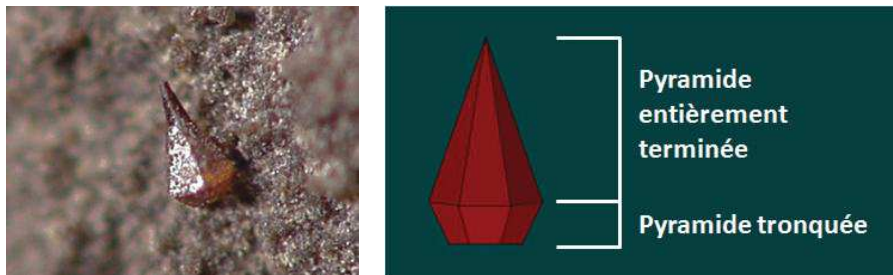


Figure 1.3. La photographie d'un cristal naturel de wurtzite de ZnS (gauche) et la représentation schématique du même cristal à multi-facettes de wurtzite bi-hexagonal pyramidal (droite).^[9]

1.1.2. La notation à quatre indices des plans réticulaires dans le réseau hexagonal

Pour le réseau hexagonal, il est possible d'utiliser un système à quatre indices. Ces indices dits de Miller-Bravais consistent en quatre nombres $(hkil)$ qui vont nous permettre d'identifier les plans réticulaires tout en faisant apparaître une symétrie d'ordre six par permutation entre h , k et i . Le nouveau indice est redondant et il est défini par $i = -(h+k)$, alors que h , k et l sont les indices de Miller classiques.^[1] Cet indice i est parfois omis et remplacé par le symbole "·". La Figure 1.4 présente une sélection de plans $(hkil)$ du système hexagonal caractéristiques des cristaux naturels. La notation à quatre indice permet surtout de repérer très facilement les plans de la même famille (ou plans de symétrie identique) par la permutation des trois premières indices. Par exemple, $(10\bar{1}0)$, $(1\bar{1}00)$ et $(0\bar{1}10)$ sont des plans d'une même famille $\{1\bar{1}00\}$, avec une symétrie orthorhombique du groupe ponctuel C_{2v} .^[7,10]

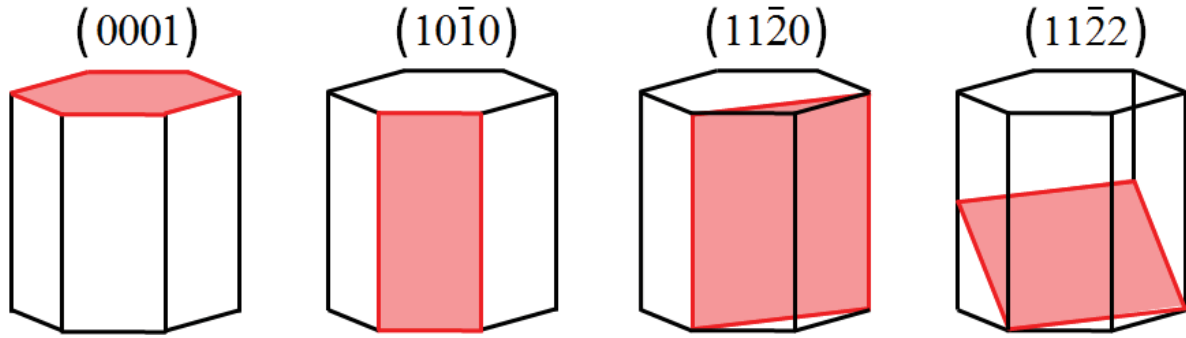


Figure 1.4. Série d'orientations caractéristiques de plans réticulaires du système cristallin hexagonal. La notation à quatre indices Miller-Bravais est utilisée pour identifier ces orientations.

1.1.3. Le système de coordonnées orthogonales

Afin d'exprimer les propriétés physiques des cristaux, par convention le système international d'axes orthogonaux $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ est utilisé. Les changements de la base du système hexagonal $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ au système orthogonal $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, ou vice-versa, se réalisent par les expressions :

$$\begin{bmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \\ \vec{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

$$\begin{bmatrix} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \\ \vec{z} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

L'axe \vec{j} est confondu avec l'axe \vec{y} . L'axe \vec{x} est perpendiculaire à \vec{y} (\vec{j}) et fait un angle de 30° avec l'axe \vec{i} . Les composantes des vecteurs du plan (hkl) dans le système orthogonal international sont données par l'expression suivante :^[3]

$$\begin{bmatrix} \vec{U} \\ \vec{V} \\ \vec{W} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} Ak & \frac{1}{2} A(2h+k) & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} AalB_{ac}(2h+k) & -\frac{3}{2} AalB_{ac}k & 2c \frac{B_{ac}}{A} \\ AcB_{ac}(2h+k) & \sqrt{3}AcB_{ac}k & \sqrt{3}laB_{ac} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \\ \vec{z} \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

1.1.4. Le réseau réciproque

A partir d'un cliché de diffraction de rayons X d'un cristal, nous pouvons déterminer la structure cristalline du matériau et son réseau de Bravais. Cette image de diffraction est composée

par un réseau régulier de taches lumineuses, qui correspond aux nœuds du réseau réciproque. Ce dernier réseau permet de définir un ensemble de vecteurs \vec{K} qui décrivent l'espace réciproque. La structure du cristal est définie, elle, par les vecteurs \vec{R} du réseau de Bravais dans l'espace direct. Nous pouvons définir mathématiquement le passage de l'espace direct à l'espace réciproque à partir de la transformée de Fourier :

$$f(\vec{K}) = \iiint_{\text{maille}} f(\vec{R}) \exp(-2\pi i \vec{R} \cdot \vec{K}) d\vec{R}$$

où $f(\vec{R})$ est la fonction périodique du cristal. En résumé, en tout point de l'espace réciproque d'un cristal est associé un coefficient de Fourier qui est égal à une fonction décrivant la propriété $f(\vec{R})$ de l'espace direct.^[1,7]

Dans le cas du réseau hexagonal, le réseau réciproque génère un espace tridimensionnel à partir des vecteurs de base \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* et \vec{c}^* , qui sont définis par les vecteurs cristallographiques \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{c} de l'espace direct par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* &= \delta_{ij} \\ \vec{c} \cdot \vec{c}^* &= 1 \\ \vec{a}_i^* \cdot \vec{c}^* &= 0 \end{aligned}$$

A partir de ces relations, nous pouvons déduire que les \vec{a}_j^* (de l'espace réciproque) sont perpendiculaires aux vecteurs \vec{a}_i et \vec{c} (de l'espace direct) quand $i \neq j$. **En conséquence la direction $[hkl]^*$ du réseau réciproque est orthogonale à la direction $[hkl]$ du réseau direct.** La Figure 1.5 présente l'orientation des vecteurs de base des espaces direct et réciproque dans un plan du réseau hexagonal. **Nous précisons que dans le réseau direct la direction $[hkl]$ n'est pas orthogonale au plan (hkl) , sauf dans certain cas particuliers.**

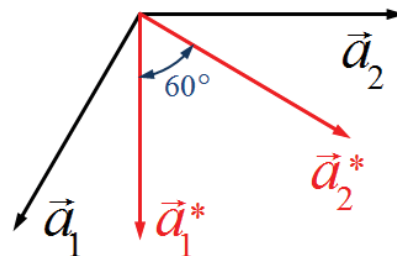


Figure 1.5. L'orientation des vecteurs du réseau réciproque \vec{a}_1^* et \vec{a}_2^* dans le plan formé par les vecteurs du réseau hexagonal \vec{a}_1 et \vec{a}_2 .

Les vecteurs du réseau réciproque exprimés en coordonnées cartésiennes sont donnés par les relations suivantes :

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \\ \vec{c}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{a\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{a\sqrt{3}} & \frac{1}{a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \\ \vec{z} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

1.2. La structure cristalline de la wurtzite

Plusieurs semiconducteurs cristallisent avec une structure de base hexagonale appelée wurtzite. Parmi les semiconducteurs qui peuvent adopter cette structure cristalline, nous trouvons par exemple : GaN, AlN, InN, BeO, ZnO, *w*-BN, α -SiC etc. Les spécificités cristallographiques de cette structure sont discutées dans cette partie.

1.2.1. La structure parfaite

La structure cristalline de la wurtzite, identifiée par William L. Bragg en 1920, est composée de la superposition de deux sous-réseaux hexagonaux compacts de deux différentes espèces atomiques, déplacés dans la direction \vec{c} de $\frac{3}{8}$ de la hauteur de la maille. Les positions atomiques dans la maille hexagonal primitive sont $(0,0,0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ pour les cations, et $(0,0,\frac{3}{8})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8})$ pour les anions.^[11,12] L'empilement idéal se caractérise par un rapport $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}}$ des paramètres du réseau. La Figure 1.6 montre les positions des atomes (représentés en pourpre et en bleu) dans la structure hexagonale.

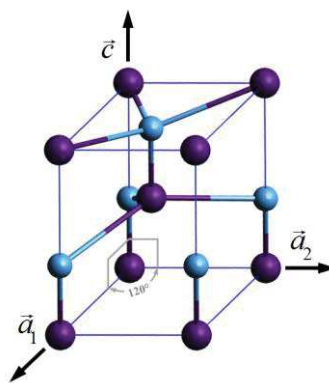


Figure 1.6. La maille de la wurtzite parfaite est composée par deux structures hexagonales compactes imbriquées. Les atomes sont représentés en pourpre pour les cations et en bleu pour les anions.

1.2.2. La structure réelle : le paramètre de déplacement interne

Un autre paramètre, qui caractérise aussi la structure de la wurtzite, est le paramètre de déplacement interne u . Il est défini par la longueur b de liaison anion-cation parallèle à la direction

[0001] divisé par le paramètre du réseau c . Donc, la longueur $b = u \cdot c$ représente aussi la séparation entre les plans (0001) des deux sous-réseaux hexagonaux compacts (de cations et anions) dans la direction cristallographique \vec{c} . Pour la structure wurtzite idéale $u = \frac{3}{8}$. Les coordonnées des atomes dans la maille primitive sont donc $(0, 0, 0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ pour les cations, et $(0, 0, u)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2})$ pour les anions.^[11,13]

Les vecteurs cristallographiques de la wurtzite en coordonnées cartésiennes sont donnés par :

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{c} \end{bmatrix} = a \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c}{a} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \\ \vec{z} \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

Les positions des atomes dans la maille primitive s'écrivent en coordonnées cartésiennes : $(0, 0, 0)$ et $a(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{2a})$ pour les cations, et $a(0, 0, (1-u)\frac{c}{a})$ et $a(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, (\frac{1}{2}-u)\frac{c}{a})$ pour les anions.

Les plus proches voisins formant une liaison anion-cation dans la direction de l'axe \vec{c} sont séparés par $b = u \cdot c$. Hors de cet axe la longueur de la liaison aux plus proches voisins est donnée par : $b_1 = \sqrt{\frac{a^2}{3} + (1-u^2)c^2}$. En fait, les trois plus proches atomes liés hors axe- \vec{c} sont distants de b_1 formant ainsi une pyramide trigonale.^[3,13]

Le rapport c/a observé expérimentalement est en réalité plus petit dans la plupart des matériaux de structure wurtzite que le dans le cas idéal. La diminution du rapport c/a influence directement u , qui augmente pour garder presque constantes les quatre longueurs de liaisons pyramidales.^[3,11] Le Tableau 1.1 résume les paramètres de semiconducteurs stables dans la structure wurtzite et leur polarisation spontanée.

Tableau 1.1. Paramètres cristallographiques et valeurs de la polarisation spontanée (P^{sp}) de certains semiconducteurs type wurtzite.^[11,14,15]

Matériau	a (Å)	c (Å)	c/a	u	P^{sp} (cm ⁻²)
BeO	2.698	4.377	1.622	0.378	-0.045
ZnO	3.250	5.204	1.601	0.382	-0.057
AlN	3.112	4.982	1.601	0.380	-0.090
GaN	3.189	5.185	1.626	0.376	-0.034
InN	3.545	5.703	1.609	0.377	-0.042

Les déviations des valeurs du rapport c/a et u par rapport à $\sqrt{\frac{8}{3}}$ et $\frac{3}{8}$ sont liées aux spécificités des niveaux électroniques des atomes associés pour former le cristal. Ces effets sont d'origine quantique.

1.3. La polarisation de la structure

Dans cette partie nous introduisons les phénomènes de polarisation spontanée et piézoélectrique. Ces deux polarisations ont des valeurs comparables entre elles pour les semiconducteurs de type wurtzite.^[14]

1.3.1. La polarisation spontanée

En absence de toute contrainte, la polarisation macroscopique d'un semiconducteur type wurtzite n'est pas nulle. Son origine est la non superposition du barycentre des charges portées par les cations et les anions. Ces centres sont localisés dans des plans réticulaires différents, ce qui engendre la création de dipôles électriques dans le cristal suivant la direction perpendiculaire au plan (0001) (direction cristallographique \vec{c} du réseau hexagonal). La wurtzite est la structure cristalline de plus haute symétrie permettant l'existence de ce phénomène spontané.^[14] Les plans atomiques suivant la direction [0001] consistent en un empilement successif de plans de cations et d'anions, noté empilement ABAB, comme illustré sur la Figure 1.7.

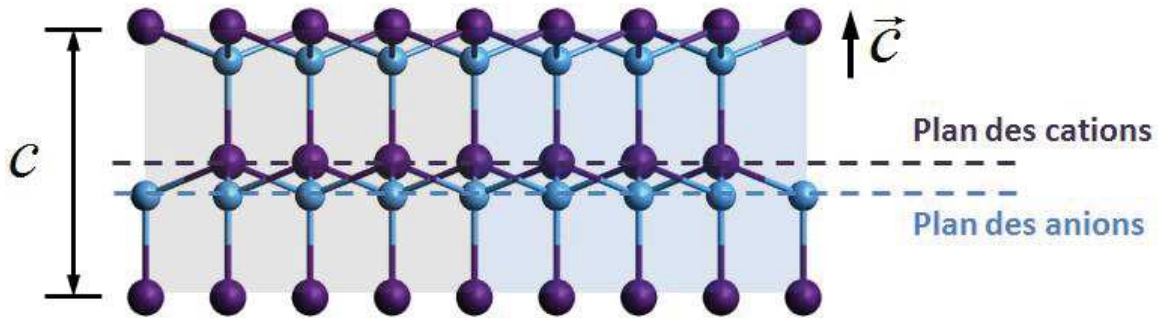


Figure 1.7. La représentation schématique des plans atomiques ABAB sur la direction \vec{c} .

Dans le Tableau 1.1 sont reportées les valeurs de la polarisation spontanée P^{sp} et celles de c/a et u pour certains semiconducteurs II–VI et III–V. Les valeurs de P^{sp} ne présentent aucune corrélation claire avec le rapport c/a ou avec le paramètre de déplacement interne u . La valeur de la polarisation spontanée est principalement due à la nature chimique des liaisons dans le cristal, qui dépend de l'empilement spécifique des différents atomes.^[16] La mesure de cette polarisation résultante est impossible pour les cristaux massifs à cause de la nature polaire de la surface qui compense le champ électrique existant par des effets surfaciques. C'est un effet dont l'origine est

quantique, liée aux états atomiques des cations et anions.^[16,17] Les valeurs de P^{sp} du Tableau 1.1 ont été obtenues par des méthodes sophistiquées de calcul, détaillées dans les références [14] et [15].

Dans le cas des plans réticulaires d'orientation arbitraire (hkl) , les composantes du vecteur de polarisation spontanée, P^{sp} , dans le repère défini par $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$ sont obtenues à partir de l'expression (1.5) qui relie celui-ci au système international $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$:

$$\begin{bmatrix} P_{\vec{U}}^{sp} \\ P_{\vec{V}}^{sp} \\ P_{\vec{W}}^{sp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} Ak & \frac{1}{2} A(2h+k) & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} Aa\ell B_{ac}(2h+k) & -\frac{3}{2} Aa\ell B_{ac}k & 2c \frac{B_{ac}}{A} \\ AcB_{ac}(2h+k) & \sqrt{3}AcB_{ac}k & \sqrt{3}\ell aB_{ac} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ P^{sp} \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

La polarisation spontanée a des composantes non nulles que selon les directions \vec{V} et \vec{W} .^[3]

1.3.2. La polarisation piézoélectrique

Lors de l'application d'une contrainte mécanique les paramètres de la structure cristalline (c/a et u) se modifient sous l'effet du champ de déformation. La déformation polarise électriquement la structure. Dans le cas des structures wurtzite se superpose alors à la polarisation spontanée une polarisation piézoélectrique induite par le champ de déformation. Les composantes de cette polarisation piézoélectrique se calculent à partir des déformations (ϵ_{ij}) et des coefficients piézoélectriques (e_{ij}) du cristal exprimés dans le repère orthogonal $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ par la relation :^[4,11,18]

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 2e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2e_{15} & 0 & 0 \\ e_{13} & e_{13} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

où seul trois coefficients sont non-nuls et indépendants pour la symétrie C_{6v} . Les valeurs des coefficients e_{ij} sont reportées dans le Tableau 1.2 pour les principaux nitrures d'élément III.

Tableau 1.2. Les coefficients piézoélectriques pour certains nitrures semiconducteurs type wurtzite.^[3]

Matériau	e_{13} (cm ⁻²)	e_{33} (cm ⁻²)	e_{15} (cm ⁻²)
AlN	-0.533	-0.623	-0.351
GaN	-0.338	-0.372	-0.167
InN	-0.413	-0.454	-0.112

De la même façon que pour la polarisation spontanée, il est possible d'écrire les composantes du vecteur polarisation piézoélectrique dans le repère du plan réticulaire (hkl) caractérisé par le repère $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$ à partir de l'expression suivante :

$$\begin{bmatrix} P_{\vec{U}}^{pz} \\ P_{\vec{V}}^{pz} \\ P_{\vec{W}}^{pz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} Ak & \frac{1}{2} A(2h+k) & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} Aa\ell B_{ac}(2h+k) & -\frac{3}{2} Aa\ell B_{ac}k & 2c \frac{B_{ac}}{A} \\ AcB_{ac}(2h+k) & \sqrt{3}AcB_{ac}k & \sqrt{3}\ell aB_{ac} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

1.3.3. Le cas des couches contraintes

Lors de la croissance épitaxiale il peut y avoir un désaccord de maille entre la couche déposée et le substrat. Dans ce cas la couche est contrainte par le substrat. Dans cette partie nous allons détailler le calcul des valeurs des composantes du tenseur de déformation pour le cas de la croissance épitaxiale selon le plan réticulaire $(hk \cdot \ell)$.

Soit a et c les paramètres de la couche déposée sur le substrat, et α et β ceux du matériau non-contraint. Les vecteurs \vec{U} et \vec{V} sont des directions situées dans le plan de la couche déposée. Seules des déformations par dilatation ou compression sont impliquées selon ces directions car ce sont des axes cristallins. Dans ces conditions, les cinq composants du tenseur de déformation sont définis par :

$$\epsilon_{UU} = \frac{a-\alpha}{\alpha}, \quad \epsilon_{VV} = \frac{B_{a\beta}-B_{ac}}{B_{ac}} \quad \text{et} \quad \epsilon_{UV} = \epsilon_{UW} = \epsilon_{VW} = 0.$$

La contrainte normale au plan de croissance σ_{WW} est nulle parce que la surface est libre. La sixième composante ϵ_{WW} se détermine à partir de cette condition. Pour cela, il faut d'abord réécrire le tenseur des déformations dans la base orthogonale $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$:

$$\left[\epsilon^{xyz} \right] = \mathbf{M} \cdot \left[\epsilon^{UVW} \right] \cdot \mathbf{M}^T$$

En appliquant la lois de Hooke $[\sigma] = [C] \cdot [\epsilon]$, où C est le tenseur d'élasticité du matériau, nous pouvons obtenir le tenseur de contraintes (σ) dans la base cartésienne. Dans le cas de la wurtzite, la

prise en compte de la symétrie C_{6v} , permet d'écrire les composantes de la contrainte en fonction de la déformation sous la notation suivante, dit de Voigt :^[19]

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{22} & C_{13} & & & \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{bmatrix}$$

Les valeurs des coefficients de rigidité élastique C_{ij} sont résumées dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3. Les coefficients élastiques du tenseur de rigidité pour certains nitrures semiconducteurs type wurtzite.^[20]

Matériau	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
AlN	410 ± 10	149 ± 10	99 ± 4	389 ± 10	125 ± 5
GaN	390 ± 15	145 ± 20	106 ± 20	398 ± 20	105 ± 10
InN	190 ± 7	104 ± 3	121 ± 7	182 ± 6	10 ± 1

En écrivant maintenant le tenseur de contraintes (σ) dans la base $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$, grâce à une deuxième transformation, l'application de l'identité $\sigma_{WW}(\epsilon_{UU}, \epsilon_{VV}, \epsilon_{WW}) = 0$ (décrivant la surface de croissance libre de contrainte normale) permet finalement obtenir l'expression de la déformation ϵ_{WW} en fonction de ϵ_{UU} et ϵ_{VV} :

$$\epsilon_{WW} = \Xi \epsilon_{UU} + \Phi \epsilon_{VV} \quad (1.11)$$

où Ξ et Φ sont fonctions des coefficients élastiques C_{ij} et de θ qui est l'angle entre la direction [0001] et le vecteur \vec{W} donné par l'expression (1.2) :

$$\Xi = -\frac{C_{12} \sin^2 \theta + C_{13} \cos^2 \theta}{C_{11} \sin^4 \theta + 2(C_{13} + 2C_{44}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + C_{33} \cos^4 \theta} \quad (1.12)$$

$$\Phi = -\frac{C_{13} (1 - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta) + (C_{11} + C_{33} - 2C_{44}) \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{C_{11} \sin^4 \theta + 2(C_{13} + 2C_{44}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + C_{33} \cos^4 \theta} \quad (1.13)$$

Pour obtenir la polarisation piézoélectrique, nous utilisons les composantes du tenseur des déformations dans la base cartésienne :

$$\epsilon_{xx} = A^2 \left(\frac{3}{4} k^2 \epsilon_{UU} + 3Q_{hk} (a\ell B_{ac})^2 \epsilon_{VV} + R_{hk} (cB_{ac})^2 \epsilon_{WW} \right) \quad (1.14)$$

$$\epsilon_{yy} = \left[R_{hk} c^2 + 3Q_{hk} (a\ell)^2 \right] (AB_{ac})^2 \epsilon_{UU} + \left(\frac{3}{2} ka\ell AB_{ac} \right)^2 \epsilon_{VV} + 3(kcB_{ac})^2 \epsilon_{WW} \quad (1.15)$$

$$\epsilon_{zz} = (2cAB_{ac})^2 \epsilon_{VV} + (a\ell B_{ac})^2 \epsilon_{WW} \quad (1.16)$$

$$\epsilon_{xy} = \frac{1}{4} k\sqrt{3}(2h+k) \left[-A^2 \epsilon_{UU} + \left(\sqrt{3}\ell a AB_{ac} \right)^2 \epsilon_{VV} + B_{ac}^2 \epsilon_{WW} \right] \quad (1.17)$$

$$\epsilon_{xz} = -\frac{1}{4} \ell ac\sqrt{3}(2h+k) B_{ac}^2 \left[\epsilon_{VV} - \epsilon_{WW} \right] \quad (1.18)$$

$$\epsilon_{yz} = -3\ell akcB_{ac}^2 \left[\epsilon_{VV} - \epsilon_{WW} \right] \quad (1.19)$$

où $Q_{hk} = \left(h^2 + hk + \frac{1}{4} k^2 \right)$ et $R_{hk} = (4h^4 + 9h^2k^2 + 8h^3k + 5hk^3 + k^4)$.^[3]

1.3.4. La polarisation totale

La polarisation totale (au premier ordre) selon la direction de croissance, direction orthogonale au plan $(hk \cdot \ell)$, d'une couche contrainte est la somme de la projection sur cette direction de la polarisation spontanée ($P_{[hk \cdot \ell]}^{sp}$) et de la polarisation piézoélectrique :^[3]

$$P_{[hk \cdot \ell]}^{tot} = B_{ac} \left\{ 2Ae_{15}c \left[(2h+k)\epsilon_{xz} + \sqrt{3}k\epsilon_{yz} \right] + \ell a \left[e_{13}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + e_{33}\epsilon_{zz} \right] \right\} + P_{[hk \cdot \ell]}^{sp} \quad (1.20)$$

où A et B_{ac} sont définis dans la première partie de ce chapitre. L'orientation de la polarisation spontanée est illustrée à la Figure 1.8, pour des plans de croissance (0001) et $(hk \cdot \ell)$.

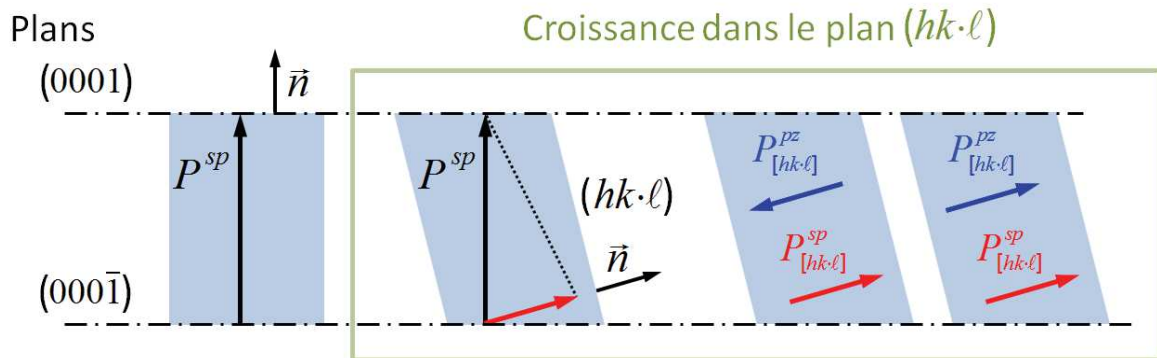


Figure 1.8. Pour une croissance dans le plan (0001) , la polarisation spontanée est strictement parallèle à la direction de croissance $\vec{n} \parallel \vec{W}$. Mais, si alternativement la croissance est dans le plan $(hk \cdot \ell)$, la polarisation spontanée devient la projection sur la direction \vec{n} . L'orientation finale des polarisations spontanée et piézoélectrique est fonction des contraintes de la couche déposée.

Pour les plans réticulaires orientés $(hk \cdot \ell)$, la projection $P_{[hk \cdot \ell]}^{tot}$ sera directement nulle pour des raisons géométriques quand $\theta = n \frac{\pi}{2}$ (l'angle de la relation 1.2), c'est-à-dire, pour tout plan $(hk \cdot 0)$. Additionnellement, les orientations des polarisations spontanée et piézoélectrique peuvent changer en fonction de la dilatation/compression du cristal et de l'orientation du plan de croissance de celui-ci.

1.3.5. La discontinuité de la polarisation aux hétéro-interfaces

L'objectif de cette thèse étant d'étudier des hétérostructures de nitrures crûes selon différentes orientations, il nous faut étudier les discontinuités de polarisation totale à travers des hétéro-interfaces.

Deux cas de figure peuvent se rencontrer :

- L'un de deux matériaux n'est pas contraint et nous ne nous intéressons qu'à la polarisation spontanée à travers sa surface.
- Les deux matériaux sont contraints vers un état qui minimise l'énergie élastique totale du cristal. Dans ce cas il nous faudra considérer les polarisations totales (spontanée et piézoélectrique) dans chacun des matériaux.

La polarisation spontanée dépend du matériau. L'association de deux matériaux produit à l'interface de contact une discontinuité de cette polarisation qui se caractérise par l'apparition d'une densité surfacique de charges $\sigma_{1-2}^{sp} = (P_1^{sp} - P_2^{sp}) \cdot \vec{n}$, où P_1^{sp} et P_2^{sp} sont les polarisations spontanées dans les deux matériaux et \vec{n} est la normale à l'interface. La différence $P_1^{sp} - P_2^{sp}$ dépend du contraste chimique entre les deux matériaux (cf. Table 1.1).

Si l'orientation \vec{n} traverse une surface de type $(hk \cdot 0)$, les produits scalaires $P_1^{sp} \cdot \vec{n}$ et $P_2^{sp} \cdot \vec{n}$ sont nuls. Cette situation particulière nous intéressera aux chapitres suivants de ce manuscrit.

Du simple fait que les mailles cristallines des cristaux de wurtzite varient avec la composition chimique, il est plus pertinent de considérer que la densité de charges est due à une discontinuité des polarisations totales ΔP à travers l'interface : $\sigma_{1-2} = \Delta P \cdot \vec{n}$. Le calcul de la discontinuité de polarisation totale pour diverses associations chimiques en fonction de l'orientation du plan de croissance par rapport à \vec{c} (angle θ défini précédemment) est présenté sur la Figure 1.9. Les résultats dans le cas du $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ crû sur GaN non-contraint indiquent que pour une orientation de 46° la somme des polarisations spontanées du InGaN est de sa contribution piézoélectrique (due à la compression biaxiale produite en imposant à l'alliage la maille de GaN) devient égale à la polarisation

spontanée de GaN.^[21] Cette situation se produit aussi dans le cas de la croissance pseudomorphique d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}/\text{GaN}$ comme le montre la même Figure 1.9 mais pour autres valeurs de θ qui sont fonction de la composition.^[22]

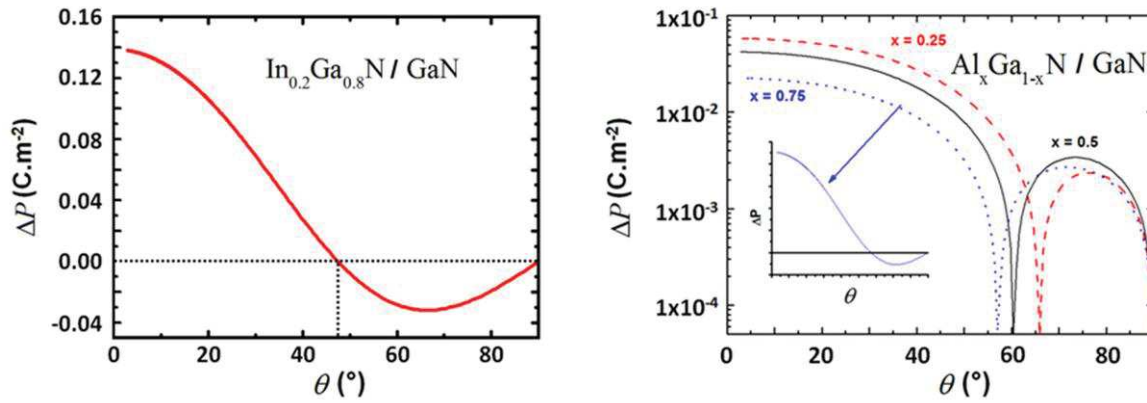


Figure 1.9. Le calcul de la discontinuité de polarisation ΔP aux interfaces en fonction de l'orientation du plan croissance pour les hétérostructures $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ (gauche) et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ avec $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 (droite).^[21,22]

Ces orientations particulières seront appelées semi-polaires par la suite. Nous étudierons quelques exemples de ces orientations dans les chapitres suivants de ce manuscrit.

L'importance de ce phénomène de polarisation aux interfaces est, dans le cas des puits quantiques, très important pour les propriétés optiques. Le but ici est de se débarrasser de l'effet Stark confiné quantique (que nous étudierons plus tard dans ce mémoire). Le contrôle de l'orientation du cristal est un outil, prédit par la physique de la matière condensée, pour améliorer les propriétés optiques dans les hétérostructures.^[18,23,24] Certaines orientations sont représentées dans la projection stéréographique de la Figure 1.10, où le centre de la projection correspond à l'axe cristallographique \bar{c} .

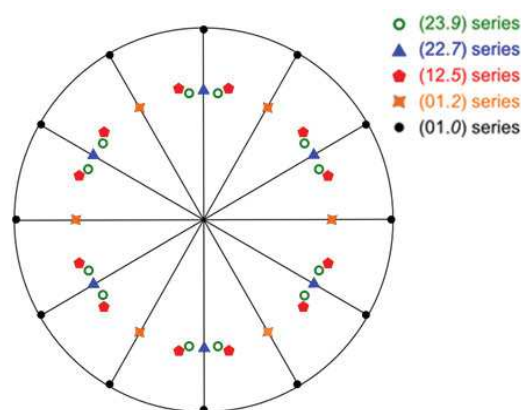


Figure 1.10. Projection stéréographique des orientations de plan réticulaires de la wurtzite. Le point central est l'orientation du plan polaire (0001) ou axe \bar{c} . Les points en noir sont les orientations de la famille ou série de plan non-polaires (01.0). Les points en orange, en rouge, en bleu et en vert sont respectivement les orientations des familles ou séries de plan semi-polaires (01.2), (12.5), (22.7) et (23.9).^[21]

1.4. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons résumés les concepts de la cristallographie nécessaires pour la compréhension des études spectroscopiques qui viendront dans les chapitres suivants. Des outils mathématiques ont été mis en place pour la meilleure compréhension du calcul analytique du phénomène de polarisation dans les semiconducteurs type wurtzite.

Les nitrures d'élément III (comme dans tous les semiconducteurs type wurtzite) sont sujets à une polarisabilité interne superposition d'une polarisation spontanée (un phénomène intrinsèque conséquence de la distribution anisotrope des liaisons chimiques) avec éventuellement une polarisation piézoélectrique, induite par des effets de contraintes. Si la première est d'orientation et valeur fixes, l'orientation et le signe de la seconde peuvent être ajustés (dans une certaine mesure) en choisissant judicieusement la contrainte subie par le matériau.

Ainsi, la discontinuité de la polarisation aux interfaces dans les hétérostructures (Al, Ga)N/GaN peut prendre des valeurs extrêmement diverses selon que les hétérostructures soient crûes selon une orientation ou une autre, en fonction de la composition en aluminium. Nous allons étudier plus spécifiquement les propriétés optiques de nanostructures quantiques $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ de différentes orientations, dites non-polaires et semi-polaires, du plan de croissance. Enfin nous étudierons, dans le cas de plan de croissance (11-22), la transition de morphologies des nanostructures $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{GaN}$ qui peut être induite en modifiant leurs conditions de croissance. Nous verrons que des puits, des fils et des boîtes quantiques peuvent être fabriqués en tirant partie de l'anisotropie de la surface du plan (11-22).

Bibliographie

1. C. Esnouf, "Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X et électronique", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2011).
2. N. Millot, J.C. Niepce, "Cristallographie géométrique", Lavoisier, Paris (2014).
3. B. Gil, "Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides: Passport to Devices", Springer International Publishing AG, Springer Series in Material Science, Vol. 197, Switzerland (2014).
4. P. Bigenwald, B. Gil, F. Benharrats, K. Zitouni and A. Kadri, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024009 (2012).
5. J.-J. Rouseau and A. Gibaud, "Cristallographie géométrique et radiocristallographie", Dunod, 3^{ème} édition, Paris (2007).
6. *Document historique* : J-B. L. Rome de l'Isle, "Essai de cristallographie, ou description des figures géométriques" (1772). Disponible sur : http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01_1.html
7. C. Malgrange, C. Ricolleau, F. Lefaucheu, "Symétrie et propriétés physiques des cristaux", EDP Sciences, CNRS Editions, Paris (2011).
8. P. Korbel, M. Novák, "The complete encyclopedia of minerals", Grange Books, United Kingdom (2001)
9. J.W. Vasichko. "Collecting wurtzite crystals". Ohio Collector's Series. <http://vasichkominerals.com/wurtz.htm>
10. B. Gil and A. Alemu. *Phys. Rev. B* **56**, 12446 (1997).
11. T. Hanada, Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials, in "Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications", edited by T. Yao and S-K. Hong, Springer, Advances in Materials Research Series, Vol. 12, Berlin (2009).
12. P.P. Ewald, "Fifty years of X-ray Diffraction", International Union of Crystallography, Utrecht (1962). Disponible sur : <http://www.iucr.org/publ/50yearsofxraydiffraction/full-text>
13. H. Morkoç, "Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Volume 1: Materials Properties, Physics and Growth", WILEY-VCH, Weinheim (2008).
14. F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997).
15. I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003).
16. "Group III Nitride Semiconductor Compounds", edited by B. Gil, Clarendon Press, Oxford (1998).
17. P. Vennéguès, "Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires", Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Nice-Sophia Antipolis (2009).
18. A. E. Romanov, T.J. Barker, S. Nakamura and J.S. Speck, *J. Appl. Phys.* **100**, 023522 (2006).
19. J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices", Clarendon Press, Oxford (2006).
20. A.F. Wright, *J. Appl. Phys.* **82**, 2833 (1997).
21. P. Bigenwald, B. Gil, F. Benharrats, K. Zitouni and A. Kadri, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024009 (2012).
22. B. Gil, P. Bigenwald, O. Briot, *Superlattices Microstruct.* **44**, 291 (2008).
23. M. Feneberg and K. Thonke, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 403201 (2007).

24. D. Feezell, and S. Nakamura, Nonpolar and Semipolar Group III-Nitride Lasers in "Semiconductor Lasers: Fundamentals and Applications", edited by A. Baranov and E. Tournié, Woodhead Publishing (2013).

Chapitre II

Propriétés optiques des hétérostructures de nitrures d'éléments III

2.1. Les états électroniques dans les puits quantiques	29
2.1.1. L'effet Stark confiné quantique dans les hétérostructures.....	30
2.2. Propriétés électroniques des puits quantiques	32
2.2.1. Formalisme de la fonction enveloppe à une bande non-dégénérée	32
2.2.2. Méthode de la matrice de transfert.....	36
2.2.3. La structure de bandes.....	38
2.2.3.1. Description $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de la bande de valence de la wurtzite.....	39
2.2.3.2. Description $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de la bande de valence contrainte de la wurtzite.....	40
2.2.3.3. Bande de valence dans les puits quantiques d'orientation $(hk \cdot \ell)$ arbitraires....	42
2.3. Les propriétés optiques dans les puits quantiques crûs selon \vec{c}	43
2.3.1. Les résultats expérimentaux	44
2.4. Conclusions	49

Après avoir présenté au chapitre précédent l'ensemble des concepts fondamentaux liés à la symétrie, qu'il s'agisse de la cristallographie elle-même, de certaines des propriétés physiques intrinsèques des cristaux wurtzite, nous présentons ici quelques éléments qui vont nous permettre, dans le cadre de l'approximation des fonctions enveloppes et de la masse effective, de décrire quantitativement les propriétés optiques des hétérostructures à base de nitrures d'éléments III. Un point important à signaler : nous ne traiterons pas les variations de l'interaction coulombienne dans les hétérostructures que nous allons étudier, sachant que la valeur du Rydberg varie peu quand les puits quantiques sont fins et qu'il vaut environ deux fois sa valeur dans le matériau massif.

2.1. Les états électroniques dans les puits quantiques

Un puits quantique est un cristal artificiel composé d'une fine couche semiconductrice enchâssée entre deux couches épaisses d'un même matériau ou de différents matériaux semiconducteurs. La couche mince est habituellement appelée le puits de potentiel alors que les couches extérieures constituent les barrières de potentiel. Nous discutons ici les conséquences du

confinement spatial des porteurs de charges électriques électrons ou trous lorsque la largeur de la tranche de matériau confinant est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Broglie de la particule. Dans le cadre de cette thèse le matériau puits est le GaN, et dans ce cas cette largeur doit être inférieure à 10 nm. La direction d'empilement notée \vec{W} est perpendiculaire au plan croissance dont l'orientation peut être quelconque par rapport aux axes cristallographiques des matériaux assemblés pour former l'hétérostructure étudiée. Ce qui caractérise l'ensemble des structures empilées qui viendront par la suite est donc la rupture macroscopique de la symétrie translationnelle du cristal selon l'axe de croissance.

Prenons le cas le plus simple de deux matériaux identiques, enchâssant un matériau de plus petit gap, ceux ci opèrent comme des barrières de potentiel pour les porteurs de charge situés dans le second matériau en les confinant. Le désaccord des largeurs de bande interdite $\Delta E_G(\vec{W})$ entre les couches des matériaux puits et barrière peut s'écrire comme la somme algébrique :

$$\Delta E_G(\vec{W}) = \Delta E_C(\vec{W}) + \Delta E_V(\vec{W}) \quad (2.1)$$

qui exprime que le désaccord entre les gaps se répartit en deux termes ΔE_C et ΔE_V qui sont les décalages entre les états électroniques des matériaux du puits et des barrières, pour la bande de conduction et la bande de valence respectivement.^[1,2] Dans le cas des hétérostructures à base de nitrures, les extrema des bandes de conduction et de valence sont toujours situés dans le semi-conducteur à plus petit gap. On parle dans ce cas de structures de type I.

2.1.1. L'effet Stark confiné quantique dans les hétérostructures.

Si nous considérons une couche d'un semiconducteur (puits) de structure cristalline wurtzite, d'une épaisseur L_w orientée par exemple selon la direction [0001] et de polarisation totale \vec{P}_w , placée entre deux couches d'autre semiconducteur (barrières), d'épaisseur total L_b et pour lesquelles la polarisation est \vec{P}_b . Le désaccord des polarisations aux hétéro-interfaces se manifeste par la présence de deux plans chargés à chacune de ces hétéro-interfaces. La densité de charge d'interface s'écrit $\sigma_{b-w} = [\vec{P}_b - \vec{P}_w] \cdot \vec{n}$ où \vec{n} est le vecteur normal (parallèle à \vec{W}) au plan de l'interface. Ecrivant ensuite la conservation du déplacement électrique \vec{D} , nous obtenons :

$$[\vec{P}_b - \vec{P}_w] \cdot \vec{n} = [\varepsilon_w \vec{E}_w - \varepsilon_b \vec{E}_b] \cdot \vec{n} \quad (2.2)$$

où \vec{E}_w et \vec{E}_b sont les champs électriques respectivement dans le puits et les barrières, ϵ_w et ϵ_b sont les constantes diélectriques respectivement des matériaux puits et barrières. Ces champs électriques sont ensuite calculés dans l'hypothèse de l'absence de chute de potentiel à l'échelle de l'hétérostructure. Ceci, qui n'est rien d'autre que le théorème de conservation de la circulation du champ électrique sur une structure fermée, s'écrit : $\sum L_i \vec{E}_i \cdot \vec{n} = 0$.^[2,3] Ces champs électriques internes sont très intenses dans les nitrures, et ils peuvent atteindre jusqu'à 11 MV/cm.^[4] La Figure 2.1 montre l'orientation (parallèle à \vec{n}) des polarisations \vec{P}_w et \vec{P}_b . Les champs électriques résultants modifient la structure de bande du puits quantique comme illustré dans la même figure.

Sur le schéma de la Figure 2.2 sont représentés deux cas de figures dans le cas d'un puits avec champ électrique interne. A gauche, dans le cas d'un puits étroit, l'énergie de confinement des porteurs varie avec la largeur du puits et le recouvrement des fonctions d'onde des porteurs n'est que peu affecté par la présence du champ électrique. Pour les puits larges, comme schématisé sur la partie droite de la figure, les porteurs sont confinés par un puits de potentiel triangulaire indépendant de la largeur du puits. De ce fait, les énergies de confinement des porteurs sont elle aussi indépendantes de la largeur du puits. Par contre, du fait que les porteurs sont séparés spatialement par le champ électrique, la transition entre les états fondamentaux varie "mécaniquement" avec la largeur du puits. Lorsque le puits s'élargie les états fondamentaux des électrons et des trous se rapprochent l'un de l'autre et l'énergie de la transition fondamentale diminue. Lorsque le puits s'élargi suffisamment celle-ci peut, pour des puits suffisamment larges, passer au-dessous du gap du matériau puits. L'effet de la séparation spatiale est également illustré par les fonctions d'ondes de l'électron (courbe rouge) et du trou (courbe violette) qui sont localisées aux interfaces. Lorsque la largeur du puits augmente le recouvrement des fonctions d'onde diminue. Ces deux effets (le décalage vers le rouge des transitions optiques et l'effondrement du recouvrement des fonctions d'onde avec l'augmentation de la largeur du puits) constituent les deux manifestations de l'effet Stark quantique confiné qui est donc une conséquence d'origine intrinsèque aux hétérostructures de cristaux wurtzite. Elle est liée à l'existence de la polarisation suivant l'axe cristallographique \vec{c} (axe de symétrie d'ordre six de la wurtzite).^[5,6]

Compte tenu de l'équation 1.8, on peut légitimement se dire que s'affranchir de l'effet Stark confiné quantique est possible sous réserve de faire croître pour réaliser un puits quantique carré des matériaux selon une direction \vec{W} pour laquelle les projections selon cet axe des polarisations sont nulles (dans les deux matériaux et le puits quantique carré).^[7] Cette alternative s'appelle croissance selon les directions non-polaires. Nous étudierons dans ce manuscrit le cas du plan orienté (1-100) appelé aussi plan *m*.

