UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de physique

THESE DE DOCTORAT

en Physique

Spécialité: Matériaux et composants

ETUDE ET MODELISATION DES RECOMBINAISONS EXCITONIQUES

DANS LES HETEROSTRUCTURES CONTRAINTES A PUITS QUANTIQUES

Par

Lynda CHENINI

Devant le jury composé de :

M. DERBAL A. AISSAT F. SAIDI M. A. BENAMAR N. GABOUZ **B. REKIK**

Professeur Professeur Professeur Professeur DR Habilité MCA

U. Blida1 U. Blida1 U. Monastir CU.Tamanghasset Examinateur CRTSE, Alger U. Blida1

Président Directeur de thèse Examinateur Examinateur Examinateur

Blida 2021

Remerciements

Avant d'entreprendre l'exposé de mes travaux, je tiens à remercier tous ceux qui par leur enseignement, leur confiance et leur amitié ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement mon directeur de thèse, Professeur AISSAT Abdelkader, pour m'avoir suivi et soutenu avec tant d'énergie tout au long de ces années, j'apprécie la confiance qu'il m'a toujours accordée pendant mes travaux de recherche, il m'a permis de travailler tout en me laissant une grande autonomie pour développer mon sujet.

Le Professeur DERBAL Mourad de l'université de Blida 1 m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi au Professeur SAIDI Faouzi de l'université de Monastir (Tunisie) pour avoir accepté de juger ce travail.

Je suis aussi honorée de la présence dans le jury de Monsieur GABOUZ Noureddine, Docteur habilité au niveau du CRTSE à Alger.

Mes sincères remerciements sont adressés au Professeur BENAMAR Mohammed El Amine du centre universitaire de Tamanghasset et à Monsieur REKIK Brahim maitre de conférence à l'université de Blida 1 d'avoir accepté de juger ces travaux.

Cette thèse n'en serait pas une sans les membres du jury qui en estiment la pertinence. J'ai conscience de la chance d'avoir ce panel de qualité. Je les en remercie pour cela et pour leurs retours.

Je remercie énormément mes parents pour leur confiance, leur amour et pour leur soutien inconditionnel. Mes sœurs Zohra, Fethia, Affaf, Amina et mon frère Nasreddine ainsi que tous les membres de ma belle-famille Ammi, trouveront ici l'expression de mon amour intarissable.

Et enfin, je ne saurai terminer sans remercier mon mari Sofiane pour ses encouragements et la patience dont il a su faire preuve pendant ces années d'études et pour avoir accepté de sacrifier autant de choses pour moi. Pour conclure, Je voudrais dédier ce travail à mes trois petits chères enfants que dieu les bénisse: Wissal Hanna, Norhane Rifka et mon petit cœur Mohamed Yasser.

ملخص

واحدة من نقاط القوة في أنصاف النواقل المركبة وسبائكها هو السماح بهندسة مرنة للغاية للبنية الطاقوية وتغطية نطاق طيفي واسع جد هام للعديد من التطبيقات الإلكترونية البصرية. بالإضافة إلى ذلك ، من الممكن إنتاجها في شكل آبار ونقاط كم ، والتي تشكل بواعث فعالة للصمامات الثنائية الليزرية. يندرج عملنا في هذه الأطروحة في سياق تطوير هياكل كمية جديدة لفئة GaAs بهدف توسيع نطاق تطبيقاته و نعتمد في هذا على الانتقالات بين النطاقات البنيوية التحتية . العمل المقترح ينتمى إلى مجال الفيزياء الرقمية والمحاكاة.

إضافة إلى النتائج الواعدة المتحصل عليها، لا تزال فيزياء المادتين اللتين تم اختيار هما InGaAsSb و GaNAsBi ذووا الخصائص جد مميزة تقدم مجالًا واسعًا للبحث.

<u>RÉSUMÉ</u>

Une des forces des semiconducteurs composés et de leurs alliages est de permettre une ingénierie très flexible des structures de bande et de couvrir une large bande spectrale intéressant de nombreuses applications optoélectroniques. De plus, il est possible de les réaliser sous forme de puits et boîtes quantiques, qui constituent des émetteurs efficaces pour les diodes laser. Nos travaux de thèse s'inscrivent dans le contexte du développement de nouvelles hétérostructures quantiques pour la filière GaAs en vue d'étendre sa gamme d'application tout en se basant sur les transitions intersousbandes. Le travail proposé dans cette thèse appartient au domaine de la physique numérique et simulation.

En marge des résultats prometteurs obtenus, la physique des deux matériaux choisis l'InGaAsSb et le GaNAsBi, aux propriétés très particulières, offre encore un large champ d'investigation.

ABSTRACT

Compound semiconductors provide a high flexibility in band structure engineering and cover a wide spectral band, meeting requirements for a large amount of optoelectronic applications. Moreover, they can be structured as quantum wells or quantum dots to form efficient emitters for laser diodes. Our thesis deals with the development of novel quantum heterostructures for GaAs technology with the aim to further extend this material system range of applications. The work proposed in this thesis belongs to the field of digital physics and simulation. In addition to the promising results obtained, the physics of the two chosen materials InGaAsSb and GaNAsBi with very particular properties still offers a wide field of investigation.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	1
REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIÈRES	3
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	5
INTRODUCTION GÉNÉRALE	10
1. GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMICONDUCTEURS	
1. 1. Introduction	13
1. 2. Semiconducteurs III-V	13
1. 3. Structure cristalline	14
1. 4. Propriétés élastiques	17
1. 5. Propriétés électroniques	24
1. 6. Hétérostructures semiconductrices	27
1. 7. Excitons	36
1. 8. Propriétés optiques	38
1. 9. Eléments de calcul du gain matériau	42
1.10. Fabrication des hétérostructures	46
1.11. Applications d'hétérostructures	47
1.12. Conclusion	50
2. PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES DES STRUCTURES InGaAsSb/GaAs	
2. 1. Introduction	51
2. 2. Étude des propriétés de l'alliage In _x Ga _{1-x} As _{1-y} Sb _y	53
2. 3. Niveaux excitoniques	69
2. 4. Propriétés optiques du gain	74
2. 5. Conclusion	79
3. PROPRIETES INTERSOUSBANDES DANS LES PUITS QUANTIQUES	
InGaAsSb/GaAs	
3. 1. Introduction	81
3. 2. Le rayonnement infrarouge	81
3. 3. Intérêt des sources émettant dans l'infrarouge	82
3. 4. Les sources lasers émettant dans la gamme IR	90
3. 5. Théorie des transitions intersousbandes	97

3. 6. Effet laser	102
3. 7. Application sur la structure InGaAsSb/GaAs	104
3. 8. Conclusion	113
4. ABSORPTION INTERSOUSBANDE DANS LES PUITS QUANTIQUES	
GaNAsBi/GaAs	
4. 1. Introduction	114
4. 2. Définition d'une impureté isoélectronique	115
4. 3. Alliage GaN_xAs_{1-x}	116
4. 4. Alliage $GaAs_{1-y}Bi_y$	123
4.5. Alliage $GaN_xAs_{1-x-y}Bi_y$	131
4.6. Conclusion	144
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	146
Annexe A	147
Annexe B	149
Liste des symboles	159
REFERENCES	161

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Structure blende de zinc. Projection de la structure sur le plan (001).	15
Figure 1.2.	Structure wurtzite.	15
Figure 1.3.	Les zones de Brillouin des deux structures: a) zinc blende et b) wurtzite	17
Figure 1.4.	Déformation due à la croissance d'un matériau de paramètre de	18
	maille a _e différent de celui du substrat a _s	
Figure 1.5.	Glissement des plans atomiques.	21
Figure 1.6.	a) défaut de FRENKEL, b) défaut de SCHOTTKY.	22
Figure 1.7.	a) Dislocation coin, b) Dislocation vis.	23
Figure 1.8.	Dédoublement et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 atomes identiques couplés ayant chacun 4 électrons de valence (cas isolant)	24
Figure 1.9.	Origine de la bande de valence et de la bande de conduction dans	25
	un semiconducteur.	
Figure 1.10.	Diagramme de structure de bande.	26
Figure 1.11.	Evolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin	26
C	des alliages de composés III-V.	
Figure 1.12.	Les trois types d'hétérojonctions entre deux semiconducteurs A et B.	28
Figure 1.13.	Structure de bande d'une DH, couche d'un matériau semiconducteur A possédant un gap inférieur à celui du matériau semiconducteur B.	29
Figure 1.14.	Profil de potentiel dans un puits quantique de type I et II.	30
Figure 1.15.	Représentation schématique de l'effet des contraintes sur la structure de bande de la structure $In_{1-x}Ga_xAs/InP$ (en haut) [54], illustration des positions des états confinés sous l'effet des contraintes (en has)	32
Figure 1 16	Niveaux d'énergie dans un puits quantique	35
Figure 1.17	(a) Les différentes configurations et (b) formes correspondantes de	36
1 iguie 1.17.	la densité d'états pour massif, puits quantique, fil quantique, et boite quantique	50
Figure 1 18	L'exciton et le bi-exciton	37
Figure 1 19	Les énergies de transition dans les semiconducteurs: (a) à gan	30
1 iguie 1.17.	directe et (b) gap indirect. (Pour les transitions indirectes, la participation du phonon (E_{ph}) est indispensable).	57
Figure 1.20.	Les différentes transitions dans les semiconducteurs.	39
Figure 1.21.	Description des différentes recombinaisons non radiatives AUGER	41
115010 11211	bande à bande	
Figure 1.22.	Description des différentes recombinaisons non radiatives AUGER	41
Figure 1 23	Covitá FARRY DÉROT	12
Figure 1 24	a) Schéma d'un quide plan b) Cavité Fabry-Pérot intégrée sur un	42
1 iguit 1.24.	guide d'onde optique.	+3
Figure 1.25.	Profil du mode optique et de l'indice de réfraction dans la DH.	44
Figure 1.26.	Schéma du bâti d'une croissance en MBE.	46
Figure 1.27.	Représentation schématique du bâti de la croissance EPVOM.	47
-	-	

Figure 1.28.	Jonction p-n polarisée en directe.	48	
Figure 1.29.	Structure MIS.		
Figure 1.30.	Schéma représentant une transition intersousbande. (b) un laser à cascade quantique (laser intersousbande).		
Figure 2.1.	Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition (x,y) .		
Figure 2.2.	Evolution de la contrainte en fonction des taux d'indium et d'antimoine dans le quaternaire $In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ sur GaAs.	54	
Figure 2.3.	Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la composition (x, y) de l'alliage In _x Ga _{1-x} As _{1-y} Sb _y .	55	
Figure 2.4.	Evolution de l'épaisseur critique en fonction de la concentration d'indium et d'antimoine.		
Figure 2.5.	Variation de la masse effective d'électron de l'InGaAsSb en fonction de la composition (x, y) .	58	
Figure 2.6.	Variation de la masse effective des trous lourds de l'InGaAsSb en fonction de la composition (x, y) .	59	
Figure 2.7.	Variation de la masse effective des trous légers de l'InGaAsSb en fonction de la composition (x, y) .	59	
Figure 2.8.	Schématisation des décalages des bandes de l'InGaAsSb/GaAs.	60	
Figure 2.9.	Dépendance de ΔE_c à la concentration d'indium et d'antimoine.	61	
Figure 2.10	Dépendance de $\Delta E_{\rm r}$ à la concentration d'indium et d'antimoine	61	
Figure 2.10.	Variation de Eq. (r, T) pour la structure In Gai "A so ∞ Sho ∞	63	
Figure 2.11.	Variation de Eg (x, T) pour la structure In $3Ga_{1-x} A_{1-x} A_{1$	63	
Figure 2.12.	variation de Lg $(y, 1)$ pour la su deture $m_{0,25}Ga_{0,75}As_{1-y}Soy.$	65	
Figure 2.15.	confinement des trous lourds de la structure $In_{0.25}Ga_{0.75}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs$ en fonction de l'épaisseur du puits.	05	
Figure 2.14.	Energie de transition $E_{r (e-hh)}$ en fonction de la largeur de puits pour la structure $In_{0.15}Ga_{0.85}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ pour différentes valeurs d'antimoine.	66	
Figure 2.15.	Energie de recombinaison $E_{r (e-hh)}$ en fonction de la largeur de puits pour la structure In _{0.25} Ga _{0.75} As _{1-y} Sb _y /GaAs pour différentes valeurs d'antimoine	67	
Figure 2.16.	Longueurs d'onde d'émission de la structure $In_{0.15}Ga_{0.85}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ en fonction de la largeur du puits pour des valeurs différentes d'antimoine.	68	
Figure 2.17.	Longueurs d'onde d'émission de la structure $In_{0.25}Ga_{0.75}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ en fonction de la largeur du puits pour des valeurs différentes d'antimoine.	68	
Figure 2.18.	 L'évolution de l'énergie de recombinaison des excitons lourds du 72 premier niveau quantique en fonction de la largeur du puits de la structure Ino 15 Gao 85 A S1 vSbv/Ga A s. 		
Figure 2.19.	 2.19. L'évolution de l'énergie des excitons lourds du premier niveau quantique en fonction de la largeur du puits de la structure Ino 25Gao 75As1-vSbv/GaAs. 		
Figure 2.20.	Position des pics d'absorption excitonique lourd en fonction de L_p (x=0.15).	73	
Figure 2.21.	Position des pics d'absorption excitonique lourd en fonction de L_p (x=0.25).	73	
Figure 2.22.	Variation du gain optique en fonction de λ pour différentes valeurs d'injection de la structure In _{0.25} Ga _{0.75} As _{0.98} Sb _{0.02} /GaAs, Lp=70 Å.	74	

Figure 2.23.	Variation du gain optique de la structure In $_{0.35}$ Ga $_{0.65}$ As $_{0.98}$ Sb $_{0.02}$ /GaAs en fonction de λ pour différentes	75			
Figure 2.24.	largeurs du puits. Variation du gain optique en fonction de λ pour différentes valeurs	76			
Figure 2.25.	d'indium de la structure $In_xGa_{1-x}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs avec L_p= 50 A.$ Variation du gain optique en fonction de λ pour différentes valeurs d'antimoine de la structure $In_{0.35}Ga_{0.65}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ avec $L_p= 50$ Å				
Figure 2.26.	Variation du gain optique en fonction de la longueur d'onde pour des valeurs différentes de la température ($x=15\%$ et $y=2.5\%$, $L=70$ Å)	78			
Figure 2.27.	L_p – 70A). Variation du gain optique de la structure In _x Ga _{1-x} Sb _y As _{1-y} /GaAs en fonction de λ pour différentes valeurs de contrainte.				
Figure 3.1. Figure 3.2.	Spectre électromagnétique. Exemple de capsules contrefaites. Image proche infrarouge après prétraitement de données et sélection d'une longueur d'onde caractéristique du principe actif	82 83			
Figure 3.3.	Thermomètre haute qualité idéal pour le contrôle de produits alimentaires. Avec sonde pour mesurer la température à cœur et capteur infrarouge pour la température de surface sans contact.	84			
Figure 3.4.	L'image thermique présente des bouteilles trop ou insuffisamment remplies.	84			
Figure 3.5.	a) Image thermique d'une torche. b) Surveillance d'une installation pétrochimique 24/24 h et 7/7 j pour améliorer la sécurité. c) Détermination du taux d'humidité du papier.	85			
Figure 3.6.	Spectre d'absorption infrarouge de divers gaz polluants et composés organiques volatils.	86			
Figure 3.7.	Vue dorsale des pieds d'un patient atteint de diabète sucré. Le pied gauche est inflammé (plus chaud) par rapport au pied droit.	87			
Figure 3.8.	Fenêtre de transmission de l'atmosphère dans le moyen infrarouge.	88			
Figure 3.9.	Champs d'application des sources optoélectroniques dans la gamme infrarouge lointaine.	89			
Figure 3.10.	Schéma de principe d'un laser au dioxyde de carbone (CO_2) .	90			
Figure 3.11.	Schéma de principe d'un oscillateur paramétrique optique, cas d'un OPO simplement résonnant.	91			
Figure 3.12.	Différentes sources lasers dans le moyen infrarouge utilisés en spectroscopie et leurs plages en longueur d'onde, figure tirée de la référence.	92			
Figure 3.13.	Comparaison des transitions intersousbande (a) et interbande (b). De gauche à droite: Structure de bande dans l'espace réciproque, Structure de bande dans l'espace réel (direction de croissance des couches), Courbe de gain.	94			
Figure 3.14.	Schéma du principe d'un LCQ.	95			
Figure 3.15.	a) Le profil de potentiel en bande de conduction des puits quantiques, b) la dispersion de l'énergie cinétique des électrons dans chaque sousbande.	96			
Figure 3.16.	Variation de la force d'oscillateur en fonction de la concentration	98			

	d'indium.				
Figure 3.17.	Variation de la force d'oscillateur en fonction de la concentration d'antimoine.				
Figure 3.18.	Niveaux d'énergie (Traits noir) et fonctions enveloppes (courbes rouges) dans la bande de conduction du puits quantique In _{0.25} Ga _{0.75} As _{0.975} Sb _{0.025} /GaAs.				
Figure 3.19.	Représentation de l'inversion de population d'une région à 3 niveaux				
Figure 3.20. Figure 3.21.	Diagramme de bandes de la structure $In_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.97}Sb_{0.03}/GaAs$. 10 Variation de l'énergie E_{12} en fonction de L_p pour différentes 10 concentrations d'antimoine ($x=0.15$).				
Figure 3.22.	Variation de l'énergie E_{12} en fonction de la largeur du puits de la structur In _x Ga _{1-x} As _{0.975} Sb _{0.025} /GaAs pour différentes concentrations d'indium.				
Figure 3.23.	Variation de longueur d'onde λ_{12} en fonction de la largeur du puits de la structure In _{0.15} Ga _{0.85} As _{1-y} Sb _y /GaAs pour différentes concentrations d'antimoine				
Figure 3.24.	Variation de longueur d'onde λ_{12} en fonction de la largeur du puits de la structure In _x Ga _{1-x} As _{0.975} Sb _{0.025} /GaAs pour différentes concentrations d'indium.				
Figure 3.25.	Variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs d'indium de la structure $In_xGa_{1-x}Sb_{0.025}As_{0.025}As_{0.075}/GaAs$ avec $L_p = 70$ Å.	108			
Figure 3.26.	Variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs d'antimoine de la structure $In_{0.3}Ga_{0.7}Sb_yAs_{1-}$ $y/GaAs avec L_{p}=60 Å.$				
Figure 3.27.	Variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes largeurs de puits de la structure Ino 2Gao «Sho ozs Aso ozs/Ga As				
Figure 3.28.	Variation du maximum de l'absorption intersousbande (à droite) et 11 la longueur d'onde correspondante (à gauche) en fonction de la				
Figure 3.29.	Comparaison des résultats expérimentaux de différents matériaux avec nos résultats théoriques de la structure intersousbande $In_{0.2}Ga_{0.8}Sb_{0.025}As_{0.975}/GaAs$, a) L'absorption maximale, b) Longueur d'onde maximale correspondante.	112			
Figure 4.1.	Taille des différents atomes.	115			
Figure 4.2.	Diagramme E(k) de GaN _x As _{1-x} pour différentes valeurs de x (0.005, 0.025 et 0.05).	118			
Figure 4.3.	Les sous bandes E et E_+ en fonction de la concentration de N pour GaN _x As _{1-x} sur substrat GaAs, selon le modèle BAC.	119			
Figure 4.4.	Variation de l'énergie de bande interdite du GaN_xAs_{1-x} en fonction 12 de la composition d'azote				
Figure 4.5.	Variation de la masse effective du GaN_xAs_{1-x} en fonction de x.	121			
Figure 4.6.	La contrainte en fonction de la composition d'azote pour GaNAs/GaAs.	122			
Figure 4.7.	Epaisseur critique en fonction de N pour GaNAs/GaAs.	123			
Figure 4.8.	Energie de bande interdite d'alliage à base de (Ga,In,As,Bi,)	124			

	en fonction du paramètre de maille			
Figure 4.9.	Les sous bandes EHH- et EHH+ en fonction de la concentration de Bi.	126		
Figure 4.10.	Les sous bandes E_{LH^-} et E_{LH^+} en fonction de la concentration de Bi.			
Figure 4.11.	Les sous bandes E_{SO-} et E_{SO+} en fonction de la concentration de Bi.			
Figure 4.12.	La contrainte en fonction de la fraction de bismuth pour GaAsBi/GaAs.	128		
Figure 4.13.	Epaisseur critique en fonction de la fraction de Bi pour GaAsBi/GaAs.			
Figure 4.14.	Variation du Δ_{SO} en fonction du nombre atomique Z pour des matériaux Ga-V.			
Figure 4.15.	Variation de l'énergie de gap E_g et du spin-orbite Δ_{SO} en fonction de la concentration du Bi pour GaAsBi.			
Figure 4.16.	Schéma de dispositive laser de type GaNAsBi/GaAs.	131		
Figure 4.17.	Position des sous bandes: a) BC en fonction de la concentration de	133		
	N, b) HH, c) LH et d) SO en fonction de la concentration du Bi.	134		
Figure 4.18.	Variation de la contrainte en fonction de N et Bi pour le GaNAsBi.	135		
Figure 4.19.	Variation de l'épaisseur critique en fonction de N et Bi pour le GaNAsBi.	136		
Figure 4.20.	Variation de l'énergie de la bande interdite du GaNAsBi/GaAs en fonction des compositions N et Bi.			
Figure 4.21.	Comparaison entre l'énergie E_g et Δ_{SO} du GaNAsBi.	137		
Figure 4.22.	Courbes iso- Q_c en fonction des paramètres de composition N et Bi.			
Figure 4.23.	Courbes iso-Q _v en fonction des paramètres de composition N et Bi.	139		
Figure 4.24.	Variation de la masse effective du GaNAsBi en fonction de la la composition du bismuth pour différentes valeurs d'azote.			
Figure 4.25.	gure 4.25. Niveaux des énergies de confinement des électrons correspondant à la vallée Γ pour: a) GaN _{0.02} As _{0.93} Bi _{0.05} /GaAs, b)			
	$GaN_{0.05}As_{0.9}Bi_{0.05}/GaAs$ et c) $GaN_{0.05}As_{0.87}Bi_{0.08}/GaAs$ en fonction de la largeur du puits à T = 300K.			
Figure 4.26.	Variation du coefficient d'absorption de la structure $GaN_xAs_{0.97-x}Bi_{0.03}/GaAs$ en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations en azote.			
Figure 4.27.	Variation du coefficient d'absorption de la structure $GaN_{0.01}As_{0.99-y}Bi_y/GaAs$ en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de bismuth.	143		
Figure 4.28.	Variation du coefficient d'absorption de la structure GaN _{0.025} As _{0.945} Bi _{0.03} /GaAs en fonction de la longueur d'onde pour différentes largeur du puits.	144		
Tableau 1.1	Extrait de la classification périodique de Mendeleïev des éléments.	14		
Tableau 2.1	Paramètres de courbure de l'énergie de bande interdite du InGaSb, InGaAs, GaAsSb et l'InAsSb	55		
Tableau 4.1	Électronégativité et dimension du rayon covalent de quelques 110 éléments chimiques que l'on retrouve le plus en micro-électronique			
Tableau 4.2	Principales impuretés isoélectroniques connues ainsi que la différence relative en électronégativité et en dimension du rayon covalent entre l'impureté et l'élément qu'elle substitue.	116		

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis quelques décennies, la technologie des semiconducteurs III-V a attiré un immense intérêt grâce aux propriétés exceptionnelles qu'ils présentent. Que ce soit pour des diodes électroluminescentes (DEL) [1], des cellules solaires [2], des transistors [3] ou des détecteurs [4], ils sont omniprésents. L'intérêt de ces matériaux III-V par rapport au Si, matériau phare de la microélectronique, se justifie par deux propriétés remarquables: un gap direct et une mobilité des électrons élevée [5]. Depuis, les matériaux semiconducteurs se trouvent pratiquement dans la plupart des dispositifs électroniques et optoélectroniques. En particulier, la filière GaAs a atteint un haut degré de maturité depuis les années 1980 où les lasers à base de GaAs sont devenus des éléments essentiels pour les télécommunications optiques, les lecteurs CD pour le stockage de données et bien d'autres systèmes optoélectroniques [6].

Les recherches actuelles sur ces matériaux visent d'une part au développement de nouveaux alliages qui couvrent une gamme spectrale non accessible à ces matériaux ou à une filière particulière, ou apportent des propriétés électroniques singulières. D'autre part, elles visent au développement de nouvelles nanostructures III-V qui améliorent ou apportent de nouvelles propriétés exploitables pour les nanocomposants. Pour que les couts des réalisations technologiques de ces composants ne soient pas élevés, il est indispensable que la modélisation mathématique et la simulation numérique surmontent ces challenges technologiques. C'est dans cette optique que s'inscrit le cadre générale de notre travail de thèse.

Dans le premier chapitre nous allons aborder les principales caractéristiques des matériaux semiconducteurs et plus particulièrement les semiconducteurs III-V, ainsi que les structures cristallines, les bandes d'énergies, les hétérostructures, les équations de base des semiconducteurs. Nous rappelons aussi le formalisme de détermination des états électroniques dans les puits quantiques. Ce formalisme est appliqué à la prise en compte des effets de la contrainte, les recombinaisons excitoniques et la température.

Les antimoniures sont des semi-conducteurs III-V prometteurs pour le développement des dispositifs optoélectroniques puisqu'ils ont une grande mobilité d'électrons, une large gamme spectrale d'émission ou de détection et offrent la possibilité de former des hétérostructures confinées dont la recombinaison est de type I, II ou III [7,8]. Bien qu'il existe

plusieurs publications sur la fabrication de dispositifs utilisant un alliage d'In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} qui émet ou détecte à une certaine longueur d'onde, les détails, à savoir comment sont déterminés les compositions et surtout les alignements de bandes, sont rarement explicites [9-13]. Le sujet du deuxième chapitre sera donc l'étude de la dualité des effets de l'indium et de l'antimoine sur les propriétés optoélectroniques des alliages et hétérostructures d'InGaAsSb ce qui fait comprendre d'avantage, et de manière fondamentale, la croissance et les propriétés physiques des antimoniures d'In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} sur substrat de GaAs. Pour cela un modèle a été construit et a permis de prédire l'alignement des bandes énergétiques des alliages d'In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} avec celles du GaAs pour l'ensemble des compositions possibles. Ce modèle tient compte des effets thermiques, des contraintes élastiques et peut aussi inclure le confinement pour des puits quantiques sans oublier les recombinaisons excitoniques. De cette manière, il est possible de prédire la transition de recombinaison voulue en fonction de la composition et par ailleurs la longueur d'onde afin d'optimiser le gain dans ces hétérostructures.

Les transitions intersousbandes dans les puits quantiques ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs caractéristiques uniques: un grand moment dipolaire, un temps de relaxation ultra-rapide et une accordabilité exceptionnelle des longueurs d'ondes des transitions [14,15]. Ces phénomènes ne sont pas seulement importants du point de vue de la physique fondamentale, mais on s'attend à ce que de nouvelles applications technologiques soient conçues.

De nombreux dispositifs importants basés sur des transitions intersousbandes dans des hétérostructures à puits quantiques ont été rapportés. Par exemple: les photodétecteurs infrarouges lointains et proches [16-19], modulateurs optique ultrarapides [20,21], tous les commutateurs optiques [22,23] et les lasers à cascade quantique [24-26]. Dans le troisième chapitre, on se focalise alors sur l'étude des transitions optiques intersousbandes et leurs propriétés dans les puits quantiques à base d'InGaAsSb/GaAs.

Cependant, l'InGaAsSb/GaAs peut être considéré comme un très bon candidat dans le domaine de l'infrarouge ce qui ouvre la voix pour de nombreuses applications civiles et militaires, telles que les contre-mesures, la détection infrarouge, la spectroscopie moléculaire de polluants atmosphériques et le contrôle des processus industriels [27-30]. Donc, tous ces domaines nécessitent le développement de lasers et de détecteurs fonctionnant à plus grande

longueur d'onde, notamment dans les fenêtres de transparence atmosphérique (3-5 μ m et 8-13 μ m).

Etendre la gamme spectrale en disposant de matériaux de gain performants reste toujours un défi posé à la filière GaAs. Dans cette dernière perspective, l'introduction d'azote a été démontrée dans les années 90. La courbure de bande observée pour les alliages à nitrure dilué (fraction d'azote inférieure à 0.05) a été exploitée [31]. L'introduction d'azote résulte en une modification de la bande de conduction de la matrice hôte dont l'énergie de bande interdite devient plus faible [32].

L'introduction de bismuth dans la matrice de GaAs induit aussi une perturbation des états électroniques qui se répercute essentiellement sur la bande de valence. ALBERI et WALUKIEWICZ ont mis en évidence que, à l'instar de l'effet de l'azote sur la bande de conduction de GaNAs, l'introduction de bismuth modifiait les états de valence [33]. Cette modification a été élégamment décrite par un modèle d'anticroisement de bande de valence (VBAC) qui, bien que très phénoménologique, a permis de rendre compte de la diminution significative de l'énergie de bande interdite et de l'augmentation du couplage spin-orbite.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré alors au quaternaire GaNAsBi. Pour l'étude des propriétés optiques ainsi que les propriétés issues des transitions intersousbandes tel que le coefficient d'absorption. Dans un premier temps, nous donnons un aperçu général sur l'état de l'art des alliages GaNAs et GaAsBi ainsi que leurs applications potentielles.

Le modèle d'anticroisement de bande est utilisé pour décrire de manière quantitative la diminution de l'énergie de bande interdite avec l'incorporation d'azote et du bismuth dans le quaternaire GaNAsBi. Dans une deuxième partie, nous allons étudier l'absorption intersousbande dans ces hétérostructures de façon détaillée.

CHAPITRE 1 GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMICONDUCTEURS

1.1. Introduction

Le secteur de la micro-électronique a connu un essor considérable grâce à l'évolution des techniques de miniaturisation qui a eu lieu de manière continue depuis plus de 50 ans. La réduction de la taille des systèmes et la possibilité d'intégrer sur une puce des systèmes de plus en plus complets (capteur, traitement logique de l'information, émission d'un signal) élargissent en permanence les champs d'applications possibles pour les produits électroniques [34].

Les semi-conducteurs élémentaires sont des cristaux constitués d'un seul élément chimique. Les deux éléments les plus importants pour l'électronique sont le silicium (Si) et le germanium (Ge), qui se cristallisent en engageant des liaisons covalentes. Le premier est l'élément le plus utilisé dans l'industrie des composants [35]. Le germanium, quant à lui, a été largement utilisé lors de fabrication des premières diodes et des premiers transistors, mais a été ensuite remplacé par le silicium. Il est néanmoins utilisé dans quelques applications (détection infrarouge, hétérostructures, ...) [36].

Pour améliorer et fabriquer des composants électroniques, dans les années 1960, une nouvelle famille est apparue, celle des matériaux III-V (GaAs, InP, GaN, etc.). Les composants fabriqués à partir de ces semiconducteurs, qui ont des propriétés physiques remarquables, jouent un rôle majeur dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance, mais surtout dans le domaine de l'optoélectronique. Le but de ce chapitre est de présenter un ensemble théorique simple permettant la compréhension des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs III-V à bande interdite directe. Dans la première partie de ce chapitre nous avons introduit les concepts de base de la physique des semiconducteurs tels que l'épaisseur critique, la structure de bande ainsi que les recombinaisons excitoniques. La deuxième partie est consacrée à la détermination de l'effet de la contrainte sur ces structures, les différentes transitions optiques ainsi que le gain optique. A la fin du chapitre, on expose leurs principales applications.

1.2. Semiconducteurs III-V

Les semiconducteurs III-V sont constitués d'un élément des colonnes III (In, Ga, Al) et V (N, As, Sb, Bi) du tableau périodique de Mendeleïev, le tableau 1 regroupe un extrait de

cette classification (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés (GaAs, AlN, InSb,...). Leurs énergies de gap sont inférieures à 3 eV environ. Au-delà, ils sont considérés comme des isolants. D'autre part, par substitution partielle d'un élément par un autre de la même colonne, il est possible de former des composés alliés ternaires (comme l'Al_xGa_{1-x}N, le GaN_xAs_{1-x}, ...), quaternaires (Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}, Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}, ...) dont les propriétés physico-chimiques sont diverses par rapport aux binaires, et pouvant être, par conséquent, utilisés pour une ingénierie des matériaux dans des domaines spécifiques de l'optoélectronique.

Il est à noter que dans une même colonne, quand la masse atomique augmente (du haut vers le bas), l'élément considéré donne un composé III-V à bande interdite plus petite, et une masse effective d'électrons plus faible. Par exemple, les cristaux semiconduteurs contenant du bore ou de l'aluminium sont moins intéressants que le gallium ou l'indium pour l'électronique rapide [37], qui demande des semiconducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [38].

III	IV	V
$10.81^{5}B$	6 12.01	⁷ _{14.01}
¹³ _{26.98} Al	$^{14}_{28.09}Si$	$^{15}_{30.97}P$
_{69.74} Ga	32 _{72.59} Ge	³³ _{74.92} As
⁴⁹ _{114.82} In	$^{50}_{118.69}Sn$	$^{51}_{121.75}Sb$

Tableau 1.1: Extrait de la classification périodique de Mendeleïev des éléments.

1.3. Structure cristalline

Les semiconducteurs III-V peuvent se présenter sous deux phases cristallographiques: zinc-blende (ZB) et wurtzite (WZ). Ces phases dépendent des conditions thermodynamiques. Par exemple, pour les nitrures d'éléments III la structure WZ est la plus stable thermodynamiquement en raison de la petite taille de l'anion [38-40].

1.3.1. Structure blende de zinc

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure "Zinc Blende" présentée sur la figure (1.1). La structure cristalline est constituée de deux sous-réseaux

cubiques à faces centrées, le premier étant constitué d'un élément III (Ga, In, ...) et le deuxième d'un élément V (As, N, ...), les deux sous réseaux étant décalés du quart de la diagonale principale.

Une particularité importante de la blende de zinc est qu'elle ne possède pas de centre de symétrie d'inversion en raison de la disposition des couches atomiques suivant [111]. En conséquence, ces structures présenteront des propriétés d'anisotropie optiques par rapport aux axes cristallographiques.