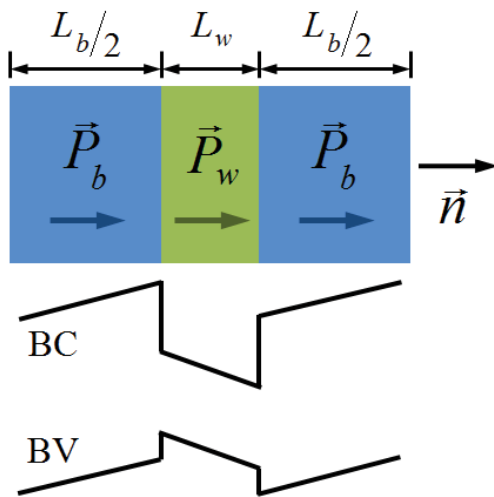


Figure 2.1. (Haut) Hétérostructure composée de deux semiconducteurs de type wurtzite de polarisations respectives P_w et P_b , crûe selon la direction de la croissance [0001]. (Bas) Représentation schématique des variations spatiales des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) modifiées par effet du champ électrique.

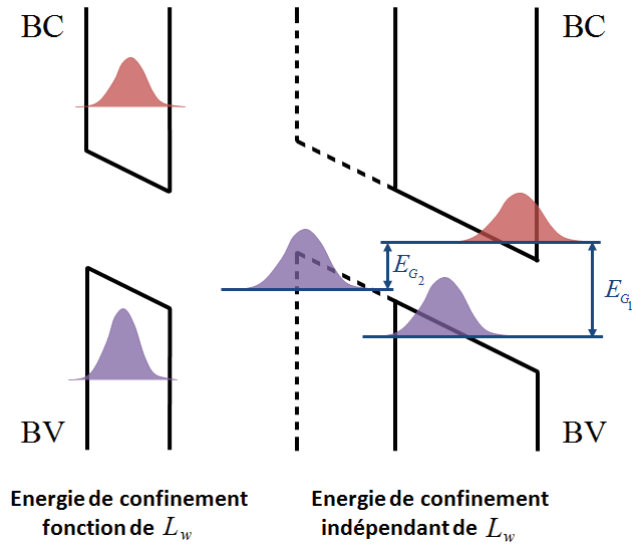


Figure 2.2. Localisation de la fonction d'onde de l'électron (rouge) et du trou (violet) dans l'état fondamental. (A gauche) Pour un puits étroit l'énergie de confinement est dépendante de la largeur du puits (L_w). (A droite) Le potentiel triangulaire reste le même lorsque la largeur du puits augmente, mais les niveaux de confinement des trous et des électrons, mesurés à partir de l'énergie de la bande interdite, se rapprochent spectaculairement conséquence de l'élargissement du puits.

2.2. Propriétés électroniques des puits quantiques

La force d'oscillateur n'est rien d'autre pour une transition inter-bande, à un coefficient près, que l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes (des niveaux confinés) de l'électron et du trous. Dans le cas d'un puits avec champ électrique, elle décroît au premier ordre comme l'exponentielle de la largeur du puits. L'argument de l'exponentielle est lui aussi à l'ordre un proportionnel au champ électrique. Lorsque le(s) niveau(x) confiné(s) concerne(nt) la partie non triangulaire du matériau confinant, l'énergie de la transition et l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde varient peu avec la largeur du puits car les porteurs de charges « sentent » peu le champ électrique. Lorsque le(s) niveau(x) est(sont) confiné(s) dans la partie triangulaire du puits, le niveau d'énergie varie linéairement avec la largeur du puits et proportionnellement avec la valeur du champ électrique. Nous allons maintenant développer les grandes hypothèses qui sous-tendent le formalisme qui permet de calculer ces forces d'oscillateur.

2.2.1. Formalisme de la fonction enveloppe à une bande non-dégénérée

Le formalisme de la fonction enveloppe, dans le cadre de l'approximation de la masse effective, est facile à utiliser. Il donne des résultats précis, ce qui en fait une méthode très pratique pour la détermination des propriétés électroniques d'une hétérostructure semiconductrice. Dans

cette partie, nous exposerons le cas de la bande unidimensionnelle et non-dégénérée pour un porteur de charge quelconque.

On rappelle d'abord, que les fonctions d'onde $\Psi_{n,k}(\vec{r})$ d'un semiconducteur massif sont des fonctions de Bloch qui possèdent la périodicité du cristal :

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{n,k}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

où $u_{n,k}(\vec{r})$ est une fonction de périodicité du cristal, \vec{k} est le vecteur de l'espace des ondes et $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ est une onde plane dans l'espace réel. Le volume du cristal Ω est utilisé pour normaliser la fonction d'onde. Ces fonctions $\Psi_{n,k}(\vec{r})$ sont utilisées pour déterminer les états propres d'énergie $\varepsilon_{n,k}$ (associés à la particule n) de l'équation de Schrödinger comprenant le potentiel périodique du cristal $V_c(\vec{r})$.

Si nous considérons maintenant un potentiel perturbatif non-périodique $V(\vec{r})$ qui varie lentement à l'échelle de la maille cristalline, et qui ne mélange pas des états de Bloch de vecteurs différents. La Figure 2.3 montre les comportements des potentiels $V_c(\vec{r})$ et $V(\vec{r})$ au travers d'une hétérostructure.

Le hamiltonien peut donc s'écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + V_c(\vec{r}) + V(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Les états propres de cet opérateur hamiltonien sont des solutions étendues, sur la base de fonctions de Bloch de l'expression (2.1), de l'équation stationnaire $H\Psi_n = E_n\Psi_n$.

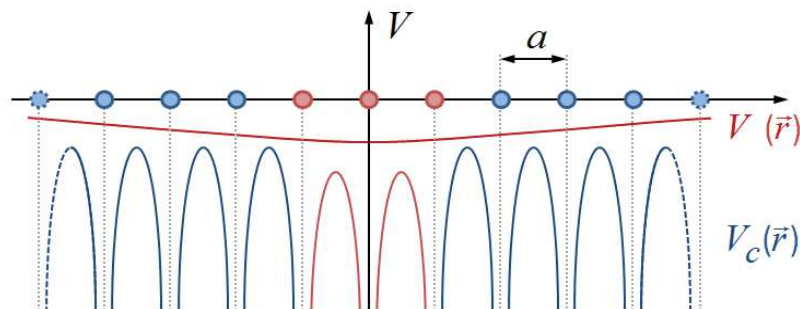


Figure 2.3. Le comportement des potentiels $V(\vec{r})$ et $V_c(\vec{r})$ au travers d'un puits quantique.

Nous considérons donc que le potentiel $V(\vec{r})$ de l'hétérostructure est une perturbation lentement variable par rapport à la maille cristalline. Ceci n'est pas exact stricto sensu aux interfaces mais cela importe peu, rétrospectivement quand on compare les résultats obtenus dans le cadre de cette hypothèse avec ceux de méthodes plus sophistiquées comme celles utilisant l'approximation des liaisons fortes. Pour réduire la complexité du problème, l'approximation de la masse effective qui rassemble tous les effets périodiques associés au cristal sur le terme de la masse effective m_n^* pour la n -ème bande est très efficace.

L'opérateur hamiltonien de la masse effective pour l'hétérostructure que nous supposons crûe selon \vec{z} est écrit comme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_n^*(z)} \frac{\partial}{\partial z} + V(\vec{r}) \quad (2.5)$$

et l'équation de Schrödinger peut s'écrire sur la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_n^*(z)} \frac{\partial}{\partial z} + V(\vec{r}) \right] \zeta_n(\vec{r}) = (E_{n,k} - \varepsilon_{n,0}) \zeta_n(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Donc les solutions sont les énergies propres $E_n = E_{n,k} - \varepsilon_{n,0}$ qui sont mesurées à partir de l'état du cristal parfait pour l'équation de la fonction enveloppe $\zeta_n(\vec{r})$. La forme de l'opérateur différentiel dans le hamiltonien permet d'assurer son caractère hermétique. La simplicité de cette dernière expression (2.6) tient dans le fait que le potentiel cristallin n'est plus explicitement présent, ses effets étant incorporés dans $m_n^*(z)$ et $\varepsilon_{n,0}$.

Ainsi, la fonction d'onde d'une particule de la bande isotrope n devient celle d'une particule ayant la masse effective de la bande et soumise au potentiel $V(\vec{r})$.

La fonction enveloppe est ici utilisée pour décrire la variation de la probabilité de distribution électronique dans l'espace. Le potentiel $V(\vec{r})$ dans un puits quantique varie seulement dans la direction croissance \vec{z} . La fonction enveloppe peut s'écrire comme le produit d'une onde plane, décrivant le libre mouvement de l'électron dans le plan xy , et d'une fonction $f_n(z)$ décrivant le mouvement selon \vec{z} :

$$\zeta_n(\vec{r}) = f_n(z) \exp(ik_x \cdot x + ik_y \cdot y) \quad (2.7)$$

Pour une hétérostructure à puits quantique réelle, le confinement introduit des états électroniques $\zeta_n(\vec{r})$ quantifiés par une relation exprimée selon la direction de croissance \vec{z} . Ils varient fortement avec l'épaisseur de chacune des couches de l'hétérostructure.

Dans le contexte de cette approximation, pour calculer les $f_n(z)$ on admet que :

- Les fonctions d'ondes de l'hétérostructure sont projetées sur la base de fonctions de Bloch de chaque semiconducteur (α et β) formant l'hétérostructure :

$$\begin{aligned} \langle u_{n,k,\alpha}(\vec{r}) | \Psi_n(\vec{r}) \rangle &= a_{n,k,\alpha} \\ \langle u_{n,k,\beta}(\vec{r}) | \Psi_n(\vec{r}) \rangle &= a_{n,k,\beta} \end{aligned}$$

- Par la similitude entre les semiconducteurs (α et β) de l'hétérostructure, nous supposons que les fonctions de Bloch sont identiques dans toutes les couches :

$$u_{n,k,\alpha}(\vec{r}) \equiv u_{n,k,\beta}(\vec{r}) \equiv u_{n,k}(\vec{r})$$

- Les fonctions de Bloch, limitées à la première zone de Brillouin, ont pour valeurs celles prises au centre de la zone ($k = 0$ ou point Γ) :

$$u_{n,k}(\vec{r}) \sim u_{n,0}(\vec{r})$$

- La masse effective reste constante dans chaque semiconducteur et elle est postulée ici indépendante de k , prenant la valeur de la masse à $k = 0$.
- Pour toute bande de n , $f_n(z)$ varie très lentement à l'échelle de la maille cristalline.

Pour déterminer les solutions de l'équation (2.4), l'expression de la fonction enveloppe, des conditions aux limites complémentaires sont nécessaires :

1. la continuité de la fonction d'onde à l'interface de l'hétérojonction est assurée par la condition suivante pour la fonction enveloppe :

$$\zeta_n(z_{0^\alpha}) = \zeta_n(z_{0^\beta}) \quad (2.8)$$

où α et β représentent les matériaux à droite et à gauche, respectivement, de l'interface $z = z_0$.

2. la conservation du courant de probabilité à l'interface s'écrit :

$$\left[\frac{1}{m_{n,\alpha}^*} \frac{\partial}{\partial z} \zeta_n(z_{0^\alpha}) \right] = \left[\frac{1}{m_{n,\beta}^*} \frac{\partial}{\partial z} \zeta_n(z_{0^\beta}) \right] \quad (2.9)$$

Ici, m_n^* prend en considération la variation de la masse effective d'un matériau à l'autre.^[8,9,10,11,12,13,14]

2.2.2. Méthode de la matrice de transfert

Pour calculer la solution générale de l'équation (2.6), nous travaillerons dans le contexte de la méthode des matrices de transfert. Cette méthode est couramment utilisée pour analyser la propagation des ondes électromagnétiques à travers les milieux stratifiés. Nous supposons que notre système est composé par un nombre fini de couches minces Q d'un semiconducteur α , intégrées entre deux couches semi-infinies d'un semiconducteur β . A chaque couche mince nous attribuons une masse effective $m_{n,\alpha}^*$ et un potentiel constant $V_{n,q}$. Ce système, typiquement représenté dans la Figure 2.4, est constitué par un nombre total de $Q+2$ couches séparées par $Q+1$ interfaces.^[9,13,15]

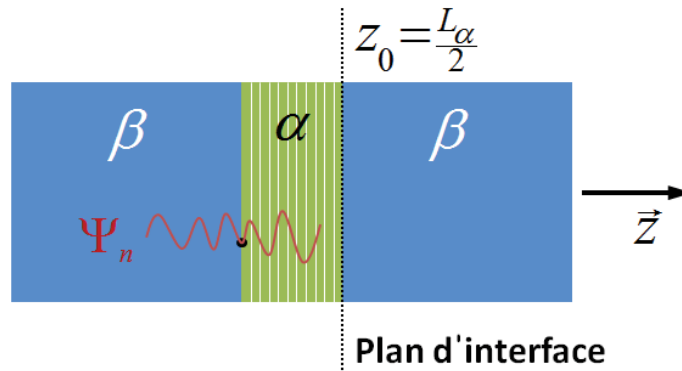


Figure 2.4. Puits quantique composé par un semiconducteurs α intégré entre deux couches semi-infinies d'un semiconducteur β . La couche de α est divisée en un nombre fini des couches minces Q de masse effective $m_{n,q}^*$ et potentiel $V_{n,q}$.

La fonction enveloppe à une dimension pour la couche mince d'indice q du semiconducteur α (à l'intérieur du puits quantique) est une combinaison de deux ondes planes se propageant dans la direction de croissance \vec{z} :

$$f_{n,q}(z) = f_{n,q}^{(1)} \exp(ik_q \cdot z) + f_{n,q}^{(2)} \exp(-ik_q \cdot z) \quad (2.10)$$

avec un vecteur d'onde $k_q = \frac{\sqrt{2m_{n,\alpha}^*(E_n - V_{n,q})}}{\hbar}$, et des amplitudes de propagation $f_{n,q}^{(1)}$ et $f_{n,q}^{(2)}$.^[9] Pour exprimer les coefficients $f_{n,q}^{(1)}$ et $f_{n,q}^{(2)}$, nous faisons intervenir les relations de continuité données par

les équations (2.8) et (2.9) à l'interface entre les couches q et $q+1$. La représentation en forme matricielle des relations entre les deux couches est :

$$\begin{pmatrix} f_{n,q}^{(1)} \\ f_{n,q}^{(2)} \end{pmatrix} = M_{n,[q,q+1]} \begin{pmatrix} f_{n,q+1}^{(1)} \\ f_{n,q+1}^{(2)} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

où $M_{n,[q,q+1]}$ est la matrice de transfert à l'interface entre les couches q et $q+1$:

$$M_{n,[q,q+1]} = \begin{pmatrix} \frac{1+\gamma_{q,q+1}}{2} \exp(-i[k_q - k_{q+1}]z_0) & \frac{1-\gamma_{q,q+1}}{2} \exp(-i[k_q + k_{q+1}]z_0) \\ \frac{1-\gamma_{q,q+1}}{2} \exp(i[k_q + k_{q+1}]z_0) & \frac{1+\gamma_{q,q+1}}{2} \exp(i[k_q - k_{q+1}]z_0) \end{pmatrix}$$

avec $\gamma_{q,q+1} = \frac{m_{n,q}^* k_{q+1}}{m_{n,q+1}^* k_q}$. La matrice de transfert permet d'exprimer les coefficients $f_{n,q}^{(1)}$ et $f_{n,q}^{(2)}$ de la

fonction enveloppe de la particule n dans la couche q en fonction des coefficients $f_{n,q+1}^{(1)}$ et $f_{n,q+1}^{(2)}$ de la couche suivante $q+1$. Le produit des matrices de transfert de chaque interface est :

$$M_{n,\alpha} = \prod_1^Q M_{n,[q,q+1]} = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{pmatrix}_{n,\alpha}$$

Pour le cas de $Q+1$ couches séparées par Q interfaces avec une masse effective $m_{n,\alpha}^*$ et un potentiel $V_{n,q}$ constantes.

$$\begin{pmatrix} f_{n,Q}^{(1)} \\ f_{n,Q}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{pmatrix}_{n,\alpha} \begin{pmatrix} f_{n,Q+1}^{(1)} \\ f_{n,Q+1}^{(2)} \end{pmatrix}$$

Comme conditions de bord, les fonctions enveloppes dans les barrières semi-infinies sont nécessairement évanescentes pour une structure qui admet toujours au moins un état lié selon le théorème de Landau. La solution admissible pour les barrières est alors celle d'une exponentielle décroissante. Il convient pour cela d'annuler les termes sans convergence à l'infini (voir équation 2.10) à savoir : $f_{n,q}^{(1)} = f_{n,q+1}^{(2)} = 0$. Ce qui conduit à la condition $\mu_{11} \cdot f_{n,q+1}^{(1)} = 0$, comme $f_{n,q+1}^{(1)} \neq 0$ cela implique que l'on doit vérifier que la composante μ_{11} est nulle. Cette condition permet de calculer les états liés du système. Autrement dit, les solutions de l'équation (2.4) (équation de Schrödinger de la masse effective) à une dimension pour le système à couches finis se trouvent pour chaque valeurs propre E_{n_i} qui satisfait la condition $\mu_{11} = 0$.^[9,12,13,14,15]

2.2.3. La structure de bandes

Du point de vue de la chimie, et le formulant fort qualitativement, disons que la structure de bande d'un semiconducteur de symétrie wurtzite de la famille de GaN est la conséquence de l'hybridation de type sp^3 des divers niveaux énergétiques atomiques entre atomes voisins du cristal. Pour les isolants et les semiconducteurs il existe un intervalle énergétique pour lequel il n'y a pas d'état pour les électrons compris entre deux bandes d'énergie, dont l'existence est un des résultats du théorème de Bloch-Floquet. Pour le GaN, cette large bande interdite est directe dans l'espace réciproque; elle se mesure entre les extrema de la bande de conduction et de valence situés au point Γ centre de la première zone de Brillouin pour ce qui concerne le gap fondamental. Sa valeur est de 3.440 ± 0.002 eV à 295 K. Au centre de la zone de Brillouin, la symétrie de la bande de conduction fondamentale est celle d'une orbitale de type s anti-liante constituée pour l'essentiel d'états atomiques s du gallium. Tandis que la bande de valence triplement dégénérée est construite essentiellement à partir d'orbitales atomiques p liantes des atomes d'azote et sa symétrie est donc aussi de type p . Il est nécessaire pour rendre compte de la réalité, de prendre plus précisément en compte l'anisotropie de l'empilement atomique de symétrie wurtzite qui est la structure cristalline énergétiquement la plus favorable pour le GaN.^[2,16,17,18]

La structure de la bande de valence se décrit alors plus finement en paramétrisant simultanément les effets du champ cristallin (CR) et de l'interaction spin-orbite (SO) qui produira une dissociation du triplet de symétrie p .^[2,16,17,18] La Figure 2.5 montre schématiquement les bandes au point Γ pour les structures cristallines zinc-blende et wurtzite. Les excitons, identifiés A, B et C, sont construits à partir des trois sous-bandes de valence.

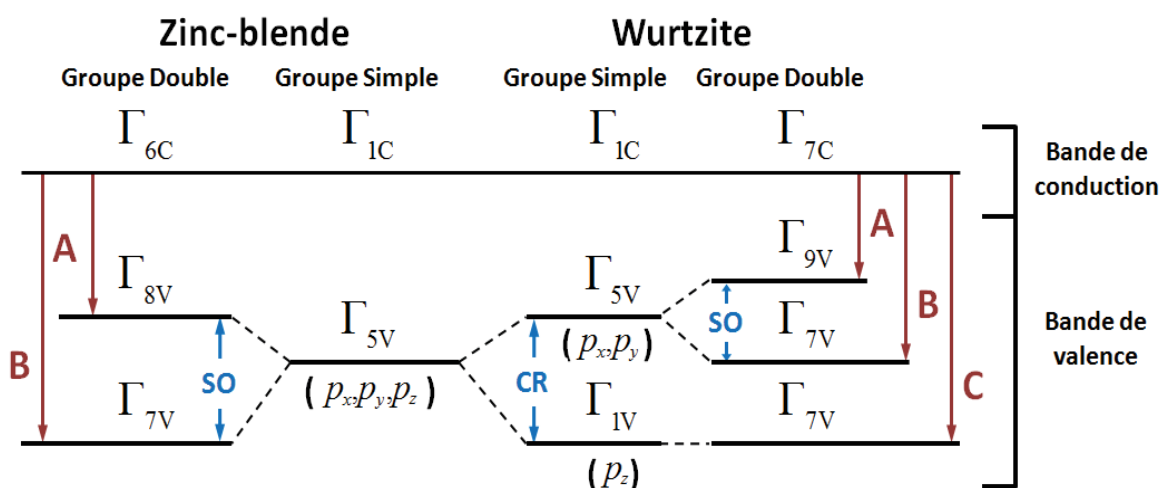


Figure 2.5. Structure et symétries de la bande de conduction et de la bande de valence au point Γ .^[17]

Dans l'hamiltonien de la bande valence, nous introduisons d'abord un paramètre relatif au champ cristallin (Δ_1) qui permet de différencier le singulet de l'état p_z (Γ_{1V}) du doublet des états p_x, p_y (Γ_{5V}). La valeur du paramètre est en rapport avec la valeur $\frac{c}{a}$ mais elle est aussi liée au paramètre de déplacement interne u (§ 1.2.2).

On représente cette contribution à l'hamiltonien comme :

$$H_{CR} = \Delta_1 L_z^2 \quad (2.12)$$

Une autre source de dégénérescence de la bande de valence est l'interaction spin-orbite (SO). Dans le cristal de wurtzite, cette interaction peut s'écrire :

$$H_{SO}^w = \Delta_2 (L_x \sigma_x + L_y \sigma_y) + \Delta_3 L_z \sigma_z \quad (2.13)$$

Cette expression est une conséquence de l'anisotropie du cristal dans la direction \vec{z} (parallèle à \vec{c}) par rapport à l'isotropie dans le plan xy . L'hamiltonien de l'expression 2.13 est le résultat du couplage du moment cinétique orbital $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$ avec les matrices de Pauli σ_x , σ_y et σ_z de l'opérateur de spin.^[16,17,18]

2.2.3.1. Description $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de la bande de valence de la wurtzite

Pour ce qui concerne les états de type p (trois fois dégénérés) l'équation différentielle linéaire qui décrit la relation de dispersion d'une bande s doit être alors remplacée par un système d'équations différentielles couplées. Une description plus sophistiquée est donc nécessaire pour prendre en compte les effets de la dégénérescence de bande conséquence du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite. Ainsi la théorie des groupes permet de prédire que l'hamiltonien s'écrit sur la base de fonctions sphériques des états de Bloch type p sans spin (ici les harmoniques sphériques Y_{11} , Y_{1-1} et Y_{10}) et les états \uparrow et \downarrow de l'opérateur de spin comme ceci :

$$\begin{bmatrix} |1,1\rangle\uparrow & |1,-1\rangle\downarrow & |1,1\rangle\downarrow & |1,0\rangle\uparrow & |1,-1\rangle\uparrow & |1,0\rangle\downarrow \\ H_{11} & 0 & 0 & H_{14} & H_{15}^* & 0 \\ 0 & H_{11} & H_{15}^* & 0 & 0 & H_{14}^* \\ 0 & H_{15} & H_{22} & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & H_{14} \\ H_{14}^* & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & H_{33} & H_{14} & 0 \\ H_{15} & 0 & 0 & 0 & H_{22} & \sqrt{2}\Delta_3 \\ 0 & H_{14} & H_{14}^* & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & H_{33} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

où les termes matriciels sont définis par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}
H_{11} &= \Delta_1 + \Delta_2 + Ck_z^2 + (A+B)k_x^2 \\
H_{22} &= \Delta_1 - \Delta_2 + Ck_z^2 + (A+B)k_x^2 \\
H_{33} &= Dk_z^2 + E(k_x^2 + k_y^2) \\
H_{14} &= \frac{1}{\sqrt{2}}G(k_x - ik_y)k_z \\
H_{15} &= \frac{1}{2}(A-B)(k_x^2 - k_y^2 + 2ik_xk_y)
\end{aligned} \tag{2.15}$$

ici, A, B, C, D, E et G sont liés aux paramètres de Luttinger de la masse effective à partir des relations : $A_1 = D$, $A_2 = E$, $A_3 = C - D$, $A_4 = A + B - E$, $A_5 = \frac{A-B}{2}$ et $A_6 = G$. Ils sont inversement proportionnels à la masse effective.^[2]

2.2.3.2. Description $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de la bande de valence contrainte de la wurtzite

Pour rajouter les effets de la contrainte, d'après la description de Pikus^[19], nous ajoutons un terme H_S à l'hamiltonien de la bande de valence. Par superposition, les termes matriciels H_{ij} de l'hamiltonien de la bande de valence de l'équation 2.14 deviennent pour le cas contraint :

$$\begin{aligned}
H_{11} &= \Delta_1 + \Delta_2 + Ck_z^2 + (A+B)k_x^2 + (l_1 + m_1)(e_{xx} + e_{yy}) + m_2e_{zz} \\
H_{22} &= \Delta_1 - \Delta_2 + Ck_z^2 + (A+B)k_x^2 + (l_1 + m_1)(e_{xx} + e_{yy}) + m_2e_{zz} \\
H_{33} &= Dk_z^2 + E(k_x^2 + k_y^2) + l_2e_{zz} + m_3(e_{xx} + e_{yy}) \\
H_{14} &= \frac{1}{\sqrt{2}}G(k_x - ik_y)k_z + n_2(e_{xz} - ie_{zy}) \\
H_{15} &= \frac{1}{2}(A-B)(k_x^2 - k_y^2 + 2ik_xk_y) + (l_1 - m_1)(e_{xx} - e_{yy} + 2ie_{xy})
\end{aligned}$$

où les constantes l_1, m_1, m_2, m_3 et n_2 sont des potentiels de déformation. Une autre définition des potentiels de déformation est souvent rencontrée dans la littérature, les relations qui lient les deux définitions sont les suivantes : $C_1 = a_1 - l_2$, $C_2 = a_2 - m_3$, $C_3 = m_2 - l_3$, $C_4 = l_1 + m_1 + m_3$, $C_5 = l_1 - m_1$ et $C_6 = n_2$. Où a_1 et a_2 sont les potentiels de déformation pour la bande de conduction. Nous verrons plus loin qu'en utilisant un changement de base la matrice 6x6 représentant l'hamiltonien de la bande de valence y compris en présence de contraintes peut se réduire à un cas de deux hamiltoniens 3x3 identiques.^[2]

Avant d'aller plus loin, illustrons l'importance de la contrainte sur la valeur du gap fondamental de GaN. Nous représentons sur la Figure 2.6.a les structures de réflectivité des transitions optiques encadrant la valeur du gap mesurées par R. Dingle en 1971. A partir des règles de sélections en polarisation il a pu déterminer la valeur du champ cristallin et les paramètres du couplage spin-orbite.^[20] Quelques années plus tard (1995), B. Gil a mesuré ces transitions pour des couches dans

des conditions de contraintes diverses. Il a ainsi montré l'importance de la variation de ces énergies avec la contrainte (voir Figure 2.6.b). Grâce à ce travail, il a pu proposer des valeurs plus précises du paramètre de champ cristallin et des paramètres couplage spin-orbite.^[21,22] Il a également montré que les distributions des fonctions d'ondes en termes d'états p_x , p_y et p_z variaient d'une transition optique à l'autre avec la contrainte,^[16,23,24] comme illustré par la Figure 2.6.(c) et comme le suggèrent les allures des spectres de réflectance typiques de GaN sur *h*-SiC ou saphir (Figures 2.7.a et 2.7.b).

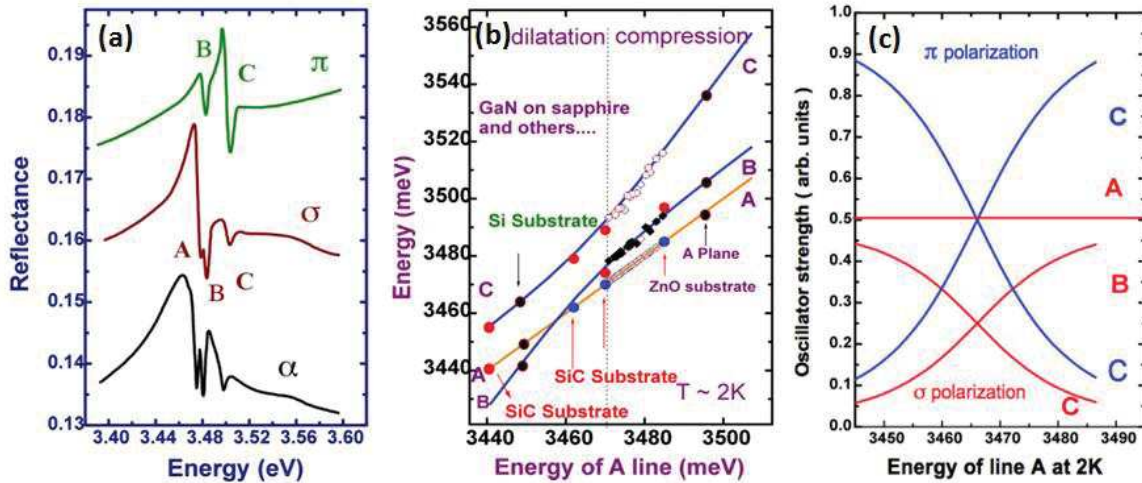


Figure 2.6. (a) Spectres de réflectance du GaN à 2 K montrant les transitions excitoniques pour les polarisations π ($\vec{E} \parallel \vec{c}, \vec{k} \perp \vec{c}$), σ ($\vec{E} \perp \vec{c}, \vec{k} \perp \vec{c}$) et α ($\vec{E} \perp \vec{c}, \vec{k} \parallel \vec{c}$).^[20] (b) Variation de l'énergie de transitions par effet de la contrainte (position de l'exciton A) des excitons A, B et C dans le GaN crû sur différents substrats. (c) Force d'oscillateur des transitions bande à bande pour les polarisations π ($\vec{E} \parallel \vec{c}, \vec{k} \perp \vec{c}$) et σ ($\vec{E} \perp \vec{c}, \vec{k} \perp \vec{c}$).^[22]

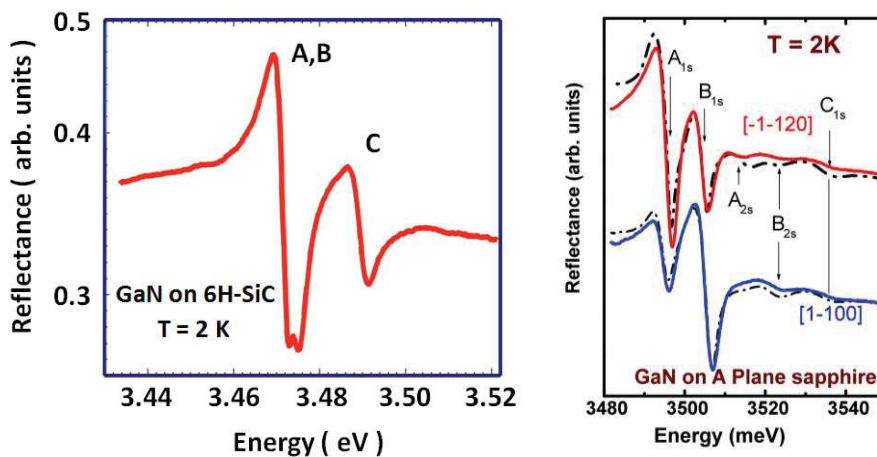


Figure 2.7. (a) Spectre de réflectance du GaN crû sur *h*-SiC à 2 K pour une polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$ et $\vec{k} \parallel \vec{c}$. On remarque une superposition des excitons A et B et un très fort signal en C.^[16] (b) Spectres de réflectance à 2 K du GaN épitaxié sur saphir orienté dans le plan *a* (lignes continues) avec des ajustements (ligne pointillés) pour les polarisation $\vec{E} \parallel [10\bar{1}0], \vec{k} \parallel \vec{c}$ et $\vec{E} \parallel [11\bar{2}0], \vec{k} \parallel \vec{c}$. On remarque deux structures distinctes correspondant aux excitons A et B, et une troisième de très faible intensité attribuée à l'exciton C.^[23]

2.2.3.3. Bande de valence dans les puits quantiques d'orientation ($hk \cdot \ell$) arbitraires

Dans le cas d'un puits quantique crû dans un plan ($hk \cdot \ell$) quelconque, la quantification du vecteur d'onde se fait dans la direction \vec{W} (perpendiculaire au plan) qui est conséquence de la rupture de symétrie translationnelle dans cette direction. La valeur du vecteur d'onde κ dans la direction \vec{W} en fonction des vecteurs k_x, k_y, k_z est donnée par l'expression suivante (§ 1.1.3) :

$$\vec{\kappa} = AcB_{ac}(2h+k)k_x + \sqrt{3}kAcB_{ac}k_y + \sqrt{3}\ell aB_{ac}k_z$$

Si on considère un puits quantique sans contrainte mécanique, le hamiltonien de la bande de valence est composé par la description du matériau massif couplée avec la rupture de symétrie dans la direction \vec{W} . Le hamiltonien du puits quantique orienté [$hk \cdot \ell$] est similaire à celui de l'expression 2.14, mais ses éléments H_{ij} se voient modifiés par les composantes du vecteur d'onde κ :

$$k_x = AcB_{ac}(2h+k)\kappa$$

$$k_y = \sqrt{3}AcB_{ac}k\kappa$$

$$k_z = \sqrt{3}\ell aB_{ac}\kappa$$

où $\kappa = -i \frac{\partial}{\partial W}$ est l'opérateur d'impulsion le long de la direction \vec{W} .

En utilisant les relations des paramètres de Lüttinger de la masse effective (§ 2.2.3.1) et un changement de base unitaire sophistiqué dicté par la théorie des invariants^[16,19,25,26], la matrice de la relation 2.14 peut se réduire à un cas de deux hamiltoniens 3x3 identiques :

$$\begin{bmatrix} \Delta_1 + \Delta_2 + \tilde{H}_{11}\kappa^2 & \tilde{H}_{15}\kappa^2 & \mp i\tilde{H}_{14}\kappa^2 \\ \tilde{H}_{15}\kappa^2 & \Delta_1 - \Delta_2 + \tilde{H}_{11}\kappa^2 & \sqrt{2}\Delta_3 \mp i\tilde{H}_{14}\kappa^2 \\ \pm i\tilde{H}_{14}\kappa^2 & \sqrt{2}\Delta_3 \pm i\tilde{H}_{14}\kappa^2 & \tilde{H}_{33}\kappa^2 \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

avec des termes matriciels définis par :

$$\tilde{H}_{11} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[3\ell^2 a^2 (A_1 + A_3) + 4c^2 (A_2 + A_4) \right] B_{ac}^2$$

$$\tilde{H}_{33} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[3\ell^2 a^2 A_1 + 4c^2 A_2 \right] B_{ac}^2$$

$$\tilde{H}_{14} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} A_6 \left[2h + (1 - i\sqrt{3})k \right] \ell a c A B_{ac}^2$$

$$\tilde{H}_{15} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} A_5 \left[2h + (1 - i\sqrt{3})k \right]^2 a^2 A B_{ac}^2$$

Pour un puits quantique (cas du puits carré), la fonction d'onde $\varphi_w(W)$ dans le puits a la forme de l'équation 2.10. Les fonctions d'onde $\varphi_b^R(W)$ et $\varphi_b^L(W)$ dans les barrières à droite et à gauche, considérées semi-infinies, sont des exponentiels décroissantes (§ 2.2.2). La solution consiste à assurer les conditions de continuité des relations 2.8 et 2.9 aux interfaces, w_0 à droite et w_1 à gauche, entre les semiconducteurs du puits (α) et des barrières (β). D'abord, la continuité de la fonction d'onde aux interfaces est :

$$\begin{aligned}\varphi_w(w_{0\alpha}) &= \varphi_b^R(w_{0\beta}) \\ \varphi_w(w_{1\alpha}) &= \varphi_b^L(w_{1\beta})\end{aligned}$$

et la continuité du courant de probabilité :

$$\begin{aligned}\left[\frac{1}{m_{h,\alpha}^*} \frac{\partial}{\partial W} \varphi_w(w_{0\alpha}) \right] &= \left[\frac{1}{m_{h,\beta}^*} \frac{\partial}{\partial W} \varphi_b^R(w_{0\beta}) \right] \\ \left[\frac{1}{m_{h,\alpha}^*} \frac{\partial}{\partial W} \varphi_w(w_{1\alpha}) \right] &= \left[\frac{1}{m_{h,\beta}^*} \frac{\partial}{\partial W} \varphi_b^L(w_{1\beta}) \right]\end{aligned}$$

où $m_{h,\alpha}^*$ et $m_{h,\beta}^*$ sont respectivement les masses effectives dans le puits et les barrières. La solution est composée par trois valeurs propres d'énergie et les fonctions d'onde associées.

2.3. Les propriétés optiques dans les puits quantiques crûs selon \vec{c}

Dans cette partie, nous illustrons les effets du champ électrique interne sur les propriétés optiques des puits quantiques polaires en nous appuyant sur des résultats publiés ces dernières années. Nous montrerons ainsi la difficulté de mesurer correctement l'énergie de la transition fondamentale et les durées de vie des excitons. Ces résultats démontrent tout l'intérêt d'étudier des puits quantiques crûs sur des surfaces $(hk \cdot \ell)$ pour lesquelles le champ électrique interne est plus faible.

Nous présenterons des résultats sur l'influence de la largeur du puits (L_w), de l'épaisseur (L_b) et de la composition chimique de la barrière sur les énergies des transitions optiques d'un puits quantique. La force d'oscillateur et les variations de l'énergie de recombinaison des excitons sont aussi discutés. D'une manière générale, les observations reportées ici sont liées à l'effet Stark quantique confiné (§ 2.1.1).

2.3.1. Les résultats expérimentaux

La Figure 2.8.a présente des spectres de photoluminescence mesurés à 10K et obtenus pour des structures polaires (Al, Ga)N/GaN à multi-puits de largeurs différentes, allant de 4 jusqu'à 16 monocouches (MCs), dont de l'épaisseur de la barrière varie de 5 à 50 nm. Un premier résultat fort est la répartition quasi-régulière des énergies de recombinaison mesurées dans les divers échantillons en fonction de la largeur des puits quantiques. L'énergie de transition diminue avec l'augmentation de la largeur du puits. De plus, lorsque la largeur de barrière augmente l'énergie des transitions se déplace vers les basses énergies quel que soit la largeur du puits.

Sur la Figure 2.8.b sont reportées les énergies de transition en fonction de la largeur du puits pour une concentration de 17 % d'aluminium dans les barrières. Pour des largeurs de puits supérieures à 36 Å (environ 14 MCs) les transitions se situent à plus basse énergie que la transition optique au gap de GaN. Ce phénomène traduit l'existence de l'effet Stark quantique confiné (§ 2.1.1).^[27,28]

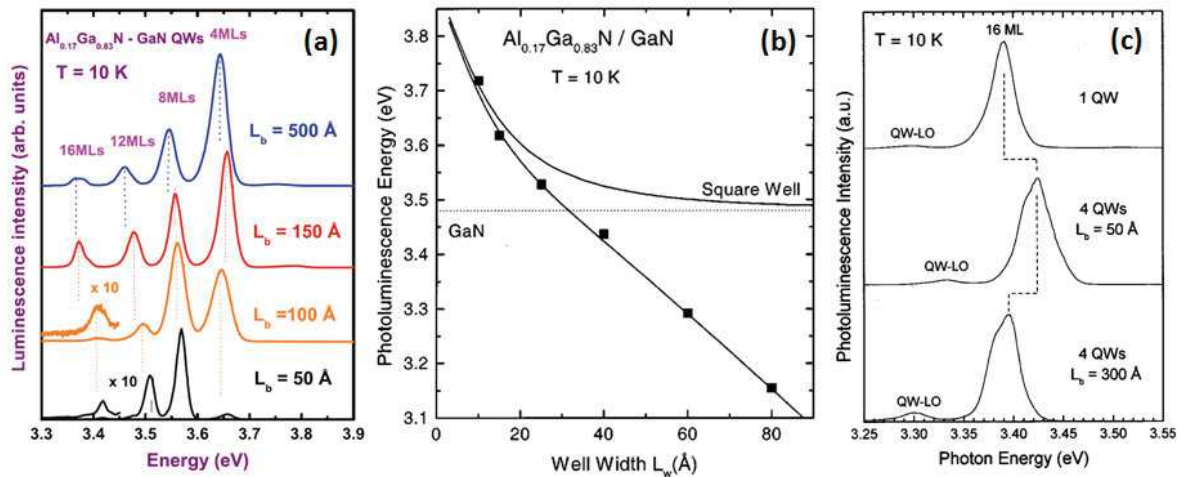


Figure 2.8. (a) Photoluminescence à 10 K d'une hétérostructure à puits quantiques $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{GaN}$ contenant des puits de largeur de 4, 8, 12 et 16 MCs. Les barrières de (Al, Ga)N varient entre 5 et 50 nm.^[27] (b) Énergie de photoluminescence en fonction de la largeur de puits (L_w) pour des puits quantiques $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{GaN}$. Les données expérimentales (points) sont comparées avec des calculs de l'énergie de transition (lignes) dans le contexte du puits carré et de la fonction enveloppe avec un champ électrique de 700 kV/cm. L'énergie de transition du GaN est signalée par la ligne en pointillée.^[28] (c) Spectres de photoluminescence à 10 K pour des structures $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{GaN}$: à puits simple et à multi-puits avec une barrière (L_b) de 5 nm et de 30 nm. La largeur de puits est de 16 MCs (1 MC = 2.59 Å) pour les trois structures.^[28]

La Figure 2.8.c illustre, comme la Figure 2.8.a, la dépendance de l'énergie du maximum des spectres de photoluminescence à 10 K avec l'épaisseur de la barrière. L'énergie d'émission dans une structure multi-puits est décalée vers les hautes énergies (décalage vers le bleu) quand la largeur de la barrière est de seulement de 5 nm. Par contre, pour une structure identique mais avec une largeur de la barrière de 30 nm l'énergie de transition excitonique est similaire à celle d'un puits isolé. Nous attendrions une diminution de l'énergie de l'état fondamental conséquence du couplage des fonctions d'onde confiné des puits en diminuant l'épaisseur de la barrière. En réalité, les résultats

présentés dans les Figure 2.8.a et Figure 2.8.c sont une illustration de la redistribution du champs de polarisation entre les puits et les barrières, qui peut s'expliquer par des raisonnements électrostatiques simples.^[28,29]

L'équation 2.2 de la conservation du champ déplacement électrique \vec{D} permet de déduire le champ électrique interne $E = \frac{(P_b - P_w)}{\epsilon_w}$ pour le cas du puits simple à barrières semi-infinies. Mais, pour une structure multi-puits périodique, l'égalité de potentiel $\sum L_i \vec{E}_i = 0$ conduit pour le champ électrique interne à l'expression suivante :

$$E_w = \frac{L_b (P_b - P_w)}{\epsilon' (L_w + L_b)} \quad (2.17)$$

Nous supposons ici une constante diélectrique similaire pour le puits et les barrières, ϵ' . L'expression 2.17 montre que pour une barrière suffisamment étroite, le champ électrique interne est réduit par rapport au cas du puits quantique simple. Cependant, si cette largeur de barrière devient grande en comparaison à celle du puits alors le champ électrique interne devient comparable à celui d'un puits avec des barrières de largeurs semi-infinies (E_w maximal).^[27,28,30,31] Ce décalage vers le bleu avec la diminution de la largeur de la barrière est illustré sur la Figure 2.8.a pour des multi-puits (Al, Ga)N/GaN. Ces résultats expérimentaux illustrent notre discussion du § 2.1.1. Les énergies de photoluminescence des puits étroits (4 MCs) sont moins sensibles aux effets du champ électrique interne que celles des puits larges (16 MCs).

L'influence sur les énergies de transition des excitons du contraste chimique entre les puits et les barrières, introduit par la composition du ternaire, est illustré par la Figure 2.9.a. Sur cette figure sont présentés les spectres de photoluminescence mesurés à 10 K d'une série d'échantillons multi-puits, de largeurs variables, mais avec une épaisseur de barrière fixe ($L_b = 10$ nm), dans ce cas c'est la composition d'aluminium qui varie de 8 à 27 %. Pour les puits étroits (4 et 8 MCs), l'énergie d'émission présente un décalage significatif vers le bleu quand la fraction molaire d'aluminium augmente. C'est l'effet attendu « classiquement », il résulte de l'approfondissement des puits de potentiels (le confinement le plus important est obtenu dans le cas théorique d'un puits de profondeur infini). Par contre, pour les puits larges les énergies se décalent vers les basses énergies (décalage vers le rouge). Ce second comportement est la conséquence de l'augmentation du champ électrique dans les puits.^[28] La variation du champ électrique, déterminée à partir des données de photoluminescence, présente un comportement linéaire avec l'augmentation de la composition d'Al dans la barrière,^[2,28,32] comme illustré par l'insert de la Figure 2.9.b.