Figure 1.1: Structure blende de zinc [39].

1.3.2. Structure wurtzite

Les atomes forment deux sous-réseaux hexagonaux compacts l'un pour les atomes de type métallique; le deuxième, pour les atomes de type non métallique qui sera décalé sur l'axe polaire c. Les paramètres utilisés pour décrire la structure sont le coté a de l'hexagone et c correspondant à la hauteur de la maille selon l'axe [0001].



Figure 1.2: Structure wurtzite [40].

Dans les cristaux III-V, on peut imaginer la polarité des ions de charge opposée comme un réseau de moments dipolaires. Ces moments ne se compensent pas en wurtzite et donne lieu aux propriétés piézoélectriques et champs de polarisation induits observés pour les nitrures d'éléments III.

1.3.3. Réseau réciproque, zone de Brillouin

Le cristal étant périodique, les paramètres de bande (comme la densité électronique) ont la périodicité du réseau réciproque.

La zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté Γ) et des axes de symétrie [41]:

- * Les axes <100> à symétrie d'ordre 4 (Δ).
- * Les axes <111> à symétrie d'ordre 6 (Λ).
- * Les axes <011> à symétrie d'ordre 2 (Σ).

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

- * Point X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes <100>.
- * Point *L* de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes <111>.
- * Point K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes <011>.

Les polytypes à structure hexagonale (de type wurtzite) ont une zone de Brillouin hexagonale. On définit les points de haute symétrie:

* Point Γ de coordonnées (0, 0, 0) centre de la zone de Brillouin.

* Point M de coordonnées $2\pi(1/3a, 1/\sqrt{3}a, 0)$ centre de la face rectangulaire orthogonale à l'axe (010).

- * Point A de coordonnées $2\pi(0, 0, 1/2c)$ milieu de la face hexagonale.
- * Point K de coordonnées $2\pi(0, 1/\sqrt{3}a, 0)$ milieu du côté de la face rectangulaire.

* Point *L* de coordonnées $2\pi(1/3a, 1/\sqrt{3}a, 1/2c)$ milieu du côté commun à la face rectangulaire et hexagonale.



Figure 1.3: Les zones de Brillouin des deux structures: a) zinc blende et b) wurtzite [40].

1.4. Propriétés élastiques

1.4.1. La contrainte

L'hétéroépitaxie de films minces de matériaux semiconducteurs sur des substrats monocristallins est actuellement une des techniques clés de la microélectronique et de l'optoélectronique. La plupart des composants de l'optoélectronique sont fabriqués à partir d'hétérostructures d'alliages III-V binaires, ternaires ou quaternaires de Gallium, Indium, Aluminium, Phosphore ou Arsenic, épitaxiées sur des substrats de GaAs ou InP.

Si l'on dépose un matériau de paramètre de maille différent de celui du substrat, alors le matériau est soumis à une contrainte biaxiale puisque le substrat va imposer son paramètre de maille. On définit alors le désaccord de maille du matériau relaxé par rapport à la maille du substrat par la relation:

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right) = \frac{a_e - a_s}{a_s} \tag{1.1}$$

où a_e est le paramètre de maille du matériau épitaxié.

 a_s est le paramètre de maille du substrat.

Le matériau est considéré comme adapté si le désaccord de maille ($\Delta a/a$) $\leq 10^{-3}$. Nous avons représenté dans la figure 1.4 l'évolution du paramètre de maille a_e d'un matériau relaxé épitaxié sur un substrat de paramètre de maille a_s . Si le paramètre de maille a_e du matériau relaxé est plus grand que celui du substrat ($a_e > a_s$), le matériau épitaxié est contraint en compression. Dans le cas inverse ($a_e < a_s$), le matériau épitaxié est contraint en tension.



Figure 1.4: Déformation due à la croissance d'un matériau de paramètre de maille a_e différent de celui du substrat a_s .

L'état de contrainte complet du matériau peut être évalué par la loi de Hooke, exprimant le tenseur des contraintes σ_{ij} en fonction du tenseur des déformations ε_{kl} de la manière suivante [42]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{1.2}$$

où σ_{ij} , ε_{kl} et C_{ijkl} sont les tenseurs respectifs de contrainte, de déformation et d'élasticité. Ce dernier se simplifie, dans les symétries cubiques et wurtzite, en une matrice 6 x 6 des constantes élastiques C_{ij} .

Dans le cas de la symétrie cubique, cette matrice ne comporte que trois éléments indépendants non nuls: C_{11} , C_{12} , C_{44} . La relation entre tenseurs de contrainte, d'élasticité et de déformation devient:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yz} \end{pmatrix}$$
(1.3)

où les directions x et y définissent le plan de l'hétérojonction (*xoy*) et z la direction de croissance des couches.

Dans le cas d'un matériau épitaxié dans la direction de croissance (oz), le cristal est soumis à une force \vec{F} dont seules les composantes F_x et F_y sont non nulles, la force perpendiculaire aux couches, F_z étant nulle. Le semiconducteur est alors soumis à une contrainte biaxiale telle que:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$$

$$\sigma_{zz} = 0$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$$
(1.4)

Les déformations induites par cette contrainte biaxiale, notées $\varepsilon_{/\!/}$ dans le plan (*xoy*) et ε_{\perp} dans la direction de croissance (001), sont données respectivement par les expressions suivantes:

$$\varepsilon_{\mathscr{I}} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -\left(\frac{\Delta a}{a}\right) = \frac{a_s - a_e}{a_s}$$

$$\varepsilon_{zz} = -\left(\frac{2C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon_{\mathscr{I}}$$
(1.5)

où C_{11} et C_{12} sont les constantes élastiques des matériaux.

Les constantes élastiques des ternaires et quaternaires sont évaluées par interpolation linéaire des binaires selon la loi de VÉGARD (voir annexe A). Les valeurs des constantes élastiques de quelques binaires sont données dans l'annexe A.

Dans le cas de la symétrie wurtzite, la matrice élasticité comporte six éléments non nuls dont cinq indépendants: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . La relation précédente s'écrit dans ce cas:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yz} \end{pmatrix}$$
(1.6)

L'axe polaire c étant choisi comme axe z. Dans le cas d'une contrainte biaxiale, on obtient [40]:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\perp} = \frac{a - a_e}{a_e}$$

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\parallel} = \frac{c - c_e}{c_e}$$
(1.7)

où *a* et *c*, a_e et c_e , sont les paramètres de maille du réseau respectivement avec et sans contraintes. Les deux composantes restantes du tenseur des déformations sont reliées par la relation [40]:

$$\varepsilon_{/\!\!/} = -2\frac{c_{13}}{c_{33}} \varepsilon_{\perp}$$
 (1.8)

1.4.2. Epaisseur critique

Si l'épaisseur du matériau épitaxié est inférieure à une épaisseur dite "critique", alors la différence du paramètre de maille par rapport au substrat va se compenser élastiquement.

En effet, son paramètre de maille va se déformer et adopter dans le plan de croissance celui du substrat afin d'assurer une continuité cristalline. Si l'épaisseur critique est dépassée alors le matériau se relaxe par création de dislocations ou croissance tridimensionnelle (formation d'ilots). L'épaisseur critique est d'autant plus faible que la contrainte est forte.

A cause du désaccord de mailles, la croissance des couches minces et contraintes représentent une perturbation de l'arrangement des atomes au niveau de l'interface. Ce qui engendre des imperfections de structures dans la couche déposée et une augmentation du potentiel de la contrainte. Ces imperfections peuvent se classer en deux types [43]:

- ✓ les défauts
- \checkmark les dislocations

a) Les défauts

Le glissement des plans atomiques ne s'effectue pas d'un Bloc, mais progressivement par propagation d'un défaut dans l'arrangement des atomes. Son déplacement, n'intéressant qu'un petit nombre d'atomes tel qu'en voit sur la figure 1.5.



Figure 1.5. Glissement des plans atomiques

Selon leur géométrie, les défauts peuvent se classer de la manière suivante:

- ✓ Défauts de FRENKEL: grâce à la succession de saut d'un atome dans une lacune adjacente, la lacune se déplace tel qu'il est représenté sur la figure 1.6 (a)
- ✓ Défauts de SCHOTTKY: lors d'évaporation d'un atome, une lacune peut se former comme le montre la figure 1.6 (b). Donc, l'apparition d'une lacune n'est pas nécessairement liée au déplacement d'un atome du nœud dans la position interstitielle.



Figure 1.6: a) défaut de FRENKEL, b) défaut de SCHOTTKY.

La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte élastique dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même.

b) Les dislocations

Les dislocations sont des défauts linéaires correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline due à un léger décalage des plans atomiques dans le réseau [44].

La dislocation est caractérisée par:

- la direction de sa ligne,
- un vecteur appelé « vecteur de Burgers » qui définit en grandeur et en direction le décalage des plans atomiques. Si ce vecteur est parallèle à la ligne de dislocation, c'est une dislocation vis et si ce vecteur est normal à une ligne, il s'agit d'une dislocation coin.



Figure 1.7: a) Dislocation coin, b) Dislocation vis [44].

L'épaisseur critique est donc l'épaisseur à partir de laquelle, les défauts commencent à apparaitre. Le modèle théorique de MATTHEWS et BLAKESLEE [45], est le plus largement utilisé pour évaluer l'épaisseur critique h_c . Elle est donnée par la solution de l'équation implicite suivante:

$$h_c = \frac{a}{\beta\sqrt{2}\pi\varepsilon} \cdot \frac{1 - 0.25\gamma}{1 + \gamma} \cdot \ln\left(\frac{h_c\sqrt{2}}{a} + 1\right)$$
(1.9)

où

a est le paramètre de maille de la couche relaxée, ε est le désaccord de maille, γ est le coefficient de POISSON donné par:

$$\gamma = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \tag{1.10}$$

 C_{ij} sont les coefficients élastiques, β est un coefficient qui prend les valeurs suivantes selon le type de la structure. Pour une couche unique il est égal à 4, il est égal à 2 si c'est un puits quantique et 1 pour les super-réseaux.

1.5. Propriétés électroniques

1.5.1. Origine de bande interdite

La liaison chimique entre 2 atomes crée des niveaux liants et antiliants. La construction de ces niveaux et leur remplissage par les électrons va donner directement la nature métallique ou isolante du matériau. Lorsque le dernier niveau occupé n'est que partiellement rempli, le matériau se comporte comme un métal. Dans le cas contraire, le matériau est un isolant [46].

Parmi ces isolants, les matériaux semiconducteurs qui se répartissent en trois familles, suivant la position dans le tableau périodique des deux atomes impliqués dans la liaison: les semiconducteurs IV-IV (Si, Ge), III-V (GaAs, AlSb), II-VI (Cd, Te). Considérons d'abord deux atomes, identiques pour simplifier, possédant chacun 4 électrons de valence. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence (liaison covalente), lève la dégénérescence en énergie des orbitales s et p en orbitales liantes (abaissées) et antiliantes (rehaussées) comme le montre la figure 1.8 dans le cas d'un isolant [46].



Figure 1.8: Dédoublement et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 atomes identiques couplés ayant chacun 4 électrons de valence (cas isolant) [46].

Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé: orbitales pX,Y, Z liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide: orbitale s antiliante (de symétrie Γ_1). L'écart d'énergie entre ces deux bandes est l'énergie de bande interdite E_g (la zone rouge dans la figure 1.8). Du couplage maintenant entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux: les orbitales liantes forment la bande de valence et les antiliantes forment la bande de conduction avec, les séparant, la bande d'énergie interdite « bandgap » (voir figure 1.9).

La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Du fait enfin du couplage spin-orbite, les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (d'autant plus grande que l'on descend dans le tableau périodique) [47].



Figure 1.9: Origine de la bande de valence et de la bande de conduction dans un semiconducteur [48].

On peut distinguer deux types de bande interdite. Dans le premier cas, le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction se situe au même endroit de la zone de Brillouin et cela autorise des transitions optiques sans modification du vecteur d'onde à $\vec{k}=\vec{0}$. Une telle bande est dite « **directe** ». Dans le deuxième cas, les extrema de bande ne se font pas face et les transitions ne se font pas à \vec{k} constant. La bande est dite « **indirecte** » [48].

Les matériaux semiconducteurs III-V possèdent une énergie de bande interdite directe. Ils sont donc particulièrement bien adaptés pour l'émission ou l'absorption de photons.



Figure 1.10: Diagramme de structure de bande [48].

En remplaçant l'un des éléments par un élément de la même colonne, les matériaux III-V offrent ainsi une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés physiques. Le diagramme de la figure 1.11 représente les variations du gap en fonction du paramètre cristallin des binaires et des alliages ternaires. Il permet de connaître la composition de tout alliage susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP. Certaines lignes présentent un point anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect.



Figure 1.11: Evolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V [49].

1.5.2. La masse effective

Dans un cristal, on définit la masse de l'électron m^* par:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} \tag{1.11}$$

Dans le cas d'un cristal tridimensionnel, la masse effective devient un tenseur dont les neuf composantes sont du type [50]:

$$m_{xx}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_x^2} , m_{xy}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_x \partial k_y}$$
(1.12)

Elle sera notée m_e pour une particule de charge négative (électron), m_h pour une particule de charge positive (trou).

1.6. Hétérostructures semiconductrices

Le confinement des porteurs va permettre d'obtenir une structure énergétique discrète dans une ou plusieurs directions de l'espace.

1.6.1. L'hétérojonction

On obtient une hétérojonction en faisant croître une couche d'un semiconducteur *B* de bande interdite E_g^B sur un autre semiconducteur *A* de bande interdite E_g^A . Arbitrairement, on posera $E_g^A > E_g^B$. Avec l'essor des différentes techniques d'épitaxie (jets moléculaires: MBE, organo-métalliques: MOCVD, phase gazeuse: CVD [51]), il est possible de créer un changement abrupt de structure de bandes à l'hétéro-interface entre les deux semiconducteurs ce qui conduit à l'apparition de discontinuités (*offsets*) à la jonction des bandes de conduction ΔE_c ou de valence ΔE_v [48]. Les hétérojonctions sont classées suivant le type d'*offset* qui se produit à l'hétérojonction abrupte de semiconducteurs, comme illustre la figure 1.12.

• type I: la bande interdite E_g^B est entièrement dans E_g^A , les *offsets* de bande pour la bande de conduction et de valence agissent comme des barrières de potentiel et gardent les électrons et les trous dans le matériau de plus petit gap. L'interface de type I est la plus recherchée pour la

fabrication d'émetteurs de haute efficacité. Les hétérostructures $GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs$ sont un exemple d'un tel alignement.

• type II: le gap est décalé, l'une des discontinuités est plus grande que $E_g^A - E_g^B$ mais inférieure à E_g^A . L'interface de type II est exploitée pour la fabrication des détecteurs. Les systèmes $In_{1-x}Ga_xAs/GaAs_{1-y}Sb_y$ présentent un alignement de type II pour une large plage de composition (x et y).

• type III: le gap est brisé, l'une des discontinuités est supérieure à E_g^A . Un exemple d'interface type III est celle engendrée par le couple InAs/GaSb. Ce genre d'interface présente peu d'applications pratiques.



Figure 1.12: Les trois types d'hétérojonctions entre deux semiconducteurs A et B [48].

1.6.2. La Double hétérostructure

La Double Hétérostructure (DH), représentée par la figure 1.13, consiste en la juxtaposition de deux hétérostructures avec une succession de zones n, p, n. La zone p est la zone active (ZA), caractérisée par un domaine favorisant la recombinaison des paires électrons-trous. En choisissant judicieusement la composition des alliages, on assure dans la zone p un confinement électronique des porteurs et un confinement optique des photons par la variation d'indice au niveau des jonctions n-p.

Elle présente un intérêt tout particulier pour la réalisation de sources laser à semiconducteur.



Figure 1.13: Structure de bande d'une DH, couche d'un matériau semiconducteur B possédant un gap inférieur à celui du matériau semiconducteur A [52].

1.6.3. Le puits quantique

En utilisant deux hétérojonctions, il est possible de donner un profil au potentiel pour les porteurs correspondant à un puits quantique. La superposition des matériaux impose naturellement, aux électrons ou aux trous, un puits le long de l'axe de croissance. Celui-ci va permettre de confiner les porteurs [48].

Selon la nature de la discontinuité de bandes interdites à l'interface puits-barrière, on distingue deux types de puits quantiques:

1) puits quantique de type-I où les électrons et les trous sont confinés dans le même matériau constituant le puits. L'énergie du photon émis dépend des énergies de confinement des porteurs et du gap du matériau puits;

2) puits quantiques de type-II où les électrons et les trous sont confinés séparément dans les deux matériaux puits et barrière, respectivement. Dans ce cas, l'énergie du photon dépend des énergies de confinement des porteurs mais aussi des gaps des deux matériaux formant l'hétérostructure.

Enfin, dans les puits quantiques dit de type-III (ex: système GaSb/InAs) qui est un cas particulier du type-II, le bas de la bande de conduction est situé en dessous du haut de la bande de valence. Dans cette configuration, l'énergie du photon émis n'est fonction que des énergies de confinement des électrons et des trous, c'est-à-dire, de l'épaisseur des couches puits et barrière.



Figure 1.14: Profil de potentiel dans un puits quantique de type I et II [48].

La connaissance des hauteurs de discontinuités des bandes aux interfaces des puits/barrières est nécessaire pour évaluer les niveaux quantifiés des puits. Pour évaluer ces discontinuités dans une hétérojonction de matériaux contraints ou non, il est nécessaire de connaître les énergies E_c et E_v des extremums des bandes de conduction et de valence en fixant une référence relative en énergie [52].

La référence en bande de conduction est calculée à partir de la relation de définition du gap soit: $E_c = E_g + E_v$. Quant à la référence en bande de valence, elle est prise égale à l'énergie moyenne des sommets de la bande de valence notée $E_{v,moy}$. Cette dernière est définie telle que:

$$E_{v} = E_{v,mov} + E_{SO}/3 \tag{1.13}$$

où E_{SO} est l'énergie de split-off correspondant au décalage en énergie des bandes de valence dû au couplage spin-orbite.

Dans le cas d'une hétérojonction de deux matériaux A/B non contraints, les discontinuités de bande de conduction et de bande de valence sont définies, respectivement, par [52]:

$$\Delta E_c = (E)_c^{\ B} - (E)_c^{\ A}$$

$$\Delta E_v = \Delta E_{v,moy} + \left(\frac{E_{SO}}{3}\right)^B - \left(\frac{E_{SO}}{3}\right)^A$$
(1.14)

où $\Delta E_{v,moy} = (E_{v,moy})^B - (E_{v,moy})^A$, avec pour convention $\Delta E_{v,moy} > 0$ quand la bande de valence du matériau *B* est supérieure à celle du matériau *A*.

<u>1.6.4. Effet de la contrainte sur l'énergie de la bande interdite et sur les discontinuités de bandes</u>

La structure de bande d'un matériau, et par conséquent l'énergie de bande interdite, est modifiée sous l'effet de la contrainte. La déformation induite par une contrainte biaxiale peut être décomposée en deux parties:

- une partie hydrostatique notée ε_{H} . Cette déformation, liée à une contrainte isotrope du cristal, est donnée par l'expression:

$$\varepsilon_H = 2\varepsilon_{/\!\!/} + \varepsilon_\perp = 2\varepsilon_{/\!\!/} \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}$$
(1.15)

- une partie uniaxiale ε_U dans la direction de croissance cristalline (001) qui s'exprime par:

$$\varepsilon_{U} = \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} = -\varepsilon_{\parallel} \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}$$
(1.16)

Pour tenir compte des modifications de structures de bandes provoquées par ces déformations, SCHOCKLEY et BARDEEN ont introduit la notion de potentiels de déformation [53]. Les énergies des extrema des bandes de conduction E_c et de valence E_v vont donc être modifiées sous l'effet de ces deux types de déformations. En introduisant ces potentiels de déformation, ces nouveaux extrema notés E_c^{cont} pour la bande de conduction et E_{hh}^{cont} , E_{S0}^{cont} pour les sous bandes de valence respectivement de trous lourds, de trous légers et de split-off deviennent [52]:

$$E_{c}^{cont} = E_{c} + a_{c}\varepsilon_{H}$$

$$E_{hh}^{cont} = E_{v} + a_{v}\varepsilon_{H} - b_{v}\varepsilon_{U}$$

$$E_{lh}^{cont} = E_{v} + a_{v}\varepsilon_{H} - \frac{1}{2}b_{v}\varepsilon_{U} - \frac{E_{SO}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{E_{SO}^{2} + 2E_{SO}b_{v}\varepsilon_{U} + 9b_{v}^{2}\varepsilon_{U}^{2}}$$

$$E_{SO}^{cont} = E_{v} + a_{v}\varepsilon_{H} - \frac{1}{2}b_{v}\varepsilon_{U} - \frac{E_{SO}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{E_{SO}^{2} + 2E_{SO}b_{v}\varepsilon_{U} + 9b_{v}^{2}\varepsilon_{U}^{2}}$$

$$(1.17)$$

où a_c , a_v sont les potentiels de déformation respectivement en bande de conduction et en bande de valence caractérisant la variation de l'énergie de bande interdite amenée par la déformation hydrostatique ε_H , b_v caractérise quant à lui la dégénérescence des sous-bandes de valence des trous lourds et des trous légers en $\vec{k} = \vec{0}$ apportée par la déformation uniaxiale ε_U . Si l'on néglige ce couplage spin-orbite, les expressions (1.17) se réduisent à:

$$E_{c}^{cont} = E_{c} + a_{c}\varepsilon_{H}$$

$$E_{hh}^{cont} = E_{v} + a_{v}\varepsilon_{H} - b_{v}\varepsilon_{U}$$

$$E_{lh}^{cont} = E_{v} + a_{v}\varepsilon_{H} + b_{v}\varepsilon_{U}$$
(1.18)

La figure 1.15 représente schématiquement les modifications apportées aux bandes de conduction et de valence dans les directions de croissance perpendiculaire à l'hétérojonction k_{\perp} et dans la direction parallèle $k_{l'}$ lorsque l'on contraint faiblement le matériau en compression et en tension (autour de $\vec{k} = \vec{0}$).



Figure 1.15: Représentation schématique de l'effet des contraintes sur la structure de bande de la structure In_{1-x}Ga_xAs/InP (en haut) [54], illustration des positions des états confinés sous l'effet des contraintes (en bas) [55].

Lorsque l'on contraint le matériau de manière compressive (respectivement en tension), la sous bande de valence des trous lourds (trous légers) présente, comme le montre la figure 1.15, une énergie supérieure en Γ dans la direction de croissance (k_{\perp}). Il en découle que l'énergie de bande interdite du matériau contraint en compression E_{ghh}^{cont} (E_{glh}^{cont} en tension) est définie par:

$$E_{ghh}^{cont} = E_c^{cont} - E_{hh}^{cont}$$

$$E_{glh}^{cont} = E_c^{cont} - E_{lhh}^{cont}$$
(1.19)

A partir des relations (1.18) et (1.19), le gap du matériau contraint en compression E_{gh}^{cont} (en tension E_{glh}^{cont}) est exprimé en fonction du gap du matériau adapté E_g par la relation suivante:

$$E_{ghh}^{cont} = E_g - a\varepsilon_H + b_v \varepsilon_U$$

$$E_{gl}^{cont} = E_g + a\varepsilon_H - b_v \varepsilon_U$$
(1.20)

Dans le cas d'une couche contrainte, les références en bande de conduction E_c et en bande de valence $E_{v,moy}$ du matériau adapté, varient avec la variation de volume (déformation hydrostatique) et deviennent:

$$E'_{c} = E_{c} + a_{c}\varepsilon_{H}$$

$$E'_{\nu,moy} = E_{\nu,moy} + a_{\nu}\varepsilon_{H}$$
(1.21)

En remplaçant ces nouvelles références du matériau contraint dans les formules (1.14), on peut déterminer les énergies de discontinuités de bandes d'un matériau contraint sur le substrat ou d'une hétérojonction de matériaux contraints.

1.6.5. Quantification des niveaux d'énergie

La connaissance de la position des niveaux d'énergie par rapport au fond du puits est fondée sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de la masse effective (fonction enveloppe). Ce formalisme suppose que le matériau A et le matériau B ont un paramètre de maille identique et qu'ils se cristallisent dans la même structure [52]. Dans le plan de l'hétérojonction (*xoy*), les états d'énergies forment un continuum défini par:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(k_x^2 + k_y^2 \right)$$
(1.22)
où m^* est la masse effective des porteurs, k_x et k_y sont les composantes du vecteur d'onde le long des directions x et y, respectivement. Les niveaux d'énergie dans la direction de croissance z sont obtenus en résolvant l'équation suivante:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\Psi}{dz^2} + V\Psi = E\Psi$$
(1.23)

où $\hbar = h /2\pi$ (*h* est la constante de Planck), L_p est l'épaisseur du puits, Ψ est la fonction enveloppe et *V*, la profondeur du puits de potentiel. Ce dernier correspond aux discontinuités de bande de conduction ΔE_c et de bande de valence ΔE_v . A partir de l'équation (1.23) et des conditions aux limites sur les fonctions enveloppes Ψ et leurs dérivées $(\frac{1}{m^*})d\Psi/dz$ qui doivent être continues aux interfaces z=0 et $z=L_p$, on aboutit dans le cas de puits finis à la forme suivante de la fonction enveloppe des états liés:

$$\Psi = \begin{cases} Aexp(k_b z) & (z \le 0) \\ Bsin(k_p z + \delta) & (0 \le z \le L_p) \\ C exp(-k_b z) & (z \ge L_p) \end{cases} k_b = \left[\frac{2m^*(V-E)}{\hbar^2}\right]^{1/2} \\ k_p = \left[\frac{2m^*E}{\hbar^2}\right]^{1/2} \end{cases}$$
(1.24)

où k_b et k_p sont, respectivement, les vecteurs d'ondes dans la barrière et le puits ; *A*, *B*, *C* et δ sont des constantes. L'équation aux valeurs propres donnée par l'expression:

$$tg(k_p L_p) = k_b / k_p \tag{1.25}$$

Les niveaux d'énergie E_n d'une particule confinée dans un puits sont obtenus par résolution numérique de cette équation aux valeurs propres en respectant les conditions aux limites. Finalement, en prenant en compte les niveaux discrets le long de la direction z et le continuum d'états le long des directions x et y, les états d'énergie d'une particule confinée dans un puits quantique sont donnés par l'expression:

$$E(n, k_x, k_y) = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(k_x^2 + k_y^2\right)$$
(1.26)

où E_n est le n^{eme} niveau d'énergie de la particule confinée pour le mouvement normal des porteurs dans le puits et m^* la masse effective des porteurs.

Pour distinguer les différents niveaux d'énergies, tel que l'on peut voir sur la figure 1.16, nous adoptons la notation suivante:

- E_{en} pour le n^{em} niveau d'énergie des électrons.
- E_{hhn} pour le n^{eme} niveau d'énergie des trous lourds.
- E_{lhn} pour le n^{eme} niveau d'énergie des trous légers.



Figure 1.16: Niveaux d'énergie dans un puits quantique [52].

1.6.6. Fil et boite quantique (1D et 0D)

La fabrication des puits quantiques a été maîtrisée dès le début des années 1970 grâce aux techniques d'épitaxie. Ces techniques permettent en effet de déposer des couches ultraminces de semiconducteurs en conservant l'orientation des plans cristallins du substrat sur lequel se fait le dépôt, et leur épaisseur peut être contrôlée à une couche mono-atomique près. Quant aux boîtes quantiques qui sont de dimensionnalité 0D (voir figure 1.17, la région ombrée de la partie b indique la population des porteurs en fonction de l'énergie), depuis plus de vingt ans on sait les obtenir par l'épitaxie d'un matériau qui présente une forte différence de paramètre de maille cristalline avec le substrat sur lequel il est déposé. On exploite alors la formation spontanée d'îlots de croissance (les îlots d'InAs sur GaAs en sont l'exemple le plus répandu [56]). D'autre types de semiconducteurs existent, sont les systèmes 1D. Les deux types d'objets exigent de structurer le matériau semiconducteur à l'échelle du nanomètre. Mais la structuration de l'objet 1D doit être uniforme dans la direction du mouvement libre (non confiné) des porteurs, l'axe du fil, dont la longueur peut être de l'ordre du µm [57].



Figure 1.17: (a) Les différentes configurations et (b) formes correspondantes de la densité d'états pour massif, puits quantique, fil quantique, et boite quantique [49].

1.7. Excitons

L'électron et le trou formant un couple de deux particules de charges opposées, peuvent, par interaction coulombienne, former un état lié d'énergie inférieure à l'énergie de bande interdite appelé **exciton**. On a alors une quasi-particule dont les caractéristiques sont analogues à celles d'un atome d'hydrogène. Lorsque le nombre de photons est grand (puissance d'excitation élevée), la probabilité de créer un bi-exciton, c'est-à-dire une quasi-particule composée de deux trous et deux électrons en interaction coulombienne augmente de façon quadratique et devient non négligeable. En première approximation, l'énergie du bi-exciton est égale au double de l'énergie de l'exciton.

L'exciton, et le bi-exciton, représentés sur la figure 1.18, ne sont pas des états stables: ils possèdent un temps de vie, durée séparant la création et la recombinaison radiative ou non de la paire électron-trou, auquel on associe une certaine largeur en énergie, conformément à l'inégalité d'HEISENBERG temporelle. Dans les boîtes quantiques InAs/GaAs, le temps de vie typique d'un exciton est de l'ordre de 1 à 2 ns, ce qui conduit à une largeur en énergie de l'ordre de 0.7 eV [58].



Figure 1.18: L'exciton et le bi-exciton [59].

Les deux porteurs peuvent être liés par l'interaction coulombienne et dans ce cas l'état lié se forme par l'attraction électrostatique d'un électron et d'un trou, la force de cette attraction dépend essentiellement de deux paramètres:

- La constante diélectrique du milieu (plus elle est élevée plus l'attraction est faible).

- Les masses effectives de l'électron et le trou (plus elles sont faibles moins l'exciton est stable).

L'exciton est considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de BOHR et possède donc des niveaux d'énergie quantifiés. Dans ce cas, l'énergie de liaison E_{exc} est donnée par [60]:

$$E_{exc} = \frac{\mu}{m_0 \varepsilon_r^2} \frac{1}{\left(n - \frac{1}{2}\right)^2} R_H$$
(1.27)

Où µ, représente la masse réduite de l'exciton

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \tag{1.28}$$

 m_e^* et m_h^* sont, respectivement, les masses effectives de l'électron et du trou. n est un entier ≥ 1 , ε_r : est la constante diélectrique relative du matériau semiconducteur. R_H : La constante de Rydberg (13.6 eV).

1.8 Propriétés optiques

Une fois la structure de bandes calculée, les niveaux d'énergie des porteurs de charges sont connus. Des transitions optiques se produisent entre ces niveaux énergétiques, conduisant à l'absorption ou à l'émission de photons (voir figure 1.19 a).

1.8.1. Absorption optique

L'allure du spectre d'absorption dépend des paramètres intrinsèques comme la nature du gap (direct ou indirect) et la présence d'excitons, et des paramètres extrinsèques comme la concentration de défauts et la dimension du matériau.

1.8.2. Les processus de recombinaison

Selon le mécanisme de recombinaison et selon la forme sous laquelle est libérée l'énergie de porteur, on distingue les processus suivants [61]:

1.8.2.1. La recombinaison radiative

Elle donne naissance à des photons. Le porteur à l'état d'équilibre du matériau, par recombinaison de l'électron avec le trou peut se faire d'une façon intrinsèque ou extrinsèque.

a. Processus intrinsèque (bande à bande):

Les processus de recombinaison intrinsèques dépendent essentiellement de la structure de bande du semiconducteur considéré. On distingue deux transitions [61]:

- Transition directe: Dans ce cas, le minimum de la bande de conduction (E_c) et le maximum de la bande de valence (E_v) se trouvent au même vecteur d'onde k.
 L'énergie de photon émis (hv), est égale (presque) à l'énergie du gap (E_g) et la luminescence est dite intrinsèque (figure 1.19.a).
- ii) Transition indirecte: Dans ce cas, la transition n'est plus verticale, et par conséquent, la différence de quantité de mouvement entre les deux niveaux n'est pas négligeable. Pour satisfaire le principe de conservation des quantités de mouvement, il est nécessaire de faire intervenir une pseudo-particule, qui est le

« phonon » de vecteur d'onde \vec{k}_1 (Figure 1.19.b, [62]). C'est ainsi que l'émission de luminescence dans les semiconducteurs à gap indirect est difficile à observer.



Figure 1.19: Les énergies de transition dans les semiconducteurs : (a) à gap directe et (b) gap indirect. (Pour les transitions indirectes, la participation du phonon (E_{ph}) est indispensable).

b. Processus extrinsèque (bande-niveau)

La luminescence extrinsèque est relative aux impuretés et défauts, la figure (1.20) montre les différentes transitions possibles dans un semiconducteur.



Figure 1.20: Les différentes transitions dans les semiconducteurs [62].

Sur la figure 1.20, les numéros entre parenthèses désigne [62]:

 (1) transition bande-bande. (a): émission directe correspondant très étroitement à l'énergie du gap, où les phonons ou les excitons peuvent être impliqués, et (b) transition haut d'énergie impliquant les porteurs chauds.

(2) la transition impliquant les impuretés chimiques ou les défauts physiques, (a) bande de conduction à l'accepteur, (b) donneur au bande de valence, (c) bande de conduction à l'accepteur, (d) niveaux profonds.

(3) la transition entre niveaux profonds impliquant les forts dopages.

1.8.2.2. La recombinaison non-radiative

Il existe plusieurs mécanismes de recombinaisons non-radiatives, à titre d'exemple: les recombinaisons non radiatives AUGER qui se présentent sous plusieurs formes [52]:

- Recombinaisons bande à bande
- Recombinaisons assistées par phonon

a) Recombinaisons bande à bande

Dans les recombinaisons AUGER non radiatives bande à bande, on distingue 3 types de mécanismes notés CHCC, CHHS et CHHL. La lettre C signifie qu'il s'agit de la bande de Conduction, et H, L, S correspondent respectivement aux sous bandes de trous lourds ("Heavy holes"), trous légers ("Light holes") et de "Split-off' de la bande de valence. Le principe de l'effet AUGER est fondé sur l'interaction coulombienne entre deux électrons de la bande de conduction notés 1 et 2. Comme décrit sur la figure 1.21 (a), dans le mécanisme CHCC, l'électron 1 se recombine avec le trou 1' et l'excès d'énergie est transféré à un électron 2 qui est excité dans un niveau supérieur 2'.