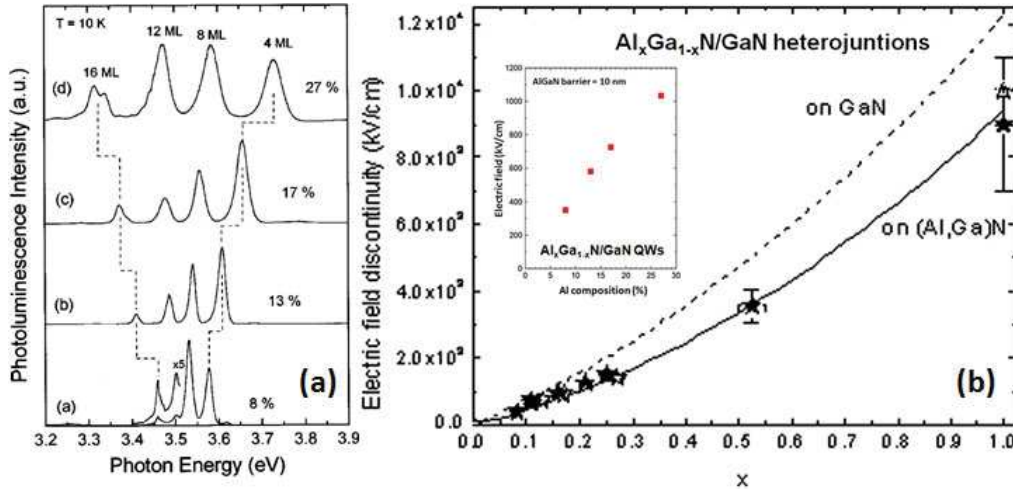


Figure 2.9. (a) Photoluminescence mesurée à 10 K d'une série d'hétérostructures à puits quantiques $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ contenant des puits d'une largeur de 4, 8, 12 et 16 MCs. La composition en aluminium des barrières varie entre 8 et 27 %, pour une largeur fixe de 10 nm.^[28] (b) Evolution du champ électrique interne en fonction de la composition en aluminium dans les barrières pour des hétérostructures $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. Dans l'insert, les valeurs du champs électrique en fonction de la composition d'aluminium pour des puits quantiques $(\text{Al}, \text{Ga})\text{N}/\text{GaN}$ avec une épaisseur de barrière fixée à 10 nm.^[2,32]

Le champ électrique associé à $\Delta P = P_b - P_w$ est représenté dans la Figure 2.9.b pour différentes hétérostructures $(\text{Al}, \text{Ga})\text{N}/\text{GaN}$ en fonction de la composition d'aluminium de la barrière. Ce champ interne résulte de la différence de polarisation totale (spontanée et piézoélectrique) entre les nanostructures de GaN et les barrières $(\text{Al}, \text{Ga})\text{N}$ (§ 2.1.1).^[32]

Ces résultats montrent la difficulté de déterminer avec précision l'énergie de la transition fondamentale. A cela il faut ajouter les effets d'écrantage du champ électrique interne par les photo-porteurs. Nous avons illustré cet effet par la Figure 2.10 qui montre l'évolution temporelle du spectre de photoluminescence d'un puits large de $(\text{Al}, \text{Ga})\text{N}/\text{GaN}$ après une excitation de forte intensité. Après l'impulsion le spectre de photoluminescence se décale vers le rouge. La variation d'énergie est dans ce cas d'environ 200 meV. Le champ électrique interne localise les électrons et les trous de part et d'autre du puits créant ainsi des dipôles électriques qui vont s'opposer à ce champ. L'énergie de la transition est juste après l'impulsion décalée vers le bleu. Au fur et à mesure que le temps passe les paires électron-trou se recombinent radiativement, la densité de dipôles diminue. L'énergie de la transition se décale vers le rouge. La vraie valeur de l'énergie de la transition n'est obtenue que lorsque la densité de porteurs est suffisamment faible dans ce cas l'énergie de la transition devient indépendante du temps.

La valeur du champ électrique peut être appréhendée avec une bonne estimation à partir de la pente de l'énergie de photoluminescence tracée en fonction de la largeur de puits. Cependant, connaissant les dimensions géométriques des puits et des barrières et les compositions chimiques de chacune des tranches semiconductrices, nous pouvons calculer dans le cadre du formalisme de la

fonction enveloppe et de l'approximation de la masse effective les valeurs de l'énergie de la transition fondamentale. Par comparaison du calcul avec les valeurs expérimentales il est possible de déterminer la valeur du champ électrique interne. Nous présentons un exemple sur la Figure 2.11 pour des puits quantiques (Al, Ga)N/GaN.^[31] L'intérêt d'un tel calcul est de déterminer également les forces d'oscillateurs à partir du recouvrement des fonctions d'onde et d'obtenir ainsi la variation des durée de vie des excitons qui sont inversement proportionnel à celui-ci.

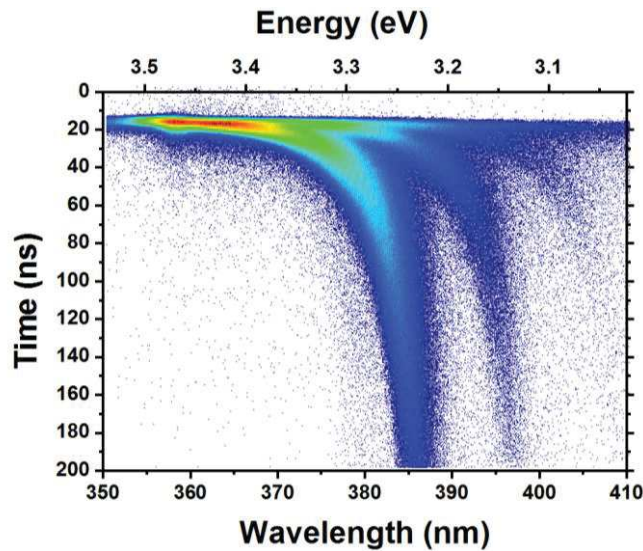


Figure 2.10. Evolution temporelle du spectre de photoluminescence mesuré à 10 K d'un puits quantique $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ de 30 MC de largeur.^[33]

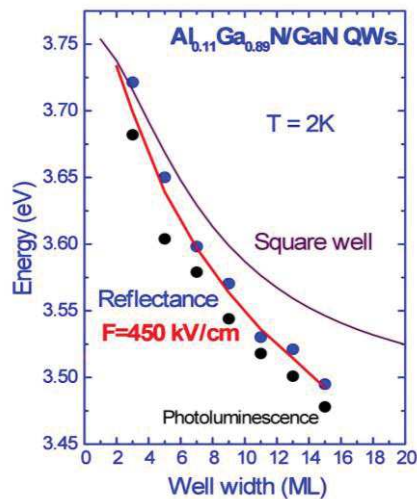


Figure 2.11. Energie de transition optique en fonction de la largeur du puits pour des nanostructures à puits quantique $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/\text{GaN}$. Les mesures expérimentales sont faites par réflectivité (points bleus) et par photoluminescence (points noirs) à basse température. Les énergies mesurées sont comparées au modèle du puits carré sans champ interne (ligne noire) et au modèle incluant un champ électrique interne de 450 kV/cm (ligne rouge).^[31]

La Figure 2.12.a montre comment l'augmentation de la composition d'aluminium (x_{Al}) affecte la densité de probabilité des fonctions enveloppes de l'électron et le trou à l'intérieur d'un puits

quantique. Plus intéressant, si nous modifions la largeur du puits pour une même composition de la barrière ($x_{Al} = 0.27$), le recouvrement des fonctions enveloppes sera fortement diminué. La Figure 2.12.b montre l'évolution calculée de la force d'oscillateur dans un puits sans champ et avec champ électrique. Pour des puits larges la force d'oscillateur décroît exponentiellement avec la largeur du puits.^[34] Nous notons en particulier que la force d'oscillateur varie grosso modo de deux ordres de grandeurs entre un puits très fin et un puits large (16 MC), ce qui est compatible avec les résultats de la Figure 2.8.a. La chute d'intensité du puits large de 16 MC est expliquée, en partie, par la diminution de la force d'oscillateur. Une meilleure détermination du champ électrique interne peut être obtenue par la comparaison simultanée du calcul avec les énergies des transitions et les durées de vie des excitons.

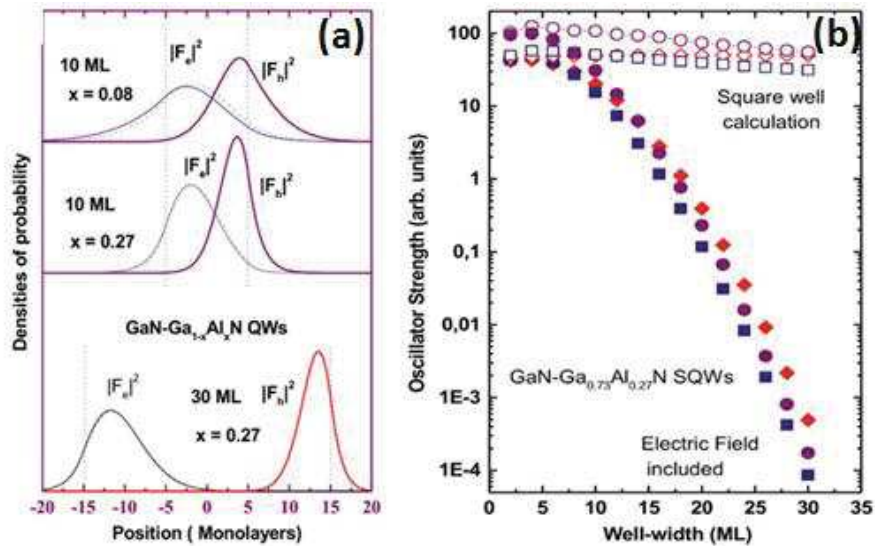


Figure 2.12. (a) Densité de probabilité de la fonction enveloppe des électrons $|F_e|^2$ et de trous lourds $|F_h|^2$ dans un puits quantique polaire pour différentes largeurs de puits et/ou compositions d'aluminium (b) Calcul de la force d'oscillateur en fonction de l'épaisseur du puits quantique pour un puits carré et un puits polaire Al_{0.27}Ga_{0.73}N/GaN. Les modèles 2D et 3D sont respectivement représentés par les carrés et les cercles. Le modèle non-excitonique est indiqué par les diamants.^[34]

Un exemple de cette procédure est donné sur la Figure 2.13 pour le système extrême GaN/AlN. L'évolution des énergies et du temps de recombinaison radiative révèlent la présence d'un champ électrique interne important de 9 MV/cm. Sur cette figure, sont illustrés les deux régimes liés à l'effet Stark quantique confiné discuté au paragraphe § 2.1.1. Pour les nanostructures *larges* le temps de recombinaison radiative (faible recouvrement des fonctions d'onde) augmente exponentiellement avec la largeur et les énergies sont au-dessous du gap de GaN. Par contre, pour les nanostructures *étroites* les temps radiatifs sont plus faibles (fort recouvrement des fonction d'onde) et les énergies sont au-dessus du gap de GaN.

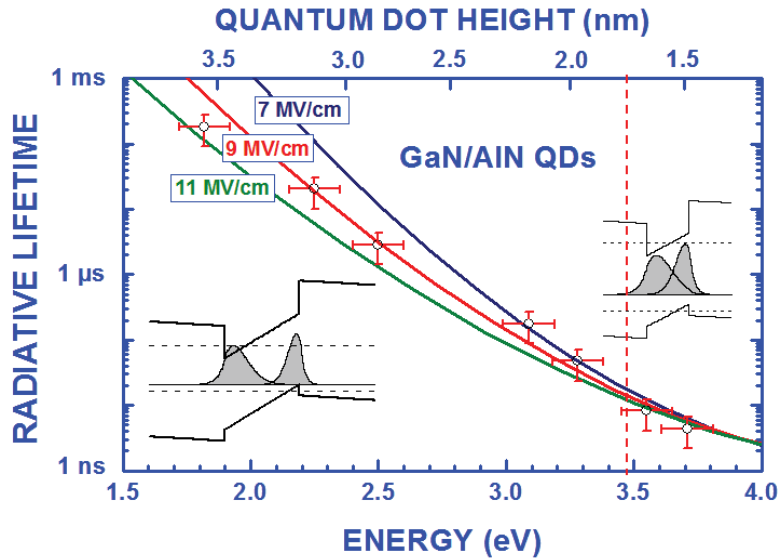


Figure 2.13. Temps de recombinaison radiative (cercles) en fonction de l'énergie de photoluminescence, mesuré à 8 K. Les échantillons sont de boîtes quantiques de GaN/AlN entre 1.5 et 4 nm de hauteur. Les temps de recombinaisons radiatives calculées (lignes) ont été déterminés en prenant en compte un champ électrique interne variant entre 7 et 11 MV/cm. Les niveaux des énergies et les fonctions d'onde sont représentés pour le régime dominé par l'effet Stark quantique confiné (à gauche) et par le confinement quantique (à droite). L'énergie de transition du GaN est représentée par la ligne en pointillée.^[4]

Dans ce manuscrit la composition des barrières des hétérostructures étudiées varie d'une série d'échantillons à l'autre. Nous avons étudié des échantillons de multi-puits non-polaires $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$, des multi-puits semi-polaires orientés (10-11) avec une composition du ternaire de 20% d'aluminium et, finalement, une série de puits quantiques semi-polaires orientés (11-22) avec une composition très élevée d'aluminium (50%).

2.4. Conclusions

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté un résumé des notions nécessaires pour la compréhension des résultats des caractérisations optiques de nanostructures de nitride d'éléments III. Nous résumons les propriétés optiques des nanostructures fabriquées selon l'axe cristallographique c en mettant l'accent sur les effets du champ électrique interne. Ce résumé montre tout l'intérêt des nanostructures d'orientation $(hk \cdot \ell)$ arbitraires pour lesquelles l'effet Stark quantique confiné a moins de conséquences nocives.

A ce stade, nous avons présenté l'ensemble des ingrédients (qu'il s'agisse de la cristallographie, des propriétés intrinsèques des cristaux wurtzite et de leurs hétérostructures) qui nous permettront d'interpréter nos résultats expérimentaux dans les chapitres suivants. Bien évidemment nous compléterons ces outils selon notre besoin.

Bibliographie

1. B.R. Nag, "Physics of Quantum Well Devices", Kluwer Academic Publishers, Solid-state Science and Technology Library, Vol. 7, Dordrecht (2000).
2. B. Gil, "Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides: Passport to Devices", Springer International Publishing AG, Springer Series in Material Science, Vol. 197, Switzerland (2014).
3. M. Gallart, "Dynamique et recombinaison excitonique dans les puits quantiques GaN/AlGaIn". Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier (2001).
4. T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Talercio and B. Gil, Phys. Rev. B **73**, 113304 (2006).
5. H. Morkoç, "Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Volume 1: Materials Properties, Physics and Growth", WILEY-VCH, Weinheim (2008).
6. J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices", Clarendon Press, Oxford (2006).
7. "Nitrides with Nonpolar Surfaces: Growth, Properties and Devices", edited by T. Paskova, WILEY-VCH, Weinheim (2008).
8. E. Rosencher et B. Vinter, "Optoélectronique", Thomson-CSF et Masson, Paris (1998).
9. Y. Sun, S.E. Thompson and T. Nishida, "Strain Effect in Semiconductors: Theory and Applications", Springer, N.Y. (2010).
10. G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", Les éditions de Physique, Paris (1992).
11. Y.M. Sirenko, J.-B. Jeon, K.W. Kim, M.A. Littlejohn and M.A. Stroschio. Phys. Rev. B **53**, 1997 (1996).
12. B. Jonsson and S.T. Eng. IEEE J. Quant. Electron. **26**, 2025 (1990).
13. P. Bigenwald, "Modification des propriétés optiques des structures doubles puits quantiques GaAs-(Ga,In)As sous l'effet d'un champ électrique", Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier (1995).
14. P. Yuh, and K.L. Wang, Phys. Rev. B **38**, 13307 (1988).
15. H. Mathieu, T. Bretagnon and P. Lefebvre, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques: problèmes résolus, Dunod, Collection Sciences Sup, Paris (2001).
16. B. Gil, P. Lefebvre and H. Morkoç, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série IV, p.51–60 (2000).
17. D.W. Langer, R.N. Euwena, K. Era and T. Koda, Phys. Rev. B **2**, 4005 (1970).
18. G. Fishman, "GaN : Quasi-cube et Wurtzite", Support papier de la 2^{ème} Ecole Thématique du CNRS sur les Nitrides d'Eléments III, Orcières-Merlette (2000).
19. G.L. Bir and G.E. Pikus, "Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors", John Wiley & Sons, N.Y. (1974).
20. R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stokowski and M. Ilegems, Phys. Rev. B **4**, 1211 (1974).
21. B. Gil, O. Briot and R.-L. Aulombard, Phys. Rev. B **52**, R17028 (1995).
22. B. Gil, F. Hamdani and H. Morkoç, Phys. Rev. B **54**, 7678 (1996).
23. A. Alemu, B. Gil, M. Julier and S. Nakamura, Phys. Rev. B **57**, 3761 (1998).
24. K. Torii, T. Deguchi, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu and S. Nakamura, Phys. Rev. B **60**, 4723 (1999).
25. K. Cho, Phys. Rev. B **14**, 4463 (1976).
26. S.L. Chuang and C.S. Chang, Phys. Rev. B **54**, 2491 (1996).
27. M. Leroux, N. Grandjean, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre and P. Bigenwald, Phys. Rev. B **60**, 1496 (1999).
28. N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Lügt and J. Massies, J. Appl. Phys. **86**, 3714 (1999).
29. J.L. Sanchez-Rojas, A. Sacedon, F. Calle, E. Calleja, and E. Muñoz, Appl. Phys. Lett. **65**, 2214 (1994).
30. D. Vanderbilt and R.D. King-Smith, Phys. Rev. B **48**, 4442 (1993).
31. M. Leroux, N. Grandjean, M. Lügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre and P. Bigenwald, Phys. Rev. B **58**, R13371 (1998).

32. M. Leroux, J. Brault, A. Kahouli, D. Maghraoui, B. Damilano, P. de Mierry, M. Korytov, J.-H. Kim and Y.-H. Cho, *J. Appl. Phys.* **116**, 034308 (2014).
33. P. Lefebvre, S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Valvin, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, and J. Massies, *Phys. Rev. B* **69**, 035307, (2004).
34. P. Bigenwald, P. Lefebvre, T. Bretagnon and B. Gil, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 371 (1999).

Chapitre III

Caractérisation structurelle des multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN

3.1. La croissance des échantillons	53
3.1.1. Les substrats utilisés.....	54
3.1.2. Les hétérostructures à puits quantiques.....	56
3.2. La microscopie électronique	59
3.3. Caractérisations par rayons X	62
3.4. Conclusions	63

Ce troisième chapitre est consacré à la présentation des différents échantillons à multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN utilisés dans notre étude. Le chapitre est structuré en deux grandes parties. Une première partie est dédiée aux diverses caractérisations de type structural réalisées par les équipes de Virginia Commonwealth University (VCU), du Centre de Recherches sur l'HétéroEpitaxie et ses Applications (CRHEA) et du Laboratoire Charles Coulomb (L2C).

Les échantillons utilisés dans cette étude sont, dans tout les cas, constitués par des nanostructures à base de puits quantiques de nitrure de gallium (GaN) avec des barrières de potentiel de nitrure d'aluminium et de gallium (AlGa_{0.5}N). Une première famille de multi-puits quantiques à largeur très étroite (< 2 nm) est caractérisée par la variation de l'orientation du plan de croissance entre le plan non-polaire (1-100) et le plan semi-polaire (1-101). Ces échantillons ont été fabriqués à VCU. Une deuxième famille est composée de puits quantiques (de largeurs variant entre 2.5 et 3 nm) orientés selon la direction du plan semi-polaire (11-22) entre des barrières d'Al_{0.5}Ga_{0.5}N. Cette seconde série d'échantillons a été réalisée au CRHEA.

3.1. La croissance des échantillons

Deux types de techniques de croissance ont été utilisés pour la croissance de nos échantillons (Al, Ga)N/GaN. D'abord, l'épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (connue sous l'acronyme anglais MOCVD de *metalorganic chemical vapour deposition*). Il s'agit d'une technique de déposition de matériaux par réactions chimiques qui est très utilisée dans l'industrie. La MOCVD,

dans notre cas, a été principalement utilisée pour la croissance d'une série de multi-puits de très fine largeur avec des orientations non-polaires ou semi-polaires. Ensuite, l'épitaxie par jets moléculaires (sous l'acronyme anglais MBE de *molecular beam epitaxy*) est la technique de la croissance utilisée pour la fabrication de nos puits quantiques semi-polaires orientés selon le plan (11-22). En utilisant l'ammoniac comme source d'azote et en stoppant ou non son flux durant la croissance par MBE, il est possible de contrôler la rugosité des interfaces, donc de fabriquer des puits quantiques ou des boîtes ou des fils quantiques comme nous le verrons plus loin.

3.1.1. Les substrats utilisés

Les types de substrats, supports matériels dans les techniques épitaxiales, utilisés dans la croissance de structures à base de GaN sont très vastes. En l'absence de substrat obtenue par croissance de GaN massif, les substrats traditionnellement utilisés pour les nitrures polaires furent initialement le saphir (Al_2O_3) et le carbure de silicium (SiC). Le développement des nitrures d'éléments III non-polaires et semi-polaires souffre d'un manque considérable de substrats adaptés à ces orientations non-traditionnelles. Dans notre étude, nous avons utilisé plusieurs types de substrats obtenus par des approches technologiques variées qui ont été choisies pour permettre la croissance cristalline de nos nanostructures de GaN non-polaires et semi-polaires. Ces différents substrats sont décrits ci-dessous.

Le substrat utilisé pour les hétérostructures orientées (1-100) est un cristal de GaN "massif" taillé de telle sorte que l'orientation du plan de croissance soit celle du plan d'orientation non-polaire (1-100) (ce plan est habituellement appelé plan *m*). Ce type de substrat particulier est obtenu par croissance hétéroépitaxiale de couche épaisse de GaN polaire sur saphir (Al_2O_3) par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (méthode connue sous l'acronyme HVPE du nom anglais *hydride vapour phase epitaxy*). Cette méthode est caractérisée par des vitesses de croissances rapides, fort utiles pour réaliser des couches très épaisses. Remarquons ici que cette technique ne permet pas un contrôle fin de l'épaisseur de couches nécessaire à l'élaboration de puits quantiques. Dans le cas qui nous intéresse ici, la couche épaisse de GaN orientée selon la direction [0001] du plan *c* est ensuite dissociée du substrat de saphir.^[1,2] De nombreuses complications techniques doivent être maîtrisées pour permettre cette séparation physique en raison de la dureté du saphir et de la difficulté pour l'attaquer d'une manière contrôlée en utilisant un agent chimique.^[3] La technique de séparation employée par notre fournisseur *Kyma Technologies* est celle dite de *lift-off laser*. Elle consiste à induire la séparation par la décomposition thermique d'une fine couche de GaN (< 100 nm) à l'interface entre les deux matériaux en utilisant un laser pulsé.^[2] Le substrat de GaN orienté [1-100] est alors fabriqué à partir de la couche épaisse de GaN polaire qui doit pour ce faire être sciée dans la

bonne orientation puis polie par un procédé mécano-chimique afin d'optimiser la planéité de sa surface. Notre substrat plan m a une épaisseur de 450 μm et il correspond aux spécifications techniques indiquées par *Kyma Technologies*.^[4,5]

L'intérêt de ce type substrat est que les couches des hétérostructures de GaN seront crûes en cohérence de mailles cristallines, c'est-à-dire qu'elles seront exemptes des contraintes résiduelles inhérentes à l'hétéro-épitaxie. En contrepartie, il faudra forcer la croissance du GaN et celles des autres nitrures selon une autre direction que leur direction naturelle de croissance, ce qui générera malheureusement des défauts cristallins. Nous évaluerons la pertinence de ce choix de substrat à l'aune des propriétés optiques d'une structure susceptible de constituer une diode électroluminescente émettant dans l'ultraviolet. Pour constituer un travail complet, plusieurs orientations alternatives seront successivement étudiées correspondant à des méthodes de réalisation de substrats différentes.

La technique choisie pour obtenir le substrat pour les hétérostructures orientées selon la direction [1-101] est différente. Cette orientation est la direction associée au plan s . Le choix de cette orientation dite semi-polaire est motivé par la possibilité de réduire les discontinuités de polarisation aux hétéro-interfaces. La contrainte encaissée par les couches contraintes est en principe plus faible, à contraste chimique donné, que pour l'orientation polaire et nous espérons ainsi réduire encore la formation de défauts cristallins.

La technologie de synthèse utilisée dans ce cas est celle de l'épitaxie par reprise de croissance latérale (ELO, acronyme anglais pour *epitaxial lateral overgrowth*). La croissance du GaN semi-polaire (1-101) a été réalisée sur un substrat de silicium structuré, c'est à dire que des motifs constitués par un réseau de bandes sont gravés sur la surface du substrat. Il est techniquement possible de choisir les paramètres physiques de ces bandes (orientation, hauteur, épaisseur, périodicité) en fonction de la technique utilisée. Dans notre cas, la technologie maîtrisée à VCU est la suivante : partant d'un substrat de silicium dont l'axe $\langle 001 \rangle$ est incliné de 7° vers la direction $\langle 110 \rangle$, un réseau de bandes de SiN_x est initialement déposé en surface. La couche frangée de SiN_x sert de masque pour la gravure anisotropique du silicium par une solution de KOH. Le résultat est un hétéro-substrat de Si texturé par un réseau de bande orientée dans la direction $\langle 110 \rangle$. Les largeurs des terrasses et des vallées sont respectivement de 3 et 10 μm . Ensuite, une couche germe de 50 nm d'AlN est déposée en surface par MOCVD pour favoriser la croissance cristalline du GaN. Le GaN semi-polaire orienté (1-101) en surface, croît à partir des parois latérales des bandes de silicium par ELO. Cette croissance est très anisotrope conséquence de la différence de vitesse de croissance entre les divers plans cristallographiques du matériau épitaxié.^[6,7] La petite surface de contact entre le GaN massif et le substrat de silicium permet de réduire, dans l'ensemble de la structure, la contrainte engendrée par

la différence d'expansion thermique entre ces deux matériaux. Cette croissance de GaN est réalisée dans une chambre de MOCVD avec des paramètres physiques adaptés pour favoriser la formation de GaN semi-polaire. Les précurseurs dans cette dernière étape sont le trimethylgallium (TMGa), le trimethylaluminium (TMAI) et l'ammoniac (NH_3) comme sources respectives de gallium, d'aluminium et d'azote. Les bandes de GaN crûes par croissance latérale peuvent ou non coalescer et le résultat est respectivement une surface du substrat continue ou constituée de bande de GaN. Dans notre cas, le substrat retenu par nos confrères de VCU pour cette étude est constitué de bande de GaN non-coalescées. En effet, les bandes coalescées sont à priori un plus mauvais substrat pour la croissance d'hétéro-structures parce qu'elles présentent une contrainte résiduelle de traction élevée (> 0.3 GPa) et une distribution de contraintes non-uniforme au travers de la surface coalescée. Les bandes non-coalescées présentent, elles, une surface relaxée des contraintes mécaniques. Plus de détails sur la fabrication de ces substrats à motifs sont disponibles dans les références [8], [9] et [10].

Nous avons également étudié des échantillons semi-polaires d'orientation (11-22). Ici la croissance ce fait en deux étapes. La première consiste à faire une hétéro-épitaxie de GaN sur substrat de saphir orienté selon la direction (1-100) du plan m , par MOCVD. La couche GaN épaisse (environ $2,2 \mu\text{m}$) ainsi obtenue est orientée (11-22). La MBE sera par la suite utilisée pour faire croître l'hétérostructure avec une meilleur maîtrise de l'épitaxie sur le plan semi-polaires orientées (11-22).^[11,12] La Figure 3.1 ci-dessous est un résumé des trois types de substrats utilisés pour faire croître les échantillons dans notre étude.

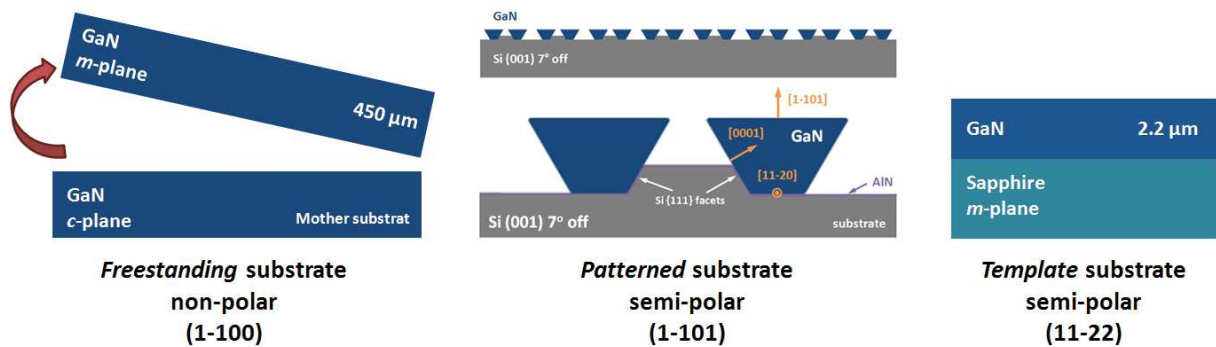


Figure 3.1. Les trois types de substrats utilisés pour la croissance de nos échantillons. (à gauche) Le substrat autosupporté (*freestanding*) de GaN orienté (1-100) utilisé pour la fabrication des multi-puits quantiques non-polaires. (au centre) Le substrat de silicium (001) incliné de 7° constitué par un réseau de bandes (*patterned*) de $3 \times 10 \mu\text{m}$ et une couche de GaN semi-polaire orienté (1-101) non-coalescée. (à droite) Le substrat massif (*template*) de GaN semi-polaire (11-22) crû sur saphir non-polaire.

3.1.2. Les hétérostructures à puits quantiques

Les nanostructures concernées par notre travail sont des multi-puits quantiques AlGaIn/GaN orientés selon des directions cristallines non-polaires et semi-polaires. Deux techniques de croissance ont été utilisées pour la fabrication de nos échantillons. Dans cette partie, nous résumerons le

processus de fabrication concernant toutes les familles d'échantillons organisées selon la technique d'épitaxie adoptée.

3.1.2.1. Les multi-puits quantiques par MOCVD

La technique de croissance d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (sous l'acronyme anglais MOCVD) est largement utilisée dans le domaine de la microélectronique pour sa reproductibilité et ses grandes vitesses de croissance adaptées à la croissance d'hétérostructures. Cette technique consiste en la déposition par réaction chimique de composés volatiles issus des précurseurs craqués thermiquement sur un substrat cristallin. Les composés volatils sont transportés jusqu'à celui-ci grâce à un autre gaz, appelé le gaz vecteur qui sert aussi à évacuer les résidus sans intérêt. Le mélange gazeux réagit avec le substrat permettant une déposition d'atomes qui conduisent à la synthèse d'un matériau solide non-volatile dans ces conditions de synthèse. La MOCVD est largement utilisée dans le domaine de l'optoélectronique.^[7,13] Les multi-puits quantiques élaborés, dans notre étude, par cette technique sont des puits très étroits orientés selon une direction cristallographique non-polaire et semi-polaire.

Plan (1-100) – Plan m

Pour la croissance des nanostructures non-polaires, une couche de 30 nm d'AlGa_{0.15}N est d'abord déposée sur le substrat autosupporté de GaN orienté plan m . Une structure à multi-puits constituée de cinq puits étroits (d'épaisseurs nominales de 1.5 nm) séparés par des barrières (8.5 nm) d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N est ensuite fabriquée. Une couche supérieure de 20 nm d'AlGa_{0.15}N permet d'améliorer le confinement optique et enfin 3 nm de GaN encapsulent le tout pour prévenir les phénomènes d'oxydation en surface.^[14] La Figure 3.2 montre schématiquement la structure.

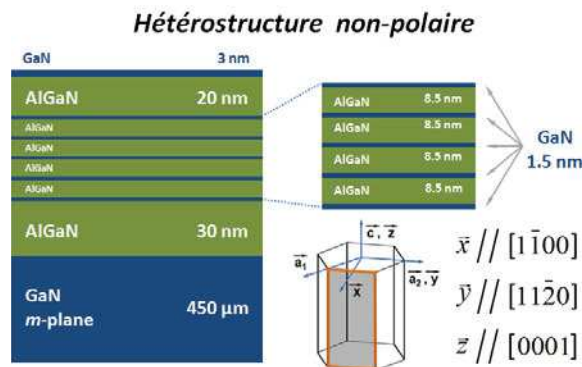


Figure 3.2. Structure des échantillons à multi-puits quantiques Al_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN élaborés par MOCVD. L'hétérostructure non-polaire est orientée selon la direction [1-100] du plan m . Les largeurs nominales des puits et des barrières sont respectivement 1.5 nm et 8.5 nm. Le plan de croissance est signalé en gris clair dans le système cristallin hexagonal de la wurtzite.

Plan (1-101) – Plan s

Pour la croissance des nanostructures orientées selon cette direction semi-polaire, une première couche de 30 nm d' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ est déposée sur le substrat à motif. Ensuite, la partie active du dispositif, composée comme précédemment de cinq puits de GaN (1.5 nm) séparés par des barrières d' $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ de 8.5 nm, est crûe. Pour finir, une couche barrière de 20 nm d'AlGaN et 3 nm de GaN antioxydant à la surface sont déposées.^[10,15] La Figure 3.3 illustre schématiquement la structure de ces échantillons à multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN d'orientation semi-polaire.

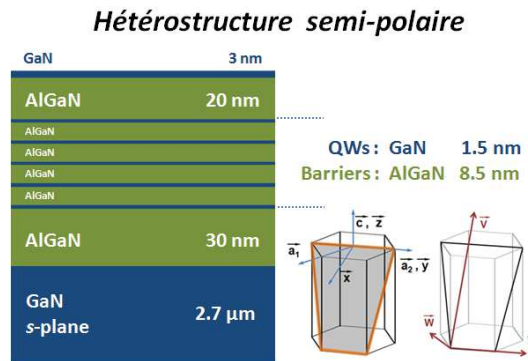


Figure 3.3. Structure des échantillons à multi-puits quantiques $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}/\text{GaN}$ élaborés par MOCVD. L'hétérostructure semi-polaire est orientée selon la direction [1-101] du plan s. Les largeurs nominales des puits et des barrières sont respectivement 1.5 nm et 8.5 nm. Le plan de croissance est signalé en gris clair dans le système cristallin hexagonal de la wurtzite.

3.1.2.2. Les puits quantiques par MBE

L'épitaxie par jets moléculaires (sous l'acronyme anglais MBE de *molecular beam epitaxy*) est une technique de croissance qui consiste en la déposition en conditions d'ultra vide, sur un substrat donné de jets de matériaux sublimés thermiquement. Les jets moléculaires ou atomiques parviennent sans interactions chimiques avec d'autres composants jusqu'à la surface du substrat préchauffé où ils se déposent par condensation. Aucune réaction chimique n'intervient dans le processus de croissance. L'épitaxie se réalise à une très faible vitesse de croissance, ce qui permet une grande maîtrise de la fabrication de couches minces. Cette lente déposition par MBE permet d'obtenir des interfaces très lisse dans les hétérostructures.^[13]

Plan (11-22)

Les échantillons élaborés par cette technique sont représentés dans la Figure 3.4 ci-dessous. En partant d'un substrat de saphir orienté plan m , une couche de 2.2 µm de GaN semi-polaire a été précédemment déposée par MOCVD (§ 3.1.1). La MBE est ensuite utilisée pour déposer une première couche tampon de 300 nm de GaN, suivie de 200 nm d' AlN et 800 nm d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$. Le précurseur d'azote est dans ce cas le NH_3 . Ensuite, la partie active $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{GaN}$ est déposée à

débit constant de NH_3 , qui favorise la croissance des puits quantiques. Nous remarquons aussi que le contrôle d'ammoniac par interruption du débit pendant la croissance permet également de croître des boîtes quantiques ou des fils quantiques de diverses tailles et densités.^[16] La région active de nos échantillons est formée par des puits d'épaisseur variant entre 2.5 et 3 nm de GaN et barrières d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$.^[12]

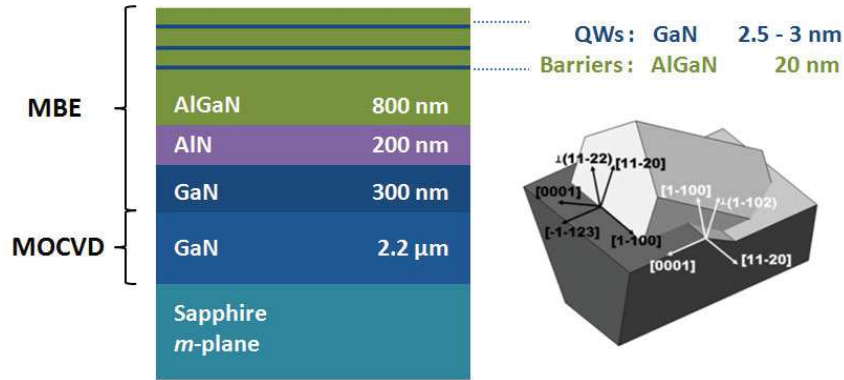


Figure 3.4. Schéma des échantillons à puits quantiques $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{GaN}$ semi-polaires orientés (11-22) et élaborés par la technique de MBE. Les trois couches actives de GaN ont une largeur de puits de 3 nm, et les barrières potentielles (Al, Ga)N sont de 20 nm. La représentation cristallographique entre le GaN semi-polaire (1-122) et le substrat de saphir plan m est montrée à droite de l'hétérostructure. Les axes du GaN semi-polaires sont en noir et les axes du saphir en blanc.

3.2. La microscopie électronique

Plan (1-101) – Plan s

L'équipe de la Virginia Commonwealth University (VCU) a réalisé des caractérisations par microscopie électronique à balayage (SEM, acronyme de *scanning electron microscopy*) des échantillons fabriqués sur les substrats de silicium à motifs avec les couches non-coalescées de GaN semi-polaire orientées (1-101). La Figure 3.5.a montre le réseau de $3 \times 10 \mu\text{m}$ gravé sur le silicium et les bandes de GaN s'étendant selon la direction [11-20]. Les faibles surfaces de contact (initialement, le site germe de la croissance) entre les parois de GaN et les bandes de silicium sont bien visibles sur l'image SEM de la Figure 3.5.a et, avec plus de détails, sur celle de la Figure 3.5.b. Cette dernière image est une vue transversale dans le plan (11-20) du GaN (en forme de trapèze inversé) qui présente une épaisseur de couche de $2.7 \mu\text{m}$. Nous remarquons sur ces images que l'orientation de la surface du GaN crû à gauche (GaN^-) de la bande de Si est inclinée par rapport à celle du GaN crû à droite (GaN^+). Cette inclination de 12° , comme indiqué dans la Figure 3.5.c, est présente pour la totalité du solide trapézoïdale de GaN. En conséquence, les puits quantiques (Al, Ga)N/GaN crûs sur cette surface "inclinée" présentent la même orientation semi-polaire du plan (1-101) que ceux crûs sur les faces planes. C'est ce que nous avons illustré (Figure 3.5.c) par les axes rouge (pour GaN^+) et bleu (pour le GaN^-).

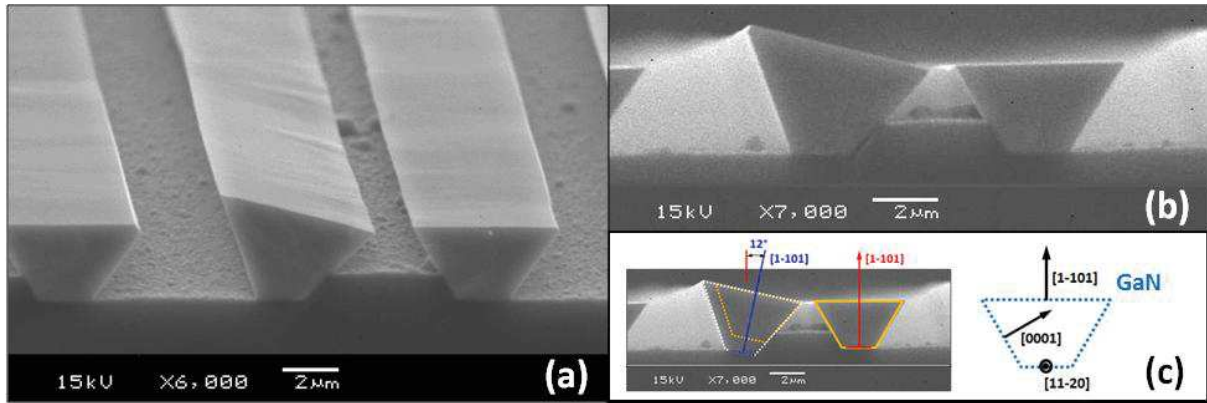


Figure 3.5. Images de microscopie électronique à balayage des échantillons semi-polaires crûs par MOCVD. (a) Vue inclinée montrant les bandes de GaN crûs sur le réseau $3 \times 10 \mu\text{m}$ de silicium au long de la direction $[11-20]$ (b) Vue transversale où deux couches de GaN semi-polaires ont crû à gauche (GaN^-) et à droite (GaN^+) d'un même motif de silicium. (c) Les axes bleu et rouges indiquent respectivement l'orientation $[1-101]$ pour le GaN^+ et GaN^- . Les orientations cristallographiques de la couche semi-polaire de GaN sont aussi indiquées dans une représentation schématique.

Plan (11-22)

Pour la série d'échantillons de puits quantiques semi-polaires (11-22) fabriquée par hétéroépitaxie sur substrats de saphir (§ 3.1.1.1), les différences entre les paramètres de maille, les coefficients d'expansion thermique et le contraste chimique dans cette structure sont à l'origine de nombreux types de défauts structuraux dans les couches. La présence de défauts d'empilement (basales : entre 2×10^5 et $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, et prismatiques : entre 1×10^3 et $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), de dislocations de Shockley (entre 3×10^9 et $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) et de dislocations parfaites ($3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) ont été reportés par P. Vennéguès *et al.*^[17] pour des couches de GaN épaisses de $2.2 \mu\text{m}$ crûs par MOCVD. Cependant, une diminution de la densité de défauts structuraux a été observée pour les couches actives crûs par MBE sur ces pseudo substrats. Cette diminution reste malheureusement limitée à un ordre de grandeur et la densité de défauts demeure alors élevée dans les zones élaborées par MBE (couches actives de GaN et la partie supérieure de l'hétérostructure).^[12]

L'anisotropie des couches semi-polaires de nitrures d'éléments III orientées (11-22) conduit à l'existence de différents processus de relaxation plastique des contraintes selon la direction $[-1-123]$ et la direction perpendiculaire $[1-100]$ (voir Figure 3.4). Romanov *et al.*^[18,19] ont reporté que la formation de dislocations au plan (0001) et de dislocations inadaptées (*misfit dislocations*) dans la direction $[-1-123]$ est le mécanisme de relaxation aux hétéro-interfaces semi-polaires de (Al, Ga)N/GaN. Par contre, nous attendons un mécanisme de relaxation plastique différent pour la direction $[1-100]$. Un autre résultat expérimental intéressant, pour le cas des hétérostructures polaires^[20] et non-polaires^[21] (Al, Ga)N/GaN, est l'apparition de dislocations en compétition avec la fracture par fissures comme mécanisme de relaxation plastique.

La caractérisation par microscopie électronique réalisée par Philippe Vennéguès au CRHEA à Valbonne a permis d'observer les processus de relaxation présents aux hétéro-interfaces des hétérostructures semi-polaires (Al, Ga)N/GaN orientées (11-22). Deux mécanismes de relaxation ont été observés à l'interface entre AlN et GaN. La Figure 3.6.a montre le premier processus, celui de fissures dans le plan (1-100). En général, certaines de ces fissures restent à quelques nanomètres près de l'interface AlN/GaN, mais d'autres peuvent se propager jusqu'à l'interface GaN/saphir. La fracture, qui donne naissance à ces fissures est produite par la contrainte de traction générée pendant la croissance d'AlN sur GaN. Les fissures se propagent ensuite au GaN et la croissance latérale d'AlN permet finalement de les enterrer. La Figure 3.6.b montre l'existence de dislocations inadaptées comme deuxième mécanisme de relaxation des contraintes à l'interface AlN/GaN. Nous identifions ces dislocations par les taches noires présentes dans la zone de l'interface. Ces défauts permettent la relaxation de la contrainte dans la direction [-1-123] par réduction de l'énergie élastique stockée.

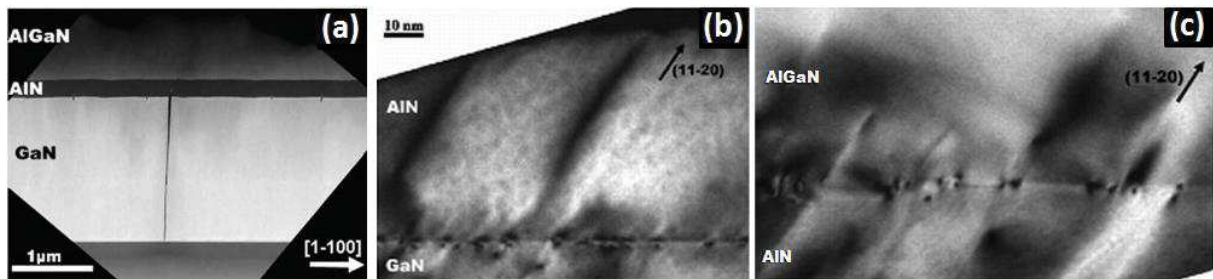


Figure 3.6. Images de microscopie électronique de transmission des échantillons crûs par MBE. (a) Image obtenue par le mode du champ sombre annulaire à grand angle des interfaces GaN/saphir, AlN/GaN et $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{AlN}$ dans le plan (-1-123). Des fissures sont visibles à l'interface AlN/GaN, avec même la propagation jusqu'à l'interface GaN/saphir. (b) et (c) Images de champ sombre montrant l'existence des dislocations inadaptées comme mécanisme de relaxation pour les interfaces respectives d'AlN/GaN et d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{AlN}$.

L'unique processus de relaxation observé pour les interfaces $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{AlN}$ est celui des dislocations inadaptées (*misfit dislocations*), comme illustré dans la Figure 3.6.c. La contrainte est aussi relaxée dans la direction [-1-123].

P. Vennéguès a aussi étudié la rugosité au niveau des interfaces des puits quantiques $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{GaN}$ par microscopie électronique en transmission à haute résolution. La série d'images de la Figure 3.7 montrent qu'en dépit de la grande densité de défauts cristallins, principalement des dislocations partielles observées sur la Figure 3.7.a, la zone interfaciale des puits quantiques AlGa_{0.5}N/GaN reste très lisse. Les Figures 3.7.b et 3.7.c, révèlent des interfaces de haute qualité sans changement abrupt orientés respectivement dans les directions [1 - 100] et [-1-123].

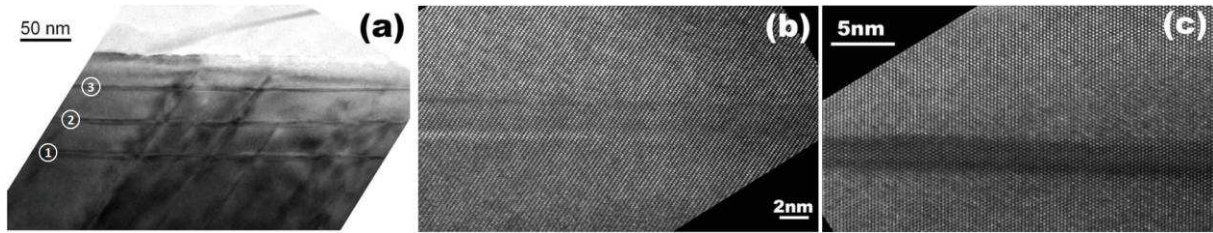


Figure 3.7. Images de microscopie électronique à transmission à haute résolution des échantillons crûs par MBE. (a) La zone des puits quantiques d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{GaN}$ en présence de dislocations partielles (ligne inclinées). Les couches actives sont indiquées par les bulles numérotées. (b) et (c) les interfaces de puits/barrières orientées respectivement dans les directions cristallographiques $[1-100]$ et $[-1-123]$. Les images montrent des interfaces avec une très faible rugosité sans fortes altérations.

3.3. Caractérisations par rayons X

Plan (1-100) – Plan m

La caractérisation expérimentale par diffraction de rayons X (ou XRD, sous l'acronyme anglais de *X-ray diffraction*) est une technique non-destructive qui fournit des informations cristallographiques et structurelles à l'échelle atomique. De plus, elle peut être utilisée pour déterminer une structure périodique par simulation dynamique à partir de l'ajustement de l'intensité diffractée mesurée avec le modèle calculé de la structure.^[22,23] Nous avons des caractérisations faites au L2C par Matthieu Moret et Olivier Briot pour des échantillons à multi-puits (Al, Ga)N/GaN polaire et non-polaire. Le but de ces expériences était de déterminer l'épaisseur des puits et la composition en aluminium du ternaire AlGa_{1-x}N. Une première mesure pour une structure à multi-puits orientée selon la direction polaire du plan (0001) est présentée Figure 3.8.a. La composition en aluminium est donnée par la position du pic de droite. La périodicité des couches puits et barrière est déterminée à partir des minima présents sur la courbe. Les paramètres de la courbe d'ajustement (en rouge) sont indiqués sur la figure. Le même type de mesure a été fait sur un échantillon à multi-puits quantiques non-polaires orienté (1-100), le résultat est présenté sur la Figure 3.8.b avec les paramètres d'ajustements obtenus. Dans ce cas, les minima sur la courbe expérimentale sont beaucoup moins marqués. Ceci traduit un manque de contraste entre les diverses structures en d'autres termes les interfaces de la structure sont assez rugueuses.

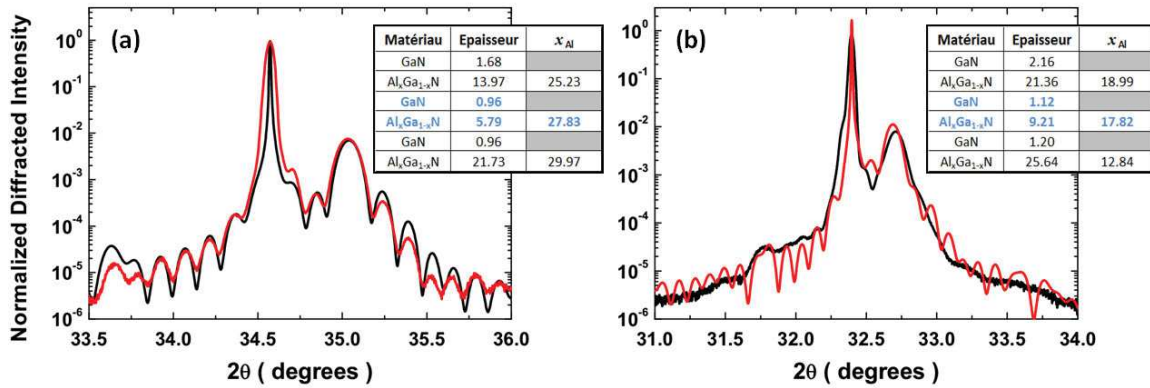


Figure 3.8. Diffraction de rayons X des échantillons crus par MOCVD. (a) Multi-puits quantiques (Al, Ga)/GaN orientés selon la direction du plan polaire (0001) et (b) orientés selon la direction du plan non-polaire (1-100). Les tableaux sont les résultats obtenus pour le fit en rouge des courbes expérimentales.

Plan (11-22)

Pour les échantillons de puits quantiques semi-polaires (11-22), l'équipe du CRHEA a effectués des mesures, en particulier, de la largeur à mi-hauteur (FWHM pour l'acronyme de *full width at half maximum*) des courbes de réflectivité des rayons X (*rocking curves*). Les acquisitions suivant l'axe $\langle 1-100 \rangle$ du GaN semi-polaire présentent une largeur à mi-hauteur maximale et, inversement, les mesures selon l'axe $\langle -1-123 \rangle$ (perpendiculaires à l'axe $\langle 1-100 \rangle$) présentent une FWHM minimale (axes montrés à la Figure 3.4). Les valeurs de la FWHM sont respectivement entre 1500-1800 arcsec et 2800-3300 arcsec pour les mesures suivant l'axe $\langle 1-100 \rangle$ et suivant l'axe $\langle -1-123 \rangle$. La dépendance de la courbe de réflectivité des rayons X avec l'angle azimutal (angle dans le plan (11-22) du GaN semi-polaire) est la conséquence de la nature anisotrope des couches semi-polaires de GaN. L'élargissement du pic de diffraction suivant l'axe $\langle -1-123 \rangle$ est attribué à la désorientation du GaN par rapport à l'axe de croissance et/ou une forte réduction de la longueur de cohérence de la diffraction au long de cet axe qui est affectée par les plans de défauts d'empilements perpendiculaires au faisceau incident.^[12,24]

3.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les échantillons qui seront étudiés dans la suite de ce manuscrit. Deux méthodes de croissances (MOCVD et MBE) sont utilisées pour faire croître ces échantillons. Plusieurs types de substrat ont été nécessaires afin d'obtenir des hétérostructures avec des orientations non conventionnelles. Nos collaborateurs de VCU et du CHREA ont réalisés sur ces échantillons des caractérisations structurales.

La microscopie électronique sur les multi-puits quantiques semi-polaires fabriqués par MOCVD a montré que les bandes identifiées GaN^- sont inclinées de 12° par rapport aux bandes GaN^+ . Cependant, les deux types de bandes non-coalescées sont dirigés au long de [11-20] et l'orientation de ses plans de croissance reste correcte et égale à la direction [1-101]. Pour les puits quantiques orientés (11-22) élaborés par MBE, la microscopie électronique a révélé des nombreux types de défauts cristallins, mais la densité d'imperfections est réduite d'environ un ordre de grandeur en comparaison aux mêmes types de puits présents dans la littérature. La réduction de la densité de défauts est attribuée à une meilleure maîtrise de la croissance à travers la technique de MBE. Deux mécanismes de relaxation plastique ont été observés dans ces échantillons semi-polaires : les fissures et les dislocations inadaptées. Pour les interfaces d'AlN/GaN, les deux mécanismes sont présents, mais aux interfaces d'AlGa_{0.5}N/AlN, ce sont uniquement les dislocations inadaptées qui relaxent la structure. Egalement, les interfaces des puits quantiques d'Al_{0.5}Ga_{0.5}N/GaN sont de haute qualité, et elles se montrent très lisses et sans changement abrupt aux images de microscopie électronique. Par contre, la diffraction des rayons X prouve que les interfaces des multi-puits quantiques non-polaires élaborés par MOCVD sont rugueuses. Cette caractérisation par rayons X a aussi montré que la courbe de basculement a une forte dépendance de l'angle azimutal d'inspection due à la nature anisotropique des couches semi-polaires de GaN.

Bibliographie

1. S.S. Park, I.-W. Park and S.H. Choh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1141 (2000).
2. M.K. Kelly, R.P. Vaudo, V.M. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher and M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217 (1999).
3. K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, K. Uematsu, H. Kasai, N. Matsumoto, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Seki, *Proc. 21st Century COE Joint Workshop on Bulk Nitrides, IPAP Conf. Series 4*, 32 (2003).
4. "Non-polar Bulk GaN Substrates" dans le catalogue de produits de Kyma technologies. Consulté le 06/03/2015. Disponible : <http://www.kymatech.com/our-products/materials/40-bulk-materials/70-bulk-gan-non-polar-substrates>
5. S. Okur, K. Jarašiūnas, S. Hafiz, J. Leach, T. Paskova, V. Avrutin, H. Morkoç and Ü. Özgür, *Proc. of SPIE Vol.* **8625**, 86252D (2013).
6. K. Hiramatsu, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 6961 (2001).
7. P. Gibart, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 667 (2004).
8. Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **242**, 82 (2002).
9. N. Izyumskaya, S. J. Liu, V. Avrutin, S. Okur, F. Zhang, Ü. Özgür, H. Morkoç, S. Metzner, C. Karbaum, F. Bertram, J. Christen and D. J. Smith, *Proc. SPIE* **8262**, 826224 (2012).
10. N. Izyumskaya, F. Zhang, S. Okur, T. Selden, V. Avrutin, Ü. Özgür, S. Metzner, C. Karbaum, F. Bertram, J. Christen and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **114**, 113502 (2013).
11. D. Rosales, T. Bretagnon, B. Gil, A. Kahouli, J. Brault, B. Damilano, J. Massies, M.V. Durnev and A.V. Kavokin, *Phys. Rev. B* **88**, 125437 (2013).
12. D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, J. Brault, P. Vennéguès, M. Nemoz, P. de Mierry, B. Damilano, J. Massies, and P. Bigenwald, *J. Appl. Phys.* **108**, 024303 (2015).
13. G. Cao, "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Imperial College Press, London (2004).
14. D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, B. Guizal, F. Zhang, S. Okur, M. Monavarian, N. Izyumskaya, V. Avrutin, Ü. Özgür, H. Morkoç and J.H. Leach, *J. Appl. Phys.* **115**, 073510 (2014).
15. D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, B. Guizal, N. Izyumskaya, M. Monavarian, F. Zhang, S. Okur, V. Avrutin, Ü. Özgür and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **116**, 093517 (2014).
16. A. Kahouli, N. Kriouche, J. Brault, B. Damilano, P. Vennéguès, P. de Mierry, M. Leroux, A. Courville, O. Tottereau and J. Massies, *J. Appl. Phys.* **110**, 084318 (2011).
17. P. Vennéguès, Z. Bougrioua and T. Guehne, *Jpn. J. Appl. Phys* **46**, 4089 (2007).
18. A.E. Romanov, E.C. Young, F. Wu, A. Tyagi, C.S. Gallinat, S. Nakamura, S.P. DenBaars and J.S. Speck, *J. Appl. Phys.* **109**, 103522 (2011).
19. E.C. Young, F. Wu, A.E. Romanov, A. Tyagi, C.S. Gallinat, S.P. DenBaars, S. Nakamura, and J.S. Speck, *Appl. Phys. Express* **3**, 011004 (2010).
20. K. Ito, K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **104**, 533 (1990).
21. E.C. Young, A.E. Romanov, C.S. Gallinat, A. Hirai, G.E. Beltz, and J.S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 041913 (2010).
22. C. Esnouf, "Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X et électronique", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2011).
23. E.E. Fullerton, I.K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 9292 (1992).
24. J.-J. Wu, K. Okuura, K. Fujita, K. Okumura, H. Miyake and K. Hiramatsu, *J. Cryst. Growth* **311**, 4473 (2009).

Chapitre IV

Etude de l'anisotropie de la réponse optique des multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN

4.1	Modélisation de la bande de valence	68
4.1.1	Les relations de dispersion des orientations non-polaires et semi-polaires.....	69
4.1.1.1	Plan (1-100) – Plan <i>m</i>	69
4.1.1.2	Plan (1-101) – Plan <i>s</i>	69
4.1.1.3	Comparaison des relations de dispersion	70
4.1.2	Les forces d'oscillateur des transitions optiques	71
4.1.2.1	Plan (1-100) – Plan <i>m</i>	71
4.1.2.2	Plan (1-101) – Plan <i>s</i>	73
4.2	Anisotropie expérimentale de la réponse optique	74
4.2.1	Plan (1-100) – Plan <i>m</i>	75
4.2.2	Plan (1-101) – Plan <i>s</i>	80
4.3	Conclusions	81

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'étude détaillée de la polarisation de la réponse optique des puits quantiques crûs à VCU sur des plans d'orientation non-polaire (plan *m*) et semi-polaire (plan *s*). Il est bien établi, à partir de la théorie de groupes, l'existence d'un comportement anisotrope des émissions optiques des matériaux wurtzite crûs selon des orientations non-polaires ou semi-polaire.^[1,2] Nous anticipons que de telles prédictions sont aussi valables pour les nanostructures crûes sur ces plans.

L'anisotropie des réponses optiques de nanostructures de GaN crûes selon des orientations non-polaires est un résultat qui a fait l'objet de publications par plusieurs équipes depuis quelques années. Par exemple, des résultats publiés pour des puits quantiques AlN/GaN et (Al, Ga)N/GaN orientés selon la direction [11-20] du plan α confirment le comportement anisotrope de ces nanostructures non-polaires.^[3,4] Plus récemment, l'étude de puits quantiques (Al, Ga)N/GaN riche en aluminium et orienté plan *m* ont révélé un comportement similaire.^[5]

Cependant, pour la bonne interprétation des mesures expérimentales, il est indispensable d'abord d'analyser la structure de la bande de valence pour comprendre les mécanismes de recombinaison excitonique impliqués dans les cas des orientations non-polaires et semi-polaires. Pour cela nous avons fait des calculs en collaboration avec B. Guizal du L2C. Il faut dans un premier temps calculer les valeurs et les vecteurs propres de l'Hamiltonien de la bande de valence dans la direction de croissance (cf. § 2.2.3.3.). A partir de là, nous connaissons la décomposition des fonctions propres sur le repère d'axes cartésiens lié à la surface et nous pouvons calculer les forces d'oscillateurs pour chacune des directions accessibles par l'expérience. Remarquons également que cette étude repose essentiellement sur des mesures de photoluminescences à basse température et, dans ce cas, seul les états de plus basse énergie sont peuplés.

4.1 Modélisation de la bande de valence

Notre étude de la bande de valence pour des orientations non-polaires et semi-polaires est faite dans le contexte des recombinaisons bande à bande. Pour cela, nous utilisons la description de la bande valence trois fois dégénérée donnée dans l'expression 2.14 du Chapitre II. Pour des puits quantiques crûs sur des plans d'orientations non-polaires ou semi-polaires, la quantification du vecteur d'onde se fait dans la direction \vec{W} perpendiculaire aux plans (cf. § 2.2.3.3.). En effet, la quantification est la conséquence de la rupture de symétrie de translation dans cette direction. La Figure 4.1 montre un schéma des deux orientations de la structure wurtzite (avec les axes cartésiens et cristallographiques) modélisées dans le contexte des recombinaisons bande à bande.

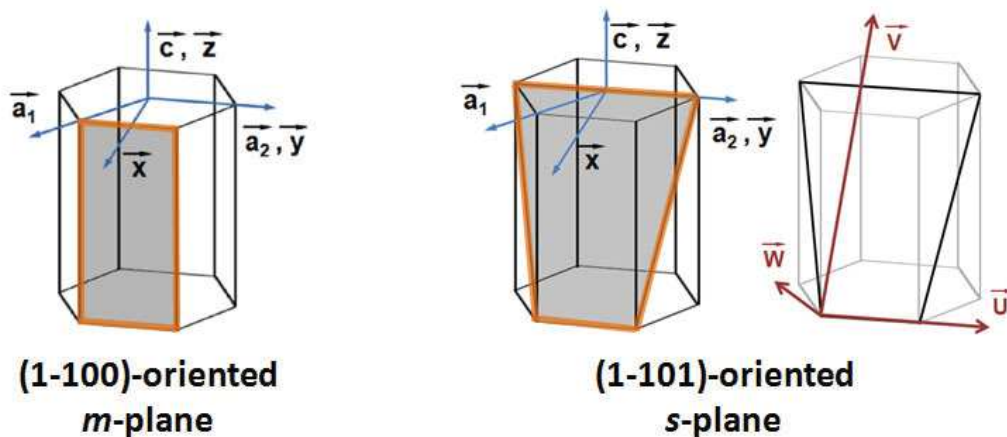


Figure 4.1. Représentation schématique des plans m et s de la wurtzite. Les axes cartésiens ($\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$) et cristallographiques ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{c}$) sont également représentés. Pour le plan s est aussi tracé le repère ($\vec{U}, \vec{V}, \vec{W}$) composé par les axes coplanaires \vec{U} et \vec{V} , et l'axe \vec{W} perpendiculaire au plan.

4.1.1 Les relations de dispersion des orientations non-polaires et semi-polaires

4.1.1.1 Plan (1-100) – Plan m

Dans ce cas, la direction perpendiculaire au plan non-polaire m coïncide avec l'axe \vec{x} du système cartésien (Figure 4.1). Ainsi, le vecteur d'onde dans la direction quantifiée $\vec{W} = \vec{x}$ est $\vec{k} = k_x$ et les valeurs des autres composants sont non-quantifiées nulles ($k_y = k_z = 0$). L'expression 2.14 de l'hamiltonien de la bande valence dans la base des fonctions sphériques des états de Bloch type p sans spin et les états de l'opérateur de spin peuvent s'écrire alors de façon simple par deux matrices identiques 3x3 suivantes :

$$\begin{bmatrix} \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_2 + A_4)k_x^2 & -\frac{\hbar^2}{2m_0}A_5k_x^2 & 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m_0}A_5k_x^2 & \Delta_1 - \Delta_2 + \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_2 + A_4)k_x^2 & \sqrt{2}\Delta_3 \\ 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & \frac{\hbar^2}{2m_0}A_2k_x^2 \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

où Δ_1 est le paramètre relatif au champ cristallin et les termes Δ_2 et Δ_3 représentent l'interaction spin-orbite. De plus, la symétrie du groupe cristallin hexagonal est altérée par l'utilisation de cette nouvelle orientation cristalline non-polaire [1-100]. La symétrie hexagonale C_{6V} du cristal se voit ainsi réduite à une symétrie C_{2V} de type orthorhombique. Les transitions bande à bande de cette nouvelle symétrie ne sont plus gouvernées par les règles traditionnelles de la wurtzite (§ 2.2.3). Cette expression 4.1 est écrite en fonction des paramètres de Luttinger A_i de la masse effective. En effectuant un changement de base, pour écrire ces expressions dans le repère cartésien (x, y, z) , l'expression 4.1 devient :

$$\begin{bmatrix} \Delta_1 + \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_2 + A_4)k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0}A_5k_x^2 & i\Delta_2 & -\Delta_3 \\ -i\Delta_2 & \Delta_1 + \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_2 + A_4)k_x^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0}A_5k_x^2 & -i\Delta_3 \\ -\Delta_3 & i\Delta_3 & \frac{\hbar^2}{2m_0}A_2k_x^2 \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

4.1.1.2 Plan (1-101) – Plan s

Pour le cas de l'orientation du plan semi-polaire (1-101), la rupture de symétrie de translation dans la direction \vec{W} quantifie le vecteur d'onde \vec{k} qui s'exprime en fonction des composantes cartésiennes comme suit :

$$\vec{\kappa} = \frac{2c}{\sqrt{3a^2+4c^2}} \kappa_x + \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{3a^2+4c^2}} \kappa_z \quad (4.3)$$

où a et c sont les paramètres cristallographiques de la wurtzite.

La relation de dispersion de la bande valence dans ce cas est décrite par l'hamiltonien sous la forme d'une matrice conjuguée 3x3 :

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \mp iH_{13} \\ H_{12} & H_{22} & \sqrt{2}\Delta_2 \mp iH_{13} \\ \pm iH_{13} & \sqrt{2}\Delta_2 \pm iH_{13} & H_{33} \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

avec les composants matricielles suivantes :

$$\begin{aligned} H_{11} &= \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{3a^2(A_1+A_3)+4c^2(A_2+A_4)}{3a^2+4c^2} \kappa^2 \\ H_{22} &= \Delta_1 - \Delta_2 + \frac{3a^2(A_1+A_3)+4c^2(A_2+A_4)}{3a^2+4c^2} \kappa^2 \\ H_{33} &= \frac{3a^2A_1+4c^2A_2}{3a^2+4c^2} \kappa^2 \\ H_{12} &= \frac{4c^2A_5}{3a^2+4c^2} \kappa^2 \\ H_{13} &= \frac{2\sqrt{3}acA_6}{3a^2+4c^2} \kappa^2 \end{aligned}$$

et $\kappa = -i\hbar \frac{\partial}{\partial W}$.

4.1.1.3 Comparaison des relations de dispersion

Le tracé des relations de dispersion de la bande de valence en fonction de κ pour les orientations non-polaires et semi-polaires sont présentées dans la Figure 4.2. Ces relations calculées pour les plans non-polaire et semi-polaire sont comparées à celle du plan polaire (0001). L'ensemble des relations de dispersion montre une allure similaire pour les trois orientations. Pour les faibles valeurs du vecteur κ un comportement d'anti-croisement est présent pour les trois niveaux énergétiques (nommés 1, 2 et 3). L'allure des courbes devient de plus en plus parabolique avec l'augmentation de κ . Dans tous les cas, les relations indiquent que les deux niveaux à plus haute énergie (niveaux 1 et 2) sont conformés par de trous lourds et le niveau 3 est constitué par de trous légers.

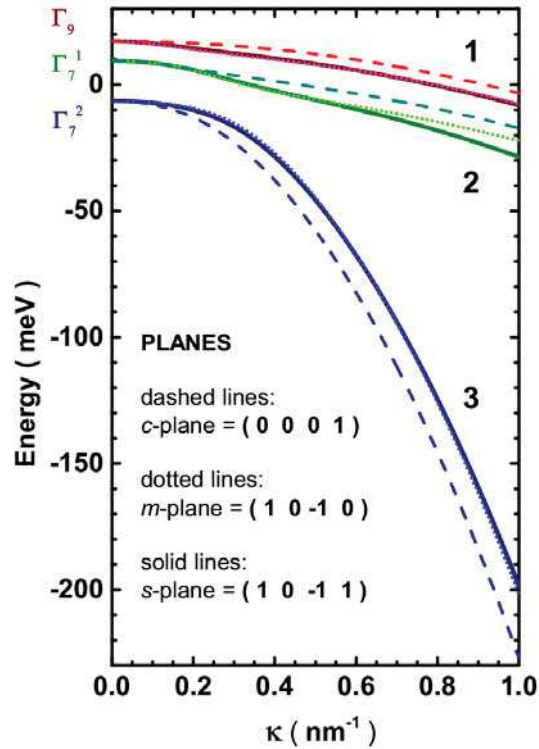


Figure 4.2. Relations de dispersion des trois bandes de valence (identifiées 1, 2 et 3) en fonction du vecteur d'onde κ pour différentes orientations : les lignes discontinues pour l'orientation polaire (0001) ; lignes en pointillées pour la non-polaire (1-100) ; lignes continues pour la semi-polaire (1-101).

4.1.2 Les forces d'oscillateur des transitions optiques

Nous nous intéressons maintenant aux calculs de la composition des états propres en fonction états de Bloch $|\bar{x}\rangle$, $|\bar{y}\rangle$ et $|\bar{z}\rangle$. Les forces d'oscillateur des transitions sont proportionnelles au carré du recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous multiplié par le carré des coefficients projetés sur le système d'axes associé à la surface considérée. Dans notre modélisation, nous n'avons pas calculé les fonctions d'onde. Nous prendrons en première approximation que le second facteur (le carré des coefficients projetés) pour les calculs forces d'oscillateur. L'évolution des forces d'oscillateurs est un repère pour identifier les transitions optiques permises par la symétrie et ainsi d'établir les règles de sélection en fonction de la polarisation des photons.

4.1.2.1 Plan (1-100) – Plan m

Pour le cas du plan non-polaire, le système $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$ qui repère le plan de croissance correspond au repère cartésien (Figure 4.1). Dans cette partie, nous utiliserons donc la nomenclature x , y et z dans notre discussion. La magnitude de chaque transition bande à bande est représentée pour les polarisations x , y et z des photons émis sur la Figure 4.3.

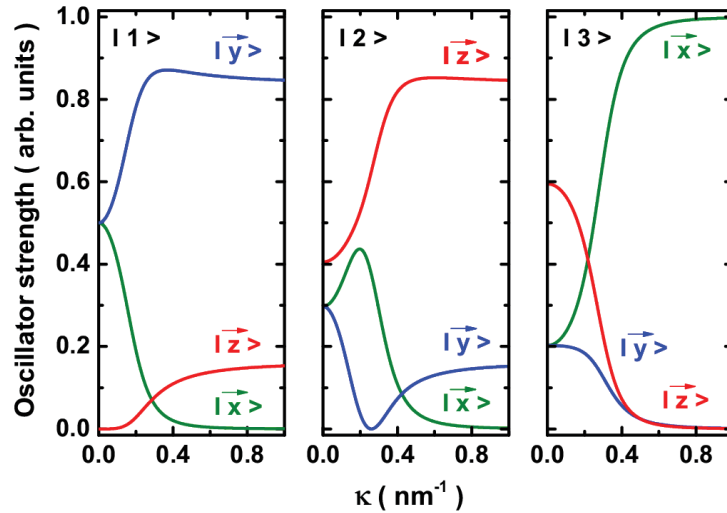


Figure 4.3. Force d'oscillateur des états propres sur les états de Bloch $|\vec{x}\rangle$, $|\vec{y}\rangle$ et $|\vec{z}\rangle$ pour les trois niveaux de la bande de valence en fonction de κ pour l'orientation non-polaire (1-100).

Pour plus de clarté, nous avons tracé l'évolution des forces d'oscillateur en fonction du vecteur κ sur la Figure 4.4 pour les différentes configurations accessibles expérimentalement. Nous pouvons à partir de ces calculs établir les règles de sélection des transitions excitoniques en fonction de la polarisation des photons.

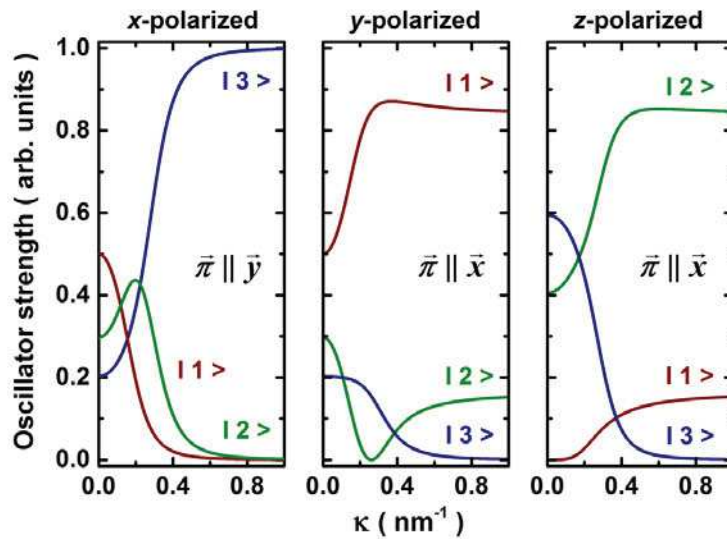


Figure 4.4. Force d'oscillateur des transitions en fonction de κ pour l'orientation non-polaire (1-100). Trois cas de polarisation des photons sont envisagés : la polarisation x (vecteur de Poynting $\vec{\pi} \parallel \vec{y}$), et les polarisations y et z (vecteur de Poynting $\vec{\pi} \parallel \vec{x}$).

Dans cette discussion, nous nous limiterons aux cas correspondants aux mesures expérimentales que nous avons faites. Nous regarderons le cas où le vecteur de Poynting $\vec{\pi} \parallel \vec{x}$ et aux polarisations y et z de la lumière émise. Nous avons analysé des expériences de photoluminescence, dans ce cas, seul les transitions de plus basses énergies participent aux spectres. Ce sont les transitions entre les états

de la bande de conduction et les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ de la bande de valence. De plus, deux cas extrêmes nous intéressent : le cas des faibles valeurs du vecteur κ qui nous donne des informations sur la polarisation de la réponse optique du substrat de GaN ; le cas des fortes valeurs du vecteur κ correspond à la réponse optique des puits de GaN.

Commençons par nous intéresser à la polarisation de la réponse optique du substrat. Considérons d'abord la transition fondamentale, de l'état $|1\rangle$, elle domine dans la polarisation y alors qu'elle est très faible dans la polarisation z . Le degré de polarisation est proche de 100 %. La force d'oscillateur de la seconde transition, de l'état $|2\rangle$, varie très peu d'une polarisation à l'autre, nous pouvons estimer un taux de polarisation d'environ -14 %.

Le degré de polarisation de la photoluminescence du puits peut être évalué de la même manière en considérant les vecteurs κ suffisamment grands. Les deux transitions présentent un degré de polarisation équivalent de l'ordre de 70 % en opposition de phase. L'intensité de la transition fondamentale est maximale en polarisation y et minimale en polarisation z . Pour la seconde transition nous devons observer l'inverse.

4.1.2.2 Plan (1-101) – Plan s

Pour l'orientation (1-101), le scénario est différent car les coordonnées utilisées pour repérer le plan semi-polaire sont maintenant les vecteurs $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$ qui ne se confondent plus avec le repère cartésien (x, y, z) utilisé pour le calcul sur la structure hexagonale de la wurtzite (voir la Figure 4.1). Les forces d'oscillateur sont présentées sur la Figure 4.5 en fonction du vecteur κ dans le repère cartésien (x, y, z) .

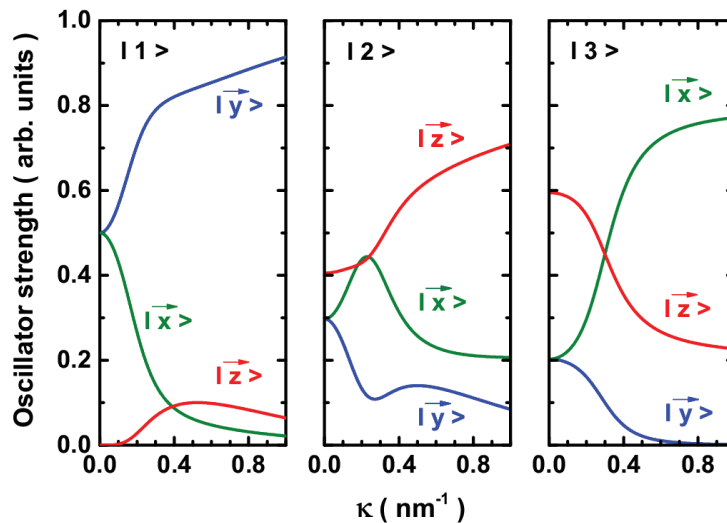


Figure 4.5. Force d'oscillateur des transitions en fonction de κ pour l'orientation non-polaire (1-101) dans le repère (x, y, z) .

Pour obtenir des informations pertinentes, il faut projeter les résultats calculés dans le repère cartésien (x, y, z) sur le repère lié à la surface $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$ et, comme précédemment, regrouper ces informations selon les différentes configurations accessibles expérimentalement. La Figure 4.6 montre les forces d'oscillateur des trois transitions bande à bande en fonction de κ dans ce repère.

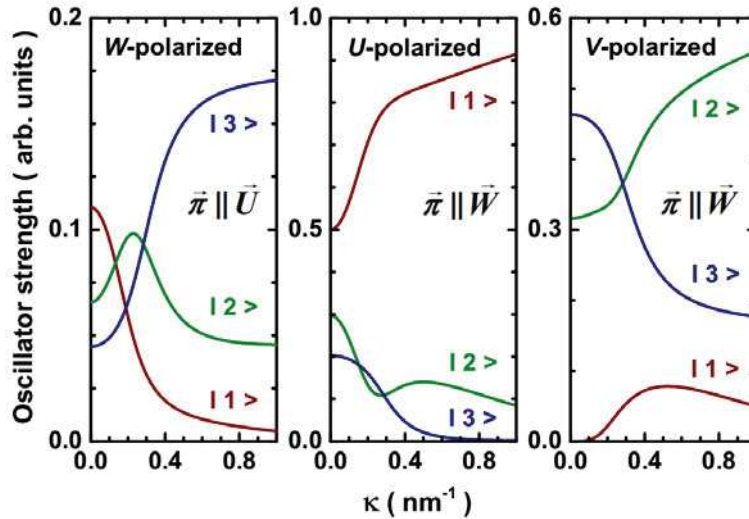


Figure 4.6. La force d'oscillateur des transitions bande à bande par rapport à la polarisation des photons. La représentation montre les variations de la force d'oscillateur pour l'orientation semi-polaire (1-101) en fonction de κ . Les polarisations \vec{W} (avec un vecteur de Poynting $\vec{\pi} \parallel \vec{U}$), et les polarisations \vec{U} et \vec{V} (avec $\vec{\pi} \parallel \vec{W}$) sont présentées respectivement dans la figure de gauche à droite.

Pour ce qui concerne la polarisation de la réponse du substrat, il n'y a pas de différence par rapport au plan m puisque tous se passe au voisinage du centre de la zone de Brillouin.

En ce qui concerne la réponse optique des puits, les prédictions sont différentes de celles que nous avons donné pour le plan m . La transition fondamentale (état $|1\rangle$) est très fortement polarisée (90 %), elle domine dans la polarisation \vec{U} et devient quasi inexistante dans la polarisation \vec{V} . La seconde transition est moins polarisée (-66 %), elle domine dans la polarisation \vec{V} .

Nous allons maintenant poursuivre par la présentation des résultats expérimentaux obtenus à partir de mesures de photoluminescence.

4.2 Anisotropie expérimentale de la réponse optique

Nous présentons ici les mesures expérimentales de l'anisotropie de la réponse optique des multi-puits quantiques non-polaires et semi-polaires crûs à VCU. Pour déterminer le taux d'anisotropie, nous analysons les spectres de photoluminescence récoltés dans la direction perpendiculaire au plan de croissance, c'est-à-dire, que le vecteur de Poynting ($\vec{\pi}$) des photons collectés est orienté selon la direction \vec{W} . Cette direction est confondue avec la direction \vec{x} dans le cas du plan m .

La longueur d'onde d'excitation est fixée à 266 nm (4.66 eV). La taille de spot du laser focalisé est de 100 μm de diamètre. L'échantillon est refroidi à 8 K dans un cryostat à circuit fermé d'hélium. La lumière collectée est dispersée par un spectromètre de 500-mm de focale équipé d'un réseau de 150 g/mm et détectée par une caméra CCD. L'ensemble est piloté par un ordinateur. A partir de ce montage expérimental, seul les photons $\vec{\pi} \parallel \vec{W}$ peuvent être collectés. Il ne permet pas de collecter la lumière émise dans la direction de la tranche, à savoir dans les polarisations perpendiculaires au plan de croissance. Nous polarisons linéairement et de manière sélective le champ électrique de l'émission de photoluminescence grâce à un polariseur composé par deux cristaux biréfringents. Le réglage des cristaux se fait en fonction d'un angle associé à l'orientation du champ électrique de la lumière (perpendiculaire à l'axe de propagation). Cette orientation est appelée direction de polarisation linéaire.

4.2.1 Plan (1-100) – Plan m

La Figure 4.7 réunit les spectres de photoluminescence mesurés à basse température en fonction de l'orientation du champ électrique des photons émis. Les orientations de la figure varient entre 0 et 180°, avec une origine des angles orientée parallèlement à la direction \vec{y} (appelé polarisation y).

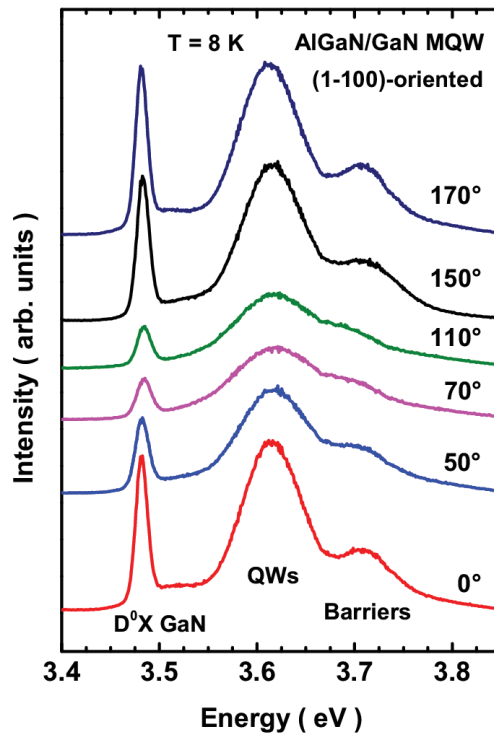


Figure 4.7. Photoluminescence mesurée à 8 K en fonction de l'orientation du champ électrique du signal. Le spectre à 0° représente l'émission des photons de polarisation y . Trois raies caractérisent cette série de spectres : les recombinaisons radiatives de l'exciton lié au donneur dans le GaN (D^0X) ; les recombinaisons radiatives dans le multi-puits quantiques de GaN ; et les barrières de $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$.

Les spectres de la Figure 4.7 sont composés de trois raies. L'ensemble du spectre de l'échantillon est sensible à la polarisation. Les intensités sont maximales pour les angles proches de la direction y et minimales pour des angles proches de 90° . Une première conclusion est que l'ensemble du spectre présente une même anisotropie. Nous pouvons maintenant nous intéresser à chacune des raies séparément.

Le pic à plus basse énergie correspond aux photons émis lors de la recombinaison des porteurs dans le substrat autosupporté de GaN. Elle correspond à la recombinaison radiative de l'exciton lié à un donneur neutre D^0X .^[6] L'émission du D^0X est centrée à 3.480 eV pour $\vec{E} \parallel \vec{y}$ (angle de 0°) et son intensité est aussi maximale pour cette polarisation y . Les donneurs peu profonds dans le GaN sont l'oxygène, le sulfure, et le sélénium en sites d'azote. Le silicium en site III est l'impureté qui est probablement la plus fréquente avec l'oxygène en site V.^[6]

Les deux pics suivants à 3.616 eV et 3.709 eV, séparés de seulement 93 meV, concernent respectivement la recombinaison des excitons confinés dans les multi-puits quantiques et dans les barrières (Al, Ga)N. Les élargissements spectraux de ces deux raies, puits et barrières, sont très similaires et sont respectivement de 61 et 69 meV. Du fait de la valeur importante des largeurs à mi-hauteur et de la faible séparation spectrale de ces pics, le spectre présente une malencontreuse superposition entre les émissions des puits et des barrières. La largeur du pic associé aux barrières est toujours dans le cas d'un alliage ternaire importante, cette largeur traduit le désordre d'alliage. Par contre dans le cas du puits, composé binaire dans ce cas, la largeur est le reflet de la qualité des interfaces. En effet, pour des puits fin, c'est notre cas, la fluctuation d'une monocouche entraîne une variation de l'ordre de plusieurs dizaines de meV de l'énergie de confinement des porteurs. De plus, la rugosité des interfaces, mise en évidence par la diffraction de rayons X (cf. § 3.3), modifie substantiellement les énergies de confinement et conduit à la mesure de raies particulièrement larges. D'une manière alternative, nous dirons qu'elle produit un fort élargissement inhomogène.

L'anisotropie optique est illustrée par la Figure 4.8, où nous avons reporté sur un diagramme polaire les intensités d'émission de photoluminescence mesurées à basse température pour chacun des pics en fonction de l'angle de polarisation du champ électrique des photons collectés. Cette présentation polaire montre un comportement similaire pour les réponses optiques du substrat de GaN, des multi-puits, ainsi que pour les barrières (Al, Ga)N. Les intensités sont maximales pour $\vec{E} \parallel \vec{y}$ et minimales pour $\vec{E} \parallel \vec{z}$ (polarisation z). Le degré de polarisation (*DOP*, acronyme de *degree of polarization*) est défini par l'expression suivante :

$$DOP = \frac{I_y - I_z}{I_y + I_z} \times 100 \quad (4.5)$$

où I_y et I_z sont les intensités aux polarisations y et z . Le degré de polarisation calculé pour le pic D⁰X dans le GaN est de 72 %. Ce résultat correspond à la valeur attendue pour un matériau dans lequel l'axe \vec{c} de la structure wurtzite (ici axe z) est contenu dans le plan de croissance. Ce résultat valide également la procédure que nous avons mise en œuvre pour mesurer l'anisotropie optique des hétérostructures. Le degré de polarisation de la raie associée aux puits quantiques est seulement de 38 %, très similaire au 39 % déterminé pour celle des barrières. Ces degrés sont plus bas que la valeur attendue pour un matériau non-polaire.

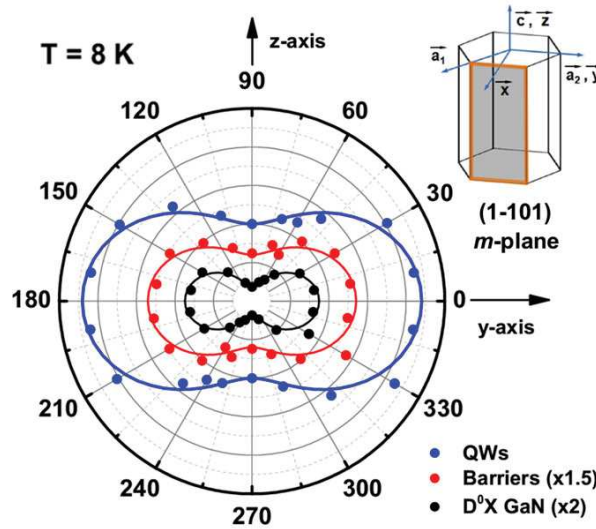


Figure 4.8. Représentation en coordonnées polaires de l'intensité de photoluminescence mesurée à 8 K en fonction de l'angle de polarisation du champ électrique de la lumière émise. Le graphique est accompagné du repère des orientations cristallographiques du plan m dans la structure hexagonale de la wurtzite.

Dans ces expériences à basse température, nous avons aussi repéré l'existence d'un décalage d'énergie de 5 meV entre la polarisation $\vec{E} \parallel \vec{y}$ et $\vec{E} \parallel \vec{z}$ (intensités maximale et minimale respectivement) pour la raie associée à la recombinaison D⁰X du GaN. Cette remarque est illustrée par la Figure 4.9. Ce décalage en énergie démontre que cette raie est due à la contribution des transitions entre les états de la bande de conduction et les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ de la bande de valence. Notre résultat expérimental du DOP , qui est inférieur à la prédiction théorique pour la transition fondamentale, s'explique en prenant en compte le fait que nous avons une composition des taux de polarisation de ces deux transitions.