Les deux autres processus, CHHS et CHHL, sont fondés sur le même principe mais les particules qui vont gagner de l'énergie à la suite des recombinaisons ne sont plus des électrons mais, comme le montrent les figures 1.21 (b) et 1.21 (c), des trous des sous bandes de valence et de la bande de "split-off". Sous des conditions de forte injection comme lors de la polarisation d'un laser, ces 3 types de recombinaisons bande à bande non radiatives interviennent [52].



Figure 1.21: Description des différentes recombinaisons non radiatives AUGER bande à bande [52].

b) Recombinaisons assistées par phonons

L'énergie nécessaire pour ces interactions assistées par phonon est plus faible que pour le cas d'une transition non assistée par phonon (désigné par la lettre p). Il existe 3 types de recombinaisons assistées par phonon notées CHCC-p, CHHS-p, et CHHL-p et représentées sur la figure 1.22. La transition CHCC-p est similaire à la recombinaison bande à bande CHCC décrite dans le paragraphe précédent excepté que l'interaction coulombienne permet à un trou lourd de se trouver dans un état intermédiaire I; il interagit ensuite avec un phonon pour atteindre un état final 1'. Toutes les interactions avec les phonons ont lieu de préférence dans la bande des trous lourds étant donné la forte interaction trou lourd-phonon [52].



Figure 1.22: Description des différentes recombinaisons non radiatives AUGER assistées par phonons [52].

1.9. Eléments de calcul du gain matériau

1.9.1 Condition de seuil d'un laser à semiconducteur

L'émission stimulée est le principe de base pour obtenir l'effet laser. La cavité d'un laser à semiconducteur est formée de deux faces semiconductrices clivées, jouant le rôle d'un miroir. Les multicouches sur ces faces sont clivées pour former les miroirs de la cavité où l'un d'eux est totalement réfléchissant pour améliorer les performances du dispositif. Le courant de seuil pour l'effet laser est atteint quand l'intensité optique fait un allé retour dans la cavité au même niveau.



Figure 1.23: Cavité FABRY-PÉROT [63].

Pour obtenir l'effet laser, il faut que le gain compense les pertes totales α_{tot} c'est-à-dire les pertes internes propres au matériau α_i et celles liées aux miroirs α_m [52].

$$g_{seuil} = \alpha_{tot} = \alpha_i + \alpha_m = \alpha_i + \frac{1}{2L} ln\left(\frac{1}{R_1 R_2}\right)$$
(1.29)

où α_i sont les pertes internes de la cavité (absorptions parasites, diffusion de la lumière sur les défauts, R_1 et R_2 sont les coefficients de réflexion et L la longueur de la cavité). Pour obtenir un gain élevé avec un faible courant de seuil, on est amené à utiliser des structures à double hétérojonction DH car elles nous assurent le guidage des photons ainsi que le rôle que joue la couche centrale qui est à faible gap ce qui sert à piéger les porteurs (un plus fort indice

optique), ce qui permettra de confiner le faisceau laser et d'éviter que la lumière ne s'échappe et quitte la trajectoire optimale dans l'axe des deux miroirs de la cavité [52].

1.9.2. Facteur de confinement optique

Pour obtenir un bon fonctionnement du laser DH (faible courant de seuil, fort rendement quantique différentiel...), il est nécessaire de confiner l'onde optique générée dans la région du gain. Les composants étudiés dans ce travail sont des lasers à "large contact" ne présentant pas de confinement latéral. Ils ne possèdent qu'un confinement transverse par l'indice de l'onde optique dans la zone active qui constitue alors un guide optique plan, comme on peut le voir sur la figure 1.24 [52,64].



Figure 1.24: a) Schéma d'un guide plan, b) Cavité Fabry-Pérot intégrée sur un guide d'onde optique [64].

Le profil du mode optique dans ce guide est obtenu par la résolution de l'équation de propagation suivante:

$$\Delta \vec{E} - (\beta^2 - n^2 k^2) \vec{E} = \vec{0}$$
 (1.30)

avec $\beta = kn_{eff}$, représente la constante de propagation et n_{eff} l'indice effectif du mode propagé, \vec{k} est le vecteur d'onde dans le vide, *n* l'indice de réfraction du matériau. On considérant que le champ optique ne dépend que de la direction transverse z et non pas de la direction latérale ($\vec{E} = \vec{E}_0(z)e^{j\beta y}$), cela revient donc à résoudre, pour chaque couche, l'équation qui aura la forme:

$$\frac{d^2 E_0}{dz^2} + (n^2 k^2 - \beta^2) E_0 = 0 \tag{1.31}$$

La forme des solutions dépend du signe de $n^2k^2-\beta^2$. Si cette quantité est positive, alors la solution sera sinusoïdale. Par contre, si elle est négative la solution sera exponentielle.

Pour confiner l'onde optique dans la zone active, il est nécessaire de respecter la condition suivante sur les indices:

$$n_{GaAs} < \frac{\beta}{k} < n_{zone\ active} \tag{1.32}$$

où n_{GaAs} est l'indice des couches supérieure et inférieure de GaAs (voir figure 1.25). Deux types de modes: Transverse Electrique (TE) et Transverse Magnétique (TM), sont susceptibles de se propager [65,66].

L'efficacité d'un confinement optique est caractérisée par un facteur de confinement Γ qui est définit comme suit (L_p est l'épaisseur de la zone active, E(z) est le champ électromagnétique):

$$\Gamma = \frac{\int_{-\frac{L_p}{2}}^{+\frac{L_p}{2}} |E(z)|^2 dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} |E(z)|^2 dz}$$
(1.33)



Figure 1.25: Profil du mode optique et de l'indice de réfraction dans la DH [52].

1.9.3. Gain optique

Les populations d'électrons et de trous dans la BC et la BV, respectivement, sont régies à la fois par les densités des états et les probabilités d'occupation de FERMI-DIRAC. Dans un semiconducteur, les taux de diffusion électron-électron et trou-trou sont généralement de 100 fs tandis que les temps de recombinaison électron-trou sont de 1 ns. On peut donc supposer que les électrons et les trous sont en équilibre thermique avec eux-mêmes et peuvent être décrits en utilisant une distribution de FERMI-DIRAC. Il est utile de définir deux quasiniveaux de FERMI. Ceux-ci sont appelés f_c et f_v , correspondant à l'énergie à laquelle la probabilité d'occupation est égale à 1/2 pour les électrons dans la BC et la BV, respectivement. En équilibre thermique, $f_c = f_v$. Les probabilités d'occupation de la bande de conduction et de la bande de valence sont définies par [49]:

$$f_c = \frac{1}{1 + \exp(\frac{E_c - F_c}{k_B T})}, f_v = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_v - F_v}{k_B T}\right)}$$
(1.34)

Avec T la température absolue et k_B la constante de BOLTZMANN.

Le gain optique est défini par la variation de la densité de rayonnement par unité de longueur. Dans un puits quantique, et comme nous l'avons vu auparavant, il y a des niveaux quantifiés à partir desquels se produisent les transitions [67,68]. Dans ce cas, le gain total est obtenu en sommant tous les gains produits par les transitions de chaque sous bande *i* et sera donné par la relation [69]:

$$g(\omega) = \frac{\omega}{\pi \hbar^2 L_p} \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \sum \int_{E_{tr}}^{\infty} M^2 \left(f_c - f_v \right) L(E_c - E_v - hv) dE$$
(1.35)

où, ω : la fréquence angulaire de la lumière, μ : la perméabilité du matériau, ε : la constante diélectrique, *M*: l'élément de matrice du moment dipolaire, donné en fonction de l'énergie de transition E_{tr} , l'énergie de la bande interdite E_g et le décalage spin-orbite Δ_{SO} par l'équation suivante:

$$M^{2} = \frac{q^{2}h^{2}}{2m_{e}E_{tr}} \frac{E_{g}(E_{g} + \Delta_{SO})}{E_{g} + (2/3)\Delta_{SO}}$$
(1.36)

Dans l'équation 1.35, la Lorentzienne L(hv), est définie comme suit:

$$L(h\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\hbar/\tau_{in}}{(E_c - E_v - h\nu)^2 + (\hbar/\tau_{in})^2}$$
(1.37)

où τ_{in} est le temps de relaxation.

1.10 Fabrication des hétérostructures

Parmi les techniques modernes de croissance de cristaux semiconducteurs: l'épitaxie par jet moléculaire MBE (Molecular Beam Epitaxy) et le dépôt de phase vapeur à partir d'organométalliques MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition). Ces méthodes permettent de réaliser des couches monocristallines avec une maîtrise exceptionnelle de la composition chimique des quantités cristallographiques et de l'épaisseur [51, 70].

Les très faibles vitesses de croissance que l'on peut mettre en œuvre permettent de réaliser des hétérostructures constituées par la juxtaposition des couches de matériaux différents et/ou différemment dopés, avec des profils de composition et/ou de dopage extrêmement abrupts.

1.10.1. L'épitaxie par Jets moléculaires pour l'hétérostructure III-V

La croissance s'effectue sous ultravide. Les éléments à déposer contenus dans des creusets à hautes températures, sont évaporés et vont se déposer par transport thermique sur la surface du substrat, plus froide, mais de température quand même assez élevée pour permettre le déplacement et le réarrangement des atomes. La figure 1.26 montre le schéma du bâti d'une croissance en MBE. Cette technique est largement utilisée pour la croissance de cristaux semiconducteurs III-V. Le processus d'épitaxie en phase vapeur est très lent et très couteux [51, 70].



Figure 1.26: Schéma du bâti d'une croissance en MBE [70].

1.10.2. Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques EPVOM:

Cette technique (voir figure 1.27) peut également se retrouver sous l'appellation en anglais MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy), ou MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). Les constituants de la couche mince épitaxiée sont acheminés par phase gazeuse sous formes de molécules organométalliques. Les éléments souhaités se déposent sur le substrat, et les résidus des précurseurs sont évacués par le gaz vecteur. Le gaz vecteur est le plus souvent l'hydrogène, et parfois l'azote. Les températures de croissance sont de l'ordre de 600°C pour les III-V "classiques", et 800°C pour les nitrures d'éléments III [70,71].



Figure1.27: Représentation schématique du bâti de la croissance EPVOM [71].

1.11. Applications d'hétérostructures

Les hétérostructures possèdent un large domaine d'application surtout avec l'évolution technologique d'actuel, nous allons citer succinctement quelques applications.

1.11.1. La jonction *p-n* polarisée en direct (la diode)

L'émission de lumière dans une LED est de type électroluminescence: elle est en effet produite par application d'un champ électrique à une association de deux semiconducteurs. Ceux-ci sont en fait deux variétés différentes d'un même matériau semiconducteur, au départ: une variété de type n (pour négatif, car le semiconducteur possède un excès d'électrons) et une variété de type p (pour positif, car le semiconducteur est chargé positivement par un déficit d'électrons). La tension fait migrer les électrons excédentaires vers les « trous », les zones déficitaires en électrons. La recombinaison électron-trou s'accompagne d'une émission de lumière comme illustré sur la figure 1.28.



Figure 1.28: Jonction *p-n* polarisée en directe [72].

1.11.2. Structure MIS: effet tunnel et électroluminescence

Une structure MIS à effet tunnel est constituée d'une fine couche isolante, de quelques dizaines d'Å d'épaisseur, séparant le substrat semiconducteur d'une électrode métallique. Si le métal est porté à une tension positive suffisante, des électrons de la bande de valence peuvent franchir par effet tunnel la barrière isolante, ce qui correspond à une injection de trous dans la bande de valence du semiconducteur. Ce trou peut se recombiner avec un électron de la bande de conduction. La figure 1.29 illustre la coupe d'une structure MIS [73].



Figure 1.29: Structure MIS.

Le concept du laser à cascade quantique (QCL pour « Quantum Cascade Laser ») a été imaginé pour la première fois en 1971 par KAZARINOV et SURIS [74]. Sa première réalisation n'a eu lieu que 23 ans plus tard, en 1994, elle est l'œuvre de JÉROME FAIST et al aux laboratoires Bell Labs [75]. Les principales particularités de ce type de laser sont son unipolarité et le schéma en cascade de sa structure. Son unipolarité tient de ses transitions optiques qui ne font intervenir qu'un seul type de porteurs, les électrons (figure 1.30). Ces transitions n'ont pas eu lieu entre la bande de conduction et celle de valence mais à l'intérieur d'une même bande, celle de conduction, on parle alors de transitions intrabandes ou intersousbandes [76,77]. La longueur d'onde d'émission des QCLs ne dépend alors pas des gaps des matériaux les constituant mais, des épaisseurs des puits et des barrières de sa zone active, grâce auxquelles il est possible de jouer sur le confinement des électrons dans les puits et donc sur la position de leurs niveaux d'énergie. Le temps de vie très court des transitions intersousbandes rend ces lasers presque insensibles à l'effet AUGER, ce qui constitue un avantage important car leurs performances sont nettement moins dégradées lors de la montée en température que celles des lasers interbandes. Leur gain, dépendant de l'inversion de population et donc des temps de vie, est néanmoins affecté par ces durées de vies courtes. Le schéma en cascade (figure 1.30) permet un recyclage des électrons d'une période de zone active à l'autre. Un électron pourra alors émettre autant de photons qu'il y a de périodes de zone active.



Figure 1.30: (a) Schéma représentant une transition intersousbande. (b) un laser à cascade quantique (laser intersousbande) [62].

1.12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les notions fondamentales des semiconducteurs III-V. Nous avons rappelé en détail les propriétés des puits quantiques. Nous avons précisé le choix des matériaux utilisés dans les structures actives ainsi que les différents paramètres qui ont un effet sur le gain optique des lasers à puits quantiques comme les contraintes, la température, les recombinaisons excitoniques, etc....

Les hétérostructures semiconductrices III-V sont d'une très grande importance pour le domaine de la technologie et de la télécommunication. Le chapitre suivant est donc principalement consacré à l'étude des propriétés électroniques et optiques des structures à puits quantiques à base d'InGaAsSb/GaAs.

CHAPITRE 2 PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES DES STRUCTURES InGaAsSb/GaAs

2.1. Introduction

Le composé $In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ est considéré par la plus part des spécialistes comme l'élément actif le plus important autant qu'émetteur ou détecteur de lumière opérant dans l'infrarouge. Plus particulièrement, dans la gamme de longueurs d'ondes entre 2 et 5 µm, pour la réalisation des lasers de puissance, des sources accordables pour l'analyse de gaz, des cellules thermophotovoltaiques, ainsi que des photodétecteurs à multipuits quantiques, ou bien des photodiodes à avalanches de multiplication séparées [78].

C'est la technique d'épitaxie par jets moléculaires (EJM) qui est aujourd'hui la plus apte à la réalisation des structures à InGaAsSb. Cette technique permet la possibilité de faire croitre des couches épaisses d' $In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ sur des substrats non accordés tel que le GaAs ou le InAs, qui est totalement impossible par l'épitaxie en phase liquide (EPL). Sachant que le choix d'un substrat sur lequel on bâtira la structure est fondamental, le matériau InGaAsSb est unique en raison qu'il peut croitre sur cinq substrats III-V différents [78].

- ► Le GaSb (*a*=6.06 Å): est le substrat le plus utilisé en pratique, présentant un accord de maille avec les quaternaires $In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ dans la gamme d'énergie 0.27-0.72 eV. Cependant, la croissance est réduite à des composition *x*<0.25 c'est-à-dire à des énergies supérieures à 0.51 eV ($\lambda > 2.4\mu$ m). A cause de la présence d'une zone d'instabilité de phase solide appelée: Lacune de miscibilité. Fournissant sur des substrats GaSb des couches d'excellente qualité, l'épitaxie par jet moléculaire reste le moyen le plus efficace pour réduire l'effet de cette lacune. L'épitaxie sur du GaSb permet la croissance de structures extraordinairement complexes comme celle de lasers ou détecteurs à cascade quantique.
- L'AlSb (a=6.13 Å): à cause de son instabilité dans l'air, ce genre de substrat n'existe pas comme tel, toutefois, on utilise en EJM des couches épaisses d'AlSb épitaxiées sur substrat GaAs ou bien GaSb comme pseudo-substrat

réduisant ainsi la densité de défauts ou bien en isolant électriquement le substrat conducteur d'une couche épitaxiée.

- InSb (a=6.48 Å): qui possède le plus grand paramètre de maille et le plus petit gap des composés III-V. la croissance sur ce substrat fournit des couches en tension conduisant inévitablement à des craquelures (couches de mauvaise qualité). L'InSb ne peut être utilisé qu'avec des alliages à très forte concentration en indium ou en antimoine, malgré cela il reste néfaste du fait qu'il absorbe le rayonnement moyen infrarouge.
- L'InAs (a=6.48 Å): Largement utilisé en EPL comme en EJM, mais surtout paradoxalement pour la croissance du composé ternaire InAsSb qui présente un paramètre de réseau toujours supérieur à celui d'InAs et dont le désaccord de maille est compensé par la croissance d'un quaternaire InAsPSb. Mais permettant aussi l'accord de maille avec la solution solide In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y, il fait dernièrement un regain d'intérêt, car il permet la croissance en EJM des structures complexes en fonction des possibilités d'ingénierie.
- Le GaAs (a=5.65 Å): qui conduit à des structures en compression fortement désaccordées, augmentant ainsi la densité des dislocations. Nonobstant, il présente des avantages du fait qu'il peut être semi-isolant, ce qui permettra les caractérisations électriques des couches épitaxiées, peu coûteux et facilement hybridables avec les circuits électroniques de lecture, permettant alors la réalisation de matrice des détecteurs.

L'étude des propriétés des structures InGaAsSb revêt alors un important intérêt au plan technologique. Cependant, la structure InGaAsSb/GaSb a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales, la plupart d'entre elles concernaient les phénomènes de recombinaison et de transport dans l'hétérojonction dont on ne peut citer que quelques-uns [9, 13, 79-85]. Il y a eu peu de motivation pour la structure InGaAsSb/GaAs [27, 29,86-88].

Ce chapitre s'intéresse donc à la dualité des effets de l'indium et de l'antimoine sur les propriétés optoélectroniques des alliages et hétérostructures d'InGaAsSb adapté sur un substrat de GaAs ce qui fait comprendre d'avantage, et de manière fondamentale, la croissance et les propriétés physiques des antimoniures d'In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y/GaAs. Pour ce faire, un modèle sera développé en se basant sur les connaissances actuelles et qui nous donnera la possibilité de calculer les niveaux d'énergie des porteurs de charge ainsi que les transitions optiques qui se produisent entre ces derniers, conduisant à l'absorption où à

l'émission de photons. La prochaine étape sera le calcul du gain optique. L'effet de plusieurs paramètres sera pris en compte tel que l'épaisseur, la température, etc..... Ce modèle pourra se transposer aux autres semiconducteurs III-V, et pourrait spécifiquement être appliqué aux mêmes quaternaires, mais sur d'autres substrats tel que l'InAs ou le GaSb.

2.2. Étude des propriétés de l'alliage In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y

2.2.1. Paramètre de maille

L'évolution du paramètre de maille de l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ en fonction de l'indium, *x*, et de l'antimoine, *y*, est représentée sur la figure 2.1. Le paramètre de maille est calculé à partir de la loi de VÉGARD (voir Annexe 1), son expression est donnée par:

$$a_{\ln_x Ga_{1-x} Sb_y As_{1-y}} = (1-x)(1-y)a_{GaAs} + x(1-y)a_{InAs} + (1-x)ya_{GaSb} + xya_{InSb}$$
(2.1)

L'addition du taux d'indium provoque une augmentation du paramètre de maille comme le montre la figure 2.1. C'est aussi le cas pour l'augmentation de la fraction d'antimoine et cela est dû au fait de la différence des rayons atomiques des différents atomes.



Figure 2.1: Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition (x,y).

La variation de la contrainte pour la structure $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}/GaAs$ en fonction de la composition (*x*, *y*) est présentée sur la figure 2.2. L'augmentation du taux d'indium implique une augmentation de la contrainte en compression. L'augmentation du taux d'antimoine entraîne aussi une augmentation de la contrainte ayant pour cause la dilatation du paramètre de maille comme on la vue précédemment.



Figure 2.2: Evolution de la contrainte en fonction des taux d'indium et d'antimoine pour la structure $In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ sur GaAs.

2.2.3. L'énergie de la bande interdite

La valeur de la bande interdite E_g constitue un paramètre essentiel pour la fabrication de dispositifs. Pour l'alliage InGaAsSb, le gap varie avec la composition (*x*,*y*) selon la loi quadratique suivante [89]:

$$E_{g}(x, y) = xE_{GaAsSb}(y) + (1 - x)E_{InAsSb}(y) - C$$
(2.2)

Le paramètre C, connu comme le paramètre de bowing, représente la non-linéarité du gap en fonction de la composition.

$$C = x(1-x)[yC_{InGaSb} + (1-y)C_{InGaAs}] + y(1-y)[(1-x)C_{GaAsSb} + xC_{InAsSb}]$$
(2.3)

Les paramètres de courbures liés à E_g pour les ternaires InGaSb, InGaAs, GaAsSb et l'InAsSb sont donnés au tableau 2.1.

Tableau 2.1. Paramètres de courbure de l'énergie de bande interdite du InGaSb, InGaAs, GaAsSb et l'InAsSb [89]

Alliage	InGaSb	InGaAs	GaAsSb	InAsSb
C (eV)	0.415	0.477	1.43	0.67

En portant en graphique l'équation 2.2 pour l'énergie de bande interdite en fonction de la composition, on obtiendra la figure 2.3.



Figure 2.3. Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la composition (x, y) de l'alliage In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y.

A partir de cette figure, on remarque que: l'énergie E_g de l'alliage quaternaire peut être ajusté en jouant sur les deux compositions d'alliages *x* et *y*.

On remarque que l'énergie présente une forte courbure de bande qui est due au fait que la combinaison de plusieurs éléments chimiques se traduit par une perturbation de l'arrangement des atomes du réseau cristallin, déformation de la maille et déformation de la structure ce qui mène à un désordre d'alliage d'où certaines compositions ne seront pas accessibles chimiquement.

Donc, pour éviter ces zones-là, on va maintenir dans notre étude les concentrations en indium et en antimoine aux valeurs de $(0 \le x \le 0.4)$ et $(0 \le y \le 0.14)$, respectivement. On remarque aussi que: plus on augmente la concentration, plus l'énergie E_g diminue et par conséquent la longueur d'onde augmente.

2.2.4. Epaisseur critique

La figure 2.4 présente la variation de l'épaisseur critique sous l'effet combiné de l'addition d'indium et de l'antimoine dans la structure InGaAsSb/GaAs, calculée par le modèle de MATTHEWS et BLAKESLEE [45]. L'augmentation de la concentration d'indium ainsi que celle d'antimoine mènent à une diminution de l'épaisseur critique vue l'augmentation de la contrainte.



Figure 2.4: Evolution de l'épaisseur critique en fonction de la concentration d'indium et d'antimoine.

2.2.5. Les masses effectives

En pratique, le confinement ou la température seront d'une très grande aide à ajuster la longueur d'onde d'émission/absorption. Pour évaluer le confinement, il est nécessaire de connaître la masse effective des porteurs et l'alignement des bandes.

Les masses effectives seront essentielles dans le calcul des niveaux confinés des porteurs de charge dans une hétérostructure. Concernant la masse effective des électrons, m_e^* , elle sera calculée à partir de la relation suivante [90]:

$$\frac{m_0}{m_e^*} = (1+2F) + \frac{E_P(E_g + 2\Delta_{SO}/3)}{E_g(E_g + \Delta_{SO})}$$
(2.4)

F est l'élément de matrice de deuxième ordre entre les bandes de conduction d'ordre supérieur [90], E_P l'élément de matrice entre les bandes de conduction de type (s) et celles de valence de type (p), E_g et Δ_{SO} sont, respectivement, l'énergie de la bande interdite et le décalage spin-orbite. Tous les éléments de cette équation peuvent être calculés selon l'interpolation de VÉGARD, les valeurs nécessaires pour ce calcul se trouvent dans le tableau indiqué dans l'Annexe 1.

Les masses effectives des trous sont celles dans la direction (001), soient celles de la croissance, et donc du confinement. En utilisant les paramètres de LUTTINGER γ_1 et γ_2 , et, les masses effectives sont indiqués en Annexe 1. Les masses effectives des trous seront calculées à l'aide des expressions (2.5) et (2.6), tirées de la référence [90]:

$$\left(\frac{m_0}{m_{hh}^*}\right)_{(100)} = \gamma_1 - 2\gamma_2 \tag{2.5}$$

$$\left(\frac{m_0}{m_{lh}^*}\right)_{(100)} = \gamma_1 + 2\gamma_2 \tag{2.6}$$

L'évolution de la masse effective des électrons ainsi que celles des trous lourds et légers en fonction de la concentration d'indium et d'antimoine sont représentées, respectivement, comme on peut l'observer sur les figures (2.5), (2.6) et (2.7). L'ajout de l'indium mène à une diminution de la masse effective d'électron par contre cette dernière augmente en augmentant la fraction molaire d'antimoine (figure 2.5).

Il en est de même pour les masses effectives des trous lourds et des trous légers tels que l'on peut voir sur les figures (2.6) et (2.7), respectivement.

L'introduction de la composition en indium et d'antimoine dans le matériau hôte GaAs conduit à une contrainte en compression tel que nous avons vu sur la figure 2.2. La contrainte en compression joue le rôle d'une force d'interaction et agit sur les couches du puits de potentiel, donc agit sur la structure de bandes ce qui influe sur la masse effective des porteurs et de sa variation.



Figure 2.5: Variation de la masse effective d'électron de l'InGaAsSb en fonction de la composition (x,y).



Figure 2.6: Variation de la masse effective des trous lourds de l'InGaAsSb en fonction de la composition (x,y).



Figure 2.7: Variation de la masse effective des trous légers de l'InGaAsSb en fonction de la composition (x,y)

2.2.6. Décalage des bandes ΔE_c et ΔE_v

Lorsque l'énergie de barrière change, les niveaux confinés changeront aussi. Il suffit de pouvoir quantifier cet effet et de savoir s'il est important.

Donc, les décalages entre bandes de conduction et de valence du puits et celles des barrières, illustrés dans le schéma de la figure 2.8, sont des paramètres importants pour l'analyse des propriétés optiques et électroniques des hétérostructures.



Figure 2.8: Schématisation des décalages des bandes de l'InGaAsSb/GaAs.

Nous avons vu auparavant que le paramètre de maille du matériau InGaAsSb change avec l'insertion des atomes d'indium et d'antimoine de manière essentiellement linéaire (voir figure 2.1). C'est l'équivalent d'une contrainte hydrostatique ce qui mènera à une déformation cristalline qui s'intensifiera (voir figure 2.2). Les distorsions du volume cristallin modifieront les positions des bandes.

Ajouter de l'indium et de l'antimoine à l'alliage fait en sorte que l'énergie des bandes de conduction ΔE_c et de valence ΔE_v augmente rapidement avec l'augmentation de la composition. Ceci a pour effet d'augmenter le confinement des électrons comme illustrent les figures 2.9 et 2.10, respectivement.



Figure 2.9: Dépendance de ΔE_c à la concentration d'indium et d'antimoine.



Figure 2.10: Dépendance de ΔE_v à la concentration d'indium et d'antimoine.

2.2.7. Température

Dans un métal, l'influence de la température sur la répartition des électrons reste faible, alors qu'elle est spectaculaire pour un semiconducteur: d'isolant parfait à 0K, il devient conducteur à température ambiante. L'énergie nécessaire pour franchir le gap est fournie par l'agitation thermique. La variation de la bande interdite en fonction de la température suit approximativement la relation empirique de VARSHNI [91]:

$$E_g(T) = E_g(T = 0K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$
(2.7)

 α et β sont les paramètres de VARSHNI et sont obtenus par interpolation linéaire des coefficients des binaires GaAs, InAs, GaSb et InSb (voir Annexe A).

La figure 2.11 montre la variation tridimensionnelle de la bande interdite de l'InGaAsSb en fonction de la température et de la composition en indium tout en fixant l'antimoine à une valeur de y=0.025 alors que la figure 2.12 illustre la même variation mais en fonction de la température et de la composition en antimoine pour une valeur d'indium x=0.25.

Les figures prédisent une diminution de l'énergie de la bande interdite lorsque la température augmente. On remarque que la décroissance est quadratique selon T pour des températures proches de 0K mais lorsque la température augmente, l'énergie diminue linéairement.

La diminution de l'énergie de la bande interdite d'un semiconducteur lorsque sa température augmente, trouve son origine dans les deux mécanismes suivants:

La dilatation thermique, qui modifie les positions des bandes de valence et de conduction.
Elle est à l'origine d'environ ¹/₄ de la variation de la bande interdite en température.

• Les interactions électron-phonon créant, un décalage des positions relatives des bandes de valence et de conduction. C'est ce phénomène qui donne lieu à la plus forte contribution dans la variation en température de l'énergie de la bande interdite.



Figure 2.11: Variation de Eg (x,T) pour la structure In_xGa_{1-x}As_{0.025}Sb_{0.975}.



Figure 2.12: Variation de Eg (y,T) pour la structure In_{0.25}Ga_{0.75}As_{1-y}Sb_y.

2.2.8. Détermination des états électroniques

Nous avons vu au chapitre 1, qu'un puits quantique est une zone de l'espace dans laquelle le potentiel ressenti par une particule quantique atteint un minimum et que la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER mène à l'équation de dispersion suivante:

$$k_p L_p + 2 \operatorname{arctg}\left(\frac{m_b^* k_p}{m_p^* k_b}\right) + n\pi = 0$$
(2.8)

Cette équation prévoit en effet que l'énergie de la particule évoluant dans un tel puits est quantifiée. S'il s'agit d'un puits simple asymétrique, les états liés dans le puits sont situés endessous de la barrière de plus bas potentiel. Cette limite pour $E = V_{min}$, nous permet de connaître le nombre d'états confinés dans le puits en fonction de la masse effective de l'électron dans le puits, m_p^* , le potentiel dans la barrière V_b et de la largeur du puits L_p , le détail de calcul est explicité dans l'Annexe B.

$$n_{\acute{e}tats} = 1 + \frac{2L_p}{\hbar} \sqrt{2m_p^* V_b}$$
(2.9)

Les paramètres d'InGaAsSb utiles pour le calcul sont évalués à partir d'une interpolation linéaire des paramètres des binaires GaAs, InAs, InSb et le GaSb cités dans l'Annexe A.

L'effet de la contrainte résultant du dépôt des couches de l'InGaAsSb sur substrat GaAs est pris en compte et, est traité en utilisant la théorie des potentiels de déformation décrite au chapitre 1.

La figure 2.13 (a, b) montre que l'énergie de confinement quantique des porteurs augmente avec la réduction de la largeur du puits quantique. On voit également sur cette figure que les niveaux d'énergie diminuent jusqu'à une certaine épaisseur, puis deviennent stationnaires.



Figure 2.13: a) Energie de confinement des électrons, b) énergie de confinement des trous lourds de la structure In_{0.25}Ga_{0.75}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs en fonction de l'épaisseur du puits.

2.2.9 L'énergie de recombinaison

Les énergies de recombinaison, $E_{r (e-hh)}$ (électrons-trous lourds) et $E_{r (e-lh)}$ (électrons-trous légers) se calculent comme suit:

$$E_{r(e-h_{-})} = E_{gh}^{c} + E_{n,e} + E_{n,hh}$$
(2.10)

$$E_{r(e-lh)} = E_{glh}^{c} + E_{n,e} + E_{n,lh}$$
(2.11)

où E_{ghh}^c et E_{gl}^c sont respectivement, les énergies des gaps contraints des trous lourds et des trous légers, explicitées dans l'annexe 1, $E_{n,e}$, $E_{n,hh}$ et $E_{n,lh}$ sont les niveaux quantifiés des porteurs. Sur les figures 2.14 et 2.15, nous avons simulé les énergies de transition $E_{r(e-hh)}$ en fonction de la largeur de puits pour le niveau 1 de la structure $In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ pour deux valeurs différentes de l'antimoine y=0.05 et y=0.07 en fixant l'indium à x=0.15 (figure 2.14) et 0.25 (figure 2.15). Le choix des concentrations est justifié par le fait que les contraintes sont approximativement égales à 1.5% et 2%, respectivement. On remarque que lorsque la largeur du puits augmente, l'énergie de recombinaison diminue, ceci est dû à la diminution des énergies de quantification. L'augmentation de la fraction d'antimoine mène à une augmentation de l'énergie de recombinaison alors que l'augmentation de la concentration d'indium diminue cette énergie.



Figure 2.14: Energie de recombinaison $E_{r(e-hh)}$ en fonction de la largeur de puits pour la structure In_{0.15}Ga_{0.85}As_{1-y}Sb_y/GaAs pour différentes valeurs d'antimoine.



Figure 2.15: Energie de recombinaison $E_{r(e-hh)}$ en fonction de la largeur de puits pour la structure In_{0.25}Ga_{0.75}As_{1-y}Sb_y/GaAs pour différentes valeurs d'antimoine.

2.2.10 Longueur d'onde

La longueur d'onde λ du photon ainsi émis, correspondant à l'énergie E_r , nécessaire pour passer d'une bande à l'autre est exprimée par la relation (2.12) suivante:

$$\lambda \left(\mu m\right) = \frac{1.24}{E_r(eV)} \tag{2.12}$$

L'évolution des longueurs d'ondes d'émission λ_{e-hh} correspondantes aux énergies de recombinaisons $E_{r (e-hh)}$ en fonction de la largeur du puits est représentée sur les figures 2.16 et 2.17, rappelons que cela concerne le premier niveau n=1.

On constate donc que les longueurs d'ondes d'émission croient avec l'augmentation de la largeur de puits, ceci s'explique par la diminution de l'énergie de transition.