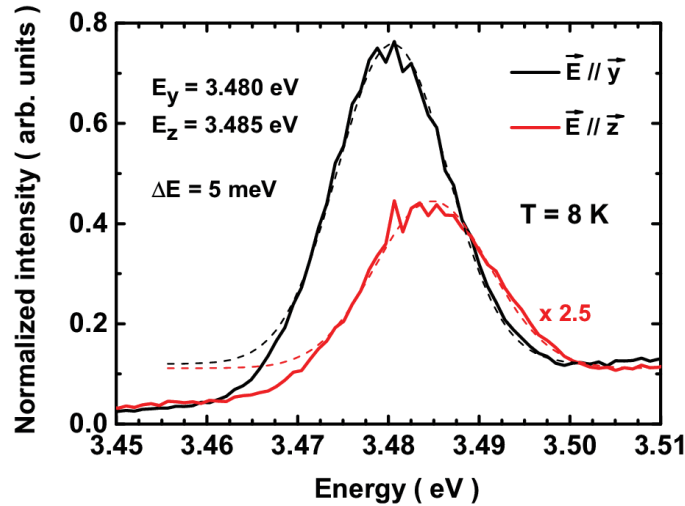


Figure 4.9. Photoluminescence mesurée à 8 K du D⁰X du GaN pour les polarisations γ (en noir) et z (en rouge). La figure montre un écart de 5 meV entre les énergies d'émission (à l'axe de symétrie des gaussiennes) entre les deux polarisations.

Nous avons poursuivi l'étude de l'anisotropie de la réponse optique de cet échantillon par des mesures à température ambiante. Dans ce cas, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, l'émission radiative de la barrière est tuée par les phénomènes non-radiatifs. Afin de réduire également les effets de désordre aux rugosités d'interfaces, nous avons utilisé un montage de micro-photoluminescence (μ PL). Dans ce cas, le spot laser a un diamètre d'environ 1 μ m. La photo-excitation continue est assurée par un laser HeCd à 325 nm (3.81 eV). Ces mesures ont été faites durant mon séjour à VCU. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.10.

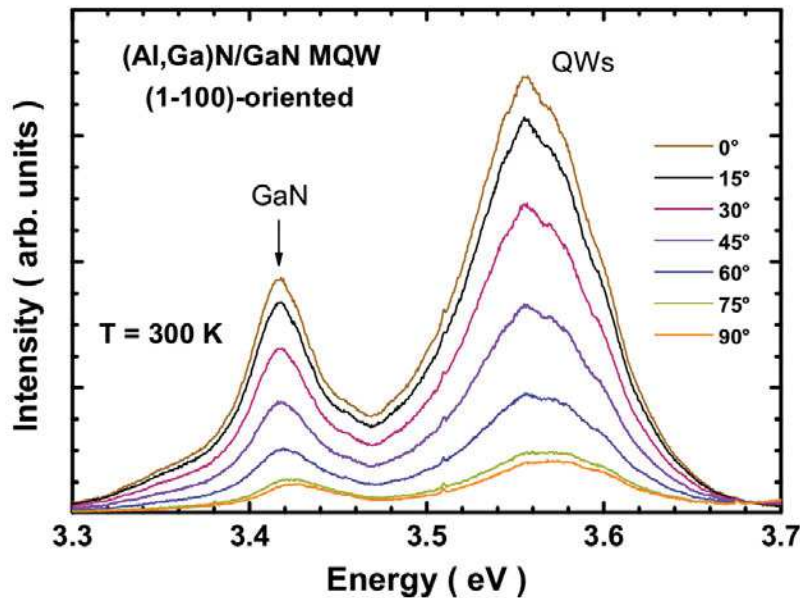


Figure 4.10. Micro-photoluminescence à 300 K pour une gamme d'angles de polarisation de la lumière émise. Les angles à 0 et 90° représente respectivement les polarisations γ et z .

Nous constatons un déplacement vers les hautes énergies du spectre lorsque la polarisation varie entre 0° et 90° accompagné d'une diminution de l'intensité du signal de photoluminescence. Ce décalage sur la raie du GaN correspond à celui mesuré à basse température. La largeur à mi-hauteur de la réponse des puits varie également avec la polarisation. Nous avons réussi à déconvoluer cette raie en deux gaussiennes centrées l'une à 3.557 eV et l'autre à 3.590 eV de largeur à mi-hauteur de 90 meV. La différence en énergie entre ces deux contributions est de l'ordre de 30 meV. Cette valeur correspond à ce qui est attendu pour le décalage en énergie entre les deux transitions bande de conduction et les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ de la bande de valence dans le puits. Un exemple de cette analyse est présenté sur la Figure 4.11 dans les deux polarisations y et z .

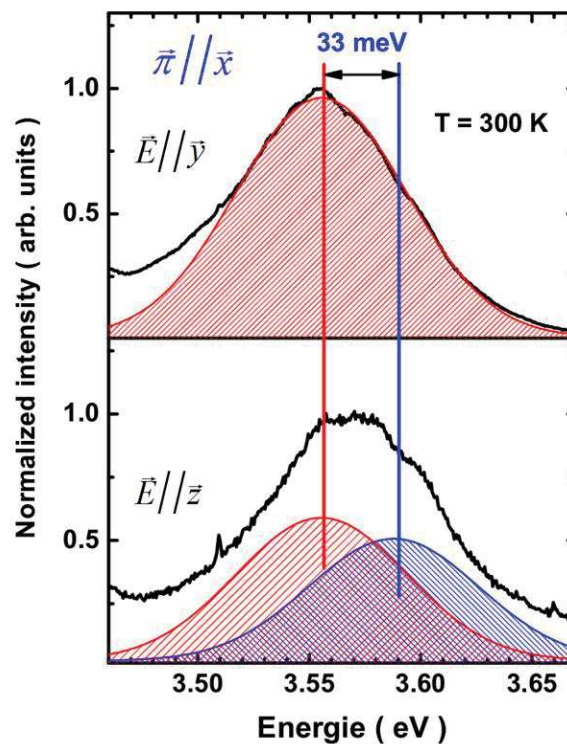


Figure 4.11. Spectre normalisé de micro-photoluminescence à 300 K pour les polarisations y et z . Le rapport entre les maxima d'intensité de ces deux spectres est de 7.6. Cette mesure bien résolue, permet la déconvolution du signal des puits quantiques en deux émissions : une à 3.557 eV, pour la transition impliquant l'état haute énergie $|1\rangle$ de la bande valence (en rouge), et autre à 3.590 eV, pour la transition correspondant à $|2\rangle$ (en bleu).

Les intensités de ces deux pics en fonction de l'angle de polarisations sont présentées sur le diagramme polaire de la Figure 4.12. Ces raies correspondent aux recombinaisons excitoniques entre le niveau le plus bas de la bande de conduction et les niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ de la bande de valence. Les degrés de polarisation déduits des mesures sont respectivement de 82 % et -78 %. Ce résultat est en bon accord avec les règles de sélections établies par le calcul des forces d'oscillateur du plan m (cf. § 4.1.2.1).

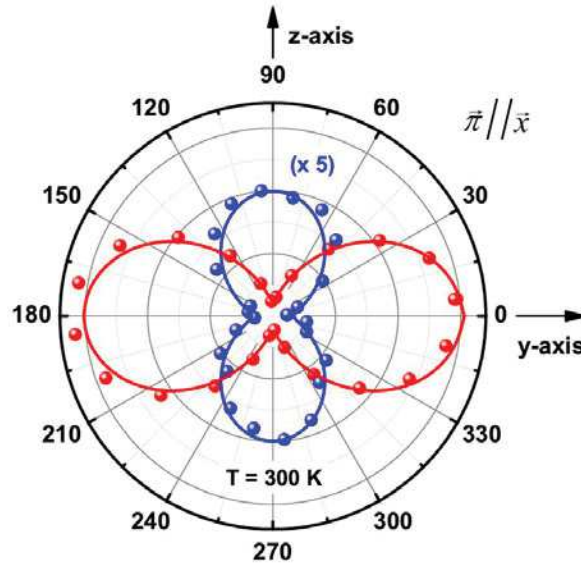


Figure 4.12. Représentation en coordonnées polaires de l'intensité de photoluminescence mesurée à 300 K en fonction de l'angle de polarisation du champ électrique de la lumière émise pour les deux raies composant la réponse des puits quantiques non-polaires orientés plan m .

4.2.2 Plan (1-101) – Plan s

Des expériences de photoluminescence similaires ont été réalisées pour les multi-puits quantiques orientés selon le plan semi-polaire (1-101). Pour ces échantillons, les spectres de photoluminescence comportent également trois pics associés, dans l'ordre des énergie croissantes, à la réponse du pseudo-substrat de GaN, des puits quantique et de la barrière de (Al, Ga)N. Les spectres, dans les deux polarisation (\vec{U} et \vec{V}), sont présentés sur la Figure 4.13.a. Comme dans le cas du plan m , la photoluminescence est anisotrope et présente un maximum dans la polarisation \vec{U} , qui, rappelons-le, est confondue avec la direction \vec{y} du repère cartésien. Ce résultat est en bon accord qualitatif avec les prévisions du calcul (cf. § 4.1.2.2).

A priori, la différenciation des raies d'émission est difficile à cause du recouvrement entre les raies. L'élargissement inhomogène de la photoluminescence pour cette orientation serait aussi associé aux variations dans l'énergie d'émission de puits (de l'ordre de plusieurs meV) dues à une forte rugosité aux interfaces (Al, Ga)N/GaN. Cette observation sera discutée à nouveau au Chapitre 5, à propos des résultats de la photoluminescence en fonction de la température.

La Figure 4.13.a montre, de manière moins évidente que pour le cas non-polaire, le déplacement énergétique (d'environ 5 meV) qui se produit sur la raie correspondant à l'émission du GaN massif. Nous retrouvons pour la réponse du substrat un résultat similaire à celui du plan non-polaire.

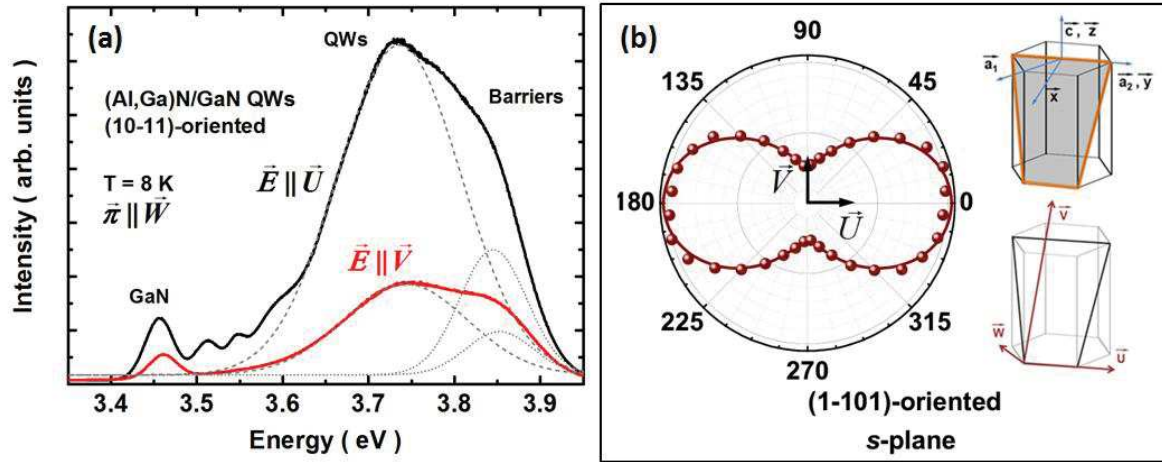


Figure 4.13. (a) Photoluminescence en polarisation $\vec{E} \parallel \vec{U}$ (intensité maximale) et $\vec{E} \parallel \vec{V}$ (intensité minimale) des multi-puits semi-polaires orientés (1-101) mesurée à une température de 8 K. (b) Représentation en coordonnées polaires de l'intensité de photoluminescence à 8 K des multi-puits (Al, Ga)N/GaN en fonction de la polarisation. Les principaux axes utilisés pour le repère des plans de croissance des puits sont tracés dans la structure hexagonale (à droite) et dans la représentation polaire.

Le degré de polarisation calculé à partir des données expérimentales (représentées sur la Figure 4.13.b) pour nos multi-puits quantiques orientés selon le plan semi-polaire est de 58 %. Cette valeur est compatible avec notre analyse théorique de la polarisation des transitions pour le plan s . En effet, les deux transitions à plus basse énergie sont polarisées en opposition de phase et nous avons montré que dans le cas du plan m , ces deux transitions participent à la raie de photoluminescence. De plus, il est très difficile de déconvoluer la réponse des barrières de celles des puits. La superposition des raies est facilement observable sur la Figure 4.13.a.

4.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude détaillée de l'anisotropie de la réponse optique des multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN élaborées par MOCVD. Les résultats obtenus à partir de mesures de photoluminescence ont été comparés à des calculs de force d'oscillateur.

Pour les deux orientations, plan m et plan s , la réponse optique est polarisée. Les spectres de photoluminescences sont plus intenses respectivement dans les polarisations y et U . Nous avons démontré que les raies de photoluminescence associées au substrat et aux puits quantiques résultent de la contribution des deux transitions entre la bande conduction vers les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ de la bande de valence. Dans le cas du plan m , nous avons réussi à analyser en détail la contribution de ces deux transitions grâce à des mesures de micro-photoluminescence à température ambiante. Ces transitions sont en opposition de phase avec des degrés de polarisation semblables. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions théoriques des calculs force oscillateur faites pour les deux orientations étudiées.

Bibliographie

1. "Nitrides with Nonpolar Surfaces: Growth, Properties and Devices", edited by T. Paskova, WILEY-VCH, Weinheim (2008).
2. B. Gil, "Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides: Passport to Devices", Springer International Publishing AG, Springer Series in Material Science, Vol. 197, Switzerland (2014).
3. R. Mata, A. Cros, J.A. Budagosky, A. Molina Sánchez, N. Garro, A. García Cristóbal, J. Renard, S. Founta, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, C. Bougerol and B. Daudin, Phys. Rev. B **82**, 125405 (2010).
4. S. Schulz, T.J. Badcock, M.A. Moram, P. Dawson, M.J. Kappers, C.J. Humphreys and E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B **82**, 125318 (2010).
5. M. Funato, K. Matsuda, R.G. Banal, R. Ishii and Y. Kawakami, Phys. Rev. B **87**, 041306R (2013).
6. H. Morkoç, "Nitride Semiconductor Devices: Fundamentals and Applications", WILEY-VCH, Weinheim(2013).

Chapitre V

Caractérisation optique des multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN non-polaires et semi-polaires

5.1.	Description du montage expérimental	84
5.2.	Photoluminescence en fonction de la température.....	88
5.2.1.	Le comportement des spectres de photoluminescence	89
5.2.2.	Les énergies d'émission de photoluminescence	91
5.2.3.	Intensités intégrées des raies de photoluminescence	96
5.2.4.	Temps de déclin de la photoluminescence en fonction de la température	98
5.2.4.1.	Résultats expérimentaux.....	99
5.2.4.2.	Contribution des phénomènes radiatifs et non-radiatifs.....	100
5.2.4.3.	Détermination des durées de vie radiative et non-radiative	101
5.3.	Modélisation du comportement des excitons	103
5.4.	Discussion	107
5.5.	Conclusions	109

Nous consacrerons ce cinquième chapitre à la caractérisation optique des multi-puits quantiques par la technique de photoluminescence résolue en temps. Les échantillons étudiés sont les multi-puits quantiques non-polaires et semi-polaires décrits et structurellement caractérisés aux chapitres précédents. Rappelons que les orientations des puits quantiques sont : le plan non-polaire d'indices (1-100) ou plan m , le plan semi-polaire (1-101) ou plan s , et le plan semi-polaire (11-22). Les échantillons orientés plan m et plan s ont été élaborés par la technique de croissance MOCVD à Virginia University (VCU), et les puits orientés (11-22) sont fabriqués au CRHEA par la technique MEB.

Nous commencerons ce chapitre par une description détaillée de nos montages expérimentaux. Nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux obtenus ainsi que l'interprétation des effets de la température. Pour cette finalité, nous utilisons la technique de photoluminescence résolue en temps pour la mesure des émissions radiatives en fonction de la température. Ces mesures expérimentales nous permettent de caractériser la dynamique de recombinaison des excitons dans nos échantillons à puits quantiques (Al, Ga)N/GaN. L'analyse

conduit à la détermination des comportements des diverses propriétés optiques en fonction de la température dont les évolutions des contributions radiatives et non-radiatives dans la photoluminescence. Nous traitons aussi les effets de localisation à basse température pour l'exciton dans les puits et la conséquente délocalisation des excitons par agitation thermique sur un modèle de la littérature, que nous expliquons au cours de ce chapitre.

5.1. Description du montage expérimental

L'utilisation de la technique de photoluminescence résolue en temps (TRPL) a pour finalité l'étude de la dynamique de recombinaison des porteurs dans les matériaux. Dans notre cas, ces porteurs forment des excitons (paire électron-trou en interaction coulombienne) confinés dans les puits quantiques fabriqués par différentes techniques de croissance et diverses orientations cristallographiques.

La source de photo-excitation utilisée est un oscillateur laser Ti:Al₂O₃ (titane:saphir) en mode pulsé émettant entre 720 à 850 nm (Tsunami Standard Model 3950B) dans le domaine infrarouge (IR). La nomenclature Ti:saphir fait référence à un cristal de saphir dopé titane utilisé comme milieu amplificateur. Le laser est réglé sur la configuration impulsionnelle en femtoseconde qui génère des impulsions de 100 fs de largeur temporelle et avec une énergie moyenne d'environ 15 nJ par pulse, à une cadence de 82 MHz. Des impulsions laser courtes et intenses sont respectivement requises pour améliorer la résolution temporelle de la mesure et pour garantir de la puissance optique après la génération des harmoniques. Pour assurer ces courtes et intenses impulsions laser, le fonctionnement incorpore une technique de synchronisation de la phase des modes longitudinaux appelée verrouillage de mode ou blocage de mode (*mode-locking*). Le cristal de Ti:saphir permet de superposer un grand nombre de modes longitudinaux bloqués grâce à sa très large bande d'émission.^[1,2,3]

Le pompage optique du Ti:saphir se fait par le faisceau continu (CW) à 532 nm d'un laser à état solide pompé par diode (DPSSL, acronyme anglais de diode-pumped solid-state laser). Le modèle Millennia Pro série S (de Spectra-Physics) utilisé est constitué d'un cristal d'orthovanadate d'yttrium dopé néodyme (Nd:YVO₄) comme milieu amplificateur et, lui-même, pompé par une diode laser monochromatique.^[4] Le Nd:YVO₄ émet à une longueur d'onde de 1064 nm, et un cristal non-linéaire est ensuite utilisé pour générer la deuxième harmonique (à 532 nm). Une puissance de 9.4 W sur le DPSSL permet une émission de 1 W sur le Ti:saphir; cette dernière mesurée par un puissance-mètre optique après un ajustement correct de l'oscillateur. La longueur d'onde du travail pour le Ti:saphir est fixée à 798 nm pour toutes expériences discutées dans ce document.

Un sélecteur acousto-optique de pulses permet de régler la cadence de l'émission IR de l'oscillateur laser. La sélection de pulses du model 3980 de SpectraPhysics est basé sur modulateur acousto-optique (MAO, et en anglais AOM pour *acousto-optic modulator*) pour changer la fréquence du faisceau laser. Ce modulateur, aussi appelée cellule de Bragg, est composé par un transducteur piézoélectrique qui fait vibrer périodiquement un cristal AOM. La lumière monochromatique du laser traverse le cristal AOM en vibration et les pulses lumineux sélectionnés voient leurs directions de propagation modifiées par diffraction (d'environ 3°) conséquence du changement de l'indice de réfraction du cristal dû aux ondes acoustiques.^[5] L'équipement permet une variation de la cadence entre 4 MHz et 8 KHz. Dans notre étude, une fréquence de 4 MHz est adoptée pour assurer l'excitation des couches actives (photo-porteurs générés), tout en évitant l'accumulation de paires électron-trou d'une impulsion à l'autre. Ces deux remarques sont très importantes pour assurer une détermination correcte des durées de vie associées aux recombinaisons excitoniques. La Figure 5.1 présente un schéma de la source de l'excitation laser utilisé pour exciter les multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN comprenant le DPSSL, l'oscillateur et le sélecteur de pulses.

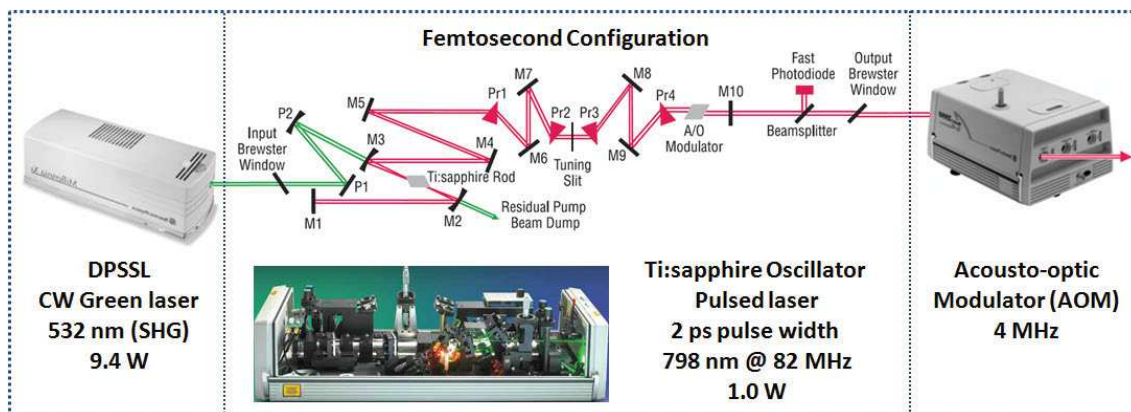


Figure 5.1. Représentation schématique du montage optique utilisé pour l'excitation de nos échantillons (Al, Ga)N/GaN. Le laser impulsif Ti:saphir (au centre) est pompé par un laser vert continu (à gauche). L'émission pulsée est réglée à la fréquence souhaitée grâce à un sélecteur de pulses (à droite). Les réglages utilisés pour la configuration femtoseconde sont notés sur la figure.^[3,4,5]

Afin d'exciter les multi-puits quantiques, une adaptation de la longueur d'onde du faisceau laser est donc requise. Nous générons la troisième harmonique du laser Ti:saphir à partir d'un tripleur PHOTOP TP-2000B qui a une plage de travail entre 600 et 1000 nm pour les sources femtosecondes. Ce modèle permet de réaliser l'accord spatial et temporel entre le laser fondamental (de pulsation ω) et la deuxième harmonique (SHG, acronyme anglais de *second harmonic generation*, et de pulsation 2ω) pour obtenir la troisième harmonique (THG, acronyme de *third harmonic generation*, et de pulsation 3ω) à partir du processus de génération de fréquence somme (SFG, acronyme de *sum-frequency generation*).^[6] La plage du fondamental du laser entre 720 à 850 nm génère un troisième harmonique (THG) compris entre 240 et 283 nm. Pour le fondamental

fixé à 798 nm, notre THG a une longueur d'onde de 266 nm. Des miroirs plans diélectriques adaptés au domaine spectral UV (260 à 380 nm) sont utilisés pour amener la troisième harmonique du laser jusqu'à l'échantillon. A ce point, la puissance moyenne mesurée du laser est comprise entre 0.475 mW et 0.485 mW (mesurée à une fréquence de 4 MHz). Une série de densités optiques de type réfléchive, aussi adaptée pour l'UV, est utilisée pour ajuster la puissance d'excitation du laser. La gamme disponible est de 0.5, 0.8, 1 et 2 (correspondant respectivement à 32, 16, 10 et 1 % de lumière transmise).

Avant d'exciter l'échantillon, une lentille de focalisation avec une focale de 250 mm est installée pour améliorer la concentration spatiale du faisceau laser, précédemment affecté par le montage optique du tripleur. Si bien le faisceau a perdu légèrement son profil gaussien, nous supposons une très légère divergence du laser ainsi que la non-existence d'aberration sphérique. Au final, l'éclairement est concentré dans une tache laser focalisée d'un diamètre de 100 μm avec une densité de photons d'environ 8×10^{16} photons/s.cm². Une importante densité d'excitation permet d'obtenir alors une forte densité de photons émis par photoluminescence.

L'échantillon est placé sur le doigt d'un cryostat à circuit fermé d'hélium, pompé par vide secondaire, qui possède des fenêtres adaptées à la transmission des UV du laser. Les mesures en température sont possibles grâce à l'asservissement du courant sur une résistance chauffante placée sur le doigt. La température est à tout moment suivie par un contrôleur lié à un thermocouple placé à l'intérieur du cryostat.

L'émission de photoluminescence de l'échantillon, Une fois excitée par les photons du laser, est collimatée par un miroir parabolique *off-axis* avant de passer par un montage polarisant motorisé composé par une lame d'onde $\lambda/4$ achromatique et un polariseur à cristaux biréfringents (*Glan-Taylor polarizer*). La lame d'onde permet de tourner la polarisation de l'émission de photoluminescence et le polariseur à biréfringents de récupérer sa composante verticale. Cette configuration permet de s'affranchir de la réponse anisotropique en polarisation du spectromètre. Nous utilisons ce montage polarisant (qui ne sert qu'à collecter les photons portant une polarisation précise) que pour les expériences concernant la lumière polarisée comme celles présentées au Chapitre 4.

Le faisceau collimaté est ensuite refocalisé par un second miroir parabolique sur la fente d'entrée d'un spectromètre Chromex 500IS. Il est diffracté par un réseau de 150 g/mm (lignes par millimètre) et avec un angle de blaze optimisé pour le domaine visible autour de 500 nm. Pour l'étude de raies spectrales fines, il faut être particulièrement attentif à la taille de la fente d'entrée car elle a une très forte influence sur la résolution spectrale. Cependant, dans notre cas, les émissions qui caractérisent

les multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN sont spectralement larges (de plusieurs meV). Nous avons au cours des expériences fait varier la largeur de la fente entre 20 et 50 nm.

Les rayonnements diffractés sont ensuite dirigés à l'intérieur d'une caméra à balayage de fente (*streak camera*) utilisée pour la dispersion temporelle des photons. Le spectre est projeté à travers une fente horizontale et ensuite focalisé sur la photocathode du tube à balayage. Cette photocathode permet le transfert de l'information photonique à des électrons libres. A l'intérieur du tube à balayage, les électrons sont déviés par un champ électrique variable et synchronisé avec la fréquence du laser pulsé Ti:saphir. Les électrons déviés sont multipliés (au MCP, acronyme de *microchannel plate*, pour diminuer l'influence du bruit) et projetés sur un écran de phosphore pour la reconversion en photons. Dans le plan de l'écran de phosphore, la déviation des électrons représente respectivement la résolution temporelle et spatiale (des longueurs d'onde) du signal dans la direction verticale et horizontale. La luminosité des images de fluorescence porte l'information correspondant à l'intensité optique de l'émission.^[7] Finalement, les photons sont envoyés à une CCD dont chaque pixel fournit l'intensité du signal en fonction du temps et de la longueur d'onde à un ordinateur connecté aux équipements du montage expérimental. La méthode de collection utilisée est le comptage de photons (*photon counting integration*), qui permet un grand contraste entre le signal et le bruit. La Figure 5.2 présente schématiquement le fonctionnement du dispositif de détection utilisé, la caméra à balayage de fente. L'équipement utilisé dans cette étude est une caméra Hamamatsu C4334 avec une réponse spectrale entre 200 et 850 nm et une résolution temporelle < 15 ps.

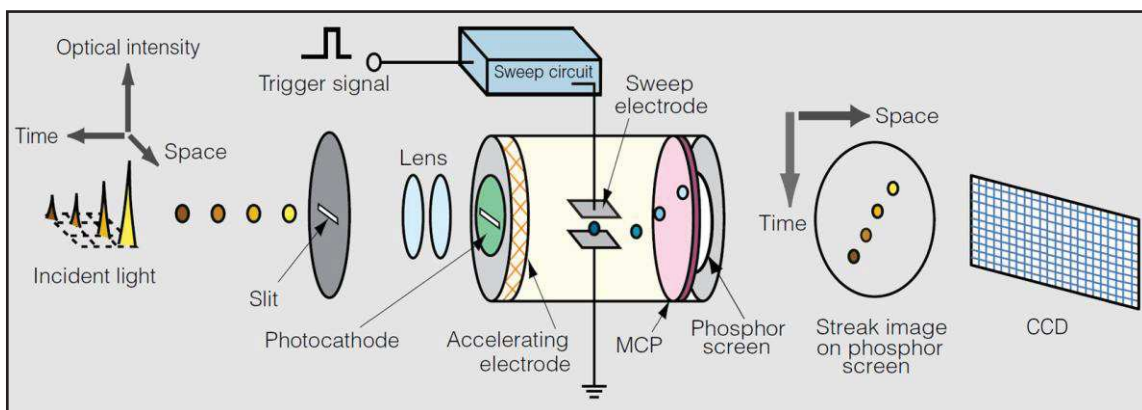


Figure 5.2. Fonctionnement schématisé de la caméra à balayage utilisée pour la résolution en temps et en longueur d'onde de nos spectres de photoluminescence. L'information, résolue spectralement par le spectromètre, est envoyée à l'intérieur d'une caméra composée principalement d'un tube associé à un système de balayage. Le dispositif permet de transformer l'information temporelle à une dimension spatiale.^[7]

L'ensemble du montage expérimental est présenté schématiquement dans la Figure 5.3. La totalité du montage est composé par les équipements laser, le matériel optique, le cryostat et les dispositifs de détection.

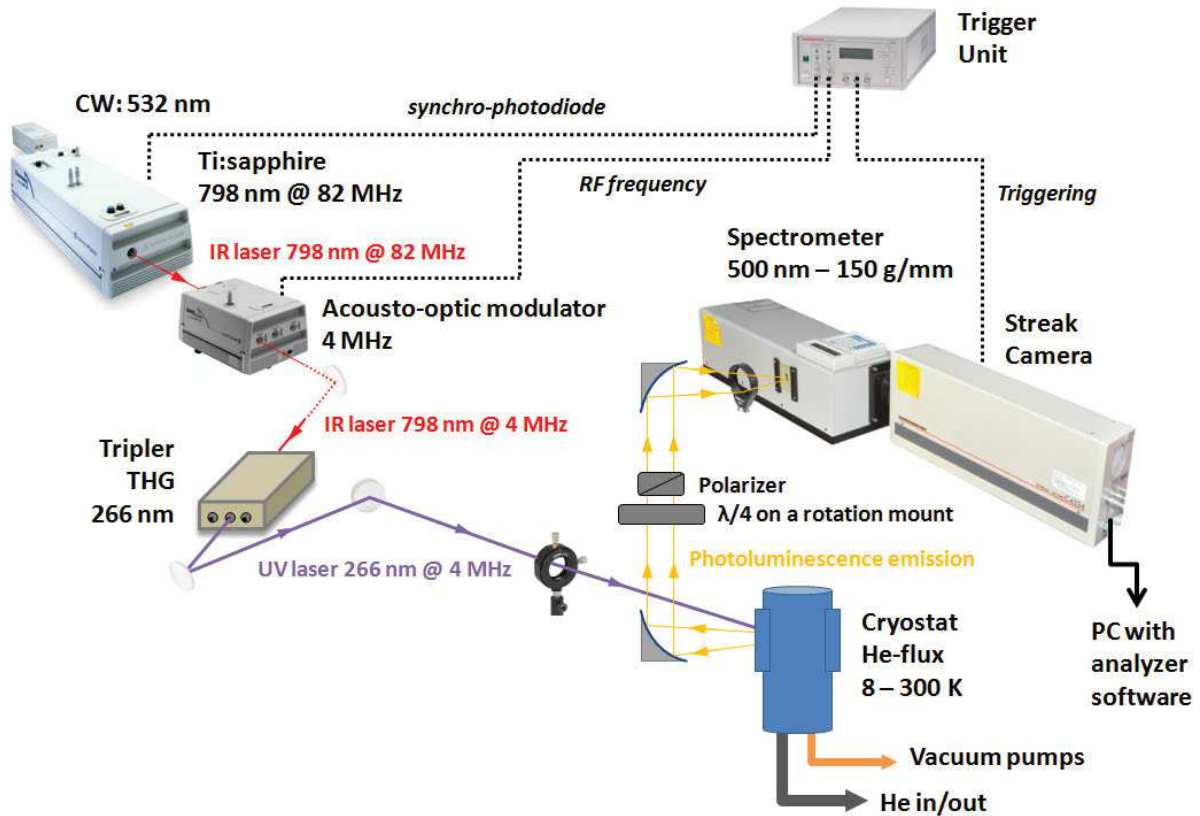


Figure 5.3. Montage expérimental du banc de mesure de photoluminescence résolue en temps.^[3,4,5,7,8]

5.2. Photoluminescence en fonction de la température

Les spectres de photoluminescence en fonction de la température, entre 8 et 295 K, ont été mesurés pour l'ensemble des échantillons de multi-puits quantiques non-polaires et semi-polaires. Dans cette partie nous allons analyser le comportement en température de l'intensité et de l'énergie du maximum des raies de photoluminescence.

Dans un premier temps, une inspection aux hautes énergies a été faite pour regarder la position de la raie d'émission des barrières (Al, Ga)N. Pour les multi-puits quantiques non-polaires, la Figure 5.4 montre qu'aucune émission de photoluminescence n'est présente entre 3.8 et 4.5 eV à 8 K. De son côté, l'analyse des résultats de diffraction de rayons X a donné une composition légèrement inférieure à 18 % (cf. § 3.3). Nous estimons ainsi, à partir de l'énergie d'émission de photoluminescence, que la composition en aluminium de la barrière est de l'ordre de 15 %, celle envisagée pendant la croissance (cf. § 3.1.2.1).^[9] La raie des barrières est centrée à 3.709 eV. C'est aussi le cas pour les barrières des multi-puits semi-polaires, avec une quantité supérieur d'aluminium, émettant à une énergie plus élevée que pour les échantillons de puits non-polaires.

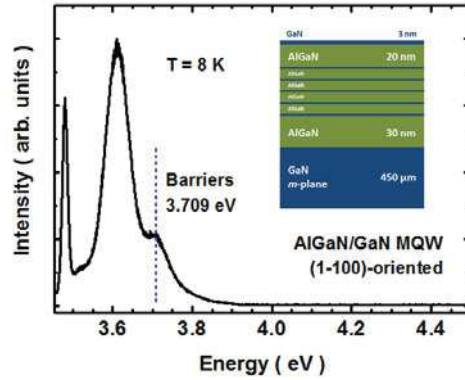


Figure 5.4. Photoluminescence de l'échantillon à multi-puits quantiques non-polaires à 8 K. L'échelle d'énergie qui s'étend jusqu'à 4.5 eV révèle qu'aucune émission radiative n'est présente à haute énergie.

5.2.1. Le comportement des spectres de photoluminescence

L'évolution de la photoluminescence en fonction de la température pour les multi-puits non-polaires et semi-polaires est présentée dans la Figure 5.5. Une sélection de spectres entre 8 et 295 K montrent l'évolution des diverses émissions de photoluminescence en fonction de la température. Pour tous les échantillons nous constatons un décalage en énergie des raies vers les basses énergies et un élargissement de celles-ci lorsque la température augmente de 8 K jusqu'à 300 K.

Plan m – (1-100)

Pour les échantillons non-polaires (Figure 5.5.a), les raies présentes sur les spectres mesurés à basse température, déjà identifiées dans le Chapitre 4 (cf. § 4.2.1), correspondent respectivement à la recombinaison radiative des excitons liés aux donneurs (D^0X) dans le substrat de GaN, des excitons dans les multi-puits de GaN et dans les barrières de (Al, Ga)N avec des énergies d'émission respectivement de 3.480, 3.611 et 3.704 eV. L'intensité du pic associé au D^0X diminue rapidement avec l'augmentation de la température, avec une extinction totale à une température d'environ 70 K. Avec l'augmentation de la température, les excitons qui étaient localisés sur les donneurs neutres à basse température se délocalisent. Ces excitons deviennent alors très sensible aux phénomènes de recombinaison non-radiatifs dans le substrat de GaN "massif". Les raies associées à l'émission des puits et de la barrière sont caractérisées par des élargissements spectraux de 59 et 93 meV respectivement. Pour ces échantillons non-polaires, la fluctuation de la composition de l'alliage de la barrière n'a pas le même impact sur la largeur à mi-hauteur de la raie des puits quantiques que pour le cas de puits quantiques polaires (affectés par l'effet Stark confiné quantique). C'est la présence de défauts (tels que des dislocations ou des fautes d'empilement) qui joue un rôle plus important dans l'élargissement inhomogène de l'émission de photoluminescence de puits quantiques.^[10] Cet élargissement de la raie d'émission des puits est aussi conséquence des variations d'épaisseur et de la qualité des interfaces puits/barrières assez rugueuses (cf. § 3.3 et § 4.2.1). Nous observons la

superposition des raies des puits et des barrières pour toute la gamme de températures, à partir de 200 K environ la différenciation entre les deux raies devient impossible du fait de la diminution de l'intensité du signal des barrières. L'aspect désordonné du ternaire des barrières, qui produit son élargissement spectral, a une influence majoritaire dans la faible robustesse de son signal en fonction de la température. Pour les températures supérieures à 200 K, se produit la disparition totale de la raie des barrières de (Al, Ga)N. En termes de robustesse, l'intensité des puits reste quasi-constante jusqu'à 40 K et elle commence après à diminuer de manière plus drastique pour les températures plus élevées. De plus, nous observons lorsque la température augmente en concomitance avec le décalage du maximum d'émission vers les basses énergies un élargissement de la raie vers les hautes énergies. Cette observation est cohérente avec le peuplement thermique de l'état $|2\rangle$ de la bande de valence et la formation d'excitons B (cf. § 2.2.3 et § 4.2.1).

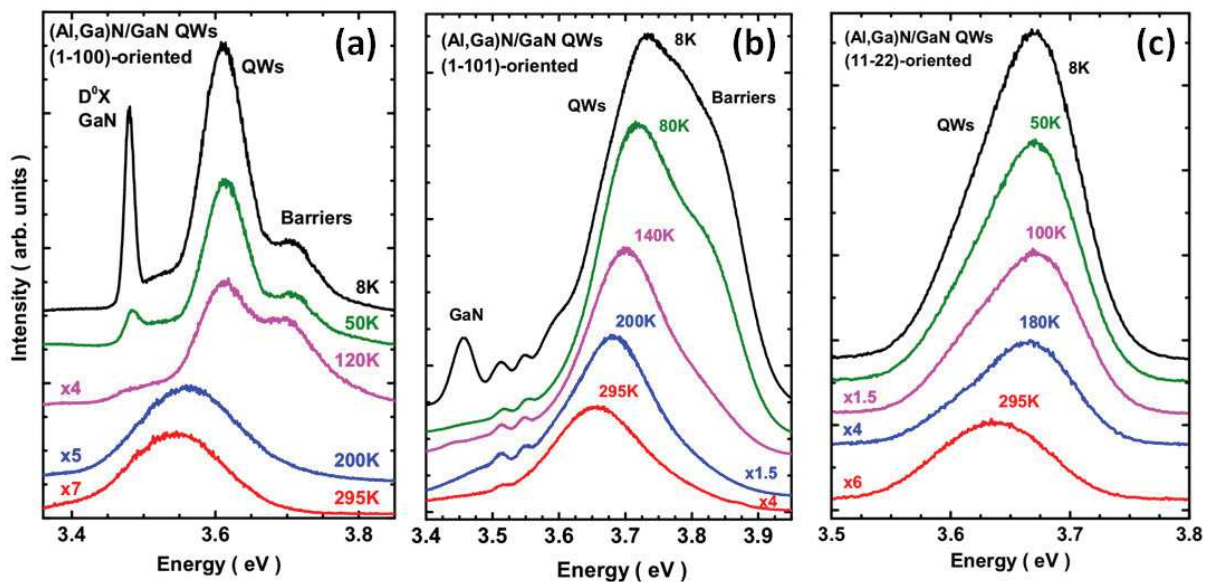


Figure 5.5. Photoluminescence intégrée en temps (ITRPL) en fonction de la température (entre 8 K et 295 K) pour les multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN des trois orientations étudiées : (a) le plan non-polaire m d'indices (1-100) ; (b) l'orientation semi-polaire (1-101) du plan s ; et (c) l'orientation semi-polaire (11-22).

Plan s – (1-101)

Les spectres de photoluminescence des multi-puits quantiques semi-polaires orientés plan s sont présentés sur la Figure 5.5.b. A basse température (8 K), nous distinguons la raie de la couche épaisse de GaN semi-polaire centrée à 3.457 eV. Les excitons confinés dans les puits présentent une énergie centrale d'émission de 3.736 eV et la raie des barrières, fortement superposée avec la raie des puits, est centrée à environ 3.84 eV. Nous rappelons (cf. § 4.2.2) que les raies du GaN et des puits sont une composition de la recombinaison excitonique entre les électrons et les trous des niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ de la bande de valence (excitons A et B). La population d'exciton B augmente avec la température.

Les élargissements spectraux dits inhomogènes sont de l'ordre de 169 meV pour les puits et 92 meV pour les barrières. Ces larges distributions spectrales des puits et des barrières proviennent respectivement de variations de l'épaisseur de la couche active et de concentrations inhomogènes d'aluminium du ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Ces observations sont valides tant pour les échantillons non-polaires que pour les semi-polaires. Nous remarquons aussi la disparition de l'émission du (Al, Ga)N par thermalisation de porteurs autour de 120 K conséquence de la quasi-complète délocalisation des excitons dans les barrières semi-polaires. Cependant, la raie des puits semi-polaires (Figure 5.5.b) semble plus robuste en température que la raie des puits non-polaires (Figure 5.5.a).

Plan (11-22)

Les spectres de photoluminescence pour les puits semi-polaires orientés (11-22) sont rassemblés dans la Figure 5.5.c. Sur cette figure, une seule raie est présente, elle correspond à la recombinaison radiative des excitons confinés dans les puits. La raie à 8 K est centrée à 3.670 eV avec un élargissement d'environ 100 meV. La nature asymétrique de cette raie serait conséquence de la variation d'épaisseur des puits quantiques (entre 2.5 et 3 nm) signalée au Chapitre 3 (cf. § 3.1.2.2), et qui est facilement appréciable aux images TEM de la Figure 3.7 (cf. § 3.2). L'émission des excitons localisés de la barrière d'AlGa_{0.5}N à 50 % d'aluminium serait à des énergies beaucoup plus élevées que celles utilisées pour les tracés de la Figure 5.5.c. En effet, pour cette concentration d'aluminium, la bande interdite du ternaire est à environ 4.5 eV.^[9]

5.2.2. Les énergies d'émission de photoluminescence

L'objectif est d'étudier le comportement expérimental de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température. Cette énergie correspond à l'énergie d'émission des excitons dans le contexte des recombinaisons bande à bande. D'abord, une procédure de déconvolution par fonctions gaussiennes a été utilisée pour analyser les spectres de photoluminescence intégrée en temps (ITRPL). La déconvolution de ces spectres permet d'extraire des données telles que les énergies d'émission, les intensités intégrées et les largeurs des raies spectrales. Nous présentons dans cette section les énergies obtenues à partir de cette déconvolution pour les échantillons de multi-puits quantiques non-polaires et semi-polaires de (Al, Ga)N/GaN.

Nous avons utilisé deux modèles pour décrire le comportement de l'énergie d'émission des excitons confinés dans les puits quantiques en fonction de la température. D'abord, un ajustement analytique par un modèle de type Bose-Einstein proposé par Viña *et al.*^[11] a été utilisé. L'expression est la suivante :

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha_B \Theta_B}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \quad (5.1)$$

où $E(0)$ est le point d'énergie à $T=0$, α_B représente la valeur limite de la pente à haute température définie par $\alpha_B \equiv -\left.\frac{dE(T)}{dT}\right|_{T \rightarrow \infty}$, et Θ_B est la température du bain de phonons dans le cristal égale à $\frac{\hbar\omega_B}{k_B}$ avec une pulsation du phonon ω_B .^[12] L'intérêt du modèle de Viña est de décrire le comportement des énergies à haute température avec les paramètres α_B et Θ_B (de l'expression 5.1) qui possèdent une réelle signification physique. Par contre, cette procédure montre une tendance en forme de plateau à basse température, $E(T \sim 0) = E(0) - \alpha_B \Theta_B \exp(-\Theta_B/T)$, qui n'est pas en bon accord avec les observations expérimentales.^[12,13,14,15] C'est pour cette raison que nous faisons appel à un deuxième modèle qui nous permet d'approximer le comportement parabolique de l'énergie de la bande interdite du GaN observé expérimentalement dans le domaine des basses températures par plusieurs auteurs. Ce deuxième modèle est la formule *ad hoc* de Varshni, traditionnellement utilisée pour l'ajustement de $E(T)$. Nous proposons ici son utilisation pour rendre compte l'évolution quadratique de l'énergie de la bande interdite à basse température, libre des effets de localisation, en accord avec les résultats de la littérature.^[12,14,16,17,18] La formule de Varshni est la suivante :

$$E_V(T) = E(0) - \frac{\alpha_V T^2}{\beta + T} \quad (5.2)$$

où α_V est la pente à haute température (analogue à α_B) et β indique un paramètre de température dont la magnitude est comparable à la température de Debye.^[16,17] Cependant, les valeurs du paramètre β sont adaptées pour rendre compte des résultats expérimentaux, et souvent elles n'ont pas un sens physique strict. Les deux expressions (5.1 et 5.2) présentent une tendance linéaire pour le domaine des hautes températures ($T \gg \beta$ pour Varshni et $T \gg \Theta_B$ pour Viña).^[16]

Plan $m - (1-100)$

Nous présentons les énergies de recombinaison en fonction de la température obtenue pour les échantillons (Al, Ga)N/GaN non-polaires, sur la Figure 5.6. Elle montre le comportement pour les excitons liés aux donneurs dans le GaN massif, les excitons confinés dans les puits quantiques et ceux localisés dans les barrières.