A partir de ces figures, on peut voir que l'augmentation des fractions d'antimoine diminue la longueur d'onde d'émission, alors que l'ajout de l'indium mène à l'augmentation de cette dernière.



Figure 2.16: Longueurs d'ondes d'émission de la structure In_{0.15}Ga_{0.85}As_{1-y}Sb_y/GaAs en fonction de la largeur du puits pour des valeurs différentes d'antimoine.



Figure 2.17: Longueurs d'ondes d'émission de la structure $In_{0.25}Ga_{0.75}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ en fonction de la largeur du puits pour des valeurs différentes d'antimoine.

2.3. Niveaux excitoniques

L'électron et le trou sont liés par l'interaction Coulombienne qui par recombinaison donne une photoémission. À la fin des années 1920, des photoémissions ont été observées dans les spectres des cristaux moléculaires organiques par A. KRONENBERGER, P. PRINGSHEI, I. OBREIMOV et W. DE HAAS. Ces données ont été interprétées par YAKOV FRENKEL qui a introduit le concept d'ondes d'excitation dans les cristaux en 1931 et a créé le terme "exciton" en 1936. FRENKEL a traité le potentiel cristallin comme une perturbation de l'interaction coulombienne et a calculé l'énergie de liaison de l'exciton. Ces excitons de FRENKEL ont été recherchés et été observé dans les kalides alcalins par L. APKER et E. TAFT en 1950, [92].

À l'heure actuelle, ils sont largement étudiés dans les matériaux où ils dominent les spectres d'absorption et d'émission optique. À la fin des années 1930, le physicien suisse GREGORY HUGH WANNIER et le théoricien anglais NEVIL FRANCIS MOTT ont développé un concept de l'exciton dans les cristaux semiconducteurs, où l'espace géométrique électron-trou s'étale sur des distances plus grandes [92].

Contrairement à l'excitons FRENKEL, l'excitons WANNIER a une taille plus grande et relativement une faible énergie de liaison. La première preuve expérimentale pour les excitons de WANNIER était en 1951 avec l'observation d'une série de transitions excitoniques dans les spectres de photoluminescence de CuO₂. La paire électron-trou se déplace alors dans le cristal avec une quantité de mouvement totale définie par un vecteur d'onde [92].

2.3.1. Energie de liaison des excitons

Le concept d'exciton est introduit lorsque l'on inclut le couplage électron trou par l'intermédiaire d'une interaction coulombienne, L' Hamiltonien peut donc s'écrire [93]:

$$H = \frac{P_{z_e}^2}{2m_e^*} + \frac{P_{z_h}^2}{2m_h^*} + \frac{P_x^2 + P_y^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + \frac{P_x^2 + P_y^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\varepsilon_r \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + V_c + V_v$$
(2.13)

x, y sont les directions dans le plan des couches, z est la direction perpendiculaire, m_e^* et m_h^* représentent les masses effectives de l'électron et des trous (lourd et léger) dans la
direction selon z tandis que μ est la masse réduite de la paire électron-trou dans le plan des couches, ε_r représente la constante diélectrique relative et V_c , V_v correspondent respectivement aux profondeurs des puits de potentiels dans les bandes de conduction et de valence.

Si z est remplacé par z_i dans l'équation (2.13), z_i représente les coordonnées perpendiculaires au plan des puits des porteurs de type *i* (électron ou trous), ρ détermine la coordonnée associée au mouvement relatif des électrons et des trous.

Le mouvement de l'exciton dans le plan des couches est décomposé en un mouvement de centre de masse et en un mouvement relatif. En faisant abstraction du premier, l'opérateur Hamiltonien peut s'écrire en coordonnées cylindriques [93]:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{-\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} - \frac{-\hbar^2}{2m_h^*} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} - \frac{e^2}{\varepsilon_r \sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} + V_c + V_v \quad (2.14)$$

où $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$

Dans ces conditions, l'équation de SCHRÖDINGER caractérisant les états excitoniques s'écrit:

$$H\emptyset = E\emptyset \tag{2.15}$$

Que l'on peut résoudre en utilisant le principe de séparation des variables pour décrire la fonction d'onde, Soit :

$$\phi(z_e, z_h, \rho) = \psi_e(z_e)\psi_h(z_h)\psi(\lambda_e)$$
(2.16)

 ψ_e et ψ_h correspondent aux fonctions d'ondes associées aux électrons et trous localisés dans le puits, $\psi(\lambda_e)$ est la fonction d'onde de type variationnelle:

$$\psi(\lambda_e) = \frac{\sqrt{2\pi}}{\lambda_e} \exp\left(-\frac{\rho}{\lambda_e}\right)$$
(2.17)

 λ_e est un paramètre ajustable qui minimise la valeur moyenne de l'Hamiltonien dans l'état ψ_{λ_e} . La résolution de l'équation (2.15) donc, donne l'expression de l'énergie de liaison:

$$E_{ex}^{PQ}(\lambda_e) = -\frac{\hbar^2}{2\mu\lambda_e^2} + \int_{-L_p/2}^{L_p/2} dz_e \int_{-L_p/2}^{L_p/2} dz_h \int_0^\infty 2\pi\rho \frac{|\psi(\lambda_e)|^2 |\psi_e(z_e)|^2 |\psi_h(z_h)|^2}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} d\rho \quad (2.18)$$

L'existence d'une double bande de valence dans les structures à puits quantiques donne lieu à la formation de deux types d'excitons:

l'exciton lourd (électron-trou lourd),

4 l'exciton léger (électron-trou léger).

L'énergie nécessaire à la formation d'un exciton lourd dans un puits quantique sera donnée par:

$$E_{r(ex-lourd)} = E_g + E_{e_n} + E_{hh_n} - E_{ex}$$
 (2.19)

 $E_{\rm g}$ est l'énergie de la bande interdite du matériau de puits, $E_{\rm ex}$ l'énergie de liaison de l'exciton (voir Eq 1.27) et E_{e_n} , E_{hh_n} représentent, respectivement, l'énergie de l'électron et du trou lourd dans le $n^{\rm ième}$ état lié au puits de potentiel créé dans les bandes de conduction et de valence.

De la même façon, il est possible de définir l'énergie de formation d'un exciton léger:

$$E_{r(ex-léger)} = E_g + E_{e_n} + E_{lh_n} - E_{ex}$$
(2.20)

 E_{lh_n} , est l'énergie du trou léger dans le $n^{ième}$ état lié au puits de potentiel créé dans la bande de valence.

Les figures 2.18 et 2.19 donnent l'évolution de l'énergie nécessaire à la formation d'un exciton lourd du premier niveau quantique en fonction de la largeur du puits InGaAsSb/GaAs pour différentes concentrations de Sb (y=0.05 et y=0.07), notons que pour la figure 2.18, la concentration d'indium x est fixée à 0.15 alors qu'elle sera égale à 0.25 pour la figure 2.19. On remarque que lorsque la largeur du puits augmente, l'énergie de transition diminue, ceci est dû à la diminution des énergies de quantification. L'augmentation de la concentration d'indium diminue cette énergie. L'énergie de transition excitonique alors que l'augmentation de la concentration d'indium diminue cette énergie. L'énergie de transition interbande illustrée dans les figures 2.14 et 2.15 ce qui augmente (redshift)la longueur d'onde.



Figure 2.18. Evolution de l'énergie de recombinaison des excitons lourds du premier niveau quantique en fonction de la largeur du puits de la structure In_{0.15}Ga_{0.85}As_{1-y}Sb_y/GaAs.



Figure 2.19. Evolution de l'énergie des excitons lourds du premier niveau quantique en fonction de la largeur du puits de la structure In_{0.25}Ga_{0.75}As_{1-y}Sb_y/GaAs.



Figure 2.20. Position des pics d'absorption excitonique lourd en fonction de L_p (x=0.15).



Figure 2.21. Position des pics d'absorption excitonique lourd en fonction de L_p (x=0.25).

2.4. Propriétés optiques du gain

Une fois les états d'électrons et de trous soient déterminés, le gain optique est calculé selon l'équation (1.35). Nous allons voir dans cette partie-là l'influence des différents paramètres sur le gain tel que l'injection, la largeur du puits, la température, etc...

2.4.1 Influence de l'injection

Nous avons représenté sur la figure 2.22, la variation du gain optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes injections variant de 2.10^{18} à 8.10^{18} cm⁻³ avec un pas de 2.10^{18} tout en fixant la composition en indium et en antimoine ainsi que la largeur du puits à 0.25, 0.02 et 70 Å, respectivement

On remarque que le gain maximal varie avec la densité de porteurs. Ce phénomène est lié au remplissage des états de plus en plus élevés dans les bandes de valence et de conduction au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de porteurs. Un très faible décalage du maximum de gain vers les courtes longueurs d'onde est observé lorsque la densité de porteurs augmente.



Figure 2.22: Variation du gain optique en fonction de λ pour différentes valeurs d'injection de la structure In_{0.25}Ga_{0.75}As_{0.98}Sb_{0.02}/GaAs, Lp=70 Å.

2.4.2. Influence de la largeur du puits

Sur la figure 2.23, nous avons représenté la variation du gain optique TE en fonction de pour différentes largeurs du puits de la la longueur d'onde structure In_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.98}Sb_{0.02}/GaAs avec une injection de 8.10¹⁸ cm⁻³. Quand la largeur du puits augmente, le gain diminue ceci est dû à la diminution de la densité d'états qui est inversement proportionnelle à la largeur de la zone active, le spectre s'élargie et se déplace vers les grandes longueurs d'ondes.



Figure 2.23: Variation du gain optique de la structure $In_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.98}Sb_{0.02}/GaAs$ en fonction de λ pour différentes largeurs du puits.

2.4.3 Influence de la concentration d'indium

La figure 2.24, illustre la variation du gain optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations d'indium pour une concentration d'antimoine fixée à une valeur de y=2.5%, une largeur du puits de $L_p=50$ Å et une injection de 6.10^{18} cm⁻³. L'augmentation de la concentration d'indium mène à l'augmentation du gain. Il est clair aussi que, le spectre se déplace vers les longueurs d'onde supérieures et à fur et à mesure que la concentration d'indium augmente le spectre du gain à mi-hauteur s'élargit. Vu l'expression du gain (Eq. 1.35) et tel que nous avons vu que l'ajout de l'indium mène à la diminution de l'énergie de transition et par conséquent, on obtiendra l'augmentation du gain et de la longueur d'onde.



Figure 2.24: Variation du gain optique en fonction de λ pour différentes valeurs d'indium de la structure In_xGa_{1-x}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs avec L_p = 50 Å.

2.4.4. Influence de la concentration d'antimoine

Nous avons simulé sur la figure 2.25, la variation du gain en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations d'antimoine avec une concentration d'indium x=25%, une largeur du puits de L_p= 50Å et une injection de 6.10^{18} cm⁻³.

Cependant, une augmentation du taux d'antimoine engendre une diminution du gain, le spectre se déplace vers les longueurs d'ondes supérieures. On remarque aussi que le spectre d'énergie s'étroit en augmentant la valeur de l'antimoine.



Figure 2.25: Variation du gain optique en fonction de λ pour différentes valeurs d'antimoine de la structure In_{0.25}Ga_{0.75}As_{1-y}Sb_y/GaAs avec L_p = 50 Å.

2.4.5 Influence de la température

La figure 2.26 montre la variation du gain optique TE en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures (77, 150, 200, 250, 300, 350 et 400 K) pour la structure x=0.15et y=0.025, une largeur de puits $L_p=70$ Å et l'injection sera d'une valeur de 8.10^{18} cm⁻³.

Il est clair que lorsque la température augmente, le gain diminue, (ceci est dû au terme k_BT qui apparait dans l'expression (1.34) c.à.d. dans f_c et f_v qui représentent les fonctions de distributions de FERMI DIRAC) et le spectre du gain se déplace vers les grandes longueurs d'ondes car avec l'augmentation de la température le gap diminue (voir figures 2.11 et 2.12), l'énergie de transition diminue et la longueur d'onde augmente.

Pour une augmentation multiple de 150K, le gain diminue de 5439 cm⁻¹ correspondant respectivement à un $\Delta\lambda/\Delta T$ = 0.253 nm/K et $\Delta G/\Delta T$ égal à 36.26 cm⁻¹/K.



Figure 2.26: Variation du gain optique en fonction de la longueur d'onde pour des valeurs différentes de la température (x=15% et y=2.5%, $L_p=70$ Å).

2.4.6. Effet de la contrainte sur le gain

Nous avons simulé sur la figure 2.27, les variations du gain optique TE en fonction de la longueur d'onde et de la contrainte pour une largeur de puits $L_p=70$ Å et une injection de 8.10^{18} cm⁻³.

Dans le cas de notre structure et tel que nous l'avons vu auparavant, la contrainte est de type compression. La figure 2.27, nous montre que lorsque la contrainte augmente, la largeur à mi-hauteur se restreint, la valeur maximale du gain diminue et que le spectre des longueurs d'ondes se déplace vers les longueurs d'ondes inférieures.



Figure 2.27: Variation du gain optique de la structure $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}/GaAs$ en fonction de λ pour différentes valeurs de contrainte.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optoélectroniques des structures à puits quantiques InGaAsSb/GaAs. Il y a eu beaucoup d'études théoriques et expérimentales sur les structures à base d'InGaAsSb/GaSb, cependant il y en a peu pour l'InGaAsSb/GaAs. Dans cette partie du travail, on s'intéresse donc aux effets de l'addition d'antimoine et de l'indium sur les l'évolution des paramètres optoélectroniques tel que l'énergie de la bande interdite, le paramètre de maille, l'épaisseur critique, les recombinaisons excitoniques...etc. Nous avons également étudié l'influence des différents paramètres structuraux sur la variation du gain.

Ce matériau présente, comme on l'a vu au cours de ce chapitre, des propriétés et des caractéristiques remarquables. Il possède un grand intérêt pour les dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans le domaine infrarouge proche et moyen, comme les diodes électroluminescentes, lasers, photodétecteurs et convertisseurs d'énergie thermophotonique. Les applications potentielles dans ce domaine de longueurs d'ondes sont

l'analyse par spectroscopie de gaz, la transmission optique à travers l'atmosphère et les systèmes de communication par ondes lumineuses, pour n'en citer que quelques-uns.

Dans le chapitre qui suit, on se focalise sur l'étude des transitions optiques intersousbandes et leurs propriétés dans les puits quantiques à base d'InGaAsSb/GaAs, ce qui nous permettra de ressortir les potentialités de ce matériau dans ce domaine ainsi qu'à la possibilité d'étendre le domaine d'application de telles structures.

CHAPITRE 3

ABSORPTION INTERSOUSBANDE DANS LES PUITS QUANTIQUES InGaAsSb/GaAs

3.1. Introduction

Les concepts d'ingénierie quantique appliqués aux hétérostructures des semiconducteurs ont été développés dans les années 1970 – 80. Dès 1971 KAZARINOV et SURIS [74] proposaient de manipuler le confinement quantique des électrons dans des puits quantiques semiconducteurs pour réaliser un laser intersousbande, prototype des lasers à cascade quantique actuels. Mais ce n'est qu'à la fin des années 80, que la physique et les applications des transitions intersousbandes ont connu un essor remarquable, grâce aux progrès dans les techniques de croissance des couches minces de GaN/AlGaN puis d'InGaAs/InAlAs sur InP [94].

A la fin des années 90, toutes les briques de base des composants unipolaires ont été étudiées et démontrées: détecteurs à puits ou à boîtes quantiques [95,96], composants d'optique non-linéaire [97], modulateurs [98,99], lasers à cascade ou à fontaine quantique [24, 100-102], etc... L'extension vers les grandes longueurs d'ondes du domaine THz et celles vers le proche et le moyen infrarouge sont aussi d'un très grand intérêt.

Le chapitre 3 porte sur l'étude des transitions optiques intersousbandes et leurs propriétés dans les puits quantiques à base d'InGaAsSb/GaAs.

Avant d'introduire ces propriétés, nous commencerons par définir le rayonnement infrarouge, puis d'exposer l'intérêt des sources émettant dans l'infrarouge ainsi que les différents types de lasers fonctionnant dans cette gamme spectrale. La dernière section sera donc consacrée à l'état des connaissances sur les transitions intersousbandes et l'absorption dans les hétérostructures à base d'InGaAsSb/GaAs.

3.2 Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par FRÉDÉRIC WILHELM HERSHEL. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes, tel que l'on peut voir sur la figure 3.1.



Figure 3.1. Spectre électromagnétique [103].

3.3. Intérêt des sources émettant dans l'infrarouge

Vu que le domaine infrarouge présente une large étendue spectrale, il sera subdivisé donc en trois régions: le proche infrarouge, le moyen infrarouge et l'infrarouge lointain. Nous allons voir dans cette partie un bref aperçu sur l'intérêt et les domaines d'application possibles pour chaque région.

3.3.1. Le proche infrarouge (0.76 - 2µm)

Le proche infrarouge (ou bien NIR en anglais) est, grâce à l'émergence de sources lasers ces dernières décennies, la partie du spectre infrarouge la plus utilisée. Les télécommunications optiques fibrées en ont fait leur terrain de prédilection, en choisissant notamment les longueurs d'ondes de transmission de 1,3 et 1,55 μ m, les fibres en silice présentant peu de pertes à ces longueurs d'ondes (de l'ordre de 0,3 dB/km à λ =1,3 μ m et 0,16 dB/km à λ =1,55 μ m). Les sources émettant dans le proche infrarouge ont aussi trouvé leurs applications dans des domaines très variés tels que:

1) <u>L'industrie pharmaceutique</u>: Les principales applications pharmaceutiques sont l'évaluation de l'homogénéité des mélanges soit visuellement [104,105] soit par histogrammes [106]. L'imagerie proche infrarouge a aussi été utilisée pour comprendre les différences induites dans les produits quand un paramètre du procédé change [107]. La quantification des composés dans des mélanges a aussi été étudiée [108,109]. Un autre domaine d'application est la détection de contrefaçons [110,111]. La Figure 3.2 présente un exemple d'une image à une longueur d'onde du principe actif pharmaceutique où le niveau des absorbances a été codé en couleurs. On constate que les produits originaux apparaissent en bleu alors que les contrefaçons sont oranges. Cette constatation met en évidence le fait que la contrefaçon ne contenait pas le principe actif pharmaceutique original. Ainsi une analyse simple de données spectrales permet de mettre en évidence des différences de composition chimique [111].



Figure 3.2. Exemple de capsules contrefaites. Image proche infrarouge après prétraitement de données et sélection d'une longueur d'onde caractéristique du principe actif [111].

2) <u>L'industrie agroalimentaire</u>: La spectroscopie NIR a largement remplacé un certain nombre de méthodes d'analyse chimique par voie humide. C'est un outil rapide et précis pour l'analyse non destructive des liquides, des solides et des matériaux pâteux, en réduisant l'utilisation de réactifs, les temps d'analyse et les coûts [112]. Il sera possible donc de déterminer très rapidement par infrarouge (sans contact) la température de surface d'un seul aliment ou d'une palette de marchandises avec le thermomètre alimentaire à infrarouge, très pratique pour les scanners de température, rapides et fiables lors de la réception des marchandises ou au cours d'inspections. À une distance de 10 cm du matériau à mesurer, le diamètre du spot de mesure s'élève à 25 mm seulement comme on peut voir sur la figure 3.3.



Figure 3.3. Thermomètre haute qualité idéal pour le contrôle de produits alimentaires. Avec sonde pour mesurer la température à cœur et capteur infrarouge pour la température de surface sans contact [113].

Les caméras infrarouges font clairement la distinction entre ce qui est chaud et ce qui ne l'est pas. Associé aux effets d'émissivité, ceci permet parfois aux caméras infrarouges de « voir au travers » du plastique ou d'autres matériaux (voir figure 3.4).



Figure 3.4. L'image thermique présente des bouteilles trop ou insuffisamment remplies [114].

3) L'industrie chimique: La technologie NIR est largement répandue dans un grand nombre d'industries chimiques, y compris l'industrie pétrochimique, les polymères et l'industrie du papier. Dans l'industrie pétrochimique, la surveillance d'état consiste à identifier les problèmes avant que des défaillances ne surviennent pour éviter de coûteux arrêts de production. Parmi les équipements généralement contrôlés, on trouve: les installations haute et basse tension, les turbines, les compresseurs et d'autres équipements électriques et mécaniques. Les torches, dont la flamme est souvent invisible à l'œil nu, doivent être contrôlées pour vérifier qu'elles brûlent correctement les gaz produits. Une caméra infrarouge permet d'effectuer ce type de contrôle (figure 3.5 a). De nombreux gaz et composants chimiques sont invisibles à l'œil nu, cependant beaucoup d'entreprises font un large usage de ces substances avant, pendant et après leurs processus de production. Une caméra infrarouge fixe permet de surveiller les zones critiques 24/24 h et 7/7 J. Ces contrôles peuvent être menés à distance et rapidement, et surtout, ils permettent d'identifier précocement les problèmes (figure 3.5 b).

La qualité du papier peut être affectée par des variations d'humidité. Les caméras thermiques automatisées repèrent les différences de température causées par les variations d'humidité pour aider les papeteries à conserver la maîtrise de leurs processus (figure 3.5 c).



Figure 3.5. a) Image thermique d'une torche. b) Surveillance d'une installation pétrochimique 24/24 *h* et 7/7 *j* pour améliorer la sécurité. c) Détermination du taux d'humidité du papier [114].

À la fois, nous pouvons retrouver cette technique dans le domaine matériaux, textile et plusieurs autres domaines tel que: surveillance des silos à déchets, industrie automobile, la métrologie, détection des incendies, l'enregistrement et la lecture optique de données, la découpe de matériaux [114].

3.3.2. L'infrarouge moyen (2 - 20µm)

L'intérêt de sources cohérentes émettant dans le moyen infrarouge est lui aussi multiple. Outre l'intérêt physique suscité par ces sources, de nombreuses applications sont envisagées dont certaines citées ci-dessous de manière non exhaustive:

1) Spectroscopie de gaz et détection

La source laser doit émettre à une longueur d'onde en résonance avec une transition de la molécule étudiée. La gamme spectrale infrarouge (2-20 μ m) est très pertinente car la plupart des molécules présentent des raies d'absorption intenses et bien distinctes dans cette région dite « d'empreintes digitales moléculaires » (figure 3.6). Dans le cas où le gaz d'intérêt est à l'état de traces dans un mélange plus complexe (par exemple le méthane dans l'atmosphère terrestre), une faible largeur de raie laser et une excellente stabilité de sa position dans le temps sont critiques afin de maximiser la sensibilité de la mesure, et également pour discriminer l'espèce recherchée des autres gaz. Cette technique consiste à envoyer, sur l'échantillon, le faisceau parfaitement connu issu de la source et à en étudier la transmission (figure 3.6). Le signal transmis nous permet soit d'identifier le composé soit de déterminer la concentration dans un échantillon.



Figure 3.6. Spectre d'absorption infrarouge de divers gaz polluants et composés organiques volatils [115].

De nombreuses applications sont alors envisageables comme notamment le contrôle de pollution industrielle et automobile, l'étude de la couche d'ozone, la détection précoce d'éruptions volcaniques ou d'incendies, etc.

2) Spectroscopie pour la médecine et imagerie biomédicale

La spectroscopie infrarouge est également intéressante pour la médecine, c'est une technique analytique fiable et facile à utiliser. Les progrès récents obtenus en instrumentation infrarouge, ont fait de cette spectrométrie un outil de haute technologie par les gains qu'elle procure en précision et en temps d'analyse. On pourrait par exemple diagnostiquer des ulcères, des maladies hépatiques, rénales et gastro-intestinales, certains cancers (poumon, sein...) ou la présence de tumeurs cancéreuses, des rejets de transplantation, la schizophrénie, etc...

Les sources du moyen infrarouge sont également utilisées à détecter instantanément et sans dommages de la peau certaines molécules dans le sang telle que le glucose pour les contrôles de diabète comme on peut le voir sur la figure 3.7.



Figure 3.7. Vue dorsale des pieds d'un patient atteint de diabète. Le pied gauche est inflammé (plus chaud) par rapport au pied droit [116].

3) <u>Télécommunication en espace libre</u>

L'évolution du trafic internet a été très importante depuis les années 2000 et son essor ne fait que s'accroître, tant sur les réseaux fixes que sur les réseaux mobiles. A cause de cette augmentation croissante des transferts d'informations, la bande passante des télécommunications devient de plus en plus encombrée et on entrevoit une saturation du réseau mondial de transmission. Pour faire face à ce problème, la communication optique en espace libre serait une solution intéressante, notamment dans le moyen infrarouge.

En effet, l'atmosphère possède 3 fenêtres principales de transparence dans le moyen infrarouge (figure 3.8): entre 2 et 2,7 μ m (Bande I), entre 3 et 5 μ m (Bande II) et entre 8 et 14 μ m (Bande III).

L'avantage des lignes de transmission dans ces gammes spectrales est notamment leur faible sensibilité à la diffusion RAYLEIGH, proportionnelle à $1/\lambda^4$ (où λ est la longueur d'onde), et aux perturbations atmosphériques (pluie, brouillard, pollution...), [117].



Figure 3.8. Fenêtre de transmission de l'atmosphère dans le moyen infrarouge [117].

4) Application Militaire

Une autre application des sources infrarouges est la contre-mesure optique pour la guerre électronique.

Les détecteurs sensibles au rayonnement moyen infrarouge sont très répandus dans le domaine militaire (le rayonnement des objets étant proportionnel au rayonnement du corps noir, l'émittance est maximale dans les bandes II et III de l'atmosphère à 600 et 300K respectivement).

Une source émettant dans une de ces fenêtres est alors intéressante pour aveugler un détecteur adverse. Cela veut dire l'aveuglement ou le brouillage de missiles équipés de détecteurs qui leur permettent de suivre une source de chaleur, comme le réacteur d'un avion.

L'utilisation d'un laser dans la même gamme de longueur d'onde permet donc de perturber le détecteur du missile.

3.3.3. L'infrarouge lointain (IRL): (20 – 1000µm)

Un effort d'une telle ampleur n'est pas étonnant si nous regardons quels sont les champs d'application des sources optoélectroniques du rayonnement IRL. La figure 3.9 résume les domaines de la recherche et de l'industrie qui pourraient tirer profit de l'IRL.



Figure 3.9. Champs d'application des sources optoélectroniques dans la gamme infrarouge lointaine.

3.4. Les sources lasers émettant dans la gamme IR

Nous présentons dans ce paragraphe les sources de lumière cohérente émettant dans la gamme infrarouge.

3.4.1. Les lasers moléculaires (CO₂)

Découvert par KUMAR PATEL peu de temps après les lasers dans le visible (rubis, He-Ne). Ils sont parmi les lasers fonctionnant dans le moyen infrarouge, les plus répandus. Ces lasers délivrent, en régime continu, des puissances de l'ordre de centaine de Watts. Grâce à leur niveau de puissances élevées, ces lasers sont utilisés pour la découpe de matériaux dans le milieu industriel. Ils sont utilisés aussi en médecine pour sectionner un tissu organique tout en empêchant le saignement au cours de la découpe. Cependant, leur spectre d'émission est discret et composé de quelques raies dans une fenêtre relativement étroite située entre 9,2 et 10,8 µm ce qui limite leur champ d'application. Un autre inconvénient de ces dispositifs est la nécessité d'utiliser un circuit de refroidissement encombrant comme le montre la figure 3.10.



Figure 3.10. Schéma de principe d'un laser au dioxyde de carbone (CO₂), [128].

3.4.2. Les oscillateurs paramétriques optiques (OPO)

Un OPO est constitué de deux éléments essentiels, [129]:

Un milieu non-linéaire, à l'origine de la conversion de fréquence effectuée par l'OPO. Ce milieu crée un gain non-linéaire pour les ondes signal et complémentaire. Ce milieu est souvent un cristal non-linéaire, comme le niobate de lithium. Une cavité optique, généralement constituée de deux miroirs hautement réfléchissants (dans le cas continu) situés de part et d'autre du milieu amplificateur. Le rôle de la cavité optique est de faire osciller le rayonnement, et donc de permettre son amplification par passages successifs dans le milieu non-linéaire (voir figure 3.11). D'autre part, cette cavité introduit nécessairement des pertes pour les ondes oscillantes.

L'intérêt de ces sources réside dans le fait, qu'elles sont accordables par simple orientation du cristal non linéaire utilisé, et qu'elles peuvent ainsi couvrir une grande bande spectrale d'émission. Dans le moyen infrarouge, À défaut de pouvoir être encore miniaturisés comme les diodes lasers, ces sources n'occupent pas encore une place majeure par rapport aux autres lasers présentés dans ce paragraphe.



Figure 3.11. Schéma du principe d'un oscillateur paramétrique optique, cas d'un OPO simplement résonnant [130].

3.4.3. Les lasers interbandes

Les lasers interbandes sont les principales sources de lumière cohérente émettant dans le proche infrarouge et leur usage est le plus répandu en optoélectronique. Le fonctionnement de ces lasers repose sur la recombinaison radiative d'un électron et d'un trou (voir chapitre 1 et 2). Pour émettre à une longueur d'onde dans le moyen infrarouge, il est donc nécessaire d'utiliser des matériaux à faible énergie de bande interdite. Ces lasers ont été réalisés à partir des alliages III-V, alliages In_xGa_{1-x}As sur substrat InP, et alliages Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y} sur substrat GaSb, ainsi qu'à partir des alliages IV-VI avec des sels de plomb. Les gammes de longueur d'onde couvertes par ces lasers sont représentées sur la figure 3.12.



Figure 3.12. Différentes sources lasers dans le moyen infrarouge utilisées en spectroscopie et leurs plages en longueur d'onde, figure tirée de la référence [131].

a) Les lasers interbandes réalisés à base des matériaux III-V

Les composés III-V notamment les antimoniures de la filière III-Sb permettent de couvrir un large domaine de longueurs d'ondes dans le moyen infrarouge. L'utilisation des hétérostructures d'alliages quaternaires InGaAsSb/AlGaAsSb épitaxiés sur substrat GaSb, permettent de couvrir la gamme de longueur d'onde jusqu'à 2.8 μ m, et avec des hétérostructures à base de InGaAsSb/InGaAlAsSb épitaxiés sur substrat GaSb, une longueur d'onde d'émission de 3.2 μ m a été atteinte pour un fonctionnement en régime continu à température ambiante. D'autre résultats ont été obtenus pour les lasers à puits quantiques de type 1, une émission de 3.36 μ m a été atteinte pour un fonctionnement en continu à température ambiante [132]. Des structures à multi-puits quantiques à base de GaInSb/AlInSb, ont été établies pour un fonctionnement à température ambiante à des longueurs d'ondes comprises entre 3 et 4 μ m [133].

Au-delà de 4 μ m les performances de ces lasers se dégradent à cause de leur forte sensibilité aux effets thermiques, notamment l'effet AUGER qui devient de plus en plus important à grande longueur d'onde.

b) Les lasers interbandes réalisés à partir des matériaux IV-VI (Sels de plomb PbSnTe)

Les lasers aux sels de Plomb comprenant les binaires PbTe, PbSe, PbS et les alliages à partir des composés SnSe, SnTe et CdS, moins sensibles aux effets AUGER grâce à une structure de bande différente, couvrent la totalité du spectre, entre 3 et 20µm, [134].

Ils sont monomodes en régime continu et leur longueur d'onde est ajustable avec la température. Ces lasers ont été commercialisés ces 30 dernières années et ont été essentiellement utilisés en spectroscopie. Cependant, leur fonctionnement est longtemps resté limité à des températures cryogéniques.

De plus, il n'est pas évident de les fabriquer en super-réseau, la technologie de croissance de ces matériaux ne permet de les réaliser qu'en couches minces [135].

3.4.4. Les lasers intersousbandes

Les lasers intersousbandes sont conceptuellement différents des lasers interbandes présentés précédemment. Ces dispositifs sont unipolaires car un seul type de porteur entre en jeu pour assurer la transition radiative, qui a lieu entre deux sousbandes d'un système de puits quantiques couplés [136].

Les transitions interbandes impliquent plusieurs propriétés qui peuvent limiter les applications photoniques:

– L'énergie des transitions, et donc la longueur d'onde correspondante, est déterminée par le gap électronique, propriété intrinsèque du matériau. Il est donc difficile de réaliser des composants travaillant à une longueur d'onde donnée, car il faut pour cela trouver un semiconducteur de gap naturellement adéquat.

– Comme le montre la figure 3.13 (a) et (b), la répartition en énergie des transitions possibles est assez largement étalée (d'une largeur de l'ordre de $k_{\rm B}T$, inférieurement bornée par l'énergie séparant le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction) du fait de la distribution des porteurs selon la statistique de FERMI-DIRAC.

 Les transitions sont bipolaires (elles font intervenir les électrons et les trous), ce qui peut impliquer des difficultés dues aux mécanismes de relaxation non radiatifs, notamment l'effet AUGER. Les transitions intersousbandes (ISB), ont deux avantages par rapport aux transitions interbandes:

 La différence d'énergie entre les sousbandes est déterminée exclusivement par la largeur des puits quantiques. Ceci permet donc de créer des structures adaptées à la longueur d'onde souhaitée, ce qui est le principal intérêt des structures à cascade quantique.

- Si l'on néglige la non-parabolicité des sousbandes, les porteurs (libres dans le plan des couches (arbitrairement choisi (x, y), z étant donc la direction de croissance)), ont la même dispersion parabolique pour toutes les sousbandes d'une bande donnée. Le spectre d'émission intersousbande est alors plus étroit que celui d'une transition interbande (voir figure 3.13 b), ce qui peut être important, par exemple dans le cas d'une application pour un détecteur.



Figure 3.13. Comparaison des transitions interbandes (a) et intersousbandes (b). De gauche à droite: Structure de bande dans l'espace réciproque, structure de bande dans l'espace réel (direction de croissance des couches), Courbe de gain [137].

On peut distinguer deux types de sources infrarouge, basées sur ce principe: les lasers à cascade quantique (LCQ) et les lasers à fontaine quantique (LFQ).

a) Les lasers à cascade quantique

Les lasers à cascade quantique peuvent émettre dans un large domaine spectral allant de 2 µm jusqu'à l'infrarouge lointain (λ =100 µm). Le principe du fonctionnement de ce type de laser est illustré sur la figure (3.14) qui représente le diagramme énergétique de la bande de conduction d'une structure à cascade quantique à base de GaInAs/AlInAs sous polarisation [24]. La structure est périodique, elle comprend deux zones: une zone active et une zone d'injection. L'électron se relaxe en passant de l'état 3 (état haut) à l'état 2 (état bas) en émettant un photon. Il transite ensuite vers le puits quantique suivant par différents mécanismes de diffusions et effet tunnel via la région d'injection. Plusieurs régions actives peuvent être concaténées et l'électron issu de la région active « *n* » se retrouve ainsi recyclé et réémet un photon dans la région active « *n*+1 ». Un électron contribuera alors au gain du milieu à chaque puits [24,138].



Figure 3.14. Schéma du principe d'un LCQ [139].

b) Les lasers à fontaine quantique

La structure active du laser à fontaine quantique est formée de deux puits quantiques en GaAs d'épaisseurs différentes couplés par une fine barrière en AlGaAs. La figure (3.15.a) montre le profil de potentiel en bande de conduction des puits quantiques suivant la direction de croissance alors que, la figure (3.15.b) illustre la dispersion de l'énergie cinétique des électrons dans chaque sousbande en fonction de leur vecteur d'onde \vec{k}_{ll} dans le plan des couches. Sous pompage optique dans l'infrarouge, les électrons de la sous-bande fondamentale E_1 sont excités dans la troisième sous-bande E_3 , [139].

Cette transition est permise par l'asymétrie de la structure. L'émission se produit entre les sousbandes E_3 et E_2 . Les électrons de la sousbande E_2 sont ensuite recyclés dans la sousbande fondamentale par relaxation non radiative. Ainsi, l'épaisseur et la composition des différentes couches peuvent être ajustées pour que l'écart d'énergie entre les deux premières sousbandes soit proche de l'énergie du phonon optique.

Cette situation de résonance conduit à une durée de vie très courte des électrons dans la sousbande E_2 , $\tau_{21} \approx 0.4$ ps. En revanche, le temps de relaxation non radiative est plus long entre les sousbandes E_3 et E_2 dont l'écart d'énergie est grand devant l'énergie du phonon optique ($\tau_{32} \approx 1.9$ ps). L'inversion de population entre les sous-bandes E_3 et E_2 est possible car le dépeuplement de la sousbande E_2 est plus rapide que la relaxation non radiative entre les sousbandes E_3 et E_2 ($\tau_{21} < \tau_{32}$), [139].



Figure 3.15. a) Le profil de potentiel en bande de conduction des puits quantiques, b) la dispersion de l'énergie cinétique des électrons dans chaque sousbande [136,139].

3.5. Théorie des transitions intersousbandes

Dans une transition intersousbande, les deux sousbandes de la transition optique appartiennent à la bande de conduction et leur dispersion dans le plan parallèle aux couches a donc la même courbure si on néglige les non-parabolicités. Les transitions entre les sousbandes se font à une même énergie E_{12} et il en résulte une densité d'états joints étroite et très piquée sur E_{12} . Par ailleurs, le taux de transition intersousbande est beaucoup plus grand $(\tau_{ISB}^{-1} \sim ps^{-1})$ que le taux de transition interbande $(\tau_{IB}^{-1} \sim ns^{-1})$. Ceci explique en partie pourquoi les courants de seuil sont nettement plus faibles dans les lasers interbandes du moyen infrarouge (J_{th}~ qqs 10A/cm² au lieu de quelques kA/cm² pour les LCQ), [24].

Cependant, le taux important des transitions intersousbandes, ainsi que les forces d'oscillateur très grandes qui lui sont associées font des lasers intersousbandes des dispositifs capables de fonctionner à des fréquences de modulations très élevées, ce qui est très utile dans les télécommunications optiques.

Enfin, contrairement aux lasers interbandes, les LCQ ne sont pas sensibles à l'effet AUGER. Ce dernier est un processus à 3 corps, où un électron et un trou cèdent leur énergie de recombinaison à un électron ou un trou, au lieu d'émettre un photon. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 1, ces effets ont des conséquences particulièrement néfastes sur les performances des lasers interbandes, surtout pour des semiconducteurs à faible énergie de bande interdite.

Des mécanismes AUGER de relaxation non radiative existent aussi entre deux sousbandes de conduction mais ceux-ci sont beaucoup moins efficaces que les relaxations par émission de phonons longitudinaux optiques (LO), voir figure 3.15 (b).

3.5.1. Force d'oscillateur

La force d'oscillateur d'une transition optique est en général la grandeur sans dimension la plus utilisée pour comparer différents dispositifs émetteurs de lumière. Elle décrit la force de couplage quantique entre les niveaux *i* et *f*. Cette force est définie par [140]:

$$f_{if} = \frac{m_0}{m^*} \frac{64}{\pi^2} \frac{i^2 f^2}{(i^2 - f^2)^3}$$
(3.1)

La force d'oscillateur de la transition intersousbande f_{21} s'écrit donc:

$$f_{21} \approx 0.96 \frac{m_0}{m^*}$$
 (3.2)

D'après la relation (3.1), on peut constater donc que la force d'oscillateur est un paramètre qui ne dépend ni de l'épaisseur du puits ni de l'énergie de la transition mais qui dépend seulement de la masse effective. Plus la masse effective est faible, plus la force d'oscillateur est élevée.

La figure 3.16 montre l'évolution de la force d'oscillateur en fonction de la concentration d'indium du puits quantique $In_xGa_{1-x}As_{0.98}Sb_{0.02}/GaAs$. Vue que l'augmentation de la concentration d'indium mène à la dimunition de la masse effective tel que nous avons vu au chapitre 2 (voir figure 2.5), l'ajout de l'indium augmente la force d'oscillateur et on peut voir que la force d'oscillateur f_{21} pour la transition $2 \rightarrow 1$ est plus importante que la force d'oscillateur f_{31} concernant la transition $3 \rightarrow 1$.



Figure 3.16. Variation de la force d'oscillateur en fonction de la concentration d'indium.

Quant à la figure 3.17, c'est l'effet de l'antimoine sur la force d'oscillateur qui est représenté cette fois ci et il est clair que contrairement à l'effet de l'indium, l'augmentation de la concentration d'antimoine mène à la diminution de la valeur de la force d'oscillation et cela revient au fait que l'ajout de l'antimoine augmente la valeur de la masse effective (voir figure 2.5).



Figure 3.17. Variation de la force d'oscillateur en fonction de la concentration d'antimoine.

3.5.2. Emission spontanée et stimulée

Lorsqu'un semiconducteur est excité d'une quelconque manière (par passage d'un courant dans une jonction p-n ou par absorption de lumière comme nous l'avons vu auparavant), c'est à dire, que des électrons se trouvent dans la bande de conduction, ces derniers redescendent dans la bande de valence de manière spontanée car le système aura toujours tendance à retrouver l'équilibre (état d'énergie minimale). En redescendant les électrons libèrent une énergie (égale à l'énergie du gap) qui peut être émise sous forme d'un photon. C'est le processus d'émission spontanée. Néanmoins, un électron peut être désexcité de manière active par passage d'un photon d'énergie égale à l'énergie de la transition. Dans

ce cas l'électron se désexcite en émettant un photon identique au photon incident. Il s'agit du processus d'émission stimulée.

L'expression du taux d'émission spontanée $1/\tau_{i\to f}^{sp} = W_{i\to f}^{sp}$ s'obtient par la relation [137, 141]:

$$1/\tau_{i\to f}^{sp} = W_{i\to f}^{sp} = \frac{2e^2\pi n\nu^2}{3c^3m_0\varepsilon_0}f_{if}$$
(3.3)

où, ν la fréquence, m_0 est la masse de l'électron au repos, c est la vitesse de la lumière dans le vide, n est l'indice de réfraction du milieu, ε_0 la permittivité du vide et f_{if} la force d'oscillateur. La durée de vie radiative est proportionnelle à la masse effective, les matériaux qui ont une faible masse effective offrent des durées de vie radiative plus courtes, ce qui est souhaitable pour l'émission intersousbande. Quant à l'émission stimulée, elle s'exprime de la manière suivante [141]:

$$1/\tau_{i\to f}^{st} = W_{if}^{st} = \frac{e^2 I(\nu)}{4m_0 \varepsilon_0 h\nu cn} f_{if} L(\nu)$$
(3.4)

Où $I(\nu)$ est l'intensité lumineuse de l'onde qui se propage dans l'hétérostructure (en W.m⁻²) à la fréquence ν et $L(\nu)$ est le profil Lorentzien dû à l'élargissement homogène du niveau et est défini précédemment par l'équation 1.37.

3.5.3. Coefficient d'absorption intersousbande

Le coefficient d'absorption α est défini comme le rapport entre l'énergie absorbée par unité de volume et par unité de temps, et l'énergie incidente. Pour une transition entre les sousbandes *i* et *f*, il est donné par [141]:

$$\alpha = \frac{e^2 \nu \pi L z_{if}^2}{\hbar n c \varepsilon_0} \left(n_i^s - n_f^s \right) L(h\nu)$$
(3.5)

où L, est l'épaisseur d'une période de la région active, n_i^s et n_f^s sont respectivement les densités surfaciques des électrons peuplant la sousbande i et la sousbande f. Pour la i-ème sousbande, l'expression de la densité surfacique est:

$$n_i^S = \frac{m^* k_B T}{\pi \hbar^2} \ln\left(1 + exp\left(\frac{E_F - E_{ci}}{k_B T}\right)\right)$$
(3.6)

où k_B est la constante de BOLTZMANN et E_F est le niveau de FERMI. Quant au coefficient $z_{if} = \langle f | z | i \rangle$, c'est l'élément de matrice entre les niveaux f et i. Cet élément détermine la force d'interaction entre deux états, cette interaction peut être forte, négligeable ou nulle, tout dépend des fonctions d'ondes qui décrivent les deux états des électrons. L'intégration sur la largeur du puits conduit alors à l'élément de matrice:

$$z_{if} = \int_0^{L_p} \psi_i(z) z \psi_f^*(z) dz$$
 (3.7)

Dans le cas d'un puits infini, les niveaux d'énergies E_i et les fonctions enveloppes $\psi_i(z)$ dans un tel puits d'épaisseur L_p et selon la direction z, s'écrivent:

$$E_i = \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\pi\hbar}{L_p}\right)^2 i^2 \tag{3.8}$$

$$\psi_i(z) = \sqrt{\frac{2}{L_p}} \sin\left(i\pi \frac{z}{L_p}\right) \tag{3.9}$$

La figure 3.18 montre la résolution analytique des niveaux d'énergie dans la bande de conduction du puits quantique In_{0.25}Ga_{0.75}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs: les différentes fonctions enveloppes, associées aux différentes sousbandes y sont représentées.



Figure 3.18. Niveaux d'énergie (Traits noir) et fonctions enveloppes (courbes rouges) dans la bande de conduction du puits quantique In_{0.25}Ga_{0.75}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs.

3.6. Effet laser

Le fonctionnement du laser nécessite la réalisation d'une inversion de population, celle-ci est obtenue en injectant d'une manière sélective les électrons dans le niveau excité E_3 . La durée de vie non radiative de l'électron dans le niveau 3, τ_3 , et dans le niveau 2, τ_2 , s'exprime de la manière suivante:

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau_{32}} + \frac{1}{\tau_{31}} + \frac{1}{\tau_{esc}}$$
(3.10)

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{21}} + \frac{1}{\tau_{2inj}} \tag{3.11}$$

où τ_{32} , τ_{31} , τ_{21} , τ_{2inj} et τ_{esc} représentent respectivement le temps de relaxation de la transition $3 \rightarrow 2$, de la transition $3 \rightarrow 1$, de la transition $2 \rightarrow 1$, de l'échappement des électrons dans l'injecteur et de l'échappement des électrons vers le continuum.

Afin d'écrire les équations d'évolution, il suffit de comptabiliser les différentes transitions (figure 3.19) ou injections qui vont entraîner les variations de population d'électrons des couches 2 et 3 et de photons.



Figure 3.19. Représentation de l'inversion de population d'une région à 3 niveaux [142].

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{J}{e} - \frac{n_3}{\tau_3} - Sg_c(n_3 - n_2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{n_3}{\tau_{32}} + Sg_c(n_3 - n_2) - \frac{n_{2-}n_{inj}e^{-\Delta/k_BT}}{\tau_2}$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{c}{n_{eff}} \left[(g_c(n_3 - n_2) - \alpha_{tot})S + \beta \frac{n_3}{\tau_{sp}} \right]$$
(3.12)

où:

- J est la densité surfacique du courant en (A.m⁻²);

- g_c est le coefficient de gain de la section transversale (en m⁻¹), obtenu en multipliant le gain optique g du matériau par le facteur de confinement Γ , ($g_c = g$. Γ);

- e la charge de l'électron et c, la célérité de la lumière;

- *n*_{eff} est l'indice de réfraction effectif du mode;

- α_{tot} , les pertes totales par unité de longueur en (m⁻¹), voir équation (1.29);

- β , la fraction d'émission spontanée émise dans le mode laser et τ_{sp} le temps d'émission spontanée.

- S est le flux des photons.

Pour tenir compte de la variation de la densité surfacique des électrons dans l'injecteur n_{inj} avec la température, la dépendance en température dans l'approximation de Boltzmann est décrite par le terme $n_{inj}e^{-\Delta/k_BT}$.

Au seuil (S = 0, défini comme la condition jusqu'à laquelle le flux de photons est considéré comme nul), en régime stationnaire (en égalant les dérivées à 0) et en négligeant l'émission spontanée (qui représente une très faible fraction de la lumière émise, $\beta \sim 0.001$). Le système (3.12) donne la relation:

$$n_3 - n_2 = \frac{J_{seuil}}{e} \tau_3 \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_{32}} \right)$$
(3.13)

et la densité de courant de seuil J_{seuil} est définie par:

$$J_{seuil} = e \frac{\alpha_{tot}/g_c + n_{inj}e^{-\Delta/k_B T}}{\tau_3(1 - \tau_2/\tau_{32})}$$
(3.14)

Le facteur $n_{inj}e^{-\Delta/k_BT}$ désigne la minibande d'injection peuplée thermiquement. L'énergie de transition maximale se produit lorsque le premier état excité est proche du continuum. Une nouvelle diminution de l'épaisseur du puits quantique conduit à une énergie de transition inter-bande inférieure, car l'état fondamental lié se déplace vers des énergies plus élevées alors que l'état du continuum reste inchangé. Pour obtenir l'inégalité $\tau_2 < \tau_{32}$, il faut diminuer τ_2 et augmenter τ_{32} . Dans le domaine du moyen infrarouge, où les énergies des photons sont supérieures à celle du phonon optique longitudinal, τ_{32} est essentiellement déterminé par la relaxation non radiative des électrons par émission de LO-phonons et vaut autour de quelques picosecondes. Pour augmenter τ_{32} , il est possible de diminuer la force d'oscillateur f_{32} . Pour minimiser τ_2 , la stratégie est de concevoir une structure de bande telle que l'énergie $E_{21} = E_2 - E_1$ soit environ égale à l'énergie du LO-phonon.

3.7. Application sur la structure InGaAsSb/GaAs

Afin de calculer la longueur d'onde de transition optique entre les niveaux d'énergie quantifiés de la bande de conduction dans l'hétérostructure InGaAsSb/GaAs pour pouvoir étudier l'absorption intersousbandes, un exemple de diagramme de bande d'énergie schématique pour une structure puits quantique typique est présenté sur la figure 3.20, où ΔE_c et ΔE_v sont respectivement les discontinuités des bords des bandes de conduction et de valence.



Figure 3.20. Diagramme de bandes de la structure In_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.97}Sb_{0.03}/GaAs.

3.7.1. <u>Dépendance des énergies intersousbandes E₁₂</u>

La figure 3.21 montre la variation de l'énergie de transition E_{12} en fonction de la largeur de puits (L_p) pour différentes concentrations de Sb de la structure du puits quantique In_{0.15}Ga_{0.85}As_{1-y}Sb_y/GaAs. On voit bien qu'avec une augmentation de la concentration en Sb, l'énergie intersoubande E12 augmente. Au début, l'énergie de transition E12 augmente en valeur avec l'augmentation de la largeur du puits Lp et atteint une valeur maximale lorsque Lp est égale à une valeur qui sera nommée Lpm. Cependant, lorsque Lp est plus grand que Lpm, l'énergie ISBT diminue. Cela peut s'expliquer comme suit: Lorsque Lp est plus petit que Lpm, l'espacement énergétique entre les deux premières sous-bandes 1 et 2 diminue avec L_p, et le total des électrons situés dans la première sous-bande diminue avec Lp, où, la densité électronique dans la deuxième sous-bande est négligeable. Par conséquent, la différence entre les densités d'électrons dans les sous-bandes 1 et 2 est principalement déterminée par celles de la première sous-bande. La diminution de l'espacement énergétique dépasse la diminution du total des électrons se localisant dans la sous-bande 1 lorsque Lp est plus petit que Lpm, ce qui conduit à augmenter l'ISBT avec Lp. Cependant, avec l'augmentation de Lp, le total des électrons se situant dans la première sous-bande diminue si rapidement qu'il devient le facteur dominant, ce qui conduit à diminuer l'ISBT avec l'augmentation de Lp.



Figure 3.21. Variation de l'énergie E_{12} en fonction de L_p pour différentes concentrations d'antimoine (*x*=0.15).


L'énergie de transition augmente lorsque la teneur en indium augmente.

Figure 3.22. Variation de l'énergie E_{12} en fonction de la largeur du puits de la structure In_xGa_{1-x}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs pour différentes concentrations d'indium.

Les figures 3.23 et 3.24 illustrent la variation de la longueur d'onde d'émission correspondantes aux figures 3.21 et 3.22, respectivement, à la transition E_{12} en fonction de la largeur du puits pour différentes fractions d'antimoine et d'indium, dans les régions de puits InGaAsSb/GaAs.

Les deux figures révèlent que la longueur d'onde est sensible à la variation de la composition ainsi que la largeur du puits.



Figure 3.23. Variation de longueur d'onde λ_{12} en fonction de la largeur du puits de la structure In_{0.15}Ga_{0.85}As_{1-y}Sb_y/GaAs pour différentes concentrations d'antimoine.



Figure 3.24. Variation de longueur d'onde λ_{12} en fonction de la largeur du puits de la structure In_xGa_{1-x}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs pour différentes concentrations d'indium.

3.7.2. Propriétés de l'absorption intersousbande dans le PQ InGaAsSb/GaAs

La figure 3.25 montre l'évolution de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les structures à puits quantiques $In_xGa_{1-x}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs$ d'une largeur de puits $L_p=70$ Å à une température T = 300K pour différentes valeurs d'indium. Les pics sur la figure sont liés aux transitions entre les états confinés de la première et la seconde sousbande dans la bande de conduction. On peut constater que l'absorption augmente lorsque l'on augmente la concentration d'indium. La figure 3.25 montre clairement que la longueur d'onde de l'émission se déplace vers des longueurs d'ondes plus courtes et que la largeur de raie spectrale devient plus étroite.



Figure 3.25. Variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs d'indium de la structure $In_xGa_{1-x}Sb_{0.025}As_{0.975}/GaAs$ avec $L_p=70$ Å.

Sur la figure 3.26, nous montrons la variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la structure InGaAsSb/GaAs avec $L_p = 60$ Å à température ambiante. Les calculs sont faits pour différentes valeurs d'antimoine et une valeur d'indium de x = 30%.

La figure 3.26 illustre que l'augmentation de l'antimoine entraine une diminution de l'absorption. Quant à la longueur d'onde correspondante, elle présente une diminution modérée en augmentant la concentration du Sb de 0 à 1,9%, puis elle commence à augmenter progressivement avec une augmentation de Sb supérieure à 2%. Le plus grand décalage vers les courtes longueurs d'ondes du pic de l'absorption se produit à Sb = 1,9% -2% et le pic d'absorption correspondant se situe à environ 121,6 meV ce qui correspond à $\lambda = 10,2$ µm puis cela décale vers les grandes longueurs d'ondes.



Figure 3.26. Variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs d'antimoine de la structure $In_{0.3}Ga_{0.7}Sb_yAs_{1-y}/GaAs$ avec $L_p=60$ Å.

Sur la figure 3.27, nous avons présenté la variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la structure $In_{0.20}Ga_{0.80}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs$ pour différentes largeurs de puits variants de 40 à 90 Å avec un pas de 10 Å à T = 300K.

Cette figure montre que l'absorption diminue lorsque la largeur du puits augmente. Nous pouvons aussi constater que le pic d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus courtes pour des largeurs de puits inférieures à 60Å, mais au-dessus de cette valeur il passe à des longueurs d'onde plus longues. La largeur de raie spectrale devient plus étroite pour les largeurs de puits inférieures à 60 Å alors qu'elle devient plus large au-dessus de cette valeur.



Figure 3.27. Variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes largeurs de puits de la structure In_{0.2}Ga_{0.8}Sb_{0.025}As_{0.975}/GaAs.

La figure 3.28 montre la variation de l'absorption maximale (à droite) ainsi que la longueur d'onde correspondante (à gauche) des puits quantiques intersousbandes InGaAsSb/GaAs en fonction de la contrainte en compression.

La longueur d'onde d'émission diminue de 28.55 à 8.98 μ m lorsque la contrainte de compression augmente de 0.69 à 2.97% alors que l'absorption maximale augmente de 748.8 à 3990 cm⁻¹.



Figure 3.28. Variation du maximum de l'absorption intersousbande (à droite) et la longueur d'onde correspondante (à gauche) en fonction de la contrainte compressive.

Nos résultats calculés sont comparés à d'autres matériaux tirés de la littérature [143-146], cette comparaison est illustrée sur les figures 3.29 (a) et (b).

La figure 3.29 (a) montre que les structures à puits quantiques InGaAsSb/GaAs peuvent avoir un coefficient d'absorption intersousbande maximal plus élevé que celui obtenu par d'autres matériaux très utilisés tel que l'InGaAs/InP, InGaAsP/InP ainsi que le GaAs/AlGaAs.

Quant à la figure 3.29 (b), elle nous révèle que la valeur de la longueur d'onde correspondante au pic du coefficient d'absorption intersousbande appartient au domaine spectral de l'infrarouge moyen.

La comparaison montre donc que l'InGaAsSb/GaAs peut être un très bon candidat en tant que matériau pour les composants optoélectroniques fonctionnant dans le domaine de l'infrarouge moyen.





Figure 3.29. Comparaison des résultats expérimentaux de différents matériaux avec nos résultats théoriques de la structure intersousbande In_{0.2}Ga_{0.8}As_{0.975}Sb_{0.025}/GaAs, a) L'absorption maximale, b) Longueur d'onde maximale correspondante.

3.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents systèmes émetteurs et récepteurs pouvant émettre dans le moyen infrarouge. Les lasers moléculaires et les lasers à électrons libres sont limités en longueurs d'onde mais ils sont très puissants qu'ils restent utiles pour certaines applications.

Les diodes lasers à semiconducteurs (lasers interbandes) sont limités à 3-4 μ m car ils présentent certains inconvénients:

- ✓ Limitation en longueur d'onde, car l'énergie du photon dépend du gap:
 - Limite chimique
 - La contrainte $\Delta a/a < 2\%$
 - Hétérostructure de type 1

✓ Fonctionnement limité par température à cause de l'effet AUGER.

Les lasers intersoubandes surmontent toutes ces limites et couvrent le domaine spectral du moyen infrarouge grâce à ces intéressantes propriétés:

- ✓ Longueur d'onde d'émission qui varie de λ =2µm jusqu'à l'infrarouge lointain (λ =100µm), car elle est déterminée par le confinement quantique.
- ✓ Possibilité de travailler avec les hétérostructures de type II.
- ✓ Amplification par le super réseau.
- ✓ Très haute mobilité des porteurs.
- ✓ Puissance très élevée.

Nous avons vu aussi dans ce chapitre que les matériaux à base d'antimoniure sont également les meilleurs candidats pour la réalisation des dispositifs optoélectroniques intersousbandes et cela en étudiant les propriétés du coefficient d'absorption ainsi que l'effet des paramètres physiques et optiques sur ce dernier.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir l'intérêt des transitions optiques intersousbandes et leurs propriétés dans les puits quantiques à base de GaNAsBi/GaAs.

CHAPITRE 4

ABSORPTION INTERSOUSBANDE DANS LES PUITS QUANTIQUES GaNAsBi/GaAs

4.1. Introduction

Les semiconducteurs à base de nitrure dilué III-N-V ont suscité beaucoup d'intérêt marqué par de très nombreuses recherches dans les années 1990 et 2000 [147–152] en raison de leurs propriétés électroniques remarquables induites par l'incorporation de l'azote (N). En effet, l'introduction de seulement 1% de N provoque une diminution de l'énergie de bande interdite d'environ 150 meV, dû à une forte perturbation des états de la bande de conduction [153]. Ainsi, le GaNAs permet potentiellement de contrôler une gamme d'énergie importante dans l'infrarouge, tout en variant peu le pourcentage d'azote incorporé c'est-à-dire en restant proche du paramètre de maille du GaAs.

On notera par ailleurs que cet avantage peut devenir un inconvénient si l'incorporation d'azote est mal contrôlée. Malheureusement, on observe une sévère dégradation des propriétés optiques à mesure que la concentration d'azote augmente à cause d'une incorporation non-substitutionnelle et de l'apparition des défauts dans le cristal qui agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatives. La recherche d'alliages toujours plus performants a motivé l'exploration des combinaisons des matériaux III-V.

L'incorporation de bismuth (Bi) en substitution de l'arsenic a ouvert la voie à la famille des bismures dilués, dont les propriétés électroniques singulières permettent d'envisager un large champ d'applications [154]. En effet, en raison de la compensation de la contrainte entre les atomes d'azote relativement petits et les atomes de Bi relativement grands, tel que l'on peut voir sur la figure 4.1, l'introduction du Bi permet de modifier de manière significative l'énergie de bande interdite. L'incorporation de bismuth augmente également le dédoublement spin-orbite Δ_{SO} [155], Ce qui devrait théoriquement permettre de supprimer ou de réduire l'efficacité des recombinaisons non-radiatives de type AUGER ou les pertes IVBA (l'absorption interbande de valence) [156], qui sont la limitation majeure des lasers et des amplificateurs à semiconducteurs dans la gamme des télécommunications optiques et donc d'espérer de réduire efficacement les courants de seuil [157,158]. La bande interdite de Ga(N)AsBi est également moins sensible à la température que les alliages III-V conventionnels [159], ce qui offre un grand potentiel pour des dispositifs avec une stabilité meilleure à la température. Les domaines de l'optoélectronique dans le proche infrarouge, du photovoltaique et de la spintronique pourraient bénéficier du développement de ces alliages.



Figure 4.1: Taille des différents atomes.

Ce chapitre est consacré à l'étude des transitions optiques intersousbandes et leurs propriétés dans les puits quantiques à base de GaNAsBi/GaAs. Dans une première partie, nous donnons un aperçu général sur l'état de l'art des alliages GaNAs et GaAsBi, ensuite, nous rappelons les propriétés des quaternaires GaNAsBi et leurs applications potentielles.

Le modèle d'anticroisement de bande est utilisé pour décrire de manière quantitative la diminution de l'énergie de bande interdite avec l'incorporation d'azote et de bismuth dans le quaternaire GaNAsBi. Dans une deuxième partie, nous allons étudier l'absorption intersousbande dans ces hétérostructures de façon détaillée.

4.2. Définition d'une impureté isoélectronique

La formation d'une impureté isoélectronique est favorisée lorsque l'impureté en question a une électronégativité et une dimension atomique suffisamment différentes de celles de l'atome qu'elle remplace. Le tableau 4.1 dresse les électronégativités et rayons covalents des principaux éléments chimiques les plus utilisés en microélectronique et en optoélectronique.

On y constate déjà que l'azote figure parmi les plus hautes électronégativités et les plus bas rayons covalents (Figure 4.1). Par ailleurs, le tableau 4.2 recense pour sa part les

impuretés isoélectroniques des principaux composés III-V, en identifiant la différence en électronégativité et en dimension atomique entre l'impureté et l'atome qu'elle substitue.

Seuls les éléments étant grandement différents sur ces deux plans forment des impuretés isoélectroniques. Tel est le cas de l'oxygène dans le ZnTe, du phosphore dans le GaN ou du bismuth dans l'InP. L'azote dans le GaAs s'inscrit donc dans cette règle.

Eléments	Electronégativité	Rayon covalent (Å)	
0	3.44	0.65	
Bi	2.02	1.63	
Р	2.19	1.23	
Ν	3.04	0.75	
In	1.78	2.00	

Tableau 4.1. Électronégativité et dimension du rayon covalent de quelques éléments chimiques que l'on retrouve le plus en micro-électronique et en optoélectronique.

Tableau 4.2. Principales impuretés isoélectroniques connues ainsi que la différence relative en électronégativité et en dimension du rayon covalent entre l'impureté et l'élément qu'elle substitue.

Composé	Impureté isoélectronique	Eléments substitué	Différence relative en électronégativité (%)	Différence relative du rayon covalent (%)
ZnTe	O ²²	Те	64	54
InP	Bi ²³	Р	8	33
GaAs	N ¹⁷	As	39	44
GaP	N ¹⁸	Р	39	39
GaAs	Bi ²³	As	7	23

4.3. Alliage GaN_xAs_{1-x}

Utilisant les binaires GaAs et GaN (de gaps directs respectivement 1.424 et 3.51eV), on peut former l'alliage ternaire GaN_xAs_{1-x} (dont la synthèse à faible teneur en N est devenue possible avec l'apparition des cellules plasma au début des années 90), pouvant balayer tout le spectre visible selon la composition *x* d'azote [160].

Les mesures d'absorption et de photoluminescence sont fortement décalées vers l'infrarouge, et une diminution du gap de GaN_xAs_{1-x} due à l'azote incorporé est aussi observée, résultat justifié théoriquement par le large paramètre de courbure qu'a le GaN_xAs_{1-x} (x < 0.05 donc 5%), [160].

L'épitaxie des hétérostructures GaNAs/GaAs est favorisée par le faible désaccord de maille entre GaNAs et GaAs. Si le GaInAs est contraint sur GaAs en compression, le GaNAs l'est sur ceci en tension, le GaNAs est un matériau de gap direct réduit et un bon candidat pour les applications des télécommunications dans la gamme de longueurs d'onde stratégiques 1.3-1.55µm [161].

4.3.1. Modèle d'anticroisement de bande (Conduction Band Anticrossing model: CBAC)

En substituant de l'azote en faible quantité (dopage) à de l'arsenic dans le GaAs, un niveau accepteur dit isoélectronique (du fait que N et As sont de valence identique) est introduit, due au caractère électronégatif de N. Ce niveau d'impureté fortement interagissant avec la bande de conduction du GaAs est localisé dans le GaN_xAs_{1-x} à environ 1.65eV audessus du haut de la bande de valence, donc à 0.23 eV au-dessus du bas de la bande de conduction du GaAs [160].

D'après le modèle d'anticroisement de bande BAC (band anticrossing) proposé par SHAN et al. en 1999 [162], ces niveaux accepteurs dus aux atomes de N isolés dans la matrice GaAs très localisés dans l'espace réel et très délocalisés dans l'espace réciproque conformément à la relation d'HEISENBERG $\Delta x. \Delta k \ge \hbar$, interagissent avec les états délocalisés ou étendus du minimum Γ de la BC de la matrice hôte du GaAs [160,162].

L'interaction des deux types d'états peut être traitée comme une perturbation conduisant à diagonaliser la matrice de l'Hamiltonien (eq 4.1) pour pouvoir trouver les valeurs propres des états de conduction pour une valeur donnée de k:

$$\begin{pmatrix} E_N & V_{NM} \\ V_{NM} & E_M \end{pmatrix}$$
(4.1)

 V_{NM} est l'élément de matrice décrivant l'interaction entre ces deux types d'état couplés $(V_{NM} = C_{NM}.x).$

Cette dernière donne naissance donc à deux sous bandes non paraboliques $E_{+}(k)$ et $E_{-}(k)$ qui sont repoussées respectivement en dessus et en dessous et qui seront données par l'équation [162]:

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \Big[(E_M(k) + E_N) \pm \sqrt{(E_M(k) - E_N)^2 + 4C_{NM}^2 x^2} \Big]$$
(4.2)

Où E_N est l'énergie du niveau de l'atome d'azote isolé, $E_M(k)$ est l'énergie de la bande de conduction du GaAs et C_{NM} est un coefficient de couplage. Cette interaction est d'autant plus forte que le nombre d'atomes d'azote dans la matrice de GaAs est élevé, x est la fraction d'azote.

La figure 4.2 illustre le diagramme E(k) de GaN_xAs_{1-x}. L'effet de l'azote sera beaucoup plus intense sur la bande de conduction que la bande de valence. L'ajout de l'azote cause l'éclatement de la bande de conduction en deux sous bandes E_+ et E_- . Plus la concentration d'azote augmente, plus ces deux sous niveaux se repoussent et donc plus le minimum de la bande de conduction E_- de l'alliage formé diminue, aussi ça influe sur l'aplatissement de ces deux sousbandes.



Figure 4.2: Diagramme E(k) de GaN_xAs_{1-x} pour différentes valeurs de x (0.005, 0.025 et 0.05).

Les valeurs de E_+ et E_- , calculées en fonction de la concentration de N pour le GaNAs sont illustrées sur la Figure 4.3. Les valeurs expérimentales prises de la littérature telles indiquées dans la légende sont aussi inclues. Il y'a une très bonne concordance entre les valeurs calculées théoriquement et celles expérimentales.



Figure 4.3: Les sous bandes E_{-} et E_{+} en fonction de la concentration de N pour GaN_xAs_{1-x} sur substrat GaAs, selon le modèle BAC.

D'après le modèle d'anticroisement de bande, c'est donc la répulsion de E_N et de $E_M(k)$ qui serait à l'origine de la réduction de l'énergie de bande interdite due à l'incorporation d'azote et donc du fort paramètre de courbure de l'alliage GaNAs [163].