De manière générale, nous remarquons un décalage de l'énergie vers le rouge (en plusieurs milliélectronvolts) entre 8 et 300 K qui correspond à la diminution de l'énergie de la bande interdite. Pour la couche de GaN, les énergies à basse température sont diminuées par l'énergie de liaison des excitons sur les donneurs et elles sont ultérieurement augmentées par dépiégeage thermique de ces excitons. Pour les puits, des effets de location sont présents à basse température (jusqu'à environ 80 K). En fait, une légère augmentation de l'énergie de photoluminescence se produit pour les températures inférieures à 80 K suivie d'une diminution pour les températures supérieures conséquence de la réduction du gap du matériau. Nous observons un comportement similaire pour la luminescence des barrières, mais avec une rapide délocalisation thermique à partir de 50 K. Cette évolution est accompagnée par un accroissement de la largeur à mi-hauteur des raies de photoluminescence.

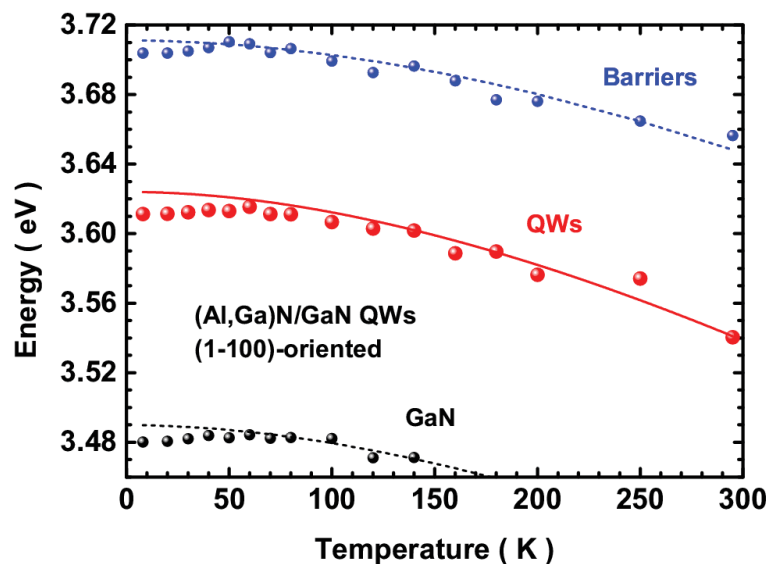


Figure 5.6. Energies des différentes recombinaisons radiatives en fonction de la température dans le GaN massif (substrat), les puits quantiques et les barrières pour les échantillons (Al, Ga)N/GaN non-polaires orientés plan m .

L'évolution de l'énergie de photoluminescence en fonction de la température décrite (appelée *comportement en S*) coïncide avec le comportement habituellement observé pour des puits quantiques polaires et non-polaires (Al, Ga)N/GaN.^[10,19] Les phénomènes physiques sont les suivants :^[20]

- A basse température les excitons sont localisés (par localisation sur le donneur neutre dans GaN, sur les fluctuations de largeurs dans les puits, dans les fluctuations d'alliages dans la barrière) l'énergie de la transition est diminuée de l'énergie de localisation des excitons.
- Lorsque la température augmente, l'énergie thermique permet la délocalisation des excitons, l'énergie de la transition augmente avec la température.

- A haute température, les excitons sont tous délocalisés et l'énergie des transitions diminue comme le gap du matériau avec l'augmentation de la température.

Nous pouvons illustrer schématiquement le comportement de l'énergie de recombinaison des excitons en fonction de la température en utilisant la Figure 5.7. A très basse température, les excitons sont bloqués dans des fluctuations de potentiels aléatoires. Ces excitons qui contribuent à la luminescence n'ont pas assez d'énergie pour être mobiles (Figure 5.7.a). Après une légère augmentation de la température, les excitons peuvent migrer vers les minimums locaux du potentiel conduisant à une diminution de l'énergie d'émission (Figure 5.7.b). Une progressive augmentation de la température permet la délocalisation des excitons, qui se traduit par un accroissement de l'énergie de photoluminescence (Figure 5.7.c). La dernière étape, à haute température, est caractérisée par une délocalisation totale des excitons et une énergie d'émission qui à ce stade suit une évolution similaire à celle de la bande interdite du matériau en température (Figure 5.7.d).^[19,20,21]

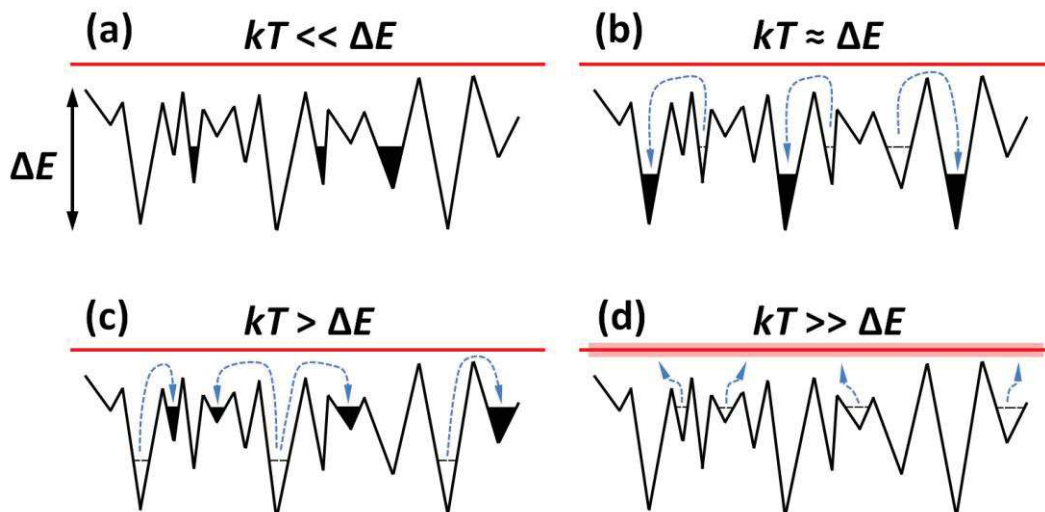


Figure 5.7. Diagrammes schématiques des variations aléatoires du potentiel qui montrent le processus de délocalisation des excitons dans le matériau sous l'effet de l'énergie thermique.^[21]

Des procédures similaires de mesure de l'énergie de photoluminescence en fonction de la température ont été utilisées pour les échantillons de puits quantiques semi-polaires (Al, Ga)N/GaN. Ces énergies montrent aussi un *comportement en S* avec l'augmentation de la température très similaire aux résultats sur les échantillons non-polaires.

En utilisant les expressions 5.1 et 5.2, nous proposons des valeurs pour les paramètres d'ajustement des modèles de Varshni et de Viña, celles-ci sont résumées dans le tableau 5.1 avec des valeurs reportées par d'autres auteurs.^[14,18,22] Certaines paramètres d'ajustement que nous avons déterminé sont en très bon accord avec la littérature pour les échantillons de toutes les orientations étudiées. Cependant, pour les couches épitaxiées, l'évolution de l'énergie en température peut être très différente à celle du massif à cause de la nature anisotropique des substrats utilisés.

Tableau 5.1. Paramètres obtenues à partir des ajustements de Varshni et de Viña comparés à des valeurs d'ajustement trouvées dans la littérature.^[14,18,22] Le tableau montre les paramètres obtenus pour les émissions du substrat et des barrières orientées selon le plan *m*, et pour les puits quantiques orientés selon les trois orientations étudiées.

		Varshni			Viña		
		E_0 (eV)	$\alpha_V/10^{-4}$ (eV/K)	β (K)	E_0 (eV)	$\alpha_V/10^{-4}$ (eV/K)	θ_B (K)
GaN Réf. [14]		—	8.87	874	—	—	—
GaN Réf. [18]		—	9.77	842	—	5.39	416
GaN Réf. [22]		—	9.37	772	—	6.18	500
Al _{0.05} Ga _{0.95} N Réf. [18]		—	13	1145	—	—	—
<i>m</i> -plane	GaN	3.490	9.6	831	—	—	—
	Al _{0.15} Ga _{0.85} N/GaN QWs	3.624 ± 0.002	9.8 ± 0.4	739 ± 61	3.613 ± 0.002	5.1 ± 0.2	395 ± 30
	Al _{0.15} Ga _{0.85} N/GaN Barrières	3.711 ± 0.002	10.8 ± 0.5	1202 ± 72	3.706 ± 0.002	3.1 ± 0.2	288 ± 35
<i>s</i> -plane Al _{0.20} Ga _{0.80} N/GaN QWs		3.736 ± 0.002	10.7 ± 0.3	708 ± 46	3.726 ± 0.002	5.6 ± 0.2	387 ± 14
(11-22)-plane Al _{0.50} Ga _{0.50} N/GaN QWs		3.678 ± 0.002	6.1 ± 0.5	1845 ± 193	3.677 ± 0.002	2.3 ± 0.2	526 ± 23

Nous avons également déterminé une estimation des énergies de localisation à basse température, comme l'illustre la Figure 5.8. A partir de la différence entre le paramètre d'ajustement $E(0)$ et la valeur de l'énergie de photoluminescence (obtenue expérimentalement), nous pouvons établir les énergies de localisation pour les excitons dans les puits quantiques.

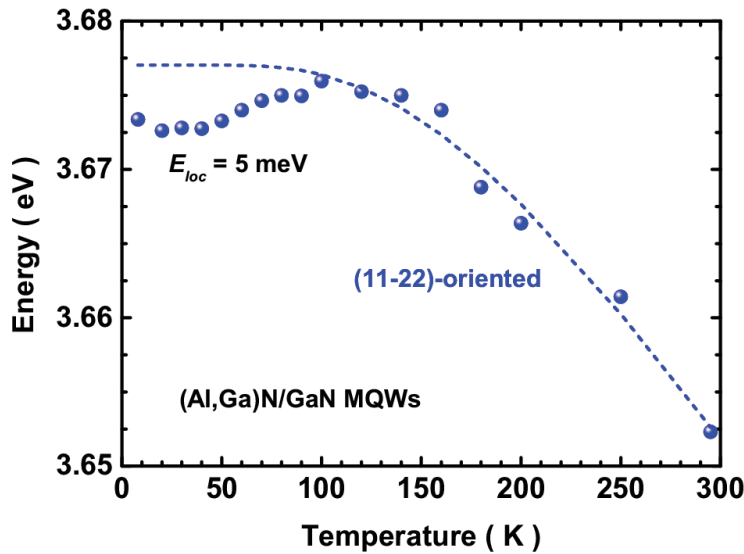


Figure 5.8. Evolution de l'énergie d'émission en fonction de la température, mesurée expérimentalement (points), pour les puits quantiques (Al, Ga)N/GaN orientés selon le plan (11-22). L'ajustement des données (ligne en pointillée) permet de déterminer l'énergie de localisation des excitons à basse température.

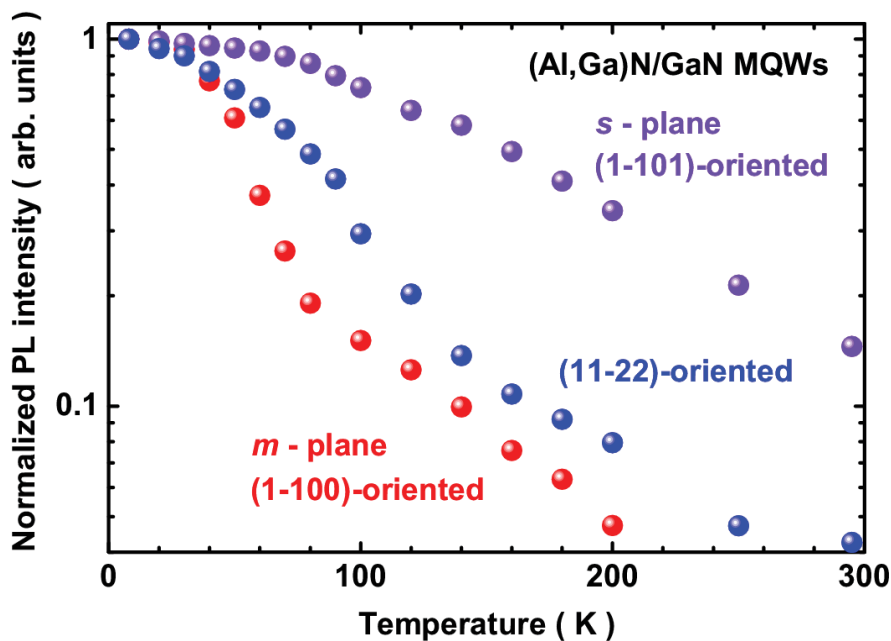
Nous avons rassemblé, dans le Tableau 5.2, ces valeurs de localisation pour les puits quantiques de toutes les orientations étudiées. Nous avons également une estimation de l'énergie de liaison de l'exciton sur le donneur neutre de 10 meV pour le GaN "massif", et une énergie de localisation sur les fluctuation d'alliage de 8 meV dans les barrières (Al, Ga)N. Ces deux dernières valeurs sont déterminées sur les données du plan non-polaire.

Tableau 5.2. Energies de localisation déterminées à basse température pour les puits quantiques non-polaires et semi-polaires (Al, Ga)N/GaN en étude.

	E_{loc} (meV)
<i>m</i> -plane Al _{0.15} Ga _{0.85} N/GaN QWs	5 ± 2
<i>s</i> -plane Al _{0.20} Ga _{0.80} N/GaN QWs	12 ± 3
(11-22)-plane Al _{0.50} Ga _{0.50} N/GaN QWs	13 ± 4

5.2.3. Intensités intégrées des raies de photoluminescence

L'étude des raies par déconvolution nous a permis aussi d'obtenir l'intensité intégrée en temps. La Figure 5.9 montre le comportement de l'intensité normalisée en fonction de la température pour les puits quantiques des trois orientations étudiées.

**Figure 5.9.** Intensité intégrée en temps, normalisée, en fonction de la température pour les puits quantiques (Al, Ga)N/GaN orientés selon les directions des plans *m*, *s* et (11-22).

Les résultats montrent une diminution de l'intensité radiative des puits lorsque la température augmente. La tenue en température de l'intensité de photoluminescence varie d'un échantillon à l'autre. Les variations d'intensité ont des allures similaires à celles reportées dans la littérature pour des puits quantiques de nitrure d'éléments III.^[20] Pour nos échantillons non-polaires orientés plan *m*, une forte diminution de l'intensité de photoluminescence (I_{PL}) des puits est visible dès 50 K jusqu'à une valeur à 200 K d'environ 4 % de l'intensité mesurée à basse température (I_0). A partir de cette température la forte superposition entre les raies (de larges FWHM) des puits et des barrières non-polaires mais aussi la faible intensité du signal rend difficile une détermination correcte de sa valeur. Nos puits quantiques semi-polaires orientés (11-22) sont visiblement plus robuste en température que nos puits non-polaires. Son intensité se voit diminuée d'un ordre de grandeur à

180 K, et à température ambiante sa valeur est légèrement supérieur à 4 % de I_0 . Cependant, ce sont les multi-puits semi-polaires plans qui se montrent les plus robustes en température, avec seulement une réduction de l'intensité de moins d'un ordre de grandeur entre 8 K et 300 K. Les échantillons plans présentent aussi une intensité (I_{PL}) indépendante de la température pour des températures inférieures à 50 K. Ce type de comportement est caractéristique de la localisation des porteurs à basse température.^[20]

L'évolution de l'intensité de photoluminescence (I_{PL}) en fonction de la température nous informe sur celle de l'efficacité radiative des échantillons. Pour démontrer le lien entre ces deux grandeurs, nous avons d'abord considéré un régime stationnaire de création des excitons dans un semiconducteur sous l'action d'une excitation constante, que nous pouvons écrire :

$$\frac{dn}{dt} = g - \Gamma \cdot n_{exc} = 0 \quad (5.3)$$

où g et Γ sont respectivement les taux de génération et de recombinaison des excitons, de densité n_{exc} , créés par pompage optique par une source d'excitation laser. Dans cette équation nous pouvons considérer que g est indépendant de la température, les autres grandeurs sont elles dépendante de la température. Tout exciton généré se recombine par un processus radiatif ou non-radiatif. Le taux de recombinaison total est :

$$\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad} \quad (5.4)$$

Nous pouvons maintenant écrire, à partir de la relation 5.3, la densité d'excitons en fonction des taux de recombinaison radiative (Γ_{rad}) et non-radiative (Γ_{nrad}) sous l'expression suivante :

$$n_{exc} = \frac{g}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} \quad (5.5)$$

L'efficacité radiative est par définition le ratio entre les recombinaisons radiatives et le total des recombinaisons, elle s'écrit :

$$\eta_{rad} = \frac{\text{recombinaisons radiatives}}{\text{recombinaisons totales}}$$

Cette relation peut se réécrire en fonction des taux de recombinaisons radiatives et totales :^[23,24]

$$\eta_{rad} = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} \quad (5.6)$$

L'intensité de photoluminescence est proportionnel au nombre de recombinaisons radiatives : $I_{PL}(T) \sim \Gamma_{rad} \cdot n_{exc}$. L'intensité de photoluminescence peut se récrire à partir de l'équation 5.5 sous la forme :

$$I_{PL}(T) \sim \Gamma_{rad} \cdot \frac{g}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} \quad (5.7)$$

A très basse température les mécanismes de recombinaison radiative sont dominants, nous pouvons écrire $\Gamma_{rad} \gg \Gamma_{nrad}$, par conséquent l'efficacité radiative est maximale, $\eta_{rad} \sim 1$. Dans ce cas, à des températures cryogéniques, l'intensité de photoluminescence est proportionnel au taux de génération, $I_0 \sim g$. Nous développons l'expression 5.7 dans le cadre de cette hypothèse, faible taux de recombinaisons non-radiatives à basse température, et nous obtenons la relation entre I_{PL} et η_{rad} :

$$\frac{I_{PL}(T)}{I_0} = |I_{PL}(T)| \approx \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} = \eta_{rad} \quad (5.8)$$

L'équation 5.8 montre le lien entre l'intensité de photoluminescence normalisé $|I_{PL}(T)|$ et l'efficacité radiative η_{rad} . Les résultats de la Figure 5.9 sont ainsi proportionnels à l'efficacité radiative des puits quantiques (Al, Ga)N/GaN. En terme d'émission, les meilleurs échantillons seraient les semi-polaires orientés plan *s* et crûs par MOCVD, suivis des semi-polaires orientés (11-22) élaborés par MEB et les non-polaires crûs par MOCVD. Nous avons mesuré respectivement 14.5 % et 4.3 % de I_0 pour les échantillons orientés plan *s* et (11-22) à 300 K, et 4.7 % de I_0 pour l'orientation plan *m*.

5.2.4. Temps de déclin de la photoluminescence en fonction de la température

Afin de déterminer les contributions radiatives et non-radiatives dans nos puits quantiques (Al, Ga)N/GaN, nous avons mesuré le temps de déclin de la photoluminescence entre 8 et 300 K. Nous présentons d'abord les courbes de déclin de l'intensité de la photoluminescence en fonction de la température pour les différents échantillons. Nous analyserons ensuite ces temps de déclin afin de déterminer la variation en température des taux de recombinaisons radiatives et non-radiatives. Pour finir nous commenterons les résultats obtenus pour chacune des orientations étudiées.

5.2.4.1. Résultats expérimentaux

Nous avons reporté sur la Figure 5.10 les déclin de photoluminescence mesurés pour les trois orientations. Nous avons constaté, que pour tous les échantillons à une température donnée, les déclin de photoluminescence restent constants dans toute la plage spectrale de la raie. Il est remarquable que la totalité des déclin mesurés est de type *mono-exponentiel*. Chaque courbe est caractérisée par une pente unique qui varie avec la température. Ce temps de déclin correspond aux phénomènes de recombinaisons des excitons confinés dans les puits quantiques. De tels comportements mono-exponentiels ont déjà été observés dans les hétérostructures (Al, Ga)N/GaN et sont associés à des recombinaisons dominées par les phénomènes radiatifs et de faible effet de localisation.^[25,26,27,28] Plus généralement dans les nitrures d'élément III, les déclin de photoluminescence sont multi-exponentiels (ou exponentielles étirées). Ils ont été principalement observés dans le cas des hétérostructures de GaN/(In, Ga)N.^[29,30,31] et attribués aux effets de localisation dans les zones riche en indium. Le même type de comportement est observé lorsque les dynamiques de recombinaison sont affectées par des effets d'écrantage du champ électrique interne dans les puits quantiques polaires.^[26,32]

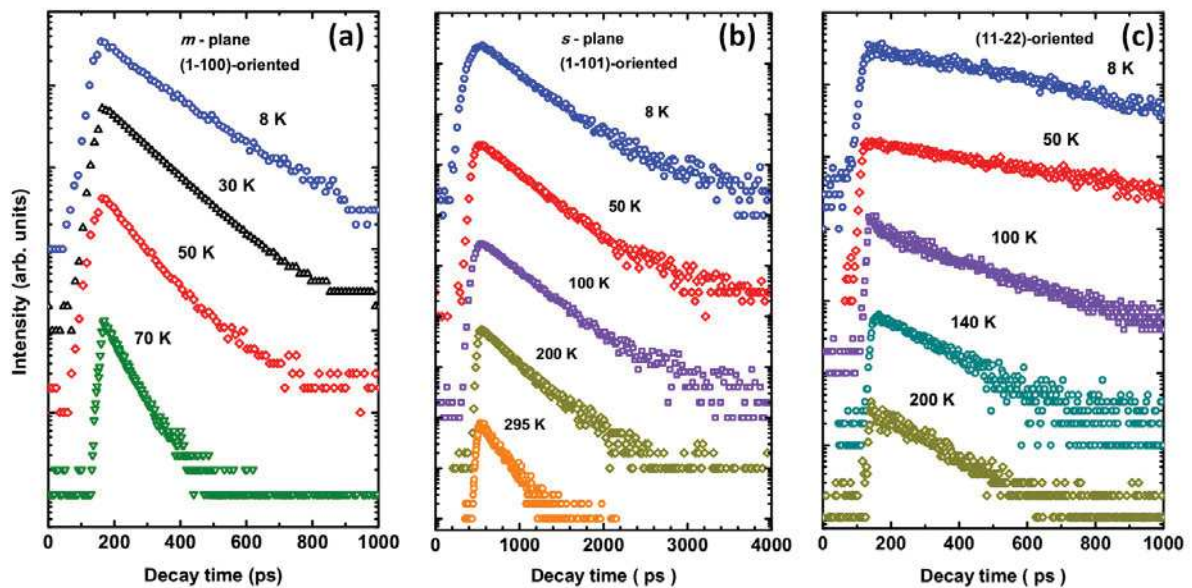


Figure 5.10. Déclin temporel de la photoluminescence mesurés à différentes température pour les puits quantiques orientés : (a) plan *m*, (b) plan *s*, et (c) plan (11-22). Les phénomènes non-radiatifs affectent plus rapidement l'orientation non-polaires que les semi-polaires lorsque la température augmente.

Pour les puits quantiques non-polaires, la Figure 5.10.a présente les déclin pour des températures comprises entre 8 K et 70 K. Au delà de cette température, le temps de déclin devient commensurable avec la résolution temporelle de notre appareillage. Cette observation est cohérente avec nos commentaires sur le comportement en température de l'intensité de photoluminescence

(cf. § 5.2.3). Pour cette orientation, les phénomènes non-radiatifs deviennent rapidement dominants lorsque la température augmente.

Les puits semi-polaires sont plus robustes en température. La Figure 5.10.b présente les résultats mesurés sur les échantillons plan s , dans ce cas nous avons un bon rapport signal sur bruit qui permet des bonnes mesures entre 8 K et 295 K. Entre 8 K et 50 K, la pente des déclin varie très peu, conséquence peut être des effets de localisation à basse température.^[33,34] Finalement, les déclin expérimentaux mesurés entre 8 K et 200 K pour les puits semi-polaires orientés (11-22) sont rassemblés sur la Figure 5.10.c.

5.2.4.2. Contribution des phénomènes radiatifs et non-radiatifs

Les temps de déclin de photoluminescence mesurés dans nos puits quantiques (Al, Ga)N/GaN correspondent aux temps effectifs des recombinaisons radiatives et non-radiatives des excitons localisés et libres confinés dans les puits. Nous exprimons ce temps de photoluminescence (τ_{PL}) par l'inverse du taux de recombinaisons totales, $\Gamma = 1/\tau_{PL}$. Ainsi, l'expression 5.4 peut s'écrire en fonction des temps de déclin des phénomènes radiatifs et non-radiatifs de la recombinaison d'excitons (de densité n_{exc}):^[23,24]

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \quad (5.9)$$

Les termes τ_{rad} et τ_{nrad} représentent respectivement les temps associés aux recombinaisons radiatives et non-radiatives. Les travaux théorique sur le temps de recombinaison radiative ont montré que la dépendance de τ_{rad} en fonction de la température est donné par:^[35,36,38,38]

$$\tau_{rad} = \tau_0 T^{\frac{n}{2}} \quad (5.10)$$

où n est un entier compris entre 0 et 3 qui indique le nombre de dimensions de liberté du système. Dans notre cas, les puits confinent les excitons que dans la direction de croissance \vec{W} , d'où $n = 2$. Le temps de vie radiative varie linéairement avec la température. La valeur de τ_0 est constante et dépend des caractéristiques et des propriétés du matériau étudié.

La dépendance du temps de recombinaison non-radiative avec la température est décrite par la fonction de Boltzmann suivante :

$$\tau_{nr} = \tau_1 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.11)$$

avec une énergie d'activation E_a . Cette énergie est comparable à une température d'activation défini par $T_a = E_a/k_B$. Le terme k_B est la constante de Boltzmann.

Nous pouvons aussi réécrire l'équation 5.6 comme une fonction des temps de vie radiative et non-radiative :^[23,24]

$$\eta_{rad} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{nr}}{\tau_{rad}}} \quad (5.12)$$

Nous rappelons que la variation de l'intensité de photoluminescence est proportionnelle à l'évolution de l'efficacité radiative (voir la relation 5.8) en fonction de la température. En gardant dans l'expression 5.12 le rapport $\frac{\tau_{nr}}{\tau_{rad}}$ petit l'efficacité radiative est maximale. Cela est possible pour des valeurs importantes de τ_{nr} , de sorte que $\tau_{nr} \gg \tau_{rad}$ (condition similaire à celle de la photoluminescence à basse température). Plus généralement, pour avoir une bonne efficacité radiative η_{rad} il faut fabriquer des hétérostructures avec une faible densité de défauts et d'impuretés qui sont responsables des recombinaisons non-radiatives.^[23] Il faut cependant remarquer que le GaN émet efficacement malgré des densités de défauts (dislocations) de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} qui est rédhibitoire dans le cas des III-V usuels (GaAs, InP). Les dislocations dans les nitrures d'élément III ne sont pas des centres de recombinaison non-radiative très efficaces. Cette différence importante permet la fabrication industrielle de dispositifs optoélectroniques sans le haut degré de perfection du matériau requis dans le cas des arséniures ou des phosphures.^[39]

5.2.4.3. Détermination des durées de vie radiative et non-radiative

A partir des expériences de photoluminescence, nous calculons les temps de vie radiative, $\tau_{rad}(T) = \tau_{PL}(T)/|I_{PL}(T)|$, par association des expressions 5.8 et 5.12. τ_{rad} est ainsi déterminé qu'à partir de données purement expérimentales. Les contributions non-radiatives sont ensuite déterminées grâce à l'équation 5.9. Les valeurs de τ_{PL} , τ_{rad} et τ_{nr} des puits quantiques (Al, Ga)N/GaN de toutes les orientations sont résumées dans la Figure 5.11 sous forme de triptyque.

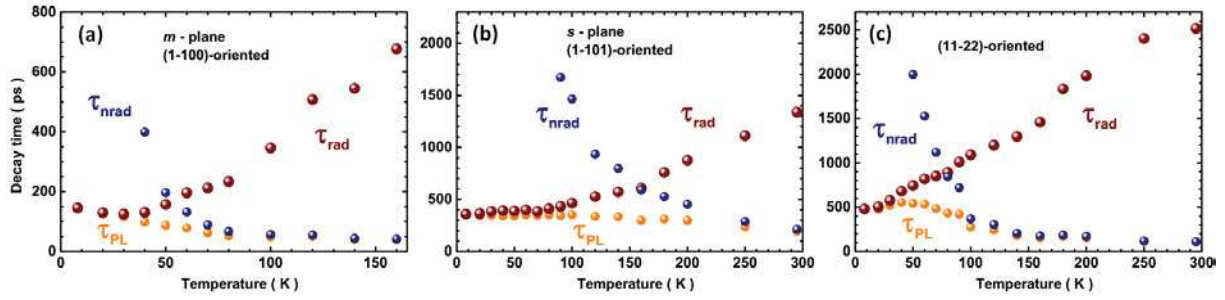


Figure 5.11. Durées de vie de photoluminescence (en orange), radiative (en rouge) et non-radiative (en bleu) en fonction de la température pour les échantillons de puits quantiques orientés selon: (a) le plan m , (b) le plan semi-polaire s , et (c) le plan semi-polaire (11-22).

A basse température, les temps de déclin de photoluminescence (τ_{PL}) des puits quantiques (Figure 5.11) conservent des valeurs constantes. Dans la gamme 10 K à 30 K, les τ_{PL} des puits non-polaires et les orientés (11-22) ont des valeurs constantes de respectivement 120 ps et 480 ps. Par contre, ce temps reste constant jusqu'à 100 K pour les puits semi-polaires orientés plan s avec une valeur d'environ 350 ps. Ces plages de températures correspondent à celles observées pour l'intensité de la photoluminescence, par conséquent le même comportement est obtenu pour τ_{rad} . Ce comportement correspond aux excitons localisés à basse température, comme prévus par la littérature^[19,20,21,33,34] et discutés précédemment dans le paragraphe § 5.2.2. Ce comportement est suivi par une diminution de τ_{PL} lorsque la température augmente. Cette diminution du temps de déclin s'explique par l'activation des recombinaisons non-radiatives.^[25]

Ce phénomène est fonction de la technologie utilisée dans la fabrication des puits. Dans le cas des échantillons semi-polaires orientés plan s (Figure 5.11.b), le temps de déclin de la photoluminescence se montre moins affecté par les phénomènes non-radiatifs. Nous avons vu au Chapitre 3 que ces échantillons sont fabriqués sur un substrat constitué par un réseau de bandes (*patterned*). Cette technologie a été mise au point pour réduire les effets de contraintes pendant la croissance.^[40] Cela se traduit dans nos mesures par l'observation d'une réduction du taux de recombinaisons non-radiatives dans les puits quantiques à haute température. Nous pouvons maintenant analyser plus en détail le comportement des deux temps radiatif τ_{rad} et non radiatif τ_{nrad} en fonction de T .

Nous venons de pointer l'importance de la localisation des excitons à basse température pour la durée de vie radiative. Les valeurs moyennes des durées de vie des excitons localisés à basse température, τ_{loc} , peuvent se lire directement sur la Figure 5.10. Après activation, les excitons passent dans un régime "libre", les énergies d'émission sont alors celles données par le confinement des porteurs dans l'hétérostructure. A partir des valeurs de durée de vie radiative l'expression 5.10 permet de déterminer, pour les puits quantiques ($n = 2$), la pente τ_0 de la variation linéaire de celle-ci en fonction de la température. Ces données sont réunies dans le Tableau 5.3.

A partir de la relation 5.11, nous pouvons maintenant déterminer, par ajustement des données de τ_{nr} (Figure 5.11), les paramètres τ_1 et T_a (E_a) caractéristiques des recombinaisons non-radiatives. Les meilleurs ajustements obtenus sont représentés dans la Figure 5.12 et les paramètres trouvés sont réunis dans le Tableau 5.3.

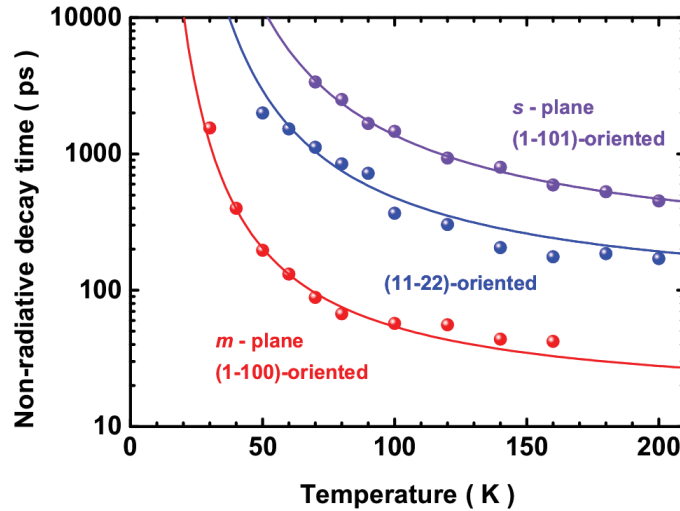


Figure 5.12. Durées de vie non-radiative déduites des mesures expérimentales (points) et les ajustements exponentielles (lignes continues) pour les puits quantiques orientés plan m , s et (11-22).

Les puits quantiques non-polaires présentent des températures (énergies) d'activation plus basse que les puits semi-polaires. Ces derniers ont des comportements de la durée de vie non-radiative très similaires, dus à des températures (énergies) d'activation très proches.

Tableau 5.3. Paramètres permettant de décrire le comportement en température des durées de vie radiative et non-radiative à partir des ajustements des résultats expérimentaux.

	τ_{loc} (ps)	τ_0 (ps/K)	τ_1 (ps)	T_a (K)	E_a (meV)
m -plane Al _{0.15} Ga _{0.85} N/GaN QWs	120	4.5 ± 0.2	14 ± 1	133 ± 4	11
s -plane Al _{0.20} Ga _{0.80} N/GaN QWs	355	8.2 ± 0.4	160 ± 15	214 ± 7	18
(11-22)-plane Al _{0.50} Ga _{0.50} N/GaN QWs	478	7.8 ± 0.3	78 ± 17	182 ± 15	16

Cette étude, nous a révélé l'importance d'étudier les deux régimes de la recombinaison excitonique dans les puits quantiques : celui des excitons localisés à basse température et celui des excitons "libres" conséquence de l'activation thermique de porteurs.

5.3. Modélisation du comportement des excitons

La densité de excitons photo-générés (n_{exc} dans l'expression 5.3) est constituée par des populations d'excitons localisés (n_{loc}) et d'excitons libres (n_{fr}), ces densités sont fonction de la température. Si nous supposons que ces populations sont en équilibre thermodynamique à tout moment, la densité n_{exc} peut être définie comme suit :

$$n_{exc} = n_{fr} + n_{loc} \quad (5.13)$$

Nous pouvons aussi réécrire le taux de recombinaison totale en fonction de ces densités d'excitons sous la forme suivante :

$$\Gamma = \frac{n_{fr}}{n_{exc}} \Gamma_{fr} + \frac{n_{loc}}{n_{exc}} \Gamma_{loc} \quad (5.14)$$

Nous définissons ainsi un taux de recombinaison des excitons localisés indépendant de la température, Γ_{loc} , et des excitons libres, Γ_{fr} . Nous supposons dans ce modèle que les recombinaisons issues des excitons localisés conduisent exclusivement à des phénomènes radiatifs, car la localisation empêche la migration des excitons vers les centres non-radiatifs.^[41] Par contre, les excitons libres contribuent à la fois aux phénomènes radiatifs et non-radiatifs. Nous pouvons, dans ce cas, décrire les taux de recombinaisons Γ_{rad} et Γ_{nrad} en fonction de la densité relative des excitons libres et localisés par les expressions :

$$\Gamma_{rad} = \frac{n_{loc}}{n_{exc}} \Gamma_{loc} + \frac{n_{fr}}{n_{exc}} \Gamma_{fr-rad} \quad (5.15)$$

et

$$\Gamma_{nrad} = \frac{n_{fr}}{n_{exc}} \Gamma_{fr-nrad} \quad (5.16)$$

où Γ_{fr-rad} et $\Gamma_{fr-nrad}$ sont respectivement les taux de recombinaison radiative et non-radiative des excitons libres. La relation 5.14 devient alors :

$$\Gamma = \left[\frac{n_{loc}}{n_{exc}} \Gamma_{loc} + \frac{n_{fr}}{n_{exc}} \Gamma_{fr-rad} \right] + \frac{n_{fr}}{n_{exc}} \Gamma_{fr-nrad} \quad (5.17)$$

Le taux de recombinaison des excitons localisés, $\Gamma_{loc} = 1/\tau_{loc}$, est indépendant de la température, alors que les variations en température des taux de recombinaison des excitons libres, $\Gamma_{fr-rad} = 1/\tau_{fr-rad}$ et $\Gamma_{fr-nrad} = 1/\tau_{fr-nrad}$, sont obtenues à partir des expressions 5.10 et 5.11. L'équation 5.17 s'écrit en fonction des durées de vie :

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_{PL}} = \left[\frac{n_{loc}}{n_{exc}} \frac{1}{\tau_{loc}} + \frac{n_{fr}}{n_{exc}} \frac{1}{\tau_{fr-rad}} \right] + \frac{n_{fr}}{n_{exc}} \frac{1}{\tau_{fr-nrad}} \quad (5.18)$$

Dans des conditions de faible excitation, cas non-dégénérée, les densités d'excitons suivent les distributions Boltzmann :

$$n_{fr}(T) \approx \frac{2Mk_B T}{\pi \hbar^2} \exp\left(-\frac{E_{fr}(T) - E_F(T)}{k_B T}\right) \quad (5.19)$$

pour les excitons libres, et

$$n_{loc}(T) \approx n_D \exp\left(-\frac{E_{fr}(T) - E_{loc} - E_F(T)}{k_B T}\right) \quad (5.20)$$

pour les excitons localisés.^[42] M est la masse transactionnelle de l'exciton. La littérature propose des valeurs de M comprises entre $0.9 - 1.2 m_0$.^[43] Pour nos calculs, nous avons choisi $M = 1.2 m_0$ en accord avec la Réf. [42]. $E_{fr}(T)$ est l'énergie de recombinaison de l'exciton libre, et E_{loc} est l'énergie de localisation (Tableau 5.2) pour chaque orientation. n_D est la densité de centres de localisation dans les puits quantiques (Al, Ga)N/GaN. L'énergie de Fermi, $E_F(T)$, est donnée par l'expression suivante :

$$E_F(T) = E_{fr}(T) + k_B T \ln \left(\frac{n_{exc}}{\frac{2Mk_B T}{\pi \hbar^2} + n_D \exp\left(\frac{E_{loc}}{k_B T}\right)} \right)$$

Les expressions de n_{loc} et n_{fr} peuvent ainsi s'écrire en fonction d'un seul paramètre inconnu la densité de centres de localisation, n_D .

En résumé, une partie des excitons sont localisés, ils sont caractérisés par des durées de vie τ_{loc} , constantes et indépendantes de la température, et une énergie de localisation E_{loc} . Ces deux paramètres sont déterminés à partir des résultats expérimentaux. D'autre part, les excitons libres dans les puits quantiques dont la durée de vie a un comportement linéaire avec la température, qui est caractérisé par une pente τ_0 . L'incorporation des expressions 5.19 et 5.20 (de n_{fr} et n_{loc} , respectivement) dans les relation 5.15 et 5.16 permettent d'exprimer les taux de recombinaison radiative et non-radiative en fonction que d'un unique paramètre d'ajustement, n_D .

A partir des valeurs expérimentales (réunies dans les Tableaux 5.2 et 5.3), pour déterminer ce paramètre n_D , nous pouvons ajuster :

- Le comportement des durées de vie radiative des excitons dans les puits (Figure 5.13) est ajustés à l'aide de l'expression 5.15.

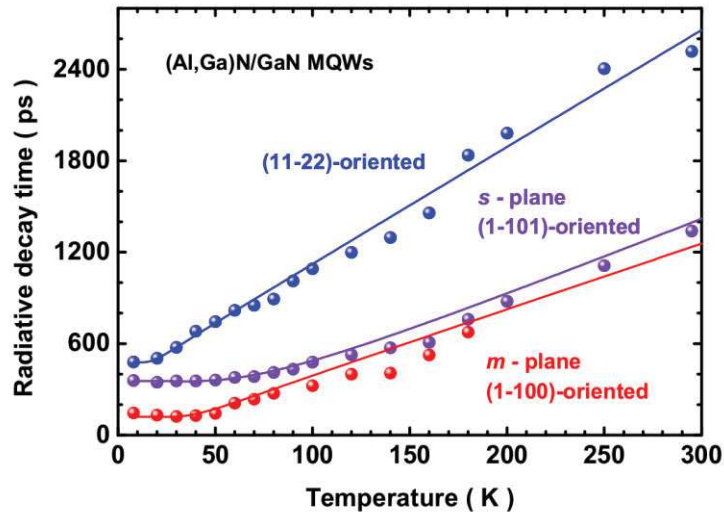


Figure 5.13. Durées de vie radiative des excitons obtenues par TRPL (points) et ajustement (ligne solide) par notre modèle pour les multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN orientés selon la direction non-polaire du plan m (en rouge) et les directions semi-polaires du plan s (en violet) et du plan (11-22) (en bleu).

- L'évolution des intensités en fonction de la température mesurée à partir de l'expression 5.12 de l'efficacité radiative $\eta_{rad} \approx |I_{PL}(T)|$. Le résultat est illustré dans la Figure 5.14.

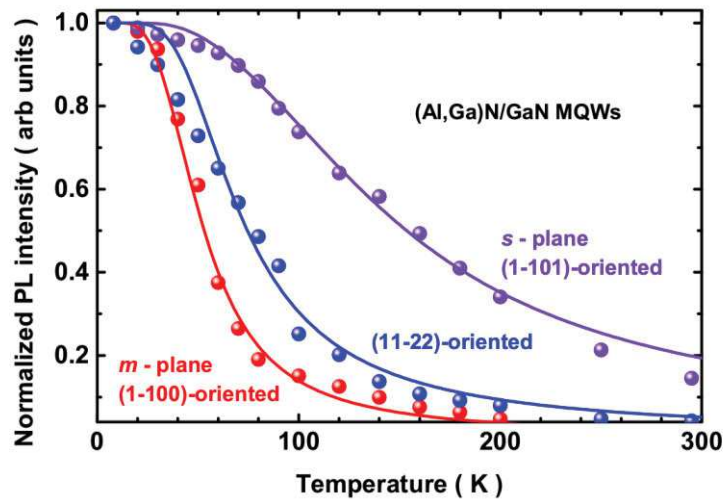


Figure 5.14. Ajustement de l'intensité de photoluminescence normalisée des puits quantiques (Al, Ga)N/GaN orientés plan m (en rouge), plan s (en violet) et (11-22) (en bleu) en utilisant le modèle d'excitons libres et localisés.

Les densités de centres de localisation dans les puits quantiques (Al, Ga)N/GaN, obtenues par les ajustements, sont réunies dans le Tableau 5.4 ci-dessous. Nous avons également reporté dans ce tableau les données publiées pour des puits non-polaires (plan a).^[42,44,45]

Tableau 5.4. Densités de centres de localisation (n_D) dans les puits quantiques (Al, Ga)N/GaN orientés plan m , s et (11-22); et pour des puits non-polaires orientés plan a issues des travaux réalisés par Corfdir et al.^[42,44,45]

	n_D (cm ⁻²)
m -plane Al _{0.15} Ga _{0.85} N/GaN QWs	2.0×10^{11}
s -plane Al _{0.20} Ga _{0.80} N/GaN QWs	2.3×10^{12}
(11-22)-plane Al _{0.50} Ga _{0.50} N/GaN QWs	1.0×10^{11}
a -plane Al _{0.12} Ga _{0.88} N/GaN QWs	10.0×10^{12}
a -plane Al _{0.06} Ga _{0.94} N/GaN QWs ($L_{QW} = 7$ nm)	4.0×10^{12}
a -plane Al _{0.06} Ga _{0.94} N/GaN QWs ($L_{QW} = 4$ nm)	3.0×10^{12}
a -plane Al _{0.06} Ga _{0.94} N/GaN QWs ($L_{QW} = 2$ nm)	2.2×10^{12}

La valeur de n_D varie entre 10^{11} et 10^{13} cm⁻². La valeur la plus faible est obtenue dans le cas des puits (11-22) et la plus forte pour les échantillons plan a .