En supposant que les paramètres de GaNAs sont obtenus par interpolation linéaire des paramètres du GaAs et du GaN, les valeurs de l'énergie de la bande interdite non contrainte et contrainte sont tracées sur la figure 4.4, ainsi que les points expérimentaux obtenus de la littérature et déterminés par différentes techniques de spectroscopie optique, à 300 K [148,149, 164, 165].



Figure 4.4: Variation de l'énergie de bande interdite du GaN_xAs_{1-x} en fonction de la composition d'azote.

En définitive, ce modèle permet de décrire de manière phénoménologique de nombreuses propriétés des nitrures à faible bande interdite, et ce de façon simple. Néanmoins, il ne fait pas l'unanimité car il soulève certains problèmes physiques:

La bande E. a un caractère plutôt délocalisé d'après le modèle d'anticroisement de bande. Or, des études, qu'elles soient expérimentales [166,167] ou théoriques [168], tendent à montrer que cette bande présente un caractère très localisé.

Par ailleurs, des calculs menés par MATTILA et al. [169] ont montré que la formation des bandes E- et E+ était plutôt due à une interaction entre les bandes de conduction Γ et *L*, qui augmenterait avec le pourcentage d'azote. En outre, JONES et al. [170] ont montré que la faible dépendance en pression de la bande E. pouvait être expliquée par une interaction entre les bandes de conduction Γ et *X*, sans nécessairement faire intervenir le niveau de l'atome d'azote isolé. Des études expérimentales [171,172] vont également dans le sens d'un mélange des états des bandes de conduction Γ , *L*, et *X*, alors que d'autres [173,174] montrent au contraire que ces interactions jouent un rôle très peu significatif dans la modification de la structure de bande par rapport à l'interaction entre les états étendus de la bande de conduction Γ et les états localisés de l'atome d'azote isolé. Le modèle d'anticroisement de bande ne prend en compte, dans l'interaction avec la bande de conduction de la matrice, que le niveau induit par l'atome d'azote isolé. Or, à moins d'avoir des dopages très faibles, l'atome d'azote est rarement isolé: statistiquement, dans son environnement local, se trouve un autre atome d'azote. La présence des deux atomes d'azote va changer l'énergie du niveau isoélectronique accepteur, ce qui n'est pas du tout pris en compte par le modèle d'anticroisement de bande.

4.3.2. La masse effective

Comme on a pu le constater sur la figure 4.2, la bande de conduction E. de l'alliage GaN_xAs_{1-x} est fortement non parabolique et de courbure plus faible que s'il n'y avait pas d'azote. On s'attend donc à ce que la masse effective des électrons dans ces alliages augmente fortement avec la concentration d'azote (voir figure 4.5) et ce d'autant plus que la bande de conduction E.(k) est peuplée. La masse effective est obtenue par l'expression suivante:

$$m_e^*(GaN_xAs_{1-x}) = 2m_e^*(GaAs) \left/ \left(1 - \frac{E_C - E_N}{\sqrt{(E_C - E_N)^2 + 4V_{NM}^2 x}} \right)$$
(4.3)



Figure 4.5: Variation de la masse effective du GaN_xAs_{1-x} en fonction de x.

4.3.3. Contrainte et épaisseur critique

Pour quantifier les limites de contrainte-épaisseur associées à chacun des matériaux constituant la structure du dispositif et fournir des critères pour la croissance de couches contraintes de haute qualité et de puits quantiques, nous avons calculé la contrainte ainsi que l'épaisseur critique h_c associée aux alliages GaN_xAs_{1-x} développés pseudomorphiquement sur GaAs et que nous ayons présenté, respectivement, sur les figures (4.6) et (4.7).

La figure 4.6 révèle que l'addition de l'azote mène à une augmentation de la contrainte de tension dans le plan des couches (*oxy*) alors qu'elle mène à une contrainte de compression dans la direction de croissance



Figure 4.6: La contrainte en fonction de la composition d'azote pour GaNAs/GaAs.

La figure 4.7 décrit l'évolution de l'épaisseur critique en fonction de la concentration en azote pour GaNAs/GaAs calculée par le modèle de MATTEWS et BLAKESLEE [45], décrit dans le chapitre 1, et le modèle de FISHER [175]. Dans le premier modèle, le plus souvent utilisé, on suppose qu'à l'équilibre thermodynamique, les dislocations de rattrapage ont pour

origine des dislocations préexistantes dans le substrat qui vont émerger dans la couche épitaxiée. Quant au deuxième modèle, Il prend en compte les interactions élastiques entre les dislocations. Ce modèle permet de mieux comprendre le mécanisme qui régit la relaxation de contrainte et la propagation des défauts dans les hétérostructures contraintes. De plus, il prédit assez correctement l'épaisseur critique de la couche contrainte.

Les deux modèles prédisent que lorsqu'on augmente la concentration de l'azote cela influe sur l'épaisseur critique et mène à une diminution de cette dernière.



Figure 4.7: Epaisseur critique en fonction de N pour GaNAs/GaAs.

4.4. Alliage GaAs_{1-y}Bi_y

Les alliages à base de GaAsBi ont été utilisés pour fabriquer la zone active des diodes électroluminescentes [176, 177], des lasers pompés optiquement [178] et électriquement [179] ont pu leur aussi, être réalisés. En outre, le faible coefficient de température ($\Delta E_g/\Delta T$) diminue la quantité de refroidissement et la consommation d'énergie globale nécessaire pour ces lasers. La figure 4.8 illustre un des intérêts de ces alliages. Nous y voyons que le ternaire GaAsBi permet de couvrir la gamme des longueurs d'ondes 1.3-1.55 µm. Plusieurs travaux ont montré la possibilité et la potentialité de l'utilisation des semiconducteurs à base de GaAsBi comme des antennes photoconductrices: sources et/ou détecteurs THz dont les performances sont meilleures que celles fabriquées à base de Lt-GaAs [180]. Ainsi l'ajout de Bi offre une possibilité de réduire la consommation en énergie des hétérojonctions des transistors bipolaires (HBT) [33,156,181]. Par ailleurs, les travaux réalisés par R.D.RICHARDS et al [182], montrent le potentiel des dispositifs à base de puits quantiques multiples de GaAsBi/GaAs comparés à des dispositifs à base d'InGaAs/GaAs.



Figure 4.8: Energie de bande interdite d'alliage à base de (Ga,In,As,Bi,...) en fonction du paramètre de maille [183].

4.4.1. Modèle d'anticroisement de bande (VBAC)

Une détermination correcte des états de valence nécessite la prise en compte des interactions entre les trois composantes (HH, LH et SO) de la bande de valence. L'interaction des atomes d'impureté du bismuth avec la bande de valence du semiconducteur hôte correspondant a été décrite par un hamiltonien 12×12 , qui comprenait 6 états de type p de l'atome de réseau semiconducteur et les 6 états de type p localisés des atomes d'impureté ajoutés. Les états de valence sont déterminés donc par la diagonalisation de la matrice 12x12 résultant de l'inclusion des niveaux d'impuretés liées au Bi, E_{Bi} et E_{Bi-SO} . Au point Γ , où k = 0, la matrice 12×12 peut s'écrire comme suit [184]:

La matrice 12x12 peut être réduite en deux sous matrice 4x4:

$$H_{R} = \begin{pmatrix} H/L & 0 & V & 0 \\ 0 & S & 0 & V \\ V & 0 & E_{Bi} & 0 \\ 0 & V & 0 & E_{Bi-SO} \end{pmatrix}$$
(4.5)

Avec

$$H = L = \Delta E_{VBM}. \, y \tag{4.6}$$

$$S = \frac{1}{2}(H + L) - \Delta_{SO} - \Delta E_{SO}.y$$
(4.7)

$$V = C_{Bi}\sqrt{y} \tag{4.8}$$

La solution de l'Hamiltonien réduit donne six valeurs propres doublement dégénérées en raison de l'éclatement des bandes HH, LH et SO en sous bandes, leurs valeurs correspondantes E₊ et E₋ sont données par les équations suivantes:

$$E_{HH_{\pm}} = 0.5 \left(H + E_{Bi} \pm \sqrt{(H - E_{Bi})^2 + 4V^2} \right)$$
(4.9)

$$E_{LH_{\pm}} = 0.5 \left(L + E_{Bi} \pm \sqrt{(L - E_{Bi})^2 + 4V^2} \right)$$
(4.10)

$$E_{SO_{\pm}} = 0.5 \left(S + E_{Bi-SO} \pm \sqrt{(S - E_{Bi-SO})^2 + 4V^2} \right)$$
(4.11)

V est un terme de couplage entre la BV de la matrice hôte et le niveau des impuretés liés au Bi, $E_{Bi} = 0.4 \ eV$ et $E_{Bi-SO} = 1.9 \ eV$, C_{Bi} est un paramètre d'ajustement qui égale 1.55 eV et *y* la concentration du Bi, $\Delta E_{VBM} = 0.8 \ eV$ et $\Delta E_{SO} = -1.1 \ eV$. Les alignements de bord de la bande de valence déterminés par VBAC sont illustrés dans les figures 4.9, 4.10 et 4.11. La forte interaction entre les bandes des trous lourds et légers et l'état Bi localisé entraîne un



déplacement important vers le haut des bandes E₊ (HH/LH) résultantes avec une concentration croissante de Bi.

Figure 4.9: Les sousbandes E_{HH-} et E_{HH+} en fonction de la concentration de Bi.



Figure 4.10: Les sousbandes E_{LH} et E_{LH^+} en fonction de la concentration de Bi.



Figure 4.11: Les sous bandes E_{SO^+} et E_{SO^+} en fonction de la concentration de Bi.

Le non linéarité des énergies E_{-} est la principale cause de la courbure de la bande interdite observée dans le GaBi_yAs_{1-y}.

4.4.2. Contrainte et épaisseur critique

Contrairement à l'alliage GaNAs et vu la grande taille de l'atome du bismuth par rapport à celles du matériau hôte et celle de l'azote, cette fois ci, l'épitaxie des couches GaAsBi sur un substrat GaAs mène à une contrainte en compression dans le plan des couches alors qu'elle mène à une tension dans la direction de la croissance tel que l'on peut voir sur la figure 4.12. Si l'on compare les figures 4.6 et 4.12, on note qu'une incorporation de 8.4% de Bi est nécessaire pour amener environ 1% de contrainte en compression dans le GaBi_yAs_{1-y}, alors qu'il il n'est nécessaire que de 4.8% de N pour avoir environ 1% de déformation en tension dans le GaN_xAs_{1-x}. Ceci est dû au fait que la différence de taille entre un atome de N et un atome As est plus grande que celle entre un atome de Bi et un atome de As, de sorte que $|\varepsilon_{xx}|$ dans une couche de GaN_xAs_{1-x} est plus grande que celle d'une couche de GaBi_yAs_{1-y} lorsque x = y (si x = y = 0.03, on aura une valeur de ε_{xx} (*GaAsBi*) = 0.3% alors que pour le GaNAs, la valeur est ε_{xx} (*GaNAs*) = 0.6%). L'ajout du bismuth même en petite quantité cause la diminution de la valeur de l'épaisseur critique comme nous révèle la figure 4.13.



Figure 4. 12: La contrainte en fonction de la fraction de bismuth pour GaAsBi/GaAs.



Figure 4.13: Epaisseur critique en fonction de la fraction de Bi pour le GaAsBi/GaAs.

4.4.3. Energie de la bande interdite et décalage spin orbite

Les calculs ont prédit que le décalage spin-orbite augmente avec l'augmentation du nombre atomique (Z) des éléments du groupe V dans les semiconducteurs III-V [185], en raison de la dépendance Z de l'interaction spin-orbite dans les atomes constitutifs (puisqu'un grand nombre atomique signifie une plus grande charge électrique et donc un plus grand champ magnétique). Des calculs complets montrent que l'interaction spin-orbite s'effectue suivant Z^4 [186, 187].

Les résultats des calculs du Δ_{SO} pour différents matériaux Ga-V sont représentés sur la figure 4.14. Les calculs prédisent que le GaBi, présente un décalage spin-orbite beaucoup plus grand que n'importe quel autre matériau Ga-V (Comparé au Δ_{SO} de GaAs 0,34 eV, le Δ_{SO} de GaBi est beaucoup plus grand 2,15 eV [186]).

Il a donc été proposé d'ajouter du bismuth aux alliages III-V existant afin d'accroître considérablement le décalage spin-orbite [187,188]. Ceci a été démontré expérimentalement dans les mesures d'alliages GaAsBi dilués [155,189].



Figure 4. 14: Variation du Δ_{SO} en fonction du nombre atomique Z pour des matériaux Ga-V [187].

Nous avons également calculé l'énergie de bande interdite contraint de ce ternaire sur substrat de GaAs. L'équation 4.12 donne l'expression du gap non contraint de l'alliage GaAs_{1-y}Bi_y, (y étant la concentration du bismuth), la valeur du paramètre de BOWING ($C_{\text{Bi}}=1.6 \text{ eV}$) étant prise de la référence [33]:

$$E_{g(GaAsBi)} = (1 - y) \cdot E_{g(GaAs)} + y \cdot E_{g(GaBi)} - 1.6 \cdot y \cdot (1 - y)$$
(4.12)

 $E_{g(GaAs)}$ et $E_{g(GaBi)}$ sont, respectivement, les énergies de gap des binaires GaAs et GaBi, leurs valeurs sont données dans l'Annexe 1.

La figure 4. 15, montre les variations de l'énergie de la bande interdite et du décalage spin-orbite des alliages GaAsBi en fonction de la concentration du bismuth. Les valeurs expérimentales prises de la littérature, effectuées selon la spectroscopie de photoluminescence (PL) et la photoréflectance (PR), sont également indiquées [33,155, 158, 181,189-192].

On remarque un très bon accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux pour des compositions allant jusqu'à ~ 12% de bismuth. Comme dans le cas des alliages de N, une petite quantité de Bi incorporé a un effet important sur la bande interdite, tel que l'on peut voir sur la figure 4.15, On aura une réduction significative de l'énergie de la bande interdite (E_g) d'environ 90 meV pour une incorporation seulement de 1% de Bi dans la matrice GaAs.

Cette réduction d'énergie de la bande interdite dans le GaAsBi s'accompagne d'une forte augmentation de l'énergie du couplage spin-orbite (Δ_{SO}) de l'ordre de 45 meV pour 1% de Bi. Pour des fractions de Bi d'environ 10.2% (le point de croisement est 10.5% dans la référence [156]), l'énergie de couplage spin-orbite est de l'ordre de 800 meV et dépasse l'énergie de bande interdite (voir figure 4.15).

Cet alliage ouvre donc des possibilités de suppression de la recombinaison d'AUGER (CHSH) dans des dispositifs fonctionnant dans le domaine de l'infrarouge proche ou moyen. On constate aussi que les valeurs simulées sont relativement en bon accord avec les valeurs expérimentales.



Figure 4. 15: Variation de l'énergie de gap E_g et du spin-orbite Δ_{SO} en fonction de la concentration du Bi pour GaAsBi.

4.5. Alliage $GaN_xAs_{1-x-y}Bi_y$

Sur la figure 4. 16, nous avons représenté le schéma d'un laser à base GaNAsBi/GaAs. Le dispositif est constitué de deux barrières GaAs, un puits quantique GaNAsBi qui sera sandwiché entre ces deux barrières, deux miroirs FABRY-PÉRROT, couches de métallisation pour pouvoir faire l'injection électrique afin d'avoir une émission des photons dans la zone active qui seront piéger dans la cavité FABRY-PÉRROT et en faisant un pompage optique, on aura l'émission laser voulue.



Figure 4.16: Schéma de dispositive laser de type GaNAsBi/GaAs.

4.5.1. Modèles CBAC et VBAC

La structure de bande du matériau GaNAsBi peut être décrite par le modèle d'anticroisement, la bande de conduction et la bande de valence peuvent être traitées indépendamment suivant les équations suivantes [192]:

$$E_{-} = \frac{E_{CB} + E_{N}}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_{CB} + E_{N}}{2}\right)^{2} + V_{NM}^{2}x}$$
(4.13)

$$E_{+}^{HH} = \frac{E_{HH} + E_{Bi}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_{HH} + E_{Bi}}{2}\right)^2 + V_{Bi}^2 y}$$
(4.14)

Avec:

$$E_{CB} = E_{CB}(GaAs) - \alpha_{Bi}y - \alpha_N x + a_c \varepsilon_H.$$
(4.15)

$$E_{HH} = E_{HH}(GaAs) + \kappa_{Bi}y + \kappa_N x + a_v \varepsilon_H + b_v \varepsilon_U.$$
(4.16)

$$E_{LH} = E_{LH}(GaAs) + \kappa_{Bi}y + \kappa_N x + a_v \varepsilon_H - b_v \varepsilon_U.$$
(4.17)

$$E_{SO} = E_{SO}(GaAs) - \gamma_{Bi}y - \gamma_N x + a_v \varepsilon_H.$$
(4.18)

 $\alpha_{Bi}, \kappa_{Bi}, \gamma_{Bi}, \alpha_N, \kappa_N et \gamma_N$, sont des constantes de valeurs: 2.82, 1.01, 0.55, -1.51, 1.36 et -1.53 eV, respectivement [192]. Les constantes a_c et a_v sont les potentiels de déformation respectivement en bande de conduction et en bande de valence caractérisant la variation de l'énergie de bande interdite amenée par la déformation hydrostatique ε_H et la déformation uniaxiale ε_U .

Les variations des différentes énergies des sous bandes de conduction en fonction de la fraction molaire de l'azote ainsi que celles de la bande de valence fonction de fraction molaire en Bi sont présentées sur les figures 4.17 (a), (b), (c) et (d), respectivement.

La combinaison du mouvement ascendant de la sous-bande HH₊ et de l'abaissement de la bande de conduction $E_{C_{-}}$ contribue à la réduction significative de la bande interdite observée dans le GaNAsBi.





Figure 4. 17: Position des sous bandes: a) BC en fonction de la concentration de N, b) HH, c) LH et d) SO en fonction de la concentration du Bi.

4.5.2. Contrainte et épaisseur critique

Dans l'alliage $GaN_xAs_{1-x-y}Bi_y$, l'azote est beaucoup plus petit et le bismuth beaucoup plus grand que l'arsenic qu'ils substituent, cette différence de taille se répercute sur le paramètre de maille du $GaN_xAs_{1-x-y}Bi_y$ épitaxié sur un substrat GaAs et à son tour répercute sur la contrainte.

Nous avons simulé la contrainte dans le plan (x,y) (courbe iso-contrainte figure 4.18) ainsi que l'épaisseur critique (figure 4.19). La surface des valeurs positives représente la zone des couplets (x, y) menant à une tension, et celle des valeurs négatives sont les couplets (x, y)de compression et la ligne (0) représente l'accord de maille. Pour les structures à puits quantiques GaN_xAs_{1-x-y}Bi_y/GaAs, la relation liant les concentrations x (azote) et y (bismuth) pour avoir une adaptation en maille est la suivante [193]:

$$x = 0.58y \tag{4.19}$$

La figure 4.19 nous donne la possibilité d'avoir toutes les combinaisons possible pour connaitre la valeur de l'épaisseur critique.



Figure 4. 18: Variation de la contrainte en fonction de N et Bi pour le GaNAsBi/GaAs.



Figure 4. 19: Variation de l'épaisseur critique en fonction de N et du Bi pour le GaNAsBi/GaAs.

4.5.3. Energie de bande interdite et décalage spin-orbite

Sur la figue 4. 20, nous avons illustré l'évolution de l'énergie de la bande interdite pour la structure GaN_xAs_{1-x-y}Bi_y/GaAs en fonction de la composition x (N) et y (Bi) à température ambiante. L'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la teneur en azote et en bismuth. La réduction de la bande interdite est principalement due à la diminution du minimum de la bande de conduction à cause de l'interaction anticroisement de la bande de conduction et à l'augmentation du maximum de la bande de valence due à l'interaction anticroisement de la bande de valence comme nous avons vu précédemment sur la figure 4. 17. À titre de comparaison, nous avons également incorporé dans la figure 4. 21, l'énergie de la bande interdite E_g (y) et le décalage spin-orbite Δ_{SO} (y), ainsi que certaines valeurs expérimentales de E_g et Δ_{SO} illustrées dans la littérature [33,155, 189,194]. Notons que nos calculs concordent bien avec les résultats expérimentaux. On constate que la réduction de E_g s'accompagne d'une augmentation de Bi. D'autre part, un croisement entre E_g et Δ_{SO} (environ





Figure 4. 20: Variation de l'énergie de la bande interdite du GaNAsBi/GaAs en fonction des compositions N et Bi.



Figure 4.21: Comparaison entre l'énergie E_g et Δ_{SO} du GaNAsBi.

4.5.4. Taux de confinement (Q_c, Q_v) et masse effective

La figure 4. 22, présente les courbes iso- Q_c (band offset ratio de la BC) à T=300K de la structure GaNAsBi/GaAs en fonction des compositions d'azote et du bismuth. Comme le montre cette figure, l'augmentation des fractions molaires en N augmente le Q_c alors que celle du Bi mène à la diminution du Q_c . On remarque que l'ajout de petites valeurs de l'azote et du bismuth donne de très bonnes valeurs ce qui est souhaitable pour les dispositifs optoélectroniques.



Figure 4. 22. Variation de Q_c en fonction des compositions N et Bi.

De même, nous avons représenté sur la figure 4.23 la variation du Q_v (band offset ratio de la BV) à T=300K de la structure GaNAsBi/GaAs en fonction des compositions d'azote et du bismuth. Les deux concentrations en un effet contraire sur le Q_v que celui sur le Q_c .

A partir des figures 4. 22 et 4.23, on peut constater que le GaNAsBi prouve un très bon confinement même à des valeurs trop petites des concentrations ce qui est souhaitable.

La figure 4.24 révèle la variation de la masse effective du GaNAsBi en fonction de la composition du bismuth pour différentes valeurs d'azote. On remarque bien que la masse effective a un comportement non linéaire en fonction de ces deux concentrations x et y.



Figure 4. 23. Variation de Qv de GaNAsBi/GaAs en fonction des compositions N et Bi.



Figure 4. 24. Variation de la masse effective du GaNAsBi en fonction de la composition du bismuth pour différentes valeurs d'azote.

Sur les figures 4. 25 a, b et c, nous avons tracé les énergies de confinement d'électrons correspondant à la vallée Γ pour la structure à puits quantique GaNAsBi/GaAs en fonction de la largeur de puits pour différentes fractions d'azote et de bismuth.

Il est clair que les énergies de confinement quantique augmentent avec la réduction de la largeur du puits.

Nous pouvons également constater que le nombre de niveaux augmente avec l'augmentation de la largeur du puits. Ces résultats montrent que la quantification d'énergie augmente avec l'augmentation des concentrations d'azote et de bismuth dans le puits.

La figure 4.25 révèle également que l'augmentation de la concentration en azote augmente le nombre des niveaux, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'incorporation de quelques pour cent d'azote induit un décalage important vers le bas du bord de la bande de conduction, ce qui signifie que l'azote influence principalement la bande de conduction alors que le bismuth n'a pas d'effet sur le nombre de niveaux dans la bande de conduction.





Figure 4. 25. Niveaux des énergies de confinement des électrons correspondant à la vallée Γ pour: a) GaN_{0.02}As_{0.93}Bi_{0.05}/GaAs, b) GaN_{0.05}As_{0.9}Bi_{0.05}/GaAs et c) GaN_{0.05}As_{0.87}Bi_{0.08}/GaAs en fonction de la largeur du puits à T = 300K.
La figure 4.26 illustre la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et de plusieurs fractions molaires d'azote pour les puits quantiques $GaN_xAs_{0.97-x}Bi_{0.03}/GaAs$ de largeur L_p=70 Å à T=300K. Les transitions intersousbandes auront lieux entre les états confinés de la première sous-bande d'électrons E_1 et la seconde E_2 . On peut constater que le coefficient d'absorption intersousbande diminue lorsque la concentration en azote augmente.

La figure 4. 26, montre clairement que la plage des longueurs d'ondes d'émission décale vers des longueurs d'ondes plus grandes.



Figure 4. 26. Variation du coefficient d'absorption de la structure $GaN_xAs_{0.97-x}Bi_{0.03}/GaAs$ en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations en azote.

La figure 4.27, présente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde d'émission λ et plusieurs concentrations de bismuth pour la structure GaN_{0.01}As_{0.99-y}Bi_y/GaAs avec L_p=60 Å à T=300K. Les pics d'absorption augmentent lorsque es valeurs du Bi augmentent et la plage de longueurs d'onde d'émission décale vers une longueur d'onde supérieure.



Figure 4.27. Variation du coefficient d'absorption de la structure GaN_{0.01}As_{0.99-y}Bi_y/GaAs en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de bismuth.

Sur la figure. 4.28, nous étudions l'effet de la largeur du puits sur le coefficient d'absorption intersousbande. Les spectres d'absorption de la structure $GaN_{0.025}As_{0.945}Bi_{0.03}/GaAs$ pour des largeurs de puits variantes de 40 à 90 Å à la température ambiante sont tracés.

Il est à noter que le pic du spectre d'absorption intrabande augmente lorsque la largeur du puits quantique augmente.

On remarque également que la longueur d'onde correspondante est décalée vers des valeurs élevées et que la largeur de raie spectrale devient plus large.



Figure 4.28. Variation du coefficient d'absorption de la structure GaN_{0.025}As_{0.945}Bi_{0.03}/GaAs en fonction de la longueur d'onde pour différentes largeur du puits.

4.6. Conclusion

Nous avons mené dans ce chapitre une étude par simulation des matériaux et alliages à base de: GaNAs, GaAsBi et GaNAsBi. Nous avons ainsi étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces matériaux. Le modèle d'anticroisement de bandes permet néanmoins de décrire quantitativement l'évolution de l'énergie d'émission avec l'incorporation, respective, d'azote et du bismuth dans le matériau hôte. L'atome d'azote est très différent de l'atome du bismuth auquel il se substitue (électronégativité, taille). Ces différences sont à l'origine de la diminution drastique de l'énergie de bande interdite avec l'incorporation d'azote et du bismuth dans le matériau hôte. Les atomes N ont un effet marquant sur la bande de conduction alors que le Bi a un effet remarquable sur la bande de valence. Les effets des différentes compositions de Bi et de N sur les propriétés intersousbandes ont également été systématiquement étudiés, notamment la structure de la bande et le coefficient d'absorption. Les résultats calculés indiquent le changement significatif induit par l'incorporation de Bi et de N à savoir les longueurs d'ondes de fonctionnement. Nous pensons que nos résultats calculés seront utiles pour les applications de

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons procédé à une étude théorique des structures laser à base d'hétérostructures quantiques contraintes d'alliages ternaires $GaN_xAs_{1-x}/GaAs$ et $GaBi_yAs_{1-y}/GaAs$ ainsi que les quaternaires: $In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ et $GaN_xAs_{1-x-y}Bi_y/GaAs$. Une meilleure compréhension des propriétés de ces matériaux constitue une étape nécessaire à l'obtention de dispositifs dont les caractéristiques sont optimisées.

Nous nous sommes donc intéressés aux propriétés structurales et de bandes de ces matériaux et leurs variations en fonction de la composition d'alliage (x, y) tels que: les paramètres de mailles, les énergies de gap et des différentes bandes, ainsi que les masses dans ces bandes. Nous avons mis en évidence l'importance des effets de la contrainte ainsi que la température sur le gain optique.

Nous avons démontré qu'une détérioration des propriétés optiques se produit lorsqu'on incorpore une faible quantité d'azote et de bismuth dans des hétérostructures quantiques de type GaNAs/GaAs, GaBiAs/GaAs et GaNAsBi/GaAs, bien au-delà de ce qui est observé dans les alliages III-V courants. Cela a été démontré en utilisant le modèle BAC qui est un modèle empirique simple qui décrit relativement bien l'évolution des énergies de transitions optiques principales des nitrures dilués.

D'autre part, il a été observé qu'en se basant sur les transitions intersousbandes qui seront à la base des lasers à cascade quantiques, qu'il sera possible d'optimiser l'absorption et d'ajuster la longueur d'onde voulue en jouant sur la taille du puits quantique et les concentrations des compositions des alliages.

La physique de ces matériaux aux propriétés très particulières offre encore un large champ d'investigation dans le domaine infrarouge proche et moyen. Il existe de nombreuses autres études ainsi que d'expériences qui peuvent être réalisées pour mieux comprendre les systèmes InGaAsSb ainsi que GaNAsBi. Il serait important de vérifier expérimentalement les prédictions faites par notre étude. Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Nous pouvons par exemple citer la poursuite de l'étude visant le développement de lasers ou détecteurs à cascade quantique.

Ces alliages ne sont pas les seuls et il serait possible de faire de même avec les phosphures et les alliages comprenant de l'aluminium.

ANNEXE A

Cette annexe a pour but de rappeler les principaux paramètres utilisés dans ce manuscrit ainsi que les expressions d'interpolation linéaire.

A.1. Paramètres utilisés dans les calculs

Paramètres	GaAs	GaSb	GaN	InAs	InSb	GaBi
<i>a</i> (Å)	5.653	6.095	4.50	6.058	6.479	6.324
$\Delta_0 (eV)$	0.341	0.82	0.017	0.390	0.81	2.15
$a_c (\mathrm{eV})$	-7.17	-9	-2.20	-5.08	-15	-6.85
$a_{v}(eV)$	1.16	0.79	5.20	1.00	0.36	0.79
<i>b</i> (eV)	-2.0	-2.0	-2.2	-1.8	-2.1	-2.0
<i>C</i> ₁₁ (Gpa)	122.1	88.38	293	83.29	66.08	119.2
C_{12} (Gpa)	56.6	40.27	159	45.26	35.31	59.9
γ 1	6.98	13.4	2.67	20.00	34.8	13.4
γ2	2.06	4.7	0.75	8.50	15.5	4.7
$m_e(m_0)$	0.0632	0.039	0.13	0.0213	0.013	0.039
$m_{hh}(m_0)$	0.5	0.37	0.806	0.517	0.38	0.25
$m_{lh}(m_0)$	0.088	0.043	0.205	0.024	0.014	0.043
$E_g (eV)$ à 300K	1.424	0.72	3.24	0.354	0.17	-1.45
$E_{\rm vav}~({\rm eV})$	-6.92	-6.25	-6.5	-6.67	-6.09	-6.28

Tableau A.1: Paramètres physiques utilisés dans les calculs [90, 195, 196].

A.2. Expression des paramètres

A.2.1 Les ternaires

Les alliages (AB_xC_{1-x}), composés par les deux binaires AB et AC, sont appelés ternaires dont les propriétés dépendent de la composition x. Les paramètres Δ_0 , m_e , m_{lh} , m_{hh} , a, C_{11} , C_{12} , a_v , b_v et dE_g/dP sont déterminés à partir de relations type loi de Végard. Soit P un des paramètres ci-dessus, on a:

$$P_{ABC} = x \cdot P_{AB} + (1 - x) \cdot P_{AC} \tag{A.1}$$

A.2.2 Les quaternaires

Un quaternaire est de la forme générale ABCD est composé par les différents binaires dont en pourra utiliser leurs paramètres afin de calculer ceux de ce dernier selon la manière suivante:

• quaternaire type $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$

$$P_{ABCD} = x.y.P_{AC} + x.(1-y).P_{AD} + (1-x).y.P_{BC} + (1-x).(1-y).P_{BD}$$
(A.2)

• quaternaire type $A_x B_y C_{1-x-y} D$

$$P_{ABCD} = x.P_{AD} + y.P_{BD} + (1 - x - y).P_{CD}$$
(A.3)

A.3. Gap contraint

Les expressions du gap contraint s'écrivent [197]:

$$E_{ghh}^c = E_{gh}^{nc} + \Delta E_c + \Delta E_{hh} + Q_{hh}$$
(A.4)

$$E_{glh}^c = E_{glh}^{nc} + \Delta E_c + \Delta E_{lh} + Q_{lh} \tag{A.5}$$

$$\Delta E_c = 2. a_c \cdot \left(1 - \frac{c_{12}}{c_{11}}\right) \varepsilon \tag{A.6}$$

$$\Delta E_{hh} = -2. \, a_{v} \cdot \left(1 - \frac{c_{12}}{c_{11}}\right) \varepsilon \tag{A.7}$$

$$\Delta E_{lh} = \Delta E_{hh} \tag{A.8}$$

$$Q_{hh} = -b.\left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon\tag{A.9}$$

$$Q_{lh} = \frac{1}{2} [\Delta - \delta - \xi] \tag{A.10}$$

$$\xi = \sqrt{\Delta^2 + 2.\Delta\delta + 9.\delta^2} \tag{A.11}$$

$$\Delta = -1.5. E_{cis} + 0.5. \Delta_{SO}. \delta_0 \tag{A.12}$$

$$\delta_0 = \left[1 - \sqrt{1 + 2\frac{E_{cis}}{\Delta_{so}} + 9\frac{E_{cis}}{\Delta_{so}^2}}\right]$$
(A.13)

où Δ_{SO} est le doublement spin-orbite, E_{cis} est la variation d'énergie due à la composante de cisaillement donnée par:

$$E_{cis} = b. \left(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}\right) \tag{A.14}$$

ANNEXE B

MÉTHODE DE CALCUL DES ÉNERGIES DE QUANTIFICATION ET DE TRANSITION

Pour déterminer les énergies de quantification dans un puits quantique il faut résoudre l'équation de Schrödinger dans le puits, il existe une approximation très utilisée dans les composants optoélectroniques, c'est l'approximation de BEN-DANIEL-DUKE [198], elle donne la formulation suivante:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{m_e^*}\frac{\partial}{\partial z}\right) + \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m_e^*} + V_c(z)\right)\varphi(z) = E\varphi(z) \tag{B.1}$$

Cette forme n'a pas une solution analytique, car la masse effective m_e^* et le potentiel V(z) varient en fonction de l'axe z, mais il existe plusieurs méthodes de calcul des états liés et des bandes d'énergies dans les hétérostructures, il y'a celle qui sont purement numériques, comme les différence finies et les éléments finies, ou bien semi analytique comme la méthode des ondes planes, la matrice de transfert et la méthode de GALERKIN.

Cette annexe donne une brève présentation des méthodes les plus utilisées. En premier, on présente la méthode des différences finies, puis la matrice de transfert ensuite nous abordons la méthode de GALERKIN.

B.1. Méthode des différences finies:

C'est une technique numérique de résolution des équations différentielles aux dérivées partielles, elle s'applique sur des équations discrétisés par le développement de TAYLOR. Prenons l'exemple d'une fonction *f*. Si f(z) est univoque, continue et indéfiniment dérivable dans \mathbb{R} , on démontre qu'il existe un réel ξ ($z < \xi < z + \Delta z$) tel que [199]:

$$f(z + \Delta z) = f(z) + \Delta z. f'(z) + \dots \frac{(\Delta z)^n}{n!} \cdot f^n(z) + \frac{(\Delta z)^{n+1}}{(n+1)!} \cdot f^{(n+1)} f(\xi)$$
(B.2)

De même:

$$f(z - \Delta z) = f(z) - \Delta z. f'(z) + \frac{(\Delta z)^2}{2!} f'' + \cdots$$
(B.3)

De ces deux relations on peut déduire trois expressions pour f'(z):

$$f'(z) = \frac{f(z+\Delta z)-f(z)}{\Delta z} + 0(\Delta z)$$
 décentrée avant (B.4)

$$f'(z) = \frac{f(z) - f(z - \Delta z)}{\Delta z} + 0(\Delta z)$$
 décentrée arrière (B.5)

$$f'(z) = \frac{f(z+\Delta z) - f(z-\Delta z)}{2.\Delta z} + 0(\Delta z^2) \text{ dérivée centrée}$$
(B.6)

Et pour la dérivée seconde, on a l'approximation:

$$f''(z) = \frac{f(z + \Delta z) + f(z - \Delta z) - 2f(z)}{\Delta z^2} + 0(\Delta z^2)$$
(B.7)

Où $0(\Delta z)$ est le terme d'erreur. Pour l'équation de Schrödinger (B.1) discrétisée sur un maillage uniforme $z_i = z$, $z_{i+1} = z + \Delta z$, $z_{i-1} = z - \Delta z$.

L'Hamiltonien est alors discrétisé en chaque nœud i du maillage.

$$H_{i} = \frac{\left(\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)_{i+1} - \left(\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)_{i-\frac{1}{2}}}{\Delta z} + V_{i}\varphi_{i}$$
$$= \frac{\left(\frac{1}{m_{i+\frac{1}{2}}}\frac{\varphi_{i+1} - \varphi_{i}}{\Delta z}\right) - \left(\frac{1}{m_{i-\frac{1}{2}}}\frac{\varphi_{i} - \varphi_{i-1}}{\Delta z}\right)}{\Delta z} + V_{i}\varphi_{i} \qquad (B.8)$$

$$= \frac{1}{(\Delta z)^2} \left[\frac{1}{m_{i+\frac{1}{2}}} \varphi_{i+1} + \frac{1}{m_{i-\frac{1}{2}}} \varphi_{i-1} - \frac{2}{m_i} \varphi_i \right] + V_i \varphi_i$$

L'opérateur ainsi discrétisé, portant sur $\vec{\varphi} = (\varphi_1, ..., \varphi_N)$, n'est plus hermitique si $m_{i+\frac{1}{2}} \neq m_{i-\frac{1}{2}}$, ce qui peut conduire à des problèmes de recherche des valeurs propres. Il convient donc de veiller scrupuleusement au schéma de discrétisation.



Fig. B.1: Fonction d'onde du premier niveau d'énergie dans une structure à un puits quantiques, la fonction d'onde est en trait plein, la bande de conduction est en tiret bleu.

B.2. Méthode de la matrice de transfert

Cette méthode a été présentée par CHUANG [200], la fonction d'onde est écrite sous la forme d'une onde transmise et une onde réfléchie, pour la bande de conduction, dans la zone *i*, comprise dans l'intervalle [z_i , z_{i-1}] où $U(z)=V_i$ avec m_i^* la masse effetcive des porteurs, on a:

$$\varphi(z) = A. e^{jk_i(z-z_i)} + B. e^{-jk_i(z-z_i)}$$
(B.9)

où

 $k_i = \frac{\sqrt{2m_i^*|V_i - E|}}{\hbar}$, est le vecteur d'onde.

Pour décrire un état de la bande de valence, il faudrait considérer un état à 6 dimensions (trous lourds + trous légers + splitt-off) \times 2. On aurait donc, six composantes pour définir la fonction d'onde.

L'Hamiltonien (6×6) peut s'écrire sous la forme matricielle:

$$P_{j} = \begin{bmatrix} P+Q & -S & R & 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}}S & \sqrt{2}R \\ -S^{*} & P-Q & 0 & R & -\sqrt{2}Q & \sqrt{\frac{3}{2}}S \\ R^{*} & 0 & P-Q & S & \sqrt{\frac{3}{2}}S^{*} & \sqrt{2}Q \\ 0 & R^{*} & S^{*} & P+Q & -\sqrt{2}R^{*} & \frac{-1}{\sqrt{2}}S^{*} \\ -\sqrt{\frac{1}{2}}S^{*} & -\sqrt{2}Q & \sqrt{\frac{3}{2}}S & -\sqrt{2}R & P+\Delta & 0 \\ \sqrt{2}R^{*} & \sqrt{\frac{3}{2}}S^{*} & \sqrt{2}Q & \frac{-1}{\sqrt{2}}S & 0 & P+\Delta \end{bmatrix}$$
(B.10)

avec

$$P = \frac{\hbar^{2} \gamma_{1}}{2m_{0}} \left(k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + k_{z}^{2} \right) - a_{v} (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}),$$

$$Q = \frac{\hbar^{2} \gamma_{2}}{2m_{0}} \left(k_{x}^{2} + k_{y}^{2} - 2k_{z}^{2} \right) - \frac{b}{2} (e_{xx} + e_{yy} - 2e_{zz}),$$

$$R = \frac{\hbar^{2}}{2m_{0}} \left[-\sqrt{3} \gamma_{2} \left(k_{x}^{2} - k_{y}^{2} \right) + i2\sqrt{3} \gamma_{3} k_{x} k_{y} \right) \right],$$

$$S = \frac{\hbar^{2} \gamma_{3}}{m_{0}} \sqrt{3} \left(k_{x} - ik_{y} \right) k_{z}.$$

$$e_{xx} = e_{yy} = \frac{a_{0} - a}{a}, e_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} e_{xx}.$$
(B.11)

 γ_1 , γ_2 et γ_3 sont les paramètres de LUTTINGER, a_v est le Potentiel hydrostatique de déformation de la bande de valence, *b* est le potentiel de déformation de cisaillement, a_0 et *a* sont les paramètres de maille du matériau et de substrat, respectivement. C_{11} et C_{12} sont les coefficients d'élasticité du matériau.

En négligeant le couplage avec la bande split-off, l'Hamiltonien peut se mettre sous la forme:

$$H = \begin{bmatrix} P + Q & \tilde{R} \\ \tilde{R^*} & P - Q \end{bmatrix} + V_h(z)$$
 (B.12)

On note que

 $\widetilde{R} = |R| - i|S|$, et $\widetilde{R^*}$ est sa conjuguée.

$$V_h(z) = \begin{cases} 2a_v \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) e_{xx}, & \text{dans le puits} \\ \Delta E_v, & \text{dans la barrière} \end{cases}$$
(B.13)

La diagonalisation du Hamiltonien nous donne deux valeurs propres:

$$\begin{cases} E_{HH} - V_h(z) = P + \sqrt{(Q+\xi)^2 + \tilde{R}\tilde{R}^*} \\ E_{LH} - V_h(z) = P - \sqrt{(Q+\xi)^2 + \tilde{R}\tilde{R}^*} \end{cases}$$
(B.14)

où $\xi = -b(1 + \frac{c_{12}}{c_{11}})e_{xx}$, L'indice *HH* pour les trous lourds et *LH* pour les trous légers. Ces deux valeurs propres sont associées aux deux vecteurs propres:

$$F_{HH} = \begin{bmatrix} F_{1HH} \\ F_{2HH} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P - (Q + \xi) - E \\ -\widetilde{R^*} \end{bmatrix}$$
(B.15)

$$F_{LH} = \begin{bmatrix} F_{1LH} \\ F_{2LH} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{R} \\ E - P - (Q + \xi) \end{bmatrix}$$
(B.16)

Les valeurs et vecteurs propres du Hamiltonien sont en fonction des paramètres du matériau, cela donne quatre valeurs pour k_z : k_z^{HH} et k_z^{LH}

Dans chaque couche j de l'hétérostructure, la fonction d'onde prend la forme d'un vecteur à deux composantes:

$$\varphi_{j}(z) = \begin{bmatrix} \varphi_{HH_{j}}(z) \\ \varphi_{LH_{j}}(z) \end{bmatrix}$$

= $A_{HH_{j}} \cdot F_{HH_{j}} \cdot e^{ik_{z}^{HH_{j}}(z-z_{j})} + A_{LH_{j}} \cdot F_{LH_{j}} \cdot e^{ik_{z}^{LH_{j}}(z-z_{j})}$
+ $B_{HH_{j}} \cdot F_{HH_{j}} \cdot e^{-ik_{z}^{HH_{j}}(z-z_{j})} + B_{LH_{j}} \cdot F_{LH_{j}} \cdot e^{-ik_{z}^{LH_{j}}(z-z_{j})}$ (B.17)

Où, k_{HH} et k_{LH} sont les vecteurs d'ondes des trous lourds (*HH*) et des trous légers (*LH*) et F_{HH}, F_{LH}, F_{HH_j} et F_{LH_j} sont les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres *E* du Hamiltonien.

La continuité aux interfaces de la fonction d'onde et de l'opérateur vitesse:

$$\begin{bmatrix} u \frac{\partial}{\partial z} & v \\ -v & w \frac{\partial}{\partial z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_{HH_j} \\ \varphi_{LH_j} \end{bmatrix}$$
(B.18)

Permet d'établir la relation de récurrence:

$$M_{j} \begin{bmatrix} A_{HH_{j}} \\ A_{LH_{j}} \\ B_{HH_{j}} \\ B_{LH_{j}} \end{bmatrix} = M_{j+1} \cdot P_{j+1} \begin{bmatrix} A_{HH_{j+1}} \\ A_{LH_{j+1}} \\ B_{HH_{j+1}} \\ B_{LH_{j+1}} \end{bmatrix}$$
(B.19)

La matrice Mj est donnée par:

$$M_{j} = \begin{bmatrix} F_{1HH}^{j} & F_{1LH}^{j} & F_{1HH}^{j} & F_{1LH}^{j} \\ F_{2HH}^{j} & F_{2LH}^{j} & F_{2HH}^{j} & F_{2LH}^{j} \\ (iu_{j}k_{jz}^{(HH)}F_{1HH}^{j} + v_{j}F_{2HH}^{j}) & (iu_{j}k_{jz}^{(LH)}F_{1LH}^{j} + v_{j}F_{2LH}^{j}) & (-iu_{j}k_{jz}^{(HH)}F_{1HH}^{-j} + v_{j}F_{2HH}^{-j}) & (-iu_{j}k_{jz}^{(LH)}F_{1LH}^{-j} + v_{j}F_{2LH}^{-j}) \\ (-v_{j}F_{1HH}^{j} + iw_{j}k_{jz}^{(HH)}F_{2LH}^{j}) & (-v_{j}F_{1LH}^{j} + iw_{j}k_{jz}^{(LH)}F_{2LH}^{j}) & (-v_{j}F_{1HH}^{-j} - iw_{j}k_{jz}^{(HH)}F_{2HH}^{-j}) & (-v_{j}F_{1LH}^{-j} - iw_{j}k_{jz}^{(LH)}F_{2LH}^{-j}) \end{bmatrix}$$

(*B*.20)

Alors que celle P_j est donnée par:

$$P_{j} = \begin{bmatrix} e^{-ik_{jz}^{(HH)}l_{j}} & 0 & 0 & 0\\ 0 & e^{-ik_{jz}^{(LH)}l_{j}} & 0 & 0\\ 0 & 0 & e^{ik_{jz}^{(HH)}l_{j}} & 0\\ 0 & 0 & 0 & e^{ik_{jz}^{(LH)}l_{j}} \end{bmatrix}$$
(B.21)

Les conditions aux limites impliquent:

 $A_{HH_1} = A_{LH_1} = 0, \qquad B_{HH_N} = B_{LH_N} = 0.$

Donc:

$$\begin{bmatrix} 0\\0\\B_{HH_1}\\B_{LH_1} \end{bmatrix} = U \begin{bmatrix} A_{HH_N}\\A_{LH_N}\\0\\0 \end{bmatrix}$$
(B.22)

$$U = M_1^{-1} \cdot M_2 \cdot P_2 \cdot M_2^{-1} \dots \cdot M_N \cdot P_N.$$

= $\begin{bmatrix} U_a & U_b \\ U_c & U_d \end{bmatrix}$ (B.23)

Chacun des éléments U_a , U_b , U_c et U_d sont des blocs de dimension 2 × 2, et une énergie propre *E* doit vérifier l'équation : det| U_a |=0. Donc, c'est en parcourant l'axe des énergies et en testant chacune des valeurs que l'on pourra pouvoir déterminer les états liés de la structure. L'avantage de cette méthode est que son caractère est très général, mais elle s'est avérée difficile de mise en œuvre.

B.1.3 Méthode de Galerkin:

Contrairement aux méthodes à caractère très général, comme les différences finies et la matrice de transfert, cette méthode ne peut s'appliquer qu'aux structures où l'on peut identifier des puits de potentiel pour lesquels, il est possible d'avoir une expression analytique des états liés. Les avantages majeurs que présente cette méthode sont: l'efficacité; la facilité de sa mise en œuvre, nous n'avons pas besoin du maillage de la structure, les fonctions choisies ont déjà la forme des fonctions que l'on cherche, exponentielles et sinusoïdales, plus un temps de calcul fortement réduit [201].

On prend le cas général d'un puits simple asymétrique figure (B.2),



Fig. B.2: Puits de potentiels asymétriques (V_g et V_d sont les potentiels de gauche et de droite respectivement).

Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger dans le puits. Selon l'approximation de BEN DANIEL DUKE (eq B.1), les solutions sont de la forme:

$$\varphi_{n}(z) = \begin{cases} A_{g,n} e^{(k_{g,n}.z)} & z \le 0\\ A_{p,n} \sin(k_{p,n}.z + \delta_{n}) & 0 \le z \le L_{p} \\ A_{d,n} e^{(-k_{d,n}.z)} & z \ge L_{p} \end{cases}$$
(B.24)

où:

$$k_{g,n} = \frac{\sqrt{2.\,m_g^* (V_g - E_n)}}{\hbar} \tag{B.25}$$

$$k_{p,n} = \frac{\sqrt{2.m_p^* E_n}}{\hbar} \tag{B.26}$$

$$k_{d,n} = \frac{\sqrt{2.\,m_d^*(V_d - E_n)}}{\hbar} \tag{B.27}$$

 m_g^*, m_p^* et m_d^* sont les masses effective de l'électron dans la barrière de gauche, le puits et la barrière de droite, respectivement. $k_{g,n}, k_{p,n}$ et $k_{d,n}$ sont les vecteurs d'ondes dans la barrière de gauche, le puits et la barrière de droite, respectivement.

La masse effective et le potentiel étant constant dans chaque matériau, on peut écrire:

-dans la barrière gauche: $\varphi_g(z) = A_g e^{(k_g.z)}$;

-dans la barrière droite: $\varphi_d(z) = A_d e^{(-k_d.z)}$;

Les conditions aux interfaces :

 φ et $\frac{1}{m^*} \frac{\partial \varphi}{\partial z}$ soient continue permettant d'écrire le système d'équation:

$$\begin{cases}
A_g = A_p \sin(\delta) \\
A_g \frac{k_g}{m_g^*} = A_p \frac{k_p}{m_p^*} \cos(\delta) \\
A_p \sin(k_p L_p + \delta) = A_d e^{(-k_d L_p)} \\
A_p \frac{k_p}{m_p^*} \cos(k_p L_p + \delta) = -A_d \frac{k_d}{m_d^*} e^{(-k_d L_p)}
\end{cases}$$
(B.28)

On aura donc:

$$\begin{cases} \operatorname{tg}(\delta) = \frac{m_g^* k_p}{k_g m_p^*} \\ \operatorname{tg}(k_p L_p + \delta) = -\frac{m_d^* k_p}{k_d m_p^*} \end{cases} (B.29) \end{cases}$$

D'où l'expression de la dispersion:

$$k_p L_p + \operatorname{arctg}\left(\frac{m_g^*}{k_g}\frac{k_p}{m_p^*}\right) + \operatorname{arctg}\left(\frac{m_d^*}{k_d}\frac{k_p}{m_p^*}\right) + n\pi = 0 \tag{B.30}$$

On peut connaitre le nombre des états confinés dans le puits en considérant que le dernier état (d'énergie la plus élevée) est situé en dessous de la barrière de plus bas potentiel $E \leq V_{inf} = \min(V_g, V_d).$

Pour déterminer le nombre d'états, on considère m_{inf}^* , m_{sup}^* les masses dans la barrière de plus bas potentiel et dans la barrière de plus haut potentiel, respectivement. On peut écrire alors:

$$k_p L_p + \operatorname{arctg}\left(\frac{m_{sup}^*}{k_{sup}}\frac{k_p}{m_p^*}\right) + \operatorname{arctg}\left(\frac{m_{inf}^*}{k_{inf}}\frac{k_p}{m_p^*}\right) + n\pi = 0 \qquad (B.31)$$

Lorsque $E \rightarrow V_{inf}$

$$\operatorname{arctg}\left(\frac{m_{inf}^{*}}{k_{inf}}\frac{k_{p}}{m_{p}^{*}}\right) \rightarrow \frac{\pi}{2}$$
 (B.32)

Le nombre des états confinés dans le puits sera alors:

$$n_{\acute{e}tats} = \frac{1}{2} + \frac{2.L_p}{\hbar} \sqrt{2.m_p^* V_{inf}} + \frac{1}{\pi} arctg \sqrt{\frac{m_{sup}^* V_{inf}}{m_p^* |V_g - V_d|}}$$
(B.33)

Pour notre structure, nous avons un puits symétrique, donc: $V_g = V_d = V_b$ (V_b est le potentiel dans la barrière). L'équation (B.31) devient:

$$k_p L_p + 2 \operatorname{arctg}\left(\frac{m_b^* k_p}{m_p^* k_b}\right) + n\pi = 0 \tag{B.34}$$

Avec, m_b^* est la masse effective de l'électron dans la barrière, m_p^* est la masse effective de l'électron dans le puits et k_b , k_p sont les vecteurs d'onde dans la barrière et dans le puits, respectivement. Le nombre d'états sera alors:

$$n_{\acute{e}tats} = 1 + \frac{2.L_p}{\hbar} \sqrt{2.m_p^* V_b}$$
 (B.35)

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

a_c	Potentiel de déformation dans la bande conduction
a_e	Paramètre de maille de la couche active
a_s	Paramètre de maille du substrat
$\tilde{a_v}$	Potentiel de déformation dans la bande valence
b	Potentiel de déformation de cisaillement
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
C	Vitesse de la lumière dans le vide
C_{ii}	Tenseur d'élasticité
<i>E</i> -	Sous bande inférieure
E_{\pm}	Sous bande supérieure
E_c	Energie de la bande de conduction
Ēø	Energie de gap
Eohh	Energie de gap des trous lourds
Ealh	Energie de gap des trous légers
E_n^{s}	Energie de quantification du niveau <i>n</i>
Ehhn	Energie des trous lourds au niveau <i>n</i>
Elhn	Energie des trous légers au niveau n
Eso	Energie spin-orbite
Etran	Energie de transition
E_{v}	Energie de la bande de valence
$E_{v,av}$	Energie moyenne de la bande de valence
fc	Fonction FERMI-DIRAC de la bande de conduction
f _v	Fonction FERMI-DIRAC de la bande de valence
G	Gain optique lié à l'émission
h_c	Epaisseur critique
hh	Trous lourds
Η	Hamiltonien
J	Densité de courant
J_s	Courant de seuil
Κ	Vecteur d'onde
k_p	Vecteur d'onde parallèle aux couches
ĺĥ	Trous légers
L	Longueur de la cavité
L_p	Largeur de puits
m_e^*	Masse effective de l'électron dans le puits
m^*b	Masse effective des porteurs dans la barrière
m^*_{hh}	Masse effective des trous lourds dans le puits
m^*_{lh}	Masse effective des trous légers dans le puits
n _{eff}	Indice effectif
n_r	Indice de réfraction
N	Injection des porteurs
N_s	Densité de porteurs au seuil
N_w	Nombre de puits
Р	Paramètre de KANE
P_s	Densité de photon
PQ	Puits quantique
R	Vecteur de Poynting

R_i	Coefficients de réflexion
Т	Température
TE	Transverse électrique
TM	Transverse magnétique
ν	Vitesse des porteurs
V(r)	Potentiel du matériau
V_b	Potentiel de la barrière
α_i	Les pertes
α_{int}	Pertes intérieures de la cavité
α_m	Pertes au niveau des miroirs
β	Constante de propagation
ε	Tenseur de déformation
\mathcal{E}_0	Constante diélectrique
\mathcal{E}_{V}	Déformation uniaxiale
\mathcal{E}_{\perp}	Déformation dans la direction de croissance
<i>E</i> //	Déformation dans le plan de croissance
δ	Fonction Dirac
δ_{ij}	Tenseur de contrainte
ΔE_{hh}	Décalage de l'énergie des trous lourds
ΔE_{lh}	Décalage de l'énergie des trous légers
Δ_{SO}	Décalage d'énergie de spin-orbite
$\varphi(z)$	Fonction d'enveloppe
γi	Paramètre de LUTTINGER
Г	Facteur de confinement
Г	Origine de la zone de BRILLOUIN $\Gamma(0,0,0)$
Γ_w	Facteur de confinement moyen
ħ	Constante de PLANCK réduite
λ	Longueur d'onde
μ	Perméabilité
$ au_{S}$	Durée de vie des porteurs

RÉFÉRENCES

[1] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers et M. G. Craford, "Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting", Journal of Display Technology, V. 3, n° 2, (June 2007), 160–175.

[2] W. Guter, J. Schone, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welser, E. Oliva, A. W. Bett et F. Dimroth, "Current-matched triplejunction solar cell reaching 41.1 efficiency under concentrated sunlight", Applied Physics Letters, V. 94, n° 22, (June 2009) 223504.

[3] M. W. Hong, J. R. Kwo, P. C. Tsai, Y. C. Chang, M. L. Huang, C. P. Chen et T. D. Lin, "III-V metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with high κ dielectrics", Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, V. 46, n° 5B, (May 2007), 3167–3180.

[4] H. X. Jiang, G. Brown, and J. Y. Lin, "Persistent photoconductivity in II-VI and III-V semiconductor alloys and a novel infrared detector", Journal of Applied Physics, V. 69, n°9, (May 1991), 6701-6703.

[5] T. C. Shen, G. B. Gao et H. Morkoc, "Recent developments in ohmic contacts for III-V compound semiconductors", Journal of Vacuum Science & Technology B, V. 10, n° 5, (October 1992), 2113–2132.

[6] J. C. Bouley, "Lasers à semi-conducteurs", Techniques de l'ingenieur, E2660, 1-15.

[7] K. Hild, S. J. Sweeney, S. R. Jin, S. B. Healy, E. P. O'Reilly et al, "Band Alignment and Carrier Recombination in GaAsSb/GaAs Quantum Wells", CP893, Physics of Semiconductors, 28th International Conference, 1431–1432, 2007.

[8] M. Razeghi, A. Haddadi, A. M. Hoang, E. K. Huang, G. Chen, S. Bogdanov, S. R. Darvish, F. Callewaert et R. McClintock, "Advances in antimonide based type-II superlattices for infrared detection and imaging at center for quantum devices", Infrared Physics & Technology, V. 59, (July 2013), 41–52.

[9] B. Podor, Z. J. Horvath and Vilmos Rakovics, "Electrical and Optical Properties of InGaAsSb/GaSb", 2009 32nd International Spring Seminar on Electronics Technology, 13-17 May 2009.

[10] M. N. Abedin, T. F. Refaat, R. P. Joshi, Oleg V. Sulima, M. Mauk and U. N. Singh, "Characterization and Analysis of InGaAsSb Detectors", Proceeding SPIE 5074, Infrared Technology and Applications XXIX, (October 2003), 332-342.

[11] N. An, L. Ma, G. Wen, Z. Liang, H. Zhang, T. Gao and C. Fan, "Structure Design and Analysis of 2 μ m InGaAsSb/AlGaAsSb Muti-Quantum Well Laser Diode with Carrier Blocking Layer", Applied Sciences, V.9, n°1, (January 2019), 1-7.

[12] C. A. Wang, H. K. Choi, S. L. Ransom, G. W. Charache, L. R. Danielson et al, "High-quantumefficiency 0.5 eV GaInAsSb/GaSb thermophotovoltaic devices", Applied Physics Letters, V. 75, n°9, (August 1999), 1305-1307.

[13] I. Riech, J. G. Mendoza-Alvarez, M. L Gomez-Herrera, and J. L. Herrera-Perez, "Effect of Te doping of InGaAsSb layers on the interface quality of InGaAsSb/GaSb heterojunctions", Semiconductor Sciences Technology, V. 18, n° 3, (July 2003), 763–767.

[14] H. Sakaki, H. Sugawara, J. Motohisa, and T. Noda, "Intersubband Transition and Electron Transport in Potential Inserted Quantum Well Structures and Their Potentials For Infrared Photodetector" in Rosencher, E., Vinter, B., Levine, B., (eds) "<u>Intersubband Transitions in Quantum Wells</u>", NATO ASI Series (Series B: Physics), Springer, Boston, V. 288, (1992), 65-72 p.

[15] F. Eickemeyer, "Ultrafast dynamics of coherent intersubband polarizations in quantum wells and quantum cascade laser structures", université Humboldt de Berlin, Allemagne, 2002.

[16] S. S. Li, "Multi-Color, Broadband Quantum Well Infrared Photodetectors For Mid-, Long, and Very Long Wavelength Infrared Applications", International Journal of High Speed Electronics and Systems, V. 12, n° 3, (September 2002), 761-801.

[17] H. C. Liu, "Quantum Well Infrared Photodetector Physics and Novel Devices, in <u>Intersubband</u> <u>Transitions in Quantum Wells</u>: Physics and Device Application I." Academic Press, V. 62, (2000), 129-196.

[18] H. Schneider and H. C. Liu, "Quantum well infrared photodetectors, physics and applications", Springer series in optical sciences 126, (2006), 248 p.

[19] F. Alves, G. Karunasiri, N. Hanson, M. Byloos, H. C. Liu, A. Bezinger and M. Buchanan, "NIR, MWIR and LWIR Quantum Well Infrared Photodetector Using Interband and Intersubband Transitions", Infrared Physics and Technology, V. 50, n° 2-3, (April 2007), 182-186.

[20] S. G. Carter, V. Ciulin, M. S. Sherwin, M. Hanson, A. Huntington, L. A. Coldren and A. C. Gossard, "Terahertz Electro-Optic Wavelength Conversion in GaAs Quantum Well: Improved Efficieny and Room Temperature Operation", Applied Physics Letters, V. 84, n° 6, (February 2004), 840-842.

[21] Y. Liu, A. Bhattacharya, C. Thomodis, T. D. Moustakas ans R. Paiella, "Ultrafast All-Optical Switching With Low Saturation Energy Via Intersubband Transitions In GaN/AlN Quantum Well Waveguides", Optics Express, V. 15, n° 26, (December 2007), [922-17927.

[22] S. Noda, T. Uemura, T. Yamashita, A. Sasaki, "All-Optical Modulation Using An *n*-Doped Quantum-Well Structure", Journal of Applied Physics, V.68, n° 12, (December 1990), 6529-6531.

[23] N. Lisuka, K. Kaneko and N. Suzuki, "All-Optical Switch Utilizing Intersubband Transition in GaN Quantum Wells", IEEE Journal of Quantum Electronics, V. 42, n°8, (August 2006), 765-771.

[24] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, "Quantum cascade laser", Science, V. 264, (April 1994), 553-556.

[25] T. Chakraborty and V. M. Apalkov, "Quantum Cascade Transitions in Nanostructures", Advances in Physics, V. 52, n° 5, (November 2003), 455-521.

[26] M. A. Belkin, F. Capasso, F. Xie, A. Balyanin, M. Fischer, A. Whitmann and J. Faist, "Room Temperature Terahertz Quantum Cascade Laser Source Based On Intracavity Difference-Frequency Generation", Applied Physics Letters, V. 92, n° 20, (May 2008), 201101 (1/3).

[27] J. Thoma, B. Liang, C. Reyner, T. Ochalski, D. Williams et al, "Electro-Optic Properties of GaInAsSb/GaAs Quantum Well For High-Speed Integrated Optoelectronic Devices", Applied Physics Letters, V. 102, n° 1, (January 2013), 013120 (1/3).

[28] A. R. J. Marshall, K. Nunna, S. L. Tan, C. J. Reyner, B. Liang, A. Jallipalli, J. P. R. David and D. L. Huffaker, "Short-Wave Infrared GaInAsSb Photodiodes Grown on GaAs Substrates", Proc. of SPIE Vol. 8541, Electro-Optical and Infrared Systems: Technology and Applications IX, (October 2012), 85410F (1/8).

[29] Q. Lu, A. Marshall and A. Krier, "Metamorphic Integration of GaInAsSb Material on GaAs Substrates for Light Emitting Device Applications", Materials, V.12, n° 11, (May 2019), 1743 (1/8).

[30] Y. Rouillard, F. Genty, A. Perona, A. Vicet, D. A. Yarekha, G. Boissier, P. Grech, A. N. Baranov and C. Alibert, "Edge and vertical emitting lasers around 2.0-2.5 μ m and their applications", Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, V. 359, n° 1780, (March 2001), 581-597.

[31] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, et Y. Yazawa, "GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes With Excellent High-Temperature Performance", Japanese Journal of Applied Physics, V. 35, n° 2B, (February1996) 1273-1275.

[32] K. Kim et A. Zunger, "Spatial Correlations in GaInAsN Alloys and Their Effects on Band-Gap Enhancement and Electron Localization", Physical Review Letters, V. 86, n° 12, (March 2001), 2609-2612.

[33] K. Alberi, O. D. Dubon, W. Walukiewicz, K. M. Yu, K. Bertulis, and A. Krotkus, "Valence Band Anticrossing in GaBi_xAs_{1-x}", Applied Physics Letters, V. 91, n° 5, (July 2007), 051909 (1/3).

[34] P. Matherat, "Une Histoire de la Microélectronique", Engineering school. Ecole nationale supérieure des télécommunications, (2007), 1-32.

[35] B. T. Smith, D. Feng, H. Lei, D. Zheng, J. Fong, and M. Asghari, "Fundamentals of Silicon Photonic Devices", Engineer IT, (July 2011), 1-7.

[36] S. Lee, "Introductory Chapter: Advanced Material and Device Applications with Germanium", (2018), 1-8, http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80872.

[37] C. Talagrand, "Transistor en Couches Minces Avec Canal en Oxyde d'Indium de Gallium et de Zinc: Matériaux, Procédés, Dispositifs", Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, France, 2015.

[38] G. Bastard, "<u>Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures</u>", John Wiley & Sons Inc, (1990), 358 p.

[39] J. S. Blakemore, "Semiconducting and Other Major Properties of Gallium Arsenide", Journal of Applied Physics, V. 53, n°10, (October 1982), R123-181.

[40] P. E. Faria Junior and G. M. Sipahi, "Band Structure Calculations of InP Wwurtzite/Zinc-Blende Quantum Wells", Journal of Applied Physics, V. 112, n°10, (November 2012), 103716 (1/10).

[41] G. Gottstein, "Atomic Structure of Solids" In: <u>Physical Foundations of Materials Science</u>, Springer, Berlin, Heidelberg, (2004), 13-62.

[42] R. Andre, "Effet Piézo-Electrique Dans Les Puits Quantiques CdTe/CdMnTe eT CdTe/CdZnTe", Thèse de doctorat, université Grenoble 1, France, 1992.

[43] C. Laulhé, "<u>L3 Physique et Applications - Structure de la Matière</u>", Chapitre VII: Défauts dans les cristaux", université Paris-Saclay, France, 1-15.

[44] W. Benoit, "Introduction à la Théorie des Dislocations", Eclogae Geologicae Helvetiae, V. 72, n° 2, (Juillet 1979), 571-588.

[45] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, "Defects in Epitaxial Multilayers: I. Misfit Dislocations", Journal of Crystal Growth, V. 27, (December 1974), 118-125.

[46] A. Bechiri, "Effets Du Désordre Et Du Substrat Sur la Structure Electronique Dans Les Alliages Semiconducteurs III-V", Thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine, Algérie, 2006.

[47] C. Hermann and C. Weisbuch, " \vec{k} . \vec{p} perturbation theory in III-V compounds and alloys: a reexamination", Physical Review B, V. 15, n° 2, (January 1977), 823-833.

[48] F. Fossard, "Spectroscopie Infrarouge Des Fils et Boîtes quantiques d'InAs/InAlAs/InP(001)", Thèse de doctorat, université Paris XI Orsay, France, 2002.

[49] S. J. Sweeney, Jayanta Mukherjee, "Optoelectronic Devices and Materials", In book: "<u>Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials</u>", (January 2017), 897-932.

[50] K. L. Wang, C. Lee and S. K. Chun, "Intersubband Absorption in N-type Si and Ge Quantum Wells", in: H. C. Liu, B. F. Levine, J. Y. Andersson (eds) "<u>Quantum Well Intersubband Transition</u> <u>Physics and Devices</u>", NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), Springer, (1994), 221-235.

[51] P. Capper, "Narrow Bandgap II-VI Semiconductors: Growth", In book: "<u>Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials</u>", (January 2017), 343-364.

[52] C. Sion, "Etude de la sensibilité à la température de structures laser alumino-phosphorees à multipuits quantiques sur substrat InP", université des sciences et technologies de Lille, France, 1999.

[53] J. Bardeen, W. Shockley, "Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals", Physical Review, V. 80, n° 1, (October 1950), 72-80.