5.4. Discussion

Nous avons maintenant rassemblé tous les éléments pour comparer les différentes technologies. Nos résultats sur les trois orientations m , s et (11-22) sont complétés par les résultats publiés sur l'orientation a .^[42,44,45] Pour cette comparaison, nous avons tracé les deux figures suivantes qui résument l'ensemble de ces résultats.

Sur la Figure 5.15, nous avons reporté les variations des durées de vie radiative des excitons ainsi que les énergies de localisation pour les différentes orientations. La Figure 5.16 présente elle le ratio entre les densités d'excitons localisés et libres dans les puits.

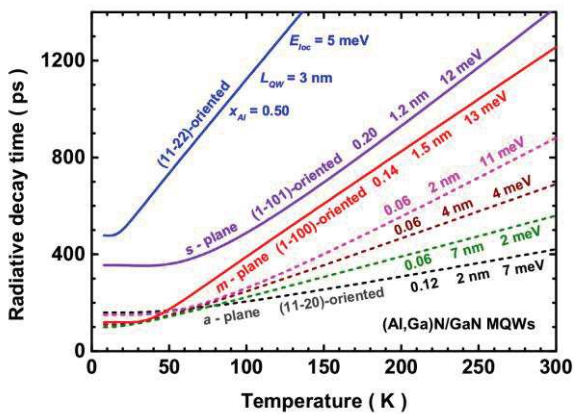


Figure 5.15. Durées de vie radiative des excitons confinés dans nos échantillons (lignes solides) de puits quantiques (Al, Ga)N/GaN orientés plan m (en rouge), plan s (en violet) et plan (11-22) (en bleu); et des puits non-polaires orientés plan a (lignes discontinues) issue de la littérature.^[41,42,44,45,46,47]

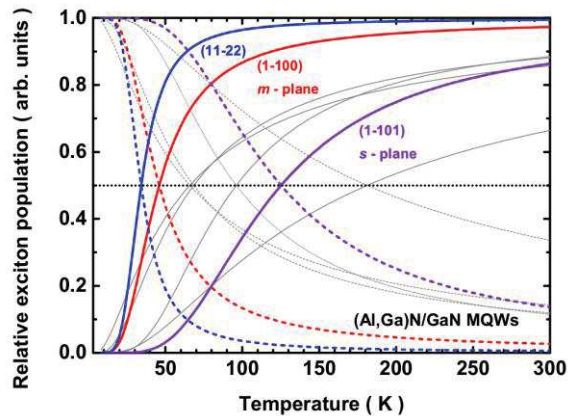


Figure 5.16. Populations relatives des excitons localisés (lignes discontinues) et libres (lignes solides) confinés dans les puits quantiques (Al, Ga)N/GaN orientés plan m (en rouge), plan s (en violet), (11-22) (en bleu) et plan a (en gris).

En comparant les valeurs de la durée de vie des excitons localisés τ_{loc} à basse température, nous constatons que pour les structures non-polaires elles sont comprises entre 100 et 160 ps, indépendamment de l'épaisseur du puits, de la composition en aluminium des barrières et de la technologie de fabrication. Par contre, les valeurs sont plus élevées pour les structures semi-polaires. Cette augmentation de τ_{loc} peut être reliée à la présence d'une polarisation (spontanée et piézoélectrique) qui induit des champs électriques non-nuls dans les hétérostructures semi-polaires. En effet, malgré le fait que ces puits soient relativement étroits et que leurs propriétés sont dominées par les effets de confinement (cf. § 2.1.1 et § 2.3.1), cette augmentation traduit la présence d'un champ électrique interne dans les échantillons semi-polaires. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait le calcul de l'énergie de la transition fondamentale et de la force d'oscillateur d'un puits étroit 6 MC avec des barrières à 15 % d'aluminium dans le cadre du modèle de la fonction enveloppe en fonction du champ électrique interne (montrés à la Figure 5.17). La plage de champ varie de zéro (structure non-polaire) jusqu'à 1.5 MeV/cm, valeur extrême estimée à partir de la valeur du champ mesurée dans le système AlN/GaN de 10 MV/cm.^[48] Ce calcul montre que l'énergie de la transition est très faiblement affectée par le champ électrique (variation de moins de 2 %). Par contre la durée de vie augmente d'un facteur supérieur à deux.

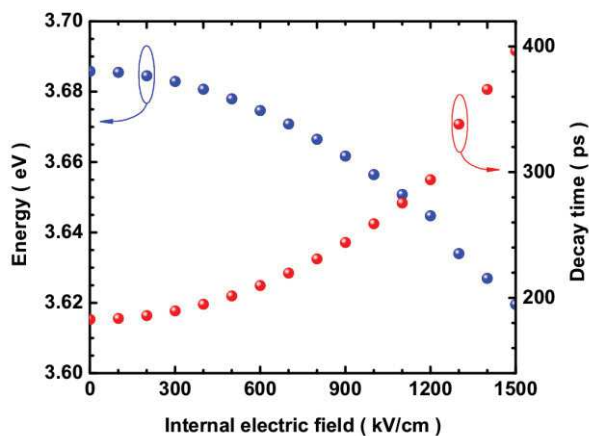


Figure 5.17. Energie de la transition fondamentale (points en bleu) et de la force d'oscillateur (points en rouge) d'un puits quantique étroit 6 MC avec des barrières à 15 % d'aluminium dans le cadre du modèle de la fonction enveloppe en fonction du champ électrique interne.

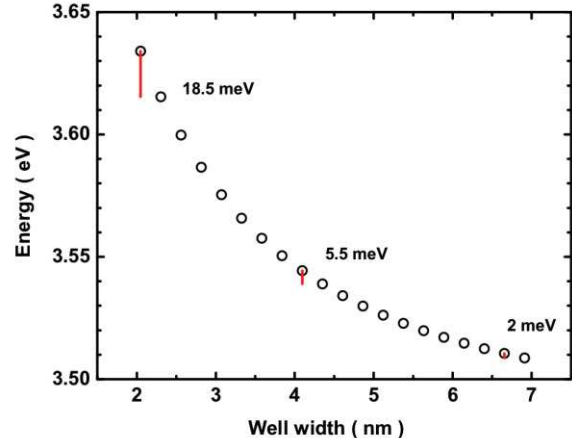


Figure 5.18. Energie de transition en fonction de la largeur du puits avec des barrières de 15 % d'aluminium. La variation de l'énergie de transition en considérant une fluctuation de + 1 MC est indiquée en rouge.

L'autre point important est la variation de l'énergie de localisation (Figure 5.15). La localisation dans les puits quantiques est associée à la fluctuation (généralement 1 MC) de la largeur des puits et/ou à la fluctuation de la composition de la barrière. Cette analyse est cohérente avec les résultats reportés par Corfdir et al.^[42,44] pour une composition de 6 % d'aluminium dans la barrière où nous notons une

augmentation de E_{loc} de 2 à 11 meV lorsque la largeur du puits passe de 7 à 2 nm. Les résultats de notre calcul de la Figure 5.18 montre un résultat similaire, ici la concentration en aluminium est prise à 15 % et la variation de l'énergie de transition lorsque nous considérons une fluctuation de + 1 MC passe de 1.8 à 18.5 meV pour une largeur de puits allant de 6.5 à 2 nm.

Sur la Figure 5.16, nous pouvons révéler la température à laquelle le régime de recombinaison des excitons passe d'un régime dominé par la localisation à un régime dominé par les excitons libres. Elle est de 30, 50 et 130 K pour respectivement les échantillons (11-22), le plan m et le plan s . Cette température est d'autant plus haute que l'énergie de localisation est importante. Mais elle est aussi sensible à la densité de défauts de localisations. En effet, pour le plan (11-22), l'énergie de localisation est plus grande que dans le cas du plan m , et la température de changement de régime est plus faible. Cela est dû au fait que la densité de défauts de localisations est cinq fois plus petite. Cette analyse nous apporte des informations sur la qualité des interfaces de nos puits quantiques. C'est une information importante car elle détermine la qualité de l'émission des composants optoélectroniques réalisés à partir de ces structures.

5.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la technique optique de photoluminescence résolue en temps (TRPL) utilisée pour étudier la dynamique de recombinaison des excitons confinés dans des multi-puits quantiques orientés selon les directions des plans m , s et (11-22) du GaN.

Les expériences de photoluminescence, faites entre 8 et 295 K, ont permis de déterminer les propriétés optiques des différents échantillons. Les raies des puits quantiques à basse température sont caractérisées par un fort élargissement, dit inhomogène, qui a été attribué à une haute densité de défauts (conséquence de la croissance sur des orientations non-polaires et semi-polaires), aux variations d'épaisseur de puits, et à une grande rugosité des interfaces puits/barrières. En augmentant la température, la largeur des raies s'incrémente encore par conséquence de la délocalisation des porteurs. Nous rajoutons aussi les contributions spectrales vers les hautes énergies suite de l'augmentation de population de trous dans l'état $|2\rangle$ de la bande de valence, qui permet la formation des excitons B dans les puits. Une supposition entre les raies de puits et barrières est également présente.

Les énergies de transition des puits présentent un *comportement en S* avec la température que nous avons ajusté à l'aide des modèles de Varshni et Viña. Les paramètres d'ajustement proposés sont en très bon accord avec les valeurs de la littérature.

Nous avons mesuré des temps de déclin de photoluminescence de type *mono-exponentiel* sur la totalité des échantillons. Ensuite, nous avons déterminé les contributions radiatives et non-radiatives de la recombinaison excitonique dans les puits quantiques. Pour la durée de vie radiative, les échantillons montrent :

- Des valeurs constantes à basse température. τ_{rad} à 8 K vaut environ 120 ps pour les puits quantiques (1-100) ; 350 ps pour les puits (1-101) ; et 480 ps pour les puits (11-22).
- Des accroissements linéaires pour des plus hautes températures.

Ces comportements sont respectivement des régimes des excitons localisés et des excitons libres.

Nous avons évalué ces régimes à l'aide du modèle de Citrin. Nous déterminons une densité d'états de localisation comprise entre 10^{11} et 10^{13} cm⁻². Ce dernier paramètre est l'outil d'analyse qui nous apporte des informations sur la qualité des interfaces de nos puits quantiques. La plus faible densité est présente dans les puits orientés (11-22). Cependant, ce sont les puits (1-101) les moins affectés par les phénomènes de recombinaison non-radiative qui s'accroissent avec la température. Cette observation est soutenue par les températures d'activation déterminées.

D'après les durées de vie des excitons localisés, les puits quantiques semi-polaires présentent un champ électrique interne non-nul conséquence des effets de polarisation (spontanée et piézoélectrique).

Bibliographie

1. S. Lazare, and E. Mottay, "Spectrométries laser en analyse et caractérisation", Techniques de l'ingénieur Spectrométries, Editions T.I., Référence P2685 (2007).
2. F. Druon, F. Balembos, and P. Georges, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **28**, 47 (2003).
3. Tsunami, Mode-locked Ti:sapphire Laser, User's Manual, Spectra-Physics, USA, June 2002.
4. Millenia V, Diode-pumped CW-Visible Laser, User's Manual, Spectra-Physics, USA, November 2001.
5. Model 3980, Frequency Doubler and Pulse Selector, User's Manual, Spectra-Physics, USA, August 2002.
6. R.W. Boyd, "Nonlinear Optics", Academic Press, Elsevier, Third Edition, San Diego, USA (2008).
7. Universal Streak Camera C4334 Series, User's Manual, Hamamatsu, Japan (2000).
8. PHOTOP TP-2000B, Ultra-fast Tripler, U-Oplaz Technologies. Disponible sur : <http://www.u-oplaz.com>
9. B.K. Meyer, G. Steude, A. Göldner, A. Hoffmann, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Stat. Sol. b* **216**, 187 (1999).
10. A. Dussaigne, P. Corfdir, J. Levrat, T. Zhu, D. Martin, P. Lefebvre, J.-D. Ganière, R. Butté, B. Deveaud-Plédran, N. Grandjean, Y. Arroyo, and P. Stadelmann, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 025012 (2011).
11. L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **30**, 1979 (1984).
12. R. Pässler, *J. Appl. Phys.* **90**, 3956 (2001).
13. B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).
14. W. Shan, T.J. Schmidt, X.H. Yang, S.J. Hwang, J.J. Song, and B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 985 (1995).
15. M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **86**, 3721 (1999).
16. R. Pässler, *Phys. Stat. Sol. b* **200**, 155 (1997).
17. Y.P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
18. C.F. Li, Y.S. Huang, L. Malikova, and F.H. Pollak, *Phys. Rev. B* **55**, 9251 (1997).
19. M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, and P. Bigenwald. *Phys. Rev. B* **58**, R13371 (1998).
20. P. Lefebvre, T. Taliercio, A. Morel, J. Allègre, M. Gallart, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1538 (2001).
21. B. Chwalisz, A. Wymolek, R. Bozek, K.P. Korona, R. Stepniewski, W. Knap, K. Pakula, J.M. Baranowski, N. Grandjean, J. Massies, P. Prystawko, and I. Grzegory, *Acta Phys. Pol. A* **103**, 573 (2003).
22. H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, and T.D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **76**, 2429 (1994).
23. S. Nakamura, and S. Chichibu, "Introduction to Nitrides Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes", CRC Press, New York (2000).
24. T.Y. Seong, J. Han, H. Amano and H. Morkoç, "III-Nitride Based Light Emitting Diodes and Applications", Topics in Applied Physics, Springer, Volume 126, Heidelberg (2013).
25. M. Gallart, A. Morel, T. Taliercio, P. Lefebvre, B. Gil, J. Allègre, H. Mathieu, N. Grandjean, J. Massies, I. Grzegory, and S. Porowsky. *Mater. Sci. Eng. B* **82**, 140 (2001).
26. P. Lefebvre, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, and P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* **59**, 15363 (1999).
27. M. Smith, J.Y. Lin, H.X. Jiang, A. Salvador, A. Botchkarev, W. Kim, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2453 (1996).
28. M. Forsberg, C. Hemmingsson, H. Amano, and G. Pozina, *Sci. Rep.* **5**, 7889 (2015).
29. A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, P. Lefebvre, B. Gil, J. Allègre, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, *Phys. Stat. Sol. a* **180**, 375 (2000).

30. M. Winkelkemper, M. Dworzak, T.P. Bartel, A. Strittmatter, A. Hoffmann, and D. Bimberg, *Phys. Status Solidi B* **245**, 2766 (2008).
31. B. Jiang, C. Zhang, X. Wang, F. Xue, M.J. Park, J.S. Kwak, and M. Xiao, *Opt. Express* **20**, 13478 (2012).
32. A. Reale, G. Massari, A. Di Carlo, P. Luigi, A. Vinattieri, D. Alderighi, M. Colocci, F. Semond, N. Grandjean, and J. Massies, *J. Appl. Phys.* **93**, 400 (2003).
33. P. Lefebvre, J. Allègre, B. Gil, A. Kavokine, H. Mathieu, W. Kim, A. Salvador, A. Botchkarev, and H. Morkoç, *Phys. Rev. B* **57**, R9447 (1998).
34. D.S. Citrin, *Phys. Rev. B* **47**, 3832 (1993).
35. J. Feldmann, G. Peter, E.O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, and R.J. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2337 (1987).
36. L.C. Andreani, F. Tassone, and F. Bassani, *Solid State Commun.* **77**, 641 (1991).
37. D.S. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3393 (1992).
38. D.S. Citrin, *Solid State Commun.* **84**, 281 (1992).
39. S.D. Lester, F.A. Ponce, M.G. Craford, and D.A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1249 (1995).
40. N. Izyumskaya, F. Zhang, S. Okur, T. Selden, V. Avrutin, Ü. Özgür, S. Metzner, C. Karbaum, F. Bertram, J. Christen, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **114**, 113502 (2013).
41. D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, B. Guizal, N. Izyumskaya, M. Monavarian, F. Zhang, S. Okur, V. Avrutin, Ü. Özgür, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **116**, 093517 (2014).
42. P. Corfdir, J. Levrat, A. Dussaigne, P. Lefebvre, H. Teisseyre, I. Grzegory, T. Suski, J.-D. Ganière, N. Grandjean, and B. Deveaud-Plédran, *Phys. Rev. B* **83**, 245326 (2011).
43. I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
44. P. Corfdir, A. Dussaigne, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, P. Lefebvre, E. Giraud, M. Shahmohammadi, R.T. Philips, J.-D. Ganière, N. Grandjean, and B. Deveaud, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **52**, 08JC01 (2013).
45. P. Corfdir, "Physics of the ultrafast dynamics of excitons in GaN nanostructures", Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ph.D. thesis, N° 5094, Switzerland (2011).
46. D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, B. Guizal, F. Zhang, S. Okur, M. Monavarian, N. Izyumskaya, V. Avrutin, Ü. Özgür, H. Morkoç and J.H. Leach, *J. Appl. Phys.* **115**, 073510 (2014).
47. D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, J. Brault, P. Vennéguès, M. Nemoz, P. de Mierry, B. Damilano, J. Massies, and P. Bigenwald, *J. Appl. Phys.* **118**, 024303 (2015).
48. T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies, *Phys. Rev B* **73**, 113304 (2006).

Chapitre VI

Dynamique de recombinaison des excitons des hétérostructures semi-polaires (Al, Ga)N/GaN : la transition du confinement 2D à 0D

6.1. Description générale des nanostructures semi-polaires	114
6.1.1. La croissance des échantillons	114
6.1.2. Caractérisations structurales	116
6.1.2.1. La microscopie à force atomique	116
6.1.2.2. La microscopie électronique	118
6.1.2.3. Caractéristiques des nanostructures	120
6.2. Caractérisation optique des nanostructures semi-polaires	120
6.2.1. La photoluminescence en fonction de la température	121
6.2.2. La photoluminescence résolue en temps en fonction de la température	124
6.2.2.1. Les durées de vie non-radiative	127
6.2.2.2. Les durées de vie radiative en fonction du confinement quantique	128
6.3. Conclusions	130

Dans cette dernière partie nous allons nous intéresser à la caractérisation optique par photoluminescence résolu en temps d'hétérostructures semi-polaires $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ orientés selon le plan (11-22). Cette orientation correspond à une des orientations semi-polaires étudiées dans les chapitres précédents. La famille d'hétérostructures qui va être étudiée ci-après comprend maintenant des puits quantiques, des fils quantiques et des boîtes quantiques, tous fabriqués par la technique de croissance d'épitaxie par jets moléculaires (MBE). L'intérêt ici est d'étudier l'évolution de la dynamique de recombinaison des excitons confinés dans les hétérostructures en fonction du degré de confinement quantique. Nous attendons des comportements très différents, mais bien définis pour les durées de vie en température dans chacune de ce type de nanostructures.

Nous commencerons par la présentation de ces échantillons semi-polaires en fournissant quelques détails relatifs aux divers protocoles de croissance utilisés. Puis nous illustrerons la géométrie exacte de nos nanostructures à l'aide d'informations issues de caractérisations structurales réalisées au Centre de Recherches sur l'HétéroEpitaxie et ses Applications (CRHEA).

Nous concluons par l'étude de propriétés optiques révélées par la technique de photoluminescence résolue en temps (TRPL).

6.1. Description générale des nanostructures semi-polaires

Le substrat de croissance des échantillons utilisés pour cette étude est une couche épaisse (*template*) de GaN précédemment élaborée par MOCVD sur saphir orienté (1-100). Ce type de substrat est le même que celui qui a été utilisé pour la fabrication des puits quantiques semi-polaires $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ orientés (11-22) (§ 3.1.1). La nanostructure est déposée après une série de trois couches épitaxiées par MBE sur le substrat MOCVD : 300 nm de GaN ; 200 nm d'AlN ; et 800 nm d' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$. Nous allons d'abord présenter la procédure utilisée pour faire croître les nanostructures de GaN de formes diverses.

6.1.1. La croissance des échantillons

Cette étude est motivée par la fabrication de boîtes quantiques. C'est donc le mode Stranski-Krastanov (SK), caractérisé d'abord par la croissance bidimensionnelle d'une couche de mouillage sur laquelle les boîtes quantiques vont nucléer sous forme d'îlots (croissance 2D-3D)^[1], qui est utilisé au CRHEA. Fréquemment appelé *layer-plus-island-growth*, le mode SK suit un processus à deux étapes. D'abord, une croissance en mode couche par couche (*layer-by-layer*) permet la déposition de plusieurs monocouches de GaN sur l' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$. Après une épaisseur critique, la croissance se poursuit par la nucléation et la coalescence des îlots.^[2]

Si l'ammoniac est utilisé comme précurseur d'azote pour la formation de boîtes quantiques Al(Ga)N/GaN, une croissance de type 2D est toujours observée à haute températures.^[3] La pression partielle de NH_3 a une forte influence sur l'inhibition de la transition SK, car quelle que soit l'épaisseur de GaN sur l'AlN relaxée, aucune formation d'îlots n'est observée en présence d'ammoniac.^[1,3] C'est dans ces conditions que les puits quantiques (11-22) que nous avons étudié au chapitre précédent ont été élaborés. Une procédure intégrant des interruptions du flux de NH_3 a été développée au CRHEA pour favoriser les conditions énergétiques à la surface qui déclenchent la transition SK (2D-3D). Une épaisseur critique de GaN de 3 monocouches (MCs) est ainsi nécessaire pour provoquer la transition sur (Al, Ga)N.^[3,4,5,6] Nous allons détailler cette procédure par la suite.

La croissance des zones actives par épitaxie des jets moléculaires (MBE) est donc réalisée en trois étapes : en première lieu, une fine couche de GaN de moins de 5 nm est crûe à une température de 800 °C. En deuxième lieu, la croissance est interrompue pendant environ 90 s, sous vide, afin de former les nanostructures de GaN. Et, en dernier lieu, les nanostructures sont recouvertes par une couche barrière de 30 nm d' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ déposée à 800 °C qui constituera une barrière de potentiel

pour les porteurs confinés. Toute cette procédure est répétée deux fois, pour obtenir un total de trois plans de nanostructures.^[7] La Figure 6.1 illustre schématiquement la fabrication des couches actives, accompagnée par les figures de diffractions des électrons de haute énergie en incidente rasante (RHEED, de l'anglais *reflection high energy electron diffraction*) obtenues pour chacune des étapes du protocole de croissance.

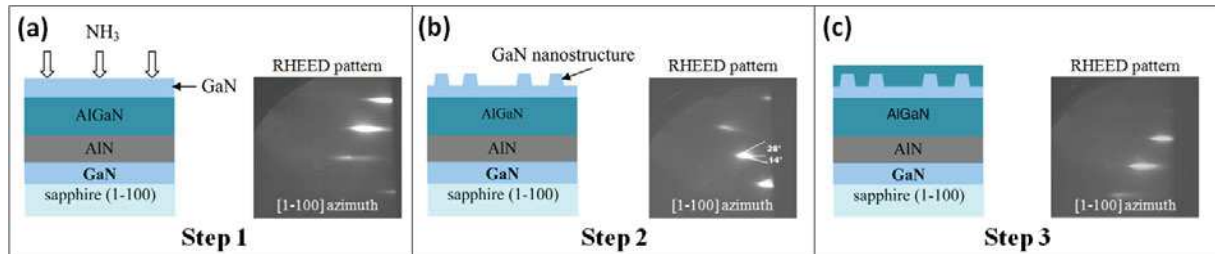


Figure 6.1. Les étapes de fabrication des plans de nanostructures de GaN : (a) déposition d'une fine couche de GaN sous flux de NH_3 , (b) la transition 2D–3D de la couche de GaN et stimulée en coupant le flux de NH_3 , et (c) la croissance de la barrière d' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$. Toutes les étapes sont accompagnées par les figures de RHEED prises selon la direction $[1-100]$.^[7]

Les diagrammes RHEED de la Figure 6.1, obtenu par caractérisation *in situ* au cours de la croissance selon l'azimut $[1-100]$, montrent la forme des tiges de diffraction pour les différentes étapes de fabrication des nanostructures. Pendant l'étape de croissance 2D (Figure 6.1.a), les tiges sont allongées suivant la direction de l'azimut. Ces clichés RHEED présentent des surintensités caractéristiques d'une surface légèrement rugueuse. Ensuite, durant l'arrêt du flux NH_3 , les clichés RHEED présentent des chevrons de diffraction asymétriques (Figure 6.1.b) qui forment deux angles de 14° et 28° avec le plan $(11-22)$ de la surface. Les angles de chevrons indiquent la présence de deux facettes avec des plans d'inclinaisons différents par rapport à la direction $[-1-123]$.^[1,8] Pendant la troisième étape (Figure 6.1.c), la même figure de diffraction, caractéristique de la croissance 2D, qu'à la première étape est mesurée. Des résultats similaires ont été aussi observés dans la littérature pour des boîtes quantiques non-polaires.^[9,10]

Une série cohérente d'échantillons a été élaborée en changeant la quantité nominale de GaN déposée sur les zones actives. Dans ce chapitre nous avons choisi l'étude des échantillons avec 4, 6, 12 et 16 monocouches (MCs), pour mieux illustrer l'influence du confinement quantique sur les mécanismes de recombinaison des excitons. La structure finale des échantillons est présentée dans la Figure 6.2, avec les trois plans de nanostructures semi-polaires. Aux résultats obtenus sur ces échantillons, nous ajouterons ceux obtenus sur un puits quantique de même orientation.

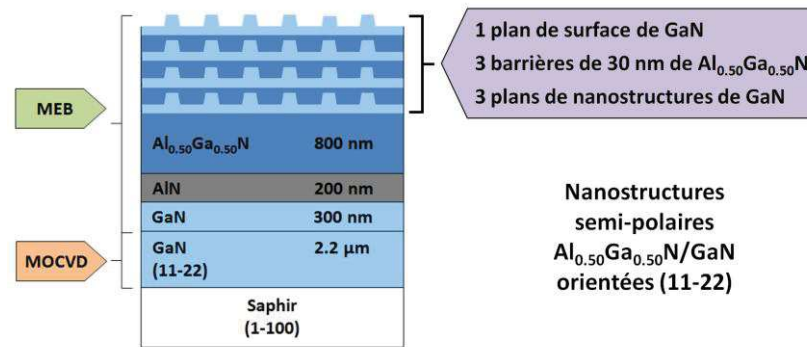


Figure 6.2. Représentation schématique de la structure des échantillons avec les nanostructures Al_{0.50}Ga_{0.50}N/GaN orientées (11-22). La série d'échantillons est élaborée en changeant l'épaisseur nominale de GaN (4, 6, 12 et 16 monocouches) déposée dans les zones actives.^[7]

Le plan de nanostructures de GaN en surface (Figure 6.2) est ultérieurement utilisé pour l'étude de la morphologie des nanostructures par microscopie de force atomique. Pour confirmer les observations faites par AFM, une coupe transversale des échantillons, préparés par voie traditionnelle de polissage mécanique suivi par fraisage à faisceau ionique, est observé par microscopie électronique. Nous allons à présent discuter les propriétés structurales obtenues.

6.1.2. Caractérisations structurales

Dans cette partie nous allons présenter les résultats de l'étude faite par l'équipe de Philippe Vénégues au CRHEA sur la morphologie des nanostructures semi-polaires. Cette étude s'appuie sur des résultats de microscopie à force atomique et de microscopie électronique par transmission.

6.1.2.1. La microscopie à force atomique

Les mesures faites par microscopie à force atomique (AFM, pour l'acronyme anglais de *atomic force microscopy*) sur le plan de nanostructures en surface nous permettent d'observer le changement de morphologie des nanostructures en fonction de l'épaisseur de GaN déposée (Figure 6.3). Ces images montrent clairement l'existence d'une transition de croissance 2D–3D sur la morphologie de la surface. Les directions coplanaires à la surface [1-100] et [-1-123] sont indiquées sur la figure.

Nous observons une répartition des nanostructures qui est compacte et dense. La forme des objets déposés est très anisotrope, et allongée selon la direction [1-100]. Cette forme allongée est attribuée par *Kahouli et al.* à la relaxation anisotrope de la contrainte des couches de GaN qui favoriserait la transition 2D–3D de la croissance dans la direction [-1-123] engendrant ainsi un allongement des nanostructures suivant l'axe [1-100].^[1]

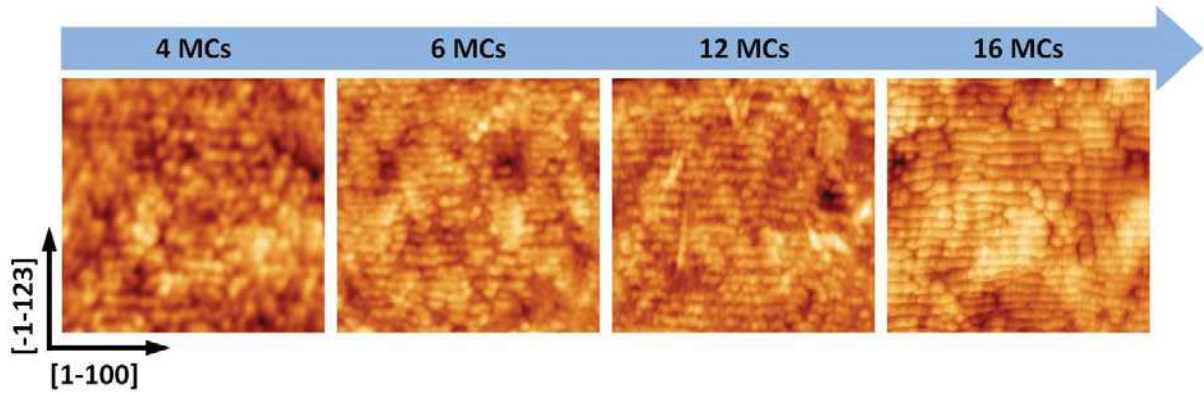


Figure 6.3. Images de microscopie à force atomique de la surface pour différentes quantités de GaN déposées (4, 6, 12 et 16 MCs). La transition morphologique de boîtes vers de fils quantiques dans la direction [1-100] est appréciable; par contre dans la direction [-1-123] les largeurs des nanostructures restent quasi constantes.^[7,11]

Un élément très intéressant observé en corrélation avec l'augmentation de la quantité du GaN déposée est la transition progressive de la forme des objets et leurs dispositions spatiales :

- Pour très peu de matière déposée (inférieur à 6 MCs environ), ce sont des îlots isolés de GaN qui se forment. Les nanostructures ressemblent à des boîtes quantiques de forme pseudo-symétrique.
- En augmentant la quantité déposée de GaN (appréciable pour 12 MCs), nous voyons la formation de chaînes de boîtes selon la direction [1-100].
- Finalement (remarquable à 16 MCs), les nanostructures créés sont allongées, en forme de fils, conséquence de l'augmentation de l'épaisseur du GaN déposé et de la taille des boîtes qui elle aussi augmente.^[11]

La conclusion de cette étude par microscopie à force atomique est que l'augmentation de la quantité de GaN déposée accroît la taille des nanostructures dans la direction [1-100]. En fait, une coalescence quasi-totale est observable pour l'échantillon 16 MCs (Figure 6.3). Cependant, les largeurs restent presque inchangées dans la direction [-1-123].^[7] Une transition morphologique de boîtes quantiques vers fils quantiques est donc présente.^[11] Ce type de transition a été déjà observé dans plusieurs systèmes.^[12,13,14]

Cependant, l'enterrement sous des barrières d' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ a des conséquences sur la forme des boîtes/fils quantiques. *Korytov et al.* ont reporté une transition de la morphologie entre des boîtes quantiques $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ fabriquées en surface et enterrées. La forme pyramidale, caractéristique observée en surface, est émoussée en enterrant les boîtes quantiques. La modification est le résultat d'un phénomène de transport de masse du GaN pendant la croissance de la barrière. Une séparation de phase est également observée pour l' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ au voisinage des boîtes quantiques : des zones riches en gallium peuvent connecter les boîtes avec leurs plus proches

voisines, et des zones riches en aluminium apparaissent au-dessus des boîtes.^[5] La morphologie des nanostructures enterrées peut donc être fortement influencée par la physico-chimie de la surface de croissance durant la déposition des barrières. Pour vérifier que les conclusions obtenues à partir des mesures d'AFM pouvaient être élargies aux couches enterrées une étude par microscopie électronique a été faite.

6.1.2.2. La microscopie électronique

Nous présentons dans la Figure 6.4 les images obtenues par TEM des sections transversales de plans (-1-123) et (-1100) des nanostructures élaborées en déposant 16 MCs de GaN. Dans la direction [1-100] (Figure 6.4.a) nous observons une épaisseur quasi constante de GaN. Cette observation est corrélée à une coalescence quasi-totale (en augmentant la quantité de GaN déposée) des ilots suivant cet axe révélée par les images d'AFM. Dans la direction [-1-123] perpendiculaire à la précédente l'épaisseur de GaN varie fortement (Figure 6.4.b), cette image est semblable à celles mesurées dans le cas de boîtes quantiques. Nous retrouvons ici des observations similaires à celles faites à partir des images d'AFM. Pour cette quantité de GaN déposée les nanostructures enterrées présentent une morphologie proche de celles de surface. Ce sont des fils quantiques alignés selon l'axe [1-100].

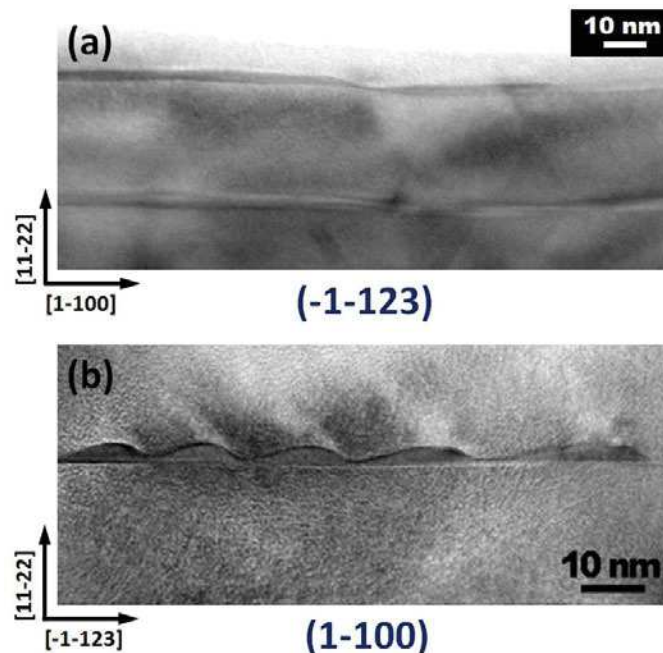


Figure 6.4. Images TEM des nanostructures $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ de 16 MCs de GaN. Les coupes (a) dans le plan (-1-123) et (b) dans le plan (1-100).

Ces fils présentent une asymétrie importante (Figure 6.4.b) dans le plan (1-100), comportant une facette très marquée du côté droit de l'image et une forme courbée du côté gauche de l'image.^[1] La forme très anisotrope est différente de celle des boîtes quantiques polaires, car ces dernières sont

caractérisées par une forme de pyramide tronquée symétrique.^[7,15,16] On retrouve dans ces différences de formes l'anisotropie du plan (11-22) et l'isotropie (ou plutôt la symétrie tétraédrique) du plan (0001). L'image du TEM à haute résolution (HRTEM, *high resolution TEM*), de la Figure 6.5, nous permet de mieux caractériser les facettes observées dans la coupe du plan (1-100).

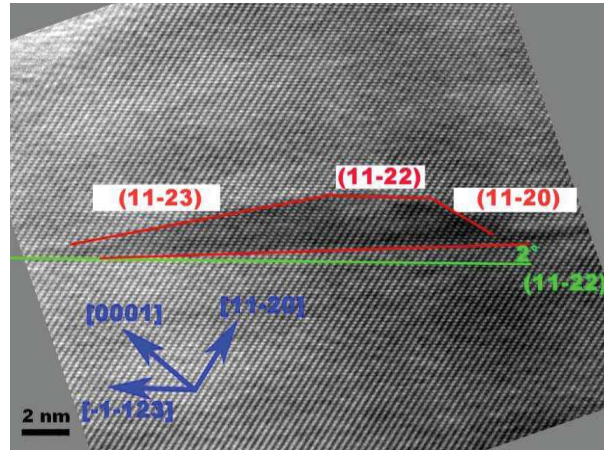


Figure 6.5. Image TEM à haute résolution d'une nanostructure $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ de 16 MCs de GaN. Le plan de la coupe est le plan (1-100).

Les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission (TEM, acronyme anglais de *transmission electron microscopy*) confirment la nature anisotropique de la morphologie des nanostructures $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ observée par RHEED (Figure 6.1). A partir de la Figure 6.5, nous remarquons que les nanostructures enterrées, sous les barrières d' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, ont une forme de pyramide tronquée asymétrique dans le plan (1-100). Elles présentent deux plans de facettes bien différenciés : du côté droit de l'image, la facette correspond au plan (11-20) et, du côté gauche de l'image, le plan est identifié par (11-23). Les facettes font respectivement des angles avec le plan de croissance (11-22) de 32° et 12° pour respectivement le côté droit et gauche.^[1] En fait, ces angles sont très similaires à ceux observés sur les images RHEED durant la croissance (cf. § 6.1.1) pour les nanostructures non-enterrées, de 28° et 14° (Figure 6.1). Il faut bien remarquer que la surface d' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, où les boîtes/fils sont déposés, est inclinée en 2° par rapport au plan (11-22) de l' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$. Des expériences, de rayons X et de diffraction des électrons faites au CRHEA, indiquent que l'inclinaison est aussi présente entre le plan (11-22) de l' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ et celui du pseudo-substrat de GaN.^[7] L'inclinaison est attribué à un mécanisme de relaxation plastique anisotrope de l' $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ semi-polaire par apparition de dislocations qui se propagent sur le plan incliné (0001) et la formation de dislocations inadaptées aux interfaces semi-polaires (voir Figures 3.6.b et 3.6.c, § 3.2).^[7,17,18]

6.1.2.3. Caractéristiques des nanostructures

Les dimensions des boîtes/fils sont reportées dans le Tableau 6.1 en fonction de l'épaisseur de GaN déposée. Les largeurs selon les directions $[-1-123]$ et $[1-100]$ (respectivement $L_{[-1-123]}$ et $L_{[1-100]}$) ont été mesurées par AFM, et les hauteurs selon la direction $[11-22]$ ($h_{[11-22]}$) par TEM.

Tableau 6.1. Dimensions des boîtes/fils quantiques, mesurées par AFM et TEM, en fonction de la quantité de monocouches de GaN déposées pendant la croissance.

	4 MCs	6 MCs	12 MCs	16 MCs
$L_{[-1-123]}$ (nm)	15 – 20	16 – 22	17 – 25	17 – 25
$L_{[1-100]}$ (nm)	16 – 18	20 – 30	37 – 45	≥ 60
$L_{[11-22]}$ (nm)	1.2	2.3	3.7	4.3

Ces mesures illustrent quantitativement l'augmentation de la hauteur des boîtes/fils par l'incorporation de plus en plus de GaN. Nous observons également qu'à partir de 6 MCs déposées, le rapport $L_{[1-100]} / L_{[-1-123]}$ est toujours supérieur à l'unité. Cela confirme la tendance de l'allongement des nanostructures dans la direction $[1-100]$,^[7] tel que nous l'observons sur les images AFM (Figure 6.3). En résumé, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de GaN déposée induit la formation de nanostructure, qui peuvent être qualifiées de boîtes quantiques pour les très faibles épaisseurs, dont le ratio entre leur longueur et leur largeur croît en concomitance avec la quantité de matière déposée. Pour les épaisseurs importantes de GaN ces nanostructures se présentent comme des fils quantiques.

Par la suite de ce chapitre nous continuerons à utiliser la nomenclature en MCs pour faciliter l'identification des échantillons, même si elle ne correspond pas de manière exacte aux hauteurs réelles des nanostructures exposées sur le Tableau 6.1.

6.2. Caractérisation optique des nanostructures semi-polaires

Nous allons maintenant présenter les propriétés optiques obtenues pour cette série de nanostructures $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$. Nous avons utilisé les techniques de la photoluminescence résolue en temps (TRPL) et la photoluminescence résolue en temps intégrée (ITRPL) pour la détermination de ces propriétés. Ces techniques ont déjà été présentées aux chapitres précédents, où se trouvent tous les détails expérimentaux et les paramètres de travail associés (cf. § 5.1). Nous allons également comparer ces nanostructures orientées $(11-22)$ aux puits quantiques semi-polaires de même orientation cristallographique. Le but de cette comparaison est de regarder l'évolution des propriétés optiques en fonction du niveau de confinement de la couche active, depuis les températures cryogéniques jusqu'à la température ambiante.

6.2.1. Effets de confinement

Nous avons reporté sur la Figure 6.6 les énergies des transitions fondamentales mesurées sur les spectres de photoluminescence en fonction de hauteur des nanostructures (h). Les énergies se situent toutes au-dessus de l'énergie de recombinaison de l'exciton dans le GaN indépendamment de h . La comparaison de ces énergies avec un calcul des énergies de transition des excitons dans un puits quantique carré $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ sont une indication claire que le champ électrique interne dans ces nanostructures est très faible, voir nul. Nous remarquons également que le résultat pour le puits quantique de 12 MCs est proche de la courbe calculée, confirmant la très faible valeur du champ électrique interne.

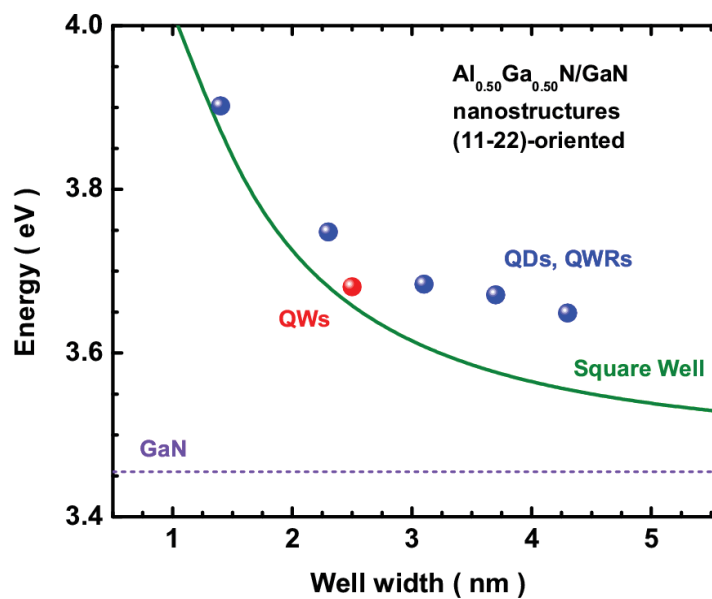


Figure 6.6. Énergies des transitions déduites des mesures de photoluminescence à basse température. Les points correspondent aux énergies des nanostructures à boîtes et à fils (en bleu), et du puits quantiques de 12 MCs (en rouge) orientés selon le plan (11-22). La ligne continue et celle en pointillée sont respectivement le calcul de l'énergie de la transition fondamentale dans un puits carré $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ et l'exciton dans le GaN.

6.2.2. Intensité de la photoluminescence en fonction de la température

Le résultat que nous présentons ici est l'évolution de l'intensité des spectres de photoluminescence des nanostructures semi-polaires en fonction de la température (Figure 6.7). Il a été obtenu grâce aux mesures de photoluminescence résolue en temps intégrée (ITRPL) entre 8 K et 295 K. Pour illustrer le comportement en température, nous avons choisi deux types d'échantillons (cf. § 6.1.2), représentant les boîtes quantiques (6 MCs) et les fils quantiques (16 MCs), pour les comparer avec un puits quantique semi-polaire orientés (11-22) de 12 MCs.

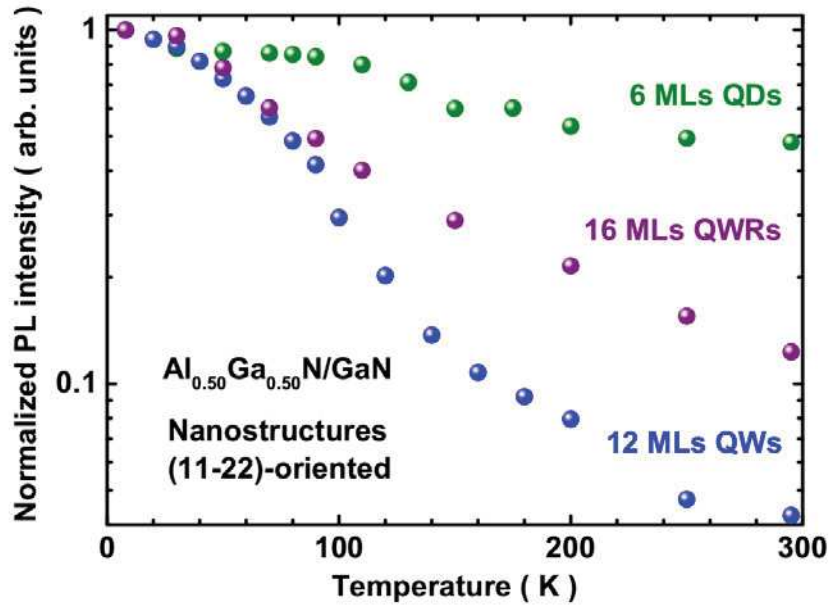


Figure 6.7. Evolution de l'intensité de photoluminescence entre 8 et 295 K pour les boîtes quantiques de 6 MCs de GaN déposé (6 MLs QDs, en vert), les boîtes allongées (fils) de 16 MCs de GaN (16 MLs QWRs, en pourpre) et les puits quantiques de 12 MCs de GaN (12 MLs QWs, en bleu). Toutes ces nanostructures sont orientées (11-22).

La variation de l'intensité de photoluminescence sur la plage de température 8 - 300 K est de 1 à 0.48 pour les boîtes quantiques. Alors qu'elle varie de 1 à 0.12 et de 1 à 0.05 pour respectivement les fils quantiques et les puits quantiques. La perte des porteurs ou leur diffusion vers les centres non-radiatifs est moins prononcée dans les boîtes, qui régissent efficacement la recombinaison radiative en confinant significativement l'exciton. La photoluminescence de ces boîtes est ainsi la plus robuste en température comme l'indique la comparaison établie dans la Figure 6.7. Ces observations sont des résultats classiques résultant du confinement quantique et qui ont été observés sur plusieurs systèmes de nanostructures.^[19,20]

Nous pouvons reprendre ici la relation 5.12 de l'efficacité radiative pour comparer, à partir d'ingrédients théoriques, l'évolution de l'intensité de photoluminescence en fonction de l'activation thermique. Nous rappelons que cette évolution de l'intensité est comparable à celle de l'efficacité radiative (cf. § 5.2.3). L'équation 5.12 peut être réécrite en substituant les expressions des durées de vie radiative et non-radiative (relations 5.10 et 5.11 respectivement). Nous obtenons ainsi :

$$\eta_{rad} = \frac{1}{1 + \beta T^n \exp\left(\frac{T_a}{T}\right)} \approx |I_{PL}(T)| \quad (6.1)$$

où β est un coefficient dont la dimension est proportionnel au degré de liberté n du centre confinant quantiquement les excitons, et T_a est la température d'activation. Nous représentons dans la Figure 6.7, l'évolution en température de l'intensité de photoluminescence (expression 6.1) pour

des valeurs arbitraires de β et I_a pour les quatre cas possibles, pas de confinement, confinement uni ; bi ; et tridimensionnel.

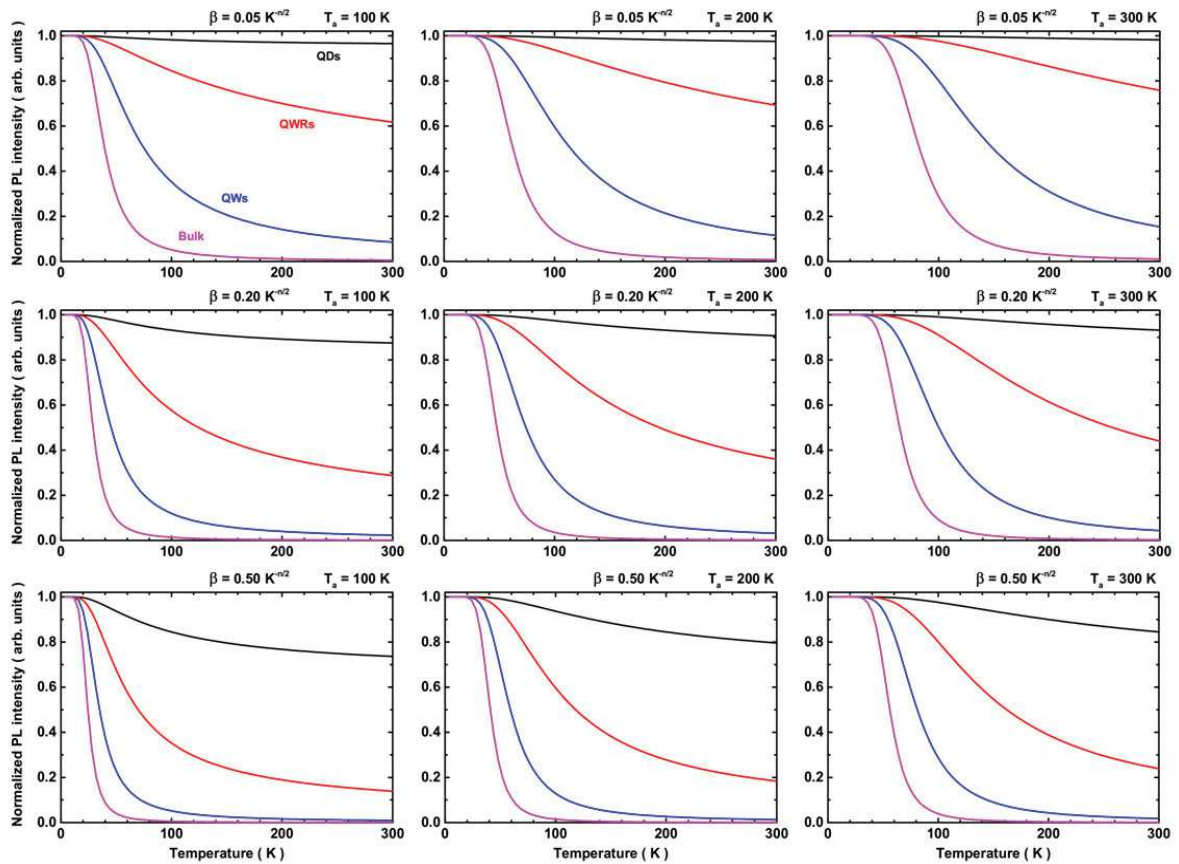


Figure 6.8. Intensité de la photoluminescence simulée en fonction de la température simulée du matériau massif (*bulk*, en magenta) et les structures confinées dans une direction (puits quantiques ou *QWs*, en bleu), deux directions (fils quantiques ou *QWRs*, en rouge) et trois directions (boîtes quantiques ou *QDs*, en noir) pour plusieurs valeurs de β (incrémenté du haut vers le bas) et de la température d'activation (augmentée de gauche à droite).

D'abord, nous remarquons la ressemblance entre les courbes théoriques de la Figure 6.8 et les mesures d'intensité sur la Figure 6.7. Les comportements en température des boîtes, fils et puits quantiques semi-polaires présentent ainsi des allures très similaires aux courbes dérivées de l'expression 6.1. Ensuite, la robustesse de l'intensité (à β et T_a fixes) est déterminée par le confinement ou degrés de liberté des porteurs dans la structure. Cette robustesse augmente en diminuant la valeur de n de 3 (massif) vers 0 (boîtes) degrés de libertés pour les porteurs. Finalement, nous observons l'importance des paramètres β et T_a , caractéristiques des processus non-radiatifs, sur l'intensité du signal. En fait, une grande valeur de β est liée à un taux de recombinaison non-radiative plus élevé, et une petite valeur T_a implique la diffusion de porteur "prématuré" à plus basse température que souhaité. Cette diffusion est caractérisée par la fuite de porteurs thermiquement activée (énergie d'activation $E_a = kT_a$) vers les centres non-radiatifs. Pour

une structure quelconque, l'augmentation de β et/ou la diminution de T_a favorisent les recombinaisons non-radiatives à plus basse température ce qui affecte la robustesse de l'intensité de photoluminescence lorsque la température augmente.

6.2.3. Temps de déclin de la photoluminescence en fonction de la température

A partir du montage de TRPL, nous mesurons les temps de déclin de l'intensité de photoluminescence (τ_{PL}) pour les nanostructures semi-polaires. Ces temps sont obtenus de manière similaire au chapitre précédent, par les pentes des déclin de l'intensité en fonction du temps mesurés entre 8 et 295 K.

Les temps de déclin de photoluminescence (Figure 6.9) présentent des comportements similaires pour les trois échantillons. Un plateau suit d'une légère augmentation à basse température ($T < 60$ K). Au delà de cette température le temps diminue de manière monotone avec l'augmentation de la température.

La durée de vie radiative est calculée à partir de la relation $\tau_{rad} = \frac{\tau_{PL}}{|I_{PL}|}$, et la contribution des recombinaisons non-radiatives par l'expression 5.9 (cf. § 5.3). Nous rappelons que ces valeurs sont calculées à partir des données expérimentales I_{PL} et τ_{PL} issues des mesures de photoluminescence. La Figure 6.9 présente la variation des durées de vie τ_{PL} , τ_{rad} , τ_{nr} en fonction de la température pour les nanostructures semi-polaires à boîtes quantiques (6 MCs), à fils quantiques (16 MCs) et à puits quantiques de 12 MCs de GaN.

Pour les boîtes quantiques (Figure 6.9.a) les temps de déclin de la photoluminescence et les durées de vie radiatives sont de l'ordre de 300 ps à basse température. Nous remarquons que cette valeur reste à peu près constante, pour toutes les nanostructures étudiées orientées (11-22), indépendamment de la quantité de GaN déposée pour les couches actives.^[11,21] Ce comportement est très différent de celui des boîtes quantiques polaires, où τ_{rad} varie plus ou moins de manière exponentielle avec la hauteur de la boîte.^[20,22] Les durées de vie radiative typiquement observées à basse température se situent aux alentours de 500 ps, pour des boîtes quantiques polaires de $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{N}/\text{GaN}$ d'environ 5 à 6 MCs d'épaisseur de GaN.^[23] Pour des boîtes polaires $\text{AlN}/(\text{Al,Ga})\text{N}$, les valeurs sont aussi très similaires à basse concentration d'aluminium (environ 495 ps pour des couches actives de 5 MCs d' $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$), et diminuent jusqu'à 359 ps à haute concentration d'aluminium (7 MCs d' $\text{Al}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{N}$).^[24] Nous avons ici une preuve supplémentaire que l'effet Stark quantique a pour les boîtes semi-polaires (11-22) une influence réduite par rapport aux nanostructures polaires.

Si les valeurs des durées de vie radiative sont très proches à basse température, le comportement en température diffère significativement d'un échantillon à l'autre. Pour les boîtes quantiques (6MCs) elle reste quasi constante sur toute la gamme de température (Figure 6.9.a). Les mesures conduites pour les fils quantiques (16 MCs) sont reportées sur la Figure 6.9.b. Nous remarquons une augmentation sous linéaire de la durée de vie radiative. Ce comportement est observé pour des excitons confinés dans des systèmes unidimensionnels, tel que les fils quantiques.^[19,25]

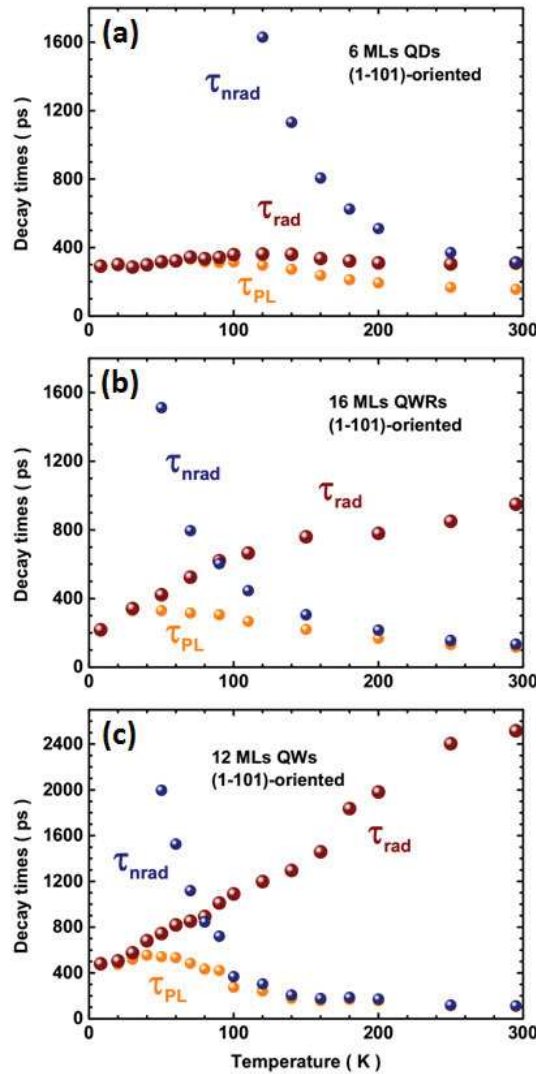


Figure 6.9. Durées de vie de photoluminescence (en orange), radiative (en rouge) et non-radiative (en bleu) pour les nanostructures semi-polaires orientées (11-22) : (a) boîtes quantiques de 6 MCs de GaN, (b) fils quantiques de 16 MCs de GaN et (c) puits quantiques de 12 MCs de GaN. Cette représentation permet de présenter les conséquences du confinement sur les durées de vie.

Enfin, la Figure 6.9.c montre les résultats obtenus pour des puits semi-polaires orientés (11-22) déjà traités au chapitre précédent (cf. § 5.3). La durée de vie radiative reste quasiment constante à basse température, et augmente ensuite linéairement avec la température. C'est le comportement généralement observé pour les puits quantiques, que nous avons attribué dans le chapitre précédent à la recombinaison radiative d'excitons libres et localisés. A 8 K, τ_{rad} des puits, d'environ 480 ps, est

légèrement supérieur à celui des autres nanostructures semi-polaires orientées (11-22). Les effets de localisation et une influence moins forte de l'effet Stark quantique confiné permettent aux boîtes/fils quantiques de présenter une notable diminution du τ_{rad} par rapport aux puits de même orientation cristallographique.

Sur la Figure 6.10 nous présentons les résultats mesurés pour deux échantillons élaborés avec la même épaisseur nominale de GaN (12 MCs) déposée sans arrêt de croissance, puits quantiques, et avec arrêts de croissance, boîtes allongées/fils quantiques, durant le protocole de croissance. Le temps de déclin de la photoluminescence augmente jusqu'à environ 60 K dans le cas des puits alors que pour les fils cette augmentation se poursuit jusqu'à 120 K. Les valeurs à basse température (8 K) sont respectivement de 480 ps pour les puits et de 300 ps pour les boîtes allongées. Cette réduction de durée de vie traduit une augmentation du confinement.

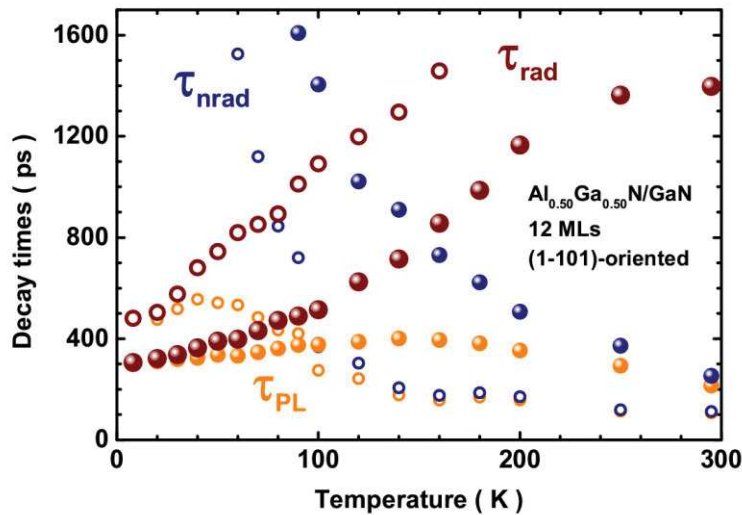


Figure 6.10. Durées de vie de photoluminescence (en orange), radiative (en rouge) et non-radiative (en bleu) pour des boîtes quantiques allongées (points pleins) et puits quantiques (points vides) semi-polaires orientés (11-22) de 12 MCs de GaN.

L'évolution de τ_{rad} en fonction de la température est très différente d'un échantillon à l'autre. Pour le puits quantique, nous avons décrit le résultat dans le paragraphe précédent, une augmentation linéaire de τ_{rad} avec la température. Par contre, dans le cas des boîtes allongées l'évolution de τ_{rad} n'est ni constante, ni linéaire. Ces nanostructures se comportent pratiquement comme les fils quantiques de la Figure 6.9.b. Nous remarquons que les contributions non-radiatives affectent les recombinaisons des excitons aux températures plus élevées pour les boîtes allongées que pour les puits. La localisation des excitons dans les boîtes quantiques allongées réduit la diffusion vers les centres non-radiatifs, comme illustrée par la variation de τ_{nrad} en fonction de la température pour les deux types de nanostructures.

6.2.3.1. Les durées de vie non-radiative

Nous avons ici utilisé la relation 5.11 de la durée de vie non-radiative, pour déterminer les paramètres associés aux contributions non-radiatives (Tableau 6.2). Les courbes trouvées après ajustement des données expérimentales sont présentées sur la Figure 6.11.

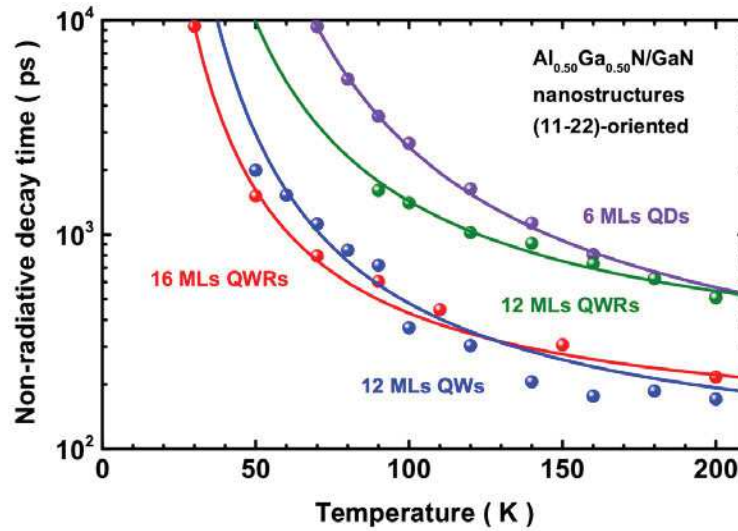


Figure 6.11. Durées de vie non-radiative des nanostructures semi-polaires $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ orientées (11-22) : les boîtes quantiques de 6 MCs (6 MLs QDs, en violet), les fils et puits quantiques de 12 MCs (respectivement, 12 MLs QWRs, en vert, et 12 MLs QWs, en bleu), et les fils quantiques de 16 MCs (16 MLs QWRs, en rouge). Les points et les lignes solides sont respectivement les données expérimentales et leurs ajustements.

A partir de la Figure 6.11, nous retrouvons que plus grande est l'épaisseur de GaN, plus les phénomènes non-radiatifs deviennent importants lorsque la température augmente. Un résultat qui semble logique, car l'augmentation de la couche active favorise la migration des excitons vers les centres non-radiatifs en liaison directe avec la diminution du confinement. Nous reportons au Tableau 6.2 les paramètres associés aux ajustements de τ_{nr} en température.

Tableau 6.2. Paramètre temporel τ_1 , et température (énergie) d'activation T_a (E_a) déterminés par ajustements des durées de vie non-radiative.

	τ_1 (ps)	T_a (K)	E_a (meV)
6 MCs QDs	126 ± 6	301 ± 4	25
12 MCs QWRs	208 ± 24	193 ± 14	16
12 MCs QWs	78 ± 17	182 ± 15	15
16 MCs QWRs	115 ± 8	132 ± 4	11

Cette dernière observation est renforcée par la relation claire entre la quantité de GaN déposée et la température d'activation. Les données du Tableau 6.2 reflètent le comportement des phénomènes non-radiatifs en fonction de l'épaisseur de la couche de GaN déposée en couche active. Ces

phénomènes sont activés à des températures de plus en plus basses avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

Si nous comparons entre elles les nanostructures élaborées à partir de 12 MCs de GaN, nous remarquons que la photoluminescence des puits quantiques est plus rapidement dominée par les phénomènes non-radiatifs lorsque la température augmente que celle des autres nanostructures. D'après la Figure 6.11, les boîtes de 12 MCs présentent des durées de vie non-radiatives toujours supérieures aux puits quantiques de même nombre de couches de GaN. Ces durées sont similaires à celles obtenues pour les boîtes de 6 MCs à $T > 160$ K. Le bénéfice de la localisation est donc remarquable dans le cas des boîtes, où la luminescence est beaucoup moins affectée par les effets thermiques.

6.2.3.2. Les durées de vie radiative en fonction du confinement quantique

La dynamique de recombinaison radiative des excitons dans les hétérostructures est significativement dépendant du niveau de confinement quantique. Pour cela, nous nous intéressons à l'ajustement des durées de vie radiative des excitons en fonction de la température (déduite expérimentalement) en utilisant les outils mathématiques de l'appendice de la Réf. [11]. Les calculs donnent des évolutions théoriques de $\tau_{rad}(T)$ pour chacune des nanostructures idéales en fonction du confinement. Les dépendances sont les suivantes :^[19,26,27,28]

- $\tau_{rad} \propto T^{\frac{3}{2}}$, pour le massif ou 3D, sans confinement spatial ($n = 3$).
- $\tau_{rad} \propto T$, le cas linéaire ou 2D (avec $n = 2$) correspond aux puits quantiques.
- $\tau_{rad} \propto T^{\frac{1}{2}}$, le cas 1D ($n = 1$) avec un confinement sur 2 directions. Ce sont les fils quantiques.
- $\tau_{rad} = cte$, le cas 0D ($n = 0$), des boîtes quantiques, est caractérisé par une localisation totale des excitons ce qui se traduit par une durée de vie radiative indépendante de la température.

L'évolution de $\tau_{rad}(T)$, trouvée expérimentalement, et les ajustements respectifs pour des nanostructures semi-polaires est illustrée sur la Figure 6.11. Nous trouvons une valeur constante, discutée auparavant, de τ_{rad} autour de 300 ps pour les boîtes quantiques. Pour les boîtes allongées (16 MCs), le comportement correspond à la recombinaison des excitons libres observée sur des fils quantiques. Celui-ci est un comportement quasi-idéal, sans grandes perturbations de la dynamique de recombinaison.^[19,27] Nous obtenons de l'ajustement des données (par la relation 5.10 avec $n = 1$) un préfacteur τ_0 égal à $67 \text{ ps} \cdot \text{K}^{-1/2}$. Ce dernier est de l'ordre de ceux reportés dans la littérature, entre 92 et $140 \text{ ps} \cdot \text{K}^{-1/2}$, pour les système unidimensionnel (Al, Ga)As/GaAs.^[19,27] Finalement, les puits

quantiques de 12 MCs présentent un comportement linéaire, déjà rapporté au chapitre précédent. Après une localisation sur une petite gamme de température, la variation de τ_{rad} présente une pente de 8.0 ps.K^{-1} conséquence de l'activation thermique excitons. La durée de vie radiative est ainsi caractérisée par un régime des excitons localisés à basse température et des excitons libres à haute température (cf. § 5.3.2.2).

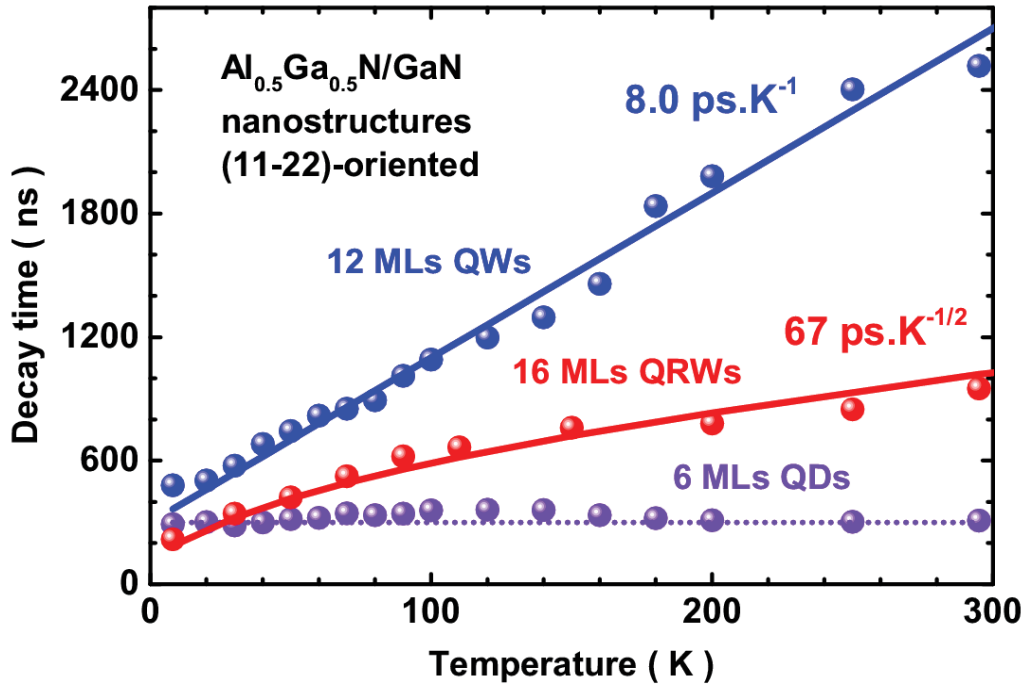


Figure 6.12. Durées de vie radiative en fonction de la température pour des nanostructures semi-polaires orientées (11-22). Le graphique montre les données expérimentales (points) de fils quantiques (16 MCs - rouge) et de puits quantiques (12 MCs - bleu) avec les ajustements respectifs (ligne continue), et le comportement constant (ligne pointillée) de boîtes quantiques (6 MCs - violet).

Cependant pour les boîtes allongées (12 MCs) (Figure 6.9), la dépendance de τ_{rad} avec la température ne peut pas être décrite ni par le modèle 0D ni par le modèle 1D. Ces nanostructures pourraient n'être pas assez longues pour avoir un comportement 1D "pur", ou pas assez courtes pour une localisation totale des porteurs caractéristique d'un système 0D. De plus, les études structurales (cf. § 6.1) montrent une forte dispersion de $I_{[1-100]}$, longueur selon la direction [1-100] (Tableau 6.1). Le comportement de la durée radiative des boîtes/fils de 12 MCs est finalement complexe et semble caractérisé par un régime de localisation (principalement à basse température) suivie d'une thermalisation des excitons dont τ_{rad} devient proportionnel à \sqrt{T} (à plus haute température). Dans la littérature, des phénomènes de localisation similaires ont été aussi reportés à basse température pour les fils quantiques (Al, Ga)As/GaAs et InP/InAs. Ces phénomènes ont été principalement associés aux fluctuations d'épaisseur.^[29,30,31]

6.3. Conclusions

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés optiques des nanostructures semi-polaires $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{GaN}$ orientés selon le plan (11-22) par la technique de photoluminescence résolue en temps. Ces échantillons sont fabriqués par un protocole de croissance qui permet de contrôler le flux d'ammoniac et la quantité nominale de GaN déposée à fin de croître des nanostructures à boîtes quantiques, à fils quantiques ou à puits quantiques.

Les caractérisations structurales des échantillons révèlent des nanostructures crûes dans le plan (11-22) de directions coplanaires [1-100] et [-1-123] (perpendiculaires entre elles). Les boîtes et les fils sont très anisotropes et allongés dans la direction [1-100] conséquence de la relaxation des contraintes des couches de GaN. En fait, l'augmentation de la quantité nominale de GaN déposée accroît la taille des nanostructures dans la direction [1-100] et les largeurs restent presque inchangées dans la direction [-1-123]. La tendance de l'allongement des nanostructures dans la direction [1-100] est confirmée par le rapport $L_{[1-100]} / L_{[-1-123]}$, qui est toujours supérieur à l'unité. L'épaisseur suivant la direction [1-100] devient quasi constante en augmentant la quantité de GaN déposée, dû à la coalescence quasi-totale des îlots. Cependant, l'épaisseur de GaN varie toujours fortement dans la direction [-1-123]. Une transition morphologique de boîtes vers des fils quantiques est observée lorsque l'épaisseur de la couche de GaN augmente. Pour les épaisseurs plus importantes de GaN les nanostructures se présentent comme des fils quantiques alignés selon l'axe [1-100].

Les énergies des transitions fondamentales mesurées pour ces nanostructures semi-polaires sont au-dessus de l'énergie de transition des excitons dans le GaN. Ce qui indique la présence d'un champ électrique très faible.

Les observations faites sur la dynamique de recombinaison des excitons montrent la dépendance en température des durées de vie radiative en fonction du degré de confinement. Pour les boîtes quantiques, la durée de vie radiative est indépendante de la température. Les fils quantiques présentent une augmentation de celle-ci qui est proportionnelle à la racine carrée de la température. Finalement, pour les puits quantiques nous retrouvons la croissance linéaire de la durée de vie en fonction de la température qui est largement commentée dans la littérature pour les systèmes 2D. Tous ces comportements traduisent la dimensionnalité du système excitonique. Notre étude des propriétés optiques de ces nanostructures semi-polaires confirme la transition de 0D à 2D observée dans les caractérisations structurales faites au CHREA.

Bibliographie

1. A. Kahouli, "Nanostructures GaN pour l'émission dans l'ultraviolet", Université de Nice - Sophia Antipolis, Thèse de doctorat, France (2011).
2. J.A. Venables, "Introduction to surface and thin film processes", Cambridge University Press, Cambridge (2000).
3. B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, and M. Leroux, Appl. Phys. Lett. **75**, 962 (1999).
4. T. Huault, J. Brault, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, L. Nguyen, M. Leroux, and J. Massies, Appl. Phys. Lett. **92**, 051911 (2008).
5. M. Korytov, M. Benaissa, J. Brault, T. Huault, T. Neisius, and P. Vennéguès, Appl. Phys. Lett. **94**, 143105 (2009).
6. J. Brault, B. Damilano, A. Kahouli, S. Chenot, M. Leroux, B. Vinter, and J. Massies, J. Cryst. Growth **363**, 282 (2013).
7. A. Kahouli, N. Kriouche, J. Brault, B. Damilano, P. Vennéguès, P. de Mierry, M. Leroux, A. Courville, O. Tottereau, and J. Massies, J. Appl. Phys. **110**, 084318 (2011).
8. A. Feltrin, and A. Freundlich, J. Cryst. Growth **301–302**, 38 (2007).
9. S. Founta, C. Bougerol, H. Mariette, B. Daudin, and P. Vennéguès, J. Appl. Phys. **102**, 074304 (2007).
10. O. Marquardt, T. Hickel and J. Neugebauer, J. Appl. Phys. **106**, 083707 (2009).
11. D. Rosales, T. Bretagnon, B. Gil, A. Kahouli, J. Brault, B. Damilano, J. Massies, M.V. Durnev, and A.V. Kavokin, Phys. Rev. B **88**, 125437 (2013).
12. J. Tersoff, and R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
13. J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, J. Olivares, B. Salem, T. Benyattou, and G. Bremond, J. Appl. Phys. **92**, 506 (2002).
14. B. Amstatt, J. Renard, C. Bougerol, E. Bellet-Amalric, B. Gayral, and B. Daudin, Phys Rev. B **79**, 035313 (2009).
15. J. Brault, T. Huault, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, M. Leroux, M. Korytov, and J. Massies, J. Appl. Phys. **105**, 033519 (2009).
16. M. Benaissa, L. Gu, M. Korytov, T. Huault, P.A. van Aken, J. Brault, and P. Vennéguès, Appl. Phys. Lett. **95**, 141901 (2009).
17. A.E. Romanov, E.C. Young, F. Wu, A. Tyagi, C.S. Gallinat, S. Nakamura, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, J. Appl. Phys. **109**, 103522 (2011).
18. A. Tyagi, F. Wu, E.C. Young, A. Chakraborty, H. Ohta, R. Bhat, K. Fujito, S.P. DenBaars, S. Nakamura, and J.S. Speck, J. Appl. Phys. **95**, 251905 (2009).
19. H. Akiyama, S. Koshiba, T. Someya, K. Wada, H. Noge, Y. Nahunura, T. Inoshita, A. Shimizu, and H. Sakaki, Phys. Rev. Lett. **72**, 924 (1994).
20. L.S. Dang, G. Fishman, H. Mariette, C. Adelman, E. Martinez, J. Simon, B. Daudin, E. Monroy, N. Pelekanos, J.L. Rouviere, and Y.H. Cho, J. Korean Phys. Soc. **42**, S657 (2003).
21. J. Sellés, D. Rosales, B. Gil, G. Cassabois, T. Guillet, J. Brault, B. Damilano, P. Vennéguès, P. de Mierry, and J. Massies, Proc. SPIE **9363**, 93630Z (2015).
22. T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies, Phys. Rev B **73**, 113304 (2006).
23. Y.-H. Cho, H.S. Kwack, B.J. Kwon, J. Barjon, J. Brault, B. Daudin, and L.S. Dang, Appl. Phys. Lett. **89**, 251914 (2006).
24. C. Himwas, M. den Hertog, F. Donatini, L.S. Dang, L. Rapenne, E. Sarigiannidou, R. Songmuang, and E. Monroy, Phys. Stat. Sol. c **10**, 285 (2013).
25. D. Gershoni, M. Katz, W. Wegscheider, L. N. Pfeiffer, R. A. Logan, and K. West, Phys. Rev. B **50**, 8930 (1994).
26. B. Gil, "Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides: Passport to Devices", Springer International Publishing AG, Springer Series in Material Science, Vol. 197, Switzerland (2014).

27. D.S. Citrin, Phys. Rev. Lett. **69**, 3393 (1992).
28. R. Heitz, I. Mukhametzhanov, A. Madhukar, A. Hoffmann, and D. Bimberg, J. Electron. Mater. **28**, 520 (1999).
29. D.Y. Oberli, M.-A. Dupertuis, F. Reinhardt, and E. Kapon, Phys. Rev. B **59**, 2910 (1999).
30. J. Canet-Ferrer, G. Munoz-Matutano, D. Fuster, B. Alen, Y. Gonzalez, L. Gonzalez, and J.P. Martinez-Pastor, J. Appl. Phys. **110**, 103502 (2011).
31. T. Guillet, R. Grousseau, V. Voliotis, X.L. Xang, and M. Ogura, Phys. Rev. B **68**, 045319 (2003).

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches sur l'amélioration des performances des composants optoélectronique à base de nitrure d'élément III. Une des voies explorées est la croissance des structures actives à base de nanostructures quantiques sur des plans non conventionnels. Les orientations étudiées sont : le plan non-polaire (1-100), aussi appelé plan m ; le plan semi-polaire (1-101), appelé plan s ; et le plan (11-22). Les échantillons orientés plan m et s ont été fabriqués par nos partenaires de Virginia Commonwealth University (VCU) en utilisant la technique d'épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD). La série des échantillons orientés (11-22) a été élaborée au Centre de Recherches sur l'HétéroEpitaxie et ses Applications (CRHEA) par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Les structures étudiées sont principalement des multi-puits quantiques (Al, Ga)N/GaN. Dans le cas de l'orientation (11-22) nous avons également étudié des boîtes et des fils quantiques.

Les caractérisations structurales de nos échantillons ont été réalisées à VCU, au CHREA, et au Laboratoire Charles Coulombs (L2C). Elles confirment que les échantillons semi-polaires sont bien orientés dans les directions cristallographiques souhaitées. La microscopie électronique révèle de nombreux types de défauts structuraux dans les échantillons à puits quantiques semi-polaires. Ce résultat a été aussi observé ces dernières années par plusieurs groupes. La réduction de cette densité de défauts représente un des plus grands défis de la croissance de GaN semi-polaire à l'heure actuelle. La densité de défauts la plus faible, qui est attribuée à la maîtrise de la technique de MBE, a été mesurée pour les échantillons orientés (11-22). A l'échelle de quelques dizaines de nanomètre, les hétéro-interfaces AlGaN/GaN (barrière/puits) se montrent très lisses pour ces échantillons. Par contre, la diffraction des rayons X révèle des interfaces rugueuses pour les puits non-polaires. Pour l'épaisseur des puits, des variations sont présentes, et observables au microscope électronique, pour l'orientation (11-22).

Nous avons mis en évidence expérimentalement l'anisotropie de la réponse optique sur les échantillons à puits quantiques orientés plan m et plan s . Malgré la proximité des énergies d'émission des puits et des barrières qui conduit à une superposition des différentes raies spectrales, nous avons réussi à analyser les résultats en détail. Nous observons des raies sensibles au changement de polarisation avec des intensités maximales aux polarisations $\vec{E} \parallel \vec{y}$ et $\vec{E} \parallel \vec{U}$ pour respectivement le plan m et le plan s . Les transitions entre la bande de conduction et les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ de la bande de

valence contribuent aux raies d'émission de photoluminescences associées au substrat de GaN et aux puits dans les deux orientations. Pour le plan m , nous sommes arrivés à déterminer le degré de polarisation des deux contributions (d'environ 80 %), mais qui sont en opposition de phase. Nous avons comparé nos résultats au calcul des forces d'oscillateur qui est un outil pour l'identification des transitions optiques permises par la symétrie et l'établissement des règles de sélection en fonction de la polarisation des photons. Cette comparaison a révélé un bon accord entre les données expérimentales et les calculs théoriques.

Nous avons étudié le comportement en température de la photoluminescence sur les puits quantiques orientés plan m , s et (11-22). Nous avons observé un fort élargissement des raies de photoluminescence dès les basses températures. En accord avec les caractérisations structurales, l'inhomogénéité des raies est la conséquence de trois facteurs principalement liés aux difficultés de la croissance sur les plans non-polaires et semi-polaires : une haute densité de défauts ; des variations d'épaisseur de puits (avec des conséquences plus importantes dans notre cas car nous avons étudié des puits étroits) ; et une grande rugosité au niveau des hétéro-interfaces puits/barrières. La température produit également la formation des excitons B , par population de l'état $|2\rangle$ de la bande de valence, qui se traduit par un élargissement des spectres de photoluminescence vers les hautes énergies.

A partir des mesures de photoluminescence résolue en temps, nous avons déterminé les contributions radiatives et non-radiatives pour les recombinaisons excitonique des puits en fonction de la température. Ces résultats révèlent une durée de vie radiative constante à basse température suivit d'un accroissement linéaire de celle-ci pour les plus hautes températures. Le premier comportement est attribué à la localisation des excitons, alors que le deuxième est le comportement attendu pour un système 2D avec l'augmentation de la température. A l'aide du modèle de Citrin, nous avons pu déterminer une densité d'états de localisation comprise entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-2} . Ce paramètre représente un important outil de caractérisation de la qualité de nos hétéro-interfaces puits/barrières. La plus faible densité est obtenue pour les puits orientés (11-22). Cependant, les phénomènes non-radiatifs ont moins d'impact, lorsque la température augmente, sur les puits quantiques orientés plan s . Additionnement, l'étude de la localisation dans les puits révèle l'existence d'un champ électrique non-nul dans les puits quantiques semi-polaires.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optiques de nanostructures semi-polaires AlGaIn/GaN fabriquées par un protocole de croissance qui permet, par un contrôle du flux d'ammoniac et de la quantité de GaN déposée, de faire varier le niveaux de confinement dans la structure quantique. Une transition morphologique de boîtes quantiques vers de fils quantiques est observée lorsque l'épaisseur de GaN augmente et à flux

d'ammoniac nul durant cette étape de croissance. La croissance 2D est obtenue lorsque le flux d'ammoniac n'est pas interrompu durant la croissance. Les caractérisations structurales ont confirmé cette transition 0D–1D. Elles mettent en évidence une tendance d'allongement des nanostructures dans la direction [1-100] et des largeurs presque constantes dans la direction perpendiculaire [-1-123].

Les mesures optiques sont aussi témoins de cette transition morphologique. Les observations sur la dynamique de recombinaison des excitons confinés dans les nanostructures montrent une dépendance en température des durées de vie en fonction du degré de confinement : un comportement indépendant avec la température est observé pour les boîtes ; une augmentation proportionnelle à la racine carrée de la température pour les fils ; et un accroissement linéaire de la durée de vie pour les puits quantiques. Ces comportements résument la dépendance à la dimensionnalité du système excitonique.

La présence d'un faible champs électrique interne, dans les nanostructures semi-polaires orientés selon le plan (11-22), est confirmée par des valeurs de l'énergie de transition fondamentale mesurées en-dessus de l'énergie de recombinaison des excitons dans le GaN.

En conclusion, nous avons mis en évidence une série de propriétés optiques intéressantes pour les nanostructures (Al, Ga)N/GaN non-polaires et semi-polaires. Les champs électriques internes sont faibles dans les orientations semi-polaires. Ce résultat permet d'envisager l'élaboration de structures à puits quantiques plus efficaces en terme de recombinaison radiatives qui pourrait remplacer ceux élaborés sur des plans polaires dont l'efficacité est limitée par les effets néfastes de la polarisation intrinsèque. Cependant, il reste encore de grands efforts à faire pour atteindre une croissance de GaN non-polaire ou semi-polaire avec une basse densité des défauts cristallographiques. Une première approche est celle utilisée pour les puits quantiques semi-polaires élaborés par MBE, et caractérisés dans ce travail, qui présentent une notable réduction de la densité de défauts.

Étude des propriétés optiques de nanostructures quantiques semi-polaires et non-polaires à base de nitrure de gallium (GaN)

Nous étudions les propriétés optiques de nanostructures (Al, Ga)N/GaN crûes selon diverses orientations cristallographiques. Les orientations concernées sont : le plan non-polaire (1-100) ou plan m ; le plan semi-polaire (1-101) ou plan s ; et le plan semi-polaire (11-22). Dans un premier temps, nous nous consacrons à l'étude de l'anisotropie de la réponse optique de puits quantiques crûs selon les plans m et s . Dans un deuxième temps, nous évaluons les effets de la température sur les propriétés optiques de ces puits quantiques en utilisant la technique de photoluminescence résolue en temps qui permet d'obtenir des informations concernant les phénomènes radiatifs et non-radiatifs. S'agissant des durées de vie radiatives, nous avons mis en évidence la contribution de deux régimes de recombinaison: celui des excitons localisés, lequel est caractérisé par une durée de vie constante; et celui des excitons libres dont la durée de vie croît linéairement avec la température. Pour tous les échantillons que nous avons étudié, le régime d'excitons localisés domine à basse température alors que le régime d'excitons libres domine à haute température. Nous avons ainsi caractérisé la qualité des interfaces des puits quantiques (Al, Ga)N/GaN à partir de la détermination d'un modèle de la densité d'états de localisation. Nous trouvons qu'elle est, dans nos échantillons, encadrée par des valeurs comprises entre 10^{11} - 10^{12} cm^{-2} . Notre étude montre que les puits orientés (11-22) présente la plus faible densité, et que les puits orientés selon le plan s sont les moins affectés par les phénomènes non-radiatifs. Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de nanostructures crûes selon le plan (11-22) pour diverses conditions de croissance. En faisant varier celles-ci, il est possible d'obtenir des boîtes quantiques, des fils quantiques, ou des puits quantiques. L'étude de la dynamique de recombinaison des excitons dans ces nanostructures (11-22) montre une dépendance en température de la durées de vie radiative en fonction du degré de confinement : constante pour les boîtes quantiques; proportionnelle à \sqrt{T} pour les fils ; linéaire pour les puits. Cette étude démontre la richesse de possibilités de nanostructures crûes sur des orientations non-traditionnelles. Elle met en perspective de nouvelles études de croissance cristalline de nano-objets pour des applications inédites en optoélectronique.

Study of the optical properties of semi-polar and non-polar gallium nitride (GaN) based quantum nanostructures

We study the optical properties of (Al,Ga)N/GaN nanostructures grown along several crystallographic orientations. The involved orientations are: the non-polar (1-100) plane or m -plane; the semi-polar (1-101) or s -plane; and the semi-polar (11-22) plane. First, we focus on the study of the anisotropy of the optical response of quantum wells grown in m - and s -planes. Second, we evaluate the effects of the temperature on optical properties of these quantum wells by extensive utilization of the time-resolved photoluminescence technique. It allows to obtain information regarding the evolution of radiative and non-radiative phenomena with temperature. Concerning radiative decay times, we have discriminated the contributions of two recombination regimes: the recombinations of localized excitons characterized by a constant decay time; and the recombinations of free excitons whose decay time increases linearly with the temperature. For all samples studied here, the regime of recombination of localized excitons dominates at low temperature and the regime of recombination of free excitons dominates at high temperature. In addition, we characterized the quality of (Al,Ga)N/GaN interfaces by the determination of the density of localization states. The values are ranging between 10^{11} cm^{-2} and 10^{12} cm^{-2} in our samples. This study demonstrates that (11-22)-oriented quantum wells exhibit the lowest density, and we find that the optical properties of s -plane oriented wells are the less impacted by the non-radiative phenomena. Third, we concentrated on the characterization of nanostructures grown along (11-22)-plane direction under very different growth conditions. By modifying them, it is possible to obtain either quantum dots, or quantum wires or quantum wells. The study of the exciton recombination dynamics in these (11-22)-oriented nanostructures reveals a temperature dependence of radiative decay times correlated with the dimensions of the confining potentials: it is constant for the quantum dots; proportional to \sqrt{T} for quantum wires; and linear for quantum wells. This study demonstrates the potentialities of the nanostructures grown on non-traditional orientations for optoelectronic applications.