[54] C. S. Chang and S. L. Chuang. "Modeling of strained quantum-well lasers with spin-orbit coupling", IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, V. 1, n° 2, (June 1995), 218–229.

[55] K. Barnham and D. D Vvedensky, "Low-Dimensional Semiconductor Structures: Fundamentals and Device Applications", (2001), 408 p.

[56] J. Zribi, B. Ilahi, D. Morris, V. Aimez, R. Arès, "Chemical Beam Epitaxy Growth and Optimization of InAs/GaAs Quantum Dot Multilayers", Journal of Crystal Growth, V. 384, (December 2013), 21–26.

[57] T. Barisien, L. Legrand, V. Voliotis, "Un Fil Quantique Idéal", Images de la Physique, (January 2006), 92-98 availabla at www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv.../15 Fil quantique ideal.pdf, 2006.

[58] N. Perret, "Propriétés optiques et mécanismes de relaxation de l'énergie des porteurs dans des boîtes quantiques", université de Sherbrook, Canada, (Mai 2001), 241p.

[59] N. Mondal, A. De and A. Samanta, "All-Inorganic Perovskite Nanocrystals Assisted Extraction of Hot Electrons and Biexcitons from Photoexcited CdTe Quantum Dots", Nanoscale, V. 10, n°2, (November 2018), 639-645.

[60] M. Fox and R. Ispasoiu, "Quantum Wells, Superlattices, and Band-Gap Engineering", In book: "<u>Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials</u>", (January 2017), 1037-1057.

[61] C. Benoit a La Guillaume, "Les Processus De Recombinaison Radiative Dans Les Semiconducteurs", Journal de Physique Colloques, V. 27 (C2), (Novembre 1966), C2.52-C2.54.

[62] R. Aouati, "Etude de la nanostructure AlAs/GaAs/AlAs par cathodoluminescence et méthode Monte Carlo", Thèse de magister, université Mentouri-Constantine, Algérie, 2007.

[63] http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M01_C01/co/Contenu_11.html

[64] A. Al Amili, "Réalisation d'un dispositif expérimental pour la détection d'atomes sur une puce opto-atomique et étude d'une micro-cavité optique.", Thèse de doctorat, université Paris XI Orsay, France, 2002.

[65] H. Touir, "<u>Hyperfréquences, Chapitre 1: Guides d'Ondes Électromagnétiques</u>", Académie Internationale Mohammed VI de l'Aviation Civile, (2008-2009), 1-33.

[66] R. Grandin, "<u>Cours d'Optique et Physique des Ondes</u>, Partie 4: Les ondes électromagnétiques dans les milieux", M1 TTS – UFR STEP – Université Paris 7, (2017), 1-28.

[67] G. L. Tan and J. M. Xu, "Modeling of gain, differential gain, Index change, and linewidh enhancement factor for strain-compensated QW's", IEEE photonic technology letters, V. 10, n° 10, (October 1998), 1386-1388.

[68] M. C. Y. Chan, C. Surya, P.K.A. Wai, "Optical gain of interdiffused GaInNAs/GaAs quantum wells", Applied physics A, V. 75, n°5, (November 2002), 573-576.

[69] A. Aissat, F. Kerkar S. Nacer, M. El Bey, K. Ferdjan, "Gain optique d'un laser a puits quantique contraint à base de $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/GaAs$ ", SETIT 2007 4th International Conference: Sciences of Electronic, Technologies of Information and Telecommunications March 25-29, 2007- Tunisia.

[70] P. Capper, S. Irvine and T. Joyce, "Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials", In book: "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials", (January 2017), 309-341.

[71] R. Alcotte, "Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques de semiconducteurs III-As sur substrat silicium et formation de contacts ohmiques pour les applications photoniques et RF sur silicium", thèse de doctorat, université Grenoble Alpes, France, 2018.

[72] I. Sari-Ali, B. Benyoucef, B. Chikh-Bled, "Etude de la Jonction PN d'un Semiconducteur à l'Équilibre Thermodynamique", Journal of Electronic Devices, V. 5, (2007), 122-126.

[73] M. Boucharef, " Etude des propriétés structurales et électroniques des hétérostructures semiconductrices ", thèse de Master, université Djillali Liabes Sidi-Belabbas, Algérie, 2016.

[74] R. F. Kazarinov and R. A. Suris, "Possibility of the Amplification of Electromagnetic Waves in a Semiconductor with a Superlattice", Soviet Physics: Semiconductors, V. 5, n° 4, (October 1971), 707-709.

[75] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, C. Sirtori and A. Y. Cho, "Quantum Cascade Laser: A New Optical Source in the Mid-Infrared", Infrared Physics and Technology, V. 36, n° 1, (January 1995), 99-103.

[76] F. Capasso and al, "Quantum Cascade Lasers: Ultrahigh-Speed Operation, Optical Wireless Communication, Narrow Linewidth, and Far-Infrared Emission", IEEE Journal of Quantum Electronics, V. 38, n° 6, (June 2002), 511-532.

[77] S.O. Edeagu, "Mid-Infrared Quantum Cascade Lasers", Nigerian Journal of Technology, V. 31, n° 3, (November 2012), 227–232.

[78] S. Hammar, "Etude d'un photodetecteur à base de nanostructure InGaAsSb/GaSb: application à la détection de la pollution atmosphérique", thèse de Magister, Université d'Oran, Algérie, 2008.

[79] T. D. Nguyen, J. O. Kim, Y. H. Kim, E. T. Kim, Q. L. Nguyen, and S. J. Lee, "Dual-Color Short-Wavelength Infrared Photodetector Based on InGaAsSb/GaSb Heterostructure", AIP Advances, V. 8, n° 2, (February 2018), 025015 (1/7).

[80] H. W. Cheng, S. C. Lin, Z. L. Li, K. W. Sun, and C. P. Lee, "PCSEL Performance of Type-I InGaAsSb Double-QWs Laser Structure Prepared by MBE", Materials, V. 12, n°2, (January 2019), 317 (1/10).

[81] A. A. Kovalyov, O. P. Pchelyakov, V. V. Preobrazhenskii, M. M. Putyato and N. N. Rubtsova, E. Sorokin and I. T. Sorokina, "GaSb/InGaAsSb/GaSb Single and Multiple Quantum Wells: Optical Properties Engineering and Application", International Journal of Nanoscience, V. 6, n°5, (2007), 315-318.

[82] F. M. Mohammedy and M. Jamal Deen, "Growth and fabrication issues of GaSb-based detectors", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, V. 20, (June 2009), 1039–1058.

[83] A. B. Ikyo, I. P. Marko, K. Hild, A. R. Adams, S. Arafin, M. C. Amann and S. J. Sweeney, "Temperature stable mid-infrared GaInAsSb/GaSb Vertical Cavity Surface Emitting Lasers (VCSELs)", Sicentific reports, V. 6, n°19595, (January 2016), 1-6.

[84] K. V. Kalinina, M. P. Mikhailova, B. E. Zhurtanov, N. D. Stoyanov, and Yu. P. Yakovlev, "Superlinear Electroluminescence in GaSb based Heterostructures with High Potential Barriers", Semiconductors, V. 47, n° 1, (January 2013), 73-80.

[85] J. O. Kim, N. T. Dai, J. Hwang, S. J. Lee, "Fabrication and Characterization of InGaAsSb/GaSb Photodetectors for SWIR Detection", Conference: Quantitative InfraRed Thermography Asia 2017, 1-2.

[86] K. H. Su, W. C. Hsu, C. S. Lee, T. Y. Wu, Y. H. Wu, L. Chang, R. S. Hsiao, J. F. Chen, and T. W. Chi, "A Novel Dilute Antimony Channel In_{0.2}Ga_{0.8}AsSb/GaAs HEMT", IEEE Electron Device Letters, V. 28, n° 2, (February 2007), 96-99.

[87] V. Haxha, R. Garg, M.A. Migliorato, I.W. Drouzas, J. M. Ulloa, P. M. Koenraad, M. J. Steer, H. Y. Liu, M. Hopkinson, D. J. Mowbray, "The Use of Abel-Tersoff Potentials in Atomistic Simulations Of InGaAsSb/GaAs", NUSOD, (September 2008), 111-112.

[88] J M Lorens, A. G. Taboada, J. M. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B Alén, J Martín-Sánchez, J M García, Y. González, A M Sánchez, A M Beltrán, "Theoretical Modelling of Quaternary

GaInAsSb/GaAs Self-Assembled Quantum Dots", Journal of Physics: Conference Series, V. 245, n° 1, (September 2010), 012081 (1/4).

[89] G. Gélinas, "Comprendre et maîtriser le passage de type I à type II de puits quantiques d'In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} sur substrat de GaSb", thèse de doctorat, Université de Montréal, Canada, 2015.

[90] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, "Band Parameters for III–V Compound Semiconductors and Their Alloys", Journal of Applied Physics, V. 89, n° 11, (June 2001), 5815-5875.

[91] Y. P. Varshni, "Temperature Dependence of The Energy Gap In Semiconductors", Physica, V.34, n°1, (1967), 149-154.

[92] F. Benhaddou, "Etats et transitions excitoniques dans les points quantiques inhomogènes à base de InSb, HgS et GaSb", thèse de doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdillah, Maroc, 2017.

[93] J. P. Pocholle, M. Razeghi, J. Raffy, M. Papuchon, C. Weisbuch, C. Puech, A. Vandenborre, J. L. Bezy, L. Heinrich et J. E. Vimont, "Observation d'états excitoniques à température ambiante dans les semiconducteurs à puits quantiques de type InGaAs/InP (Applications)", Revue de Physique Appliquée, V. 22, n° 10, (Octobre 1987), 1239-1251.

[94] A. El Fatimy, "Détection et Emission Terahertz Par les Ondes de Plasma Dans des Transistors HEMT à Base d'Hétérostructures GaN/AlGaN et InGaAs/InAlAs", thèse de doctorat, Université Montpellier II, France, (2007), 140 p.

[95] L. Doyennette, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. Guillot, E. Monroy, R. Colombelli, and F. Julien, "GaN-Based Quantum Dot Infrared Photodetector Operating At 1.38 μ m", Electronics Letters, V. 41, n°. 19, (September 2005), 1077–1078.

[96] D. Hofstetter, E. Baumann, F. Giorgetta, M. Graf, M. Maier, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy, "High-quality AlN/ GaN-superlattice structures For the Fabrication of Narrowband 1.4 μ m Photovoltaic Intersubband Detectors", Applied Physic Letters, V. 88, n°12, (March 2006), 121112 (1/3).

[97] R. W. Boyd and G. L. Fischer, "Nonlinear Optical Materials", Encyclopedia of Materials: Science and Technology, second edition, (2001), 6237–6244.

[98] N. Kheirodin, L. Nevou, H. Machhadani, P. Crozat, L. Vivien, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. Julien, G. Pozzovivo, S. Golka, et al. "Electro Optical Modulator at Telecommunication Wavelengths Based on GaN–AlN Coupled Quantum Wells", IEEE Photonics Technology Letters, V. 20, n° 9, (April 2008), 724–726.

[99] L. Nevou, F. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Monroy, and E. Sarigiannidou. "Intraband Emission at $\lambda \approx 1.48 \ \mu m$ From GaN/AlN Quantum Dots at Room Temperature". Applied Physics Letters, V. 92, n° 16, (April 2008), 161105 (1/3).

[100] J. Y. Bengloan, A. De Rossi, V. Ortiz, X. Marcadet, M. Calligaro, I. Maurin and C. Sirtori, "Intracavity Sum-Frequency Generation in GaAs Quantum Qascade Lasers", Applied Physics Letters, V. 84, n°12, (March 2004), 2019-2021.

[101] P. Kruck, C. Sirtori, S. Barbieri, H. Page, P. Collot, J. Nagle, U. Oesterle, "Unipolar semiconductor lasers: new class of devices for the generation of mid-infrared radiation", Terahertz Spectroscopy and Applications II, Proceedings V.3828, (September 1999), 24-31.

[102] O. G. Lafaye, F. H. Julien, S. Cabaret, J.-M. Lourtioz, G. Strasser, E. Gornik, M. Helm, and P. Bois, "High-power GaAs/AlGaAs quantum fountain unipolar laser emitting at 14.5 μ m with 2.5% tenability", Applied Physics Letters, V. 74, n° 11, (March 1999), 1537-1539.

[103] https://sv.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetiskt spektrum.

[104] A. S. El Hagrasy, H. R. Morris, F. D'amico, R. A. Lodder and J. K. Drennen, "Near-Infrared Spectroscopy and Imaging for the Monitoring of Powder Blend Homogeneity", Journal of Pharmaceutical Sciences, V. 90, n° 9, (September 2001),1298-1307.

[105] B. J. Westenberger, C. D. Ellison, A. S. Fussner, S. Jenney, R. E. Kolinski, T. G. Lipe, R. C. Lyon, T. W. Moore, L. K. Revelle and A. P. Smith, "Quality Assessment of Internet Pharmaceutical Products Using Traditional and Nontraditional Analytical Techniques", International Journal of Pharmaceutics, V.8, n° 306 (1-2), (December 2005), 56-70.

[106] R. C. Lyon, D. S. Lester, E. N. Lewis, E. Lee, L. X. Yu, E. H. Jefferson and A. S. Hussain, "Near-Infrared Spectral Imaging For Quality Assurance of Pharmaceutical Products: Analysis of Tablets to Assess Powder Blend Homogeneity", AAPS Pharm. Sci. Tech [Electronic Resource], V. 3, n° 3, (September 2002), 1-15.

[107] F. Clarke, "Extracting Process-Related Information From Pharmaceutical Dosage Forms Using Near Infrared Microscopy", Vibrational Spectroscopy, V. 34, n° 1, (January 2004), 25-35.

[108] N. Jovanovic, A. Gerich, A. Bouchard and W. Jiskoot, "Near-Infrared Imaging for Studying Homogeneity of Protein-Sugar Mixtures", Pharmaceutical Research, V. 23, n° 9, (September 2006), 2002-2013.

[109] C. Gendrin, Y. Roggo and C. Collet, "Content Uniformity of Pharmaceutical Solid Dosage Forms by Near Infrared Hyperspectral Imaging: a Feasibility Study", Talanta, V.73, n° 4, (October 2007), 733-741.

[110] O. Y. Rodionova, L. P. Houmoller, A. L. Pomerantsev, P. Geladi, J. Burger, V. L. Dorofeyev and A. P. Arzamastsev, "NIR Spectrometry for Counterfeit Drug Detection: A Feasibility Study", Analytica Chimica Acta, V. 549, n°1-2, (September 2005), 151-158.

[111] Y. Roggo, C. Gendrin, C. Spiegel, "Intérêt de l'Imagerie Chimique Proche Infrarouge Pour l'Industrie Pharmaceutique", Technologie Appliquée, V. 36, n° 258, (Novembre 2007), 26-30.

[112] D. Bertrand, "La Spectroscopie Proche Infrarouge et Ses Applications Dans Les Industries de l'Alimentation Animale", INRA Production Animale, V. 15, n°3, (Juillet 2002), 209-219.

[113] fr.trotec.com: Thermomètre alimentaire BP2F.

[114] www.flirmedia.com: "L'imagerie thermique pour les applications de sécurité et de vision industrielles".

[115] M. Duquesnoy, J. M. Melkonian, R. Levy, M. Raybaut, J. B. Dherbecourt et A. Godard, "Détection De Gaz Par Spectroscopie Photoacoustique: Principe et Mise en Oeuvre", Photoniques, V. 94, (Décembre 2018), 38-44.

[116] F. Ring, "Thermal Imaging Today and its Relevance to Diabetes", Journal of diabetes science and technology, V. 4, n° 4, (July 2010), 857-862.

[117] C. Renard, "Hétérostructures antimoniures/arséniures pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge", thèse de doctorat, université Paris VII, France, 2005.

[118] J. Kasparian, "Étude De Spectroscopie Linéaire Et Non-Linéaire D'aérosols Atmosphériques", université Claude-Bernard, France, (Juin 1997), 138 p.

[119] B. Langerome, "Spectroscopie infrarouge de matériaux supraconducteurs dans des conditions extrêmes de haute pression ou basse température", université Paris sud, France, (Juin 2020), 219p.

[120] J. C. Fricain, "Impression 3D En Médecine Régénératrice et Ingénierie Tissulaire", Medecine Sciences, V. 33, n° 1, (January 2017), 52–59.

[121] G. Berginc, "Imagerie Thermique, Laser et Modélisation en Biophotonique", ESAIM: Proceedings, V. 26, (April 2009), 135-149.

[122] L. Jullien et A. Gautier, "Des Sondes Fluorescentes Hybrides Pour l'Imagerie « A La Demande » Des Protéines Cellulaires", Medecine Sciences, V. 33, n° 6-7, (July 2017), 576–578.

[123] D. Marcillac, D. Elbaz, S. Chariot, Y. C. Liang, F. Hammer, H. Flores, C. Cesarsky, A. Pasquali, "The star formation history of luminous infrared galaxies", Astronomy & Astrophysics, V. 458, n°2, (May 2006), 1-17.

[124] E. Kuhn, " Contrôle Non Destructif D'un Matériau Excité Par Une Onde Acoustique Ou Thermique. Observation Par Thermographie ", Thèse de doctorat, Université Paris-Ouest, France, (Décembre 2013), 175 p.

[125] J. L. Coutaz et F. Garet, "Les Ondes Électromagnétiques Térahertz Au Service de la Sécurité et de la Défense", Photoniques, V. 55, (Septembre 2011), 34-39.

[126] G. Ducournau, "Télécommunicatons Sans Fils Térahertz", Photoniques, V. 82, (Juin-Aout 2016), 35-38.

[127] K. Mazouni, "Fusion de Capteurs Radars et Infrarouge Pour l'Aide au Pilotage d'Hélicoptère", Thèse de doctorat, université de Nice – Sophia Antipolis, (Juin 2013), 158 p.

[128] https://fr.wikipedia.org/wiki/Laser_au_dioxyde_de_carbone.

[129] E. Rosencher, C. Fabre, "Oscillation Characteristics of Continuous Wave Optical Parametric Oscillators: Beyond The Mean-Field Approximation", Journal of Optical Society of America B, V. 19, n°5, (May 2002), 1107-1116.

[130] https://fr.wikipedia.org/wiki/Oscillateur_paramétrique_optique.

[131] F. Tittel, D. Richter, and A. Fried, "Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy", Topics Applied Physics, V. 89, (2003), 445-516.

[132] L. Shterengas, G. Belenky, T. Hosoda, G. Kipshidze, and S. Suchalkin, "Continuous Wave Operation Of Diode Lasers at 3.36 μ m at 12° C", Applied Physics Letters, V. 93, n° 1, (July 2008), 011103 (1/3).

[133] M. Yin, G. R.N. Nash, S. D. Coomber, L. Buckle, P. J. Carrington and al, "GaInSb/AlInSb Multi-Quantum-Wells For Mid-Infrared Lasers", Applied Physics Letters, V. 93, n° 12, (September 2008), 121106 (1/3).

[134] P.C. Findlay, C.R. Pidgeon, R. Kotitschke, A. Hollingworth, B.N. Murdin, C.J.G.M. Langerak, A.F.G. van der Meer, C.M. Ciesla, J. Oswald, A. Homer, G. Springholz, and G. Bauer, "Auger Recombination Of Lead Salts Under Picosecond Free-Electron-Laser-Excitations", Physical Review B, V. 58, n° 19, (November 1998), 12908-12915.

[135] L. Beddek, M. Messaoudi, N. Attaf, M.S. Aida and J. Bougdira, "Sulfide Precursor Concentration And Lead Source Effect on PbS Thin Films Properties", Journal of Alloys and Compounds, V. 666, n° 16, (May 2016), 327-333.

[136] S. S. Li and Y. K. Su, "Intersubband Transitions in Quantum Wells: Physics and Device", NewYork, (1998), 221 p.

[137] M. Bahriz, "Lasers à cascade quantique à plasmons de surface et leurs applications aux cristaux photoniques", thèse de doctorat, université Paris Sud, France, 2008, 154 p.

[138] J. Faist and al, "High Power Mid-Infrared ($\lambda \sim 5 \mu m$) Quantum Cascade Lasers Operating Above Room Temperature", Applied Physics Letters, V. 68, n° 26, (June 1996), 3680-3682.

[139] F. H. Julien et al, "Lasers infrarouges unipolaires dans les puits quantiques semi-conducteurs", Les photons dans tous leurs états, 30-36.

[140] S. I. Borenstain and J. Katz, "Evaluation of The Feasibility of a Far infrared Laser Based On Intersubband Transitions in GaAs Quantum Wells", Applied Physics Letters, V. 55, n° 7, (September 1989), 654-656.

[141] A. Yariv. "Quantum electronics", John Wiley and Sons, New-York, 1989

[142] Y. Petit Jean, "Modélisation dynamique et caractérisation de lasers à cascade quantique Térahertz refroidis à l'hélium liquide", thèse de doctorat, université de Toulouse, France, 2010, 164 p.

[143] S. D. Gunapala, B. F. Levine, D. Ritter, R. Hamm, M. B. Panish, "InGaAs/InP Long Wavelength Quantum Well Infrared Photodetectors", Applied Physics Letters, V. 58, n° 18, (May 1991), 2024–2026, 1991.

[144] S. D. Gunapala, B. F. Levine, D. Ritter, R. A. Hamm, M. B. Panish, "Lattice Matched InGaAsP/InP long Wavelength Quantum Well Infrared Photodetectors", Applied Physics Letters, V. 60, n°5, (February 1992), 636–638.

[145] A. Zussman, B. F. Levine, J. M. Kuo, J. de Jong, "Extended Long Wavelength $\lambda = 11-15 \mu m$ GaAs/Al_xGa_{1-x}As Quantum Well Infrared Photodetectors", Journal of Applied Physics, V. 70, n° 9, (November 1991), 5101–5107.

[146] Liu H, Capasso. F, "Intersubband Transitions in Quantum Wells: Semiconductors and Semimetals", V. 62, Academic Press, (2000), 309 p.

[147] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, "Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers", Japanese Journal of Applied Physics, V. 31, Part 2, n°7A, (July 1992), L853-L855.

[148] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, and T. Mozume, "Gas-Source Molecular Beam Epitaxy of GaN_xAs_{1-x} Using a N Radical as The N Source", Japanese Journal of Applied Physics, V. 33, Part 2, n°8A, (August 1994), L 1056-L 1058.

[149] R. Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba, W. Bi, and C. Tu. "Growth of GaAsN/GaAs, GaInAsN/GaAs and GaInAsN/GaAs Quantum Wells by Low-Pressure Organometallic Chemical Vapor Deposition", Journal of Crystal Growth, V. 195, n°1-4, (December 1998), 427-437.

[150] L. Malikova, F. H. Pollak, and R. Bhat, "Compositon and Temperature Dependence of the Direct Band Gap of (GaAs_{1-x}N_x ($0 \le x \le 0.0232$) Using Contactless Electroreflectance", Journal of Electronic Materials, V. 27, n°5, (May 1998), 484-487.

[151] B. M. Keyes, J. F. Geisz, P. C. Dippo, R. Reedy, C. Kramer, D. J. Friedman, S. R. Kurtz, J. M. Olson, and M. Al-Jassim, "Optical Investigation of GaNAs", In AIP Conference Proceedings, V. 462, n°1, (March 1999), 511–516.

[152] P. N. Hai, W. M. Chen, I. A. Buyanova, H. P. Xin and C. W. Tu, "Direct Determination of Electron Effective Mass in GaNAs/GaAs Quantum Wells", Applied Physics Letters, V. 77, n° 12, (September 2000), 1843-1845.

[153] A. Erol, "<u>Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems</u>", Materials Science, 1st edt, Springer Publishing Company, (2008), 592 p.

[154] M. Ferhat and A. Zaoui, "Structural And Electronic Properties of III-V Bismuth Compounds", Physical Review B, V. 73, n°11, (March 2006), 115107 (1/7).

[155] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. Young, T. Tiedje, "Giant Spin–Orbit Bowing in GaAs_{1-x}Bi_x", Physical Review Letters, V. 97, n°6, (August 2006), 067205 (1/4).

[156] C. A. Broderick, M. Usman, S. J. Sweeney and E. P. O'Reilly, "Band Engineering in Dilute Nitride and Bismide Semiconductor Lasers", Semiconductor Science and Technology, V. 27, (August 2012) 094011 (1/14).

[157] S. Jin and S. John Sweeney, "InGaAsBi Alloys on InP For Efficient Near-and Mid-Infrared Light Emitting Devices", Journal of Applied Physics, V. 114, n°21, (December 2013), 213103 (1/5).

[158] Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, X. Lu, T. Tiedje, and S. J. Sweeney, "The Electronic Band Structure of GaAsBi/GaAs Layers: Influence of Strain and Band Anti-Crossing", Journal of Applied Physics, V. 111, n° 11, (June 2012), 113108 (1/7).

[159] M. Yoshimoto, W. Huang, G. Feng, K. Oe, "New Semiconductor Alloy GaNAsBi With Temperature-Insensitive Bandgap", Physica Status Solidi, V. 243, n°7, (July 2006), 1421–1425.

[160] L. Grenouillet, "Spectroscopie Optique de Nouveaux Matériaux à Base de (Ga, In) (N, As) Pour la Réalisation de VCSELs Émettant à1.3µm Sur Substrat GaAs", thèse de doctorat, France, (Novembre 2001), 202p.

[161] I.A. Buyanova, W.M. Chen, G. Pozina, P.N. Hai, B. Monemar, H.P. Xin b, C.W. Tu, "Optical Properties Of GaNAs/GaAs Structures", Material Sciences Engineering B, V. 82, n° 1-3, (May 2001), 143–147.

[162] W. Shan, K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. W. Ager and E. E. Haller, "Reduction of band-gap energy in GaNAs and AlGaNAs synthesized by N^+ implantation", Applied Physics Letters, V. 75, n°10, (September 1999), 1410-1412.

[163] J. D Perkins and A. Mascarenhas et al, "Nitrogen-Activated Transitions, Level Repulsion, and Band Gap Reduction in $GaAs_{1-x}N_x$ With x<0.03", Phyical.Review Letters, V. 82, n°16, (April 1999), 3312-3315.

[164] W. Shan et al, "Effect of Nitrogen On The Band Structure of GaInNAs Alloys", Journal of Applied Physics, V. 86, n°4, (August 1999), 2349-2351.

[165] W. Walukiewicz, K. Alberi, J. Wu, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager, "Electronic Band Structure of Highly Mismatched Semiconductor Alloys", in: Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems", Springer book series, V. 105, (2008), 65-89.

[166] K. Uesugi, I. Suemune, T. Hasegawa, T. Akutagawa, "Temperature Dependence Of Band Gap Energies of GaAsN Alloys", Applied Physic Letters, V. 76, n° 10, (March 2000), 1285-1287.

[167] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million, A. Chenevas-Paule, "Evidence of Strong Carrier Localization Below 100 K in A GaInNAs/GaAs Single Quantum Well", Applied Physics Letters, V. 76, n°16, (April 2000), 2241-2243.

[168] A. Zunger, "Anomalous Behavior of The Nitride Alloys", Physica Status Solidi (b), V. 216, n°1, (November 1999), 117-123.

[169] T. Mattila, S. H. Wei and A. Zunger, "Localization and Anticrossing of Electron Levels in $GaAs_{1-x}N_x$ Alloys", Physical Review B, V. 60, n° 16, (October 1999), R11245-R11248.

[170] E. D. Jones, N. A. Modine, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, A. F. Wright, S. T. Tozer, X. Wei, "Band structure of $In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$ alloys and effects of pressure", Physical Review B, V. 60, n°7, (August 1999), 4430-4433.

[171] H. M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas and J. F. Geisz, "Nitrogen-Induced Levels in $GaAs_{1-x}N_x$ Studied With Resonant Raman Scattering", Physical Review B, V. 61, n°20, (May 2000), 13687-13690.

[172] M. J. Seong, A. Mascarenhas and J. F. Geisz, " Γ -*L*-*X* Mixed Symmetry of Nitrogen-Induced States in GaAs_{1-x}N_x Probed By Resonant Raman Scattering", Applied Physics Letters, V. 79, n°9, (August 2001), 1297-1299.

[173] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz and C. Nauka, "Effect of Nnitrogen on the Electronic Band Structure of

Group III-N-V Alloys", Physical Review B, V. 62, n°7, (August 2000), 4211-4214.

[174] G. Leibiger, V. Gottschalch, B. Rheinlander, J. Sik, M. Schubert, "Nitrogen Dependence Of The GaAsN Interband Critical Points E_1 And $E_1+\Delta_1$ Determined By Spectroscopic Ellipsometry", Applied Physics Letters, V. 77, n°11, (October 2000), 1650-1652.

[175] A. Fischer, H. Kiihne, and H. Richter, "New Approach in Equilibrium Theory for Strained Layer Relaxation", Physical review Letters, V. 73, n° 20, (November 1994), 2712-2715.

[176] N Hossain, I. P Marko, S. R. Jin, K. Hild, S.J. Sweeney, R.B. Lewis, D.A. Beaton, and T. Tiedje, "Recombination Mechanisms and Band Alignment of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs Light Emitting Diodes", Applied Physics Letters, V. 100, n°5, (January 2012), 051105 (1/3).

[177] R.B. Lewis, D.A. Beaton, X. Lu, and T. Tiedje, "GaAs_{1-x}Bi_x Light Emitting Diodes", Journal of Crystal Growth, V. 311, n°7, (March 2009), 1872–1875.

[178] Y. Tominaga, K. Oe, and M. Yoshimoto, "Low Temperature Dependence of Oscillation Wavelength in GaAs_{1-x}Bi_x Laser by Photo-Pumping", Applied Physics express, V. 3, n°6, (June 2010), 062201(1/3).

[179] P. Ludewig, N. Knaub, N. Hossain, S. Reinhard, L. Nattermann, I. P. Marko, S.R. Jin, K. Hild, S. Chatterjee, W. Stolz, et al. "Electrical Injection Ga(AsBi)/(AlGa)As Single Quantum Well Laser", Applied Physics Letters, V. 102, n°24, (June 2013), 242115 (1/3).

[180] C. P. Vaisakh, A. Mascarenhas, and R.N. Kini, "Thz Generation Mechanisms in The Semiconductor Alloy $GaAs_{1-x}Bi_x$ ", Journal of Applied Physics, V. 118, n°16, (October 2015), 165702 (1/4).

[181] S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei and F. Schiettekatte, "Molecular Beam Epitaxy Growth of $GaAs_{1-x}Bi_x$ ", Applied Physics Letters, V. 82, n°14, (April 2003), 2245–2247.

[182] R.D Richards, A. Mellor, F. Harun, J. S. Cheong, N. P. Hylton, T. Wilson, T. Thomas, J. S. Roberts, N. J. Ekins-Daukes, and J. P. R. David, "Photovoltaic Characterization of GaAsBi/GaAs Multiple Quantum Well Devices", Solar Energy Materials and Solar Cells, V. 172, (December 2017), 238-243.

[183] H Asahi, "Temperature-Insensitive Band-Gap III-V Semiconductors: Tl-III-V and III-V-Bi", Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer, (2017), 543-555.

[184] D. P. Samajdar and S. Dhar, "Valence Band Structure of $InAs_{1-x}Bi_x$ and $InSb_{1-x}Bi_x$ Alloy Semiconductors Calculated Using Valence Band Anticrossing Model", The Scientific World Journal, V. 2014, n°3, (January 2014), 1-4.

[185] P. Carrier and S. H. Wei, "Calculated Spin-Orbit Splitting of All Diamondlike and Zinc-Blende Semiconductors: Effects of $p_{1/2}$ Local Orbitals and Chemical Tends", Physical Review B, V. 70, n°3, (July 2004), 35212 (1/9).

[186] H. Haken and H. C. Wolf, "<u>The Physics of Atoms and Quanta</u>", 7th ed, Springer-Verlag, V. 397, (2005), 517 p.

[187] S. J. Sweeney, S. R. Jin, "Bismide-Nitride Alloys: Promising For Efficient Light Emitting Devices in The Near and Mid-Infrared", Journal of Applied Physics, Vol. 113, n°4, (January 2013), 043110 (1/6).

[188] I. P. Marko, Z. Batool, K. Hild, S. R. Jin, N. Hossain, T. J. C. Hosea, J. P. Petropoulos, Y. Zhong, P. B. Dongmo, J. M. O. Zide and S. J. Sweeney, "Temperature and Bi-concentration dependence of the bandgap and spin-orbit splitting in InGaBiAs/InP semiconductors for mid-infrared applications", Applied of Physic Letters, V. 101, n°22, (2012), 221108 (1/5).

[189] W. Huang, K. Oe, G. Feng, and M. Yoshimoto, "Molecular-beam epitaxy and characteristics of $GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x$ ", Journal of Applied Physics, V. 98, n°5, (September 2005), 053505 (1/6).

[190] S. Francoeur, M. J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje, "Band Gap of $GaAs_{1-x}Bi_x 0 \le x \le 3.6\%$ ", Applied of Physic Letters, V. 82, n° 22, (June 2003), 3874-3876.

[191] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada and K. Oe, "Temperature Dependence of GaAs_{1-x}Bi_x Band Gap Studied By Photoreflectance Spectroscopy", Japanese Journal of Applied Physics, V. 42, Part 1, n°2A, (February 2003), 371–374.

[192] C. A. Broderick, M. Usman, and E. P. O'Reilly, "Derivation of 12- and 14-band $k \cdot p$ Hamiltonians For Dilute Bismide and Bismide-Nitride Semiconductors", Semiconductor Science and Technology, V. 28, n°12, (October 2013), 125025 (1/12).

[193] S. Nacer, A. Aissat, K. Ferdjani, "Band Gap and Band Offsets of GaNAsBi Lattice Matched to GaAs Substrate", Optical and Quantum Electronics, V. 40, n°9, (November 2008), 677-683.

[194] M. M. Habchi, A. Ben Nasr, A. Rebey, B. El Jani, "Electronic Band Structure Calculation of GaNAsBi Alloys and Effective Mass Study", Infrared Physics & Technology, V. 61, (November 2013), 88–93.

[195] S. Adachi, "III-V Ternary and Quaternary Compunds" in book: "<u>Springer Handbook of</u> <u>Electronic and Photonic Materials</u>", (January 2017), 725-741.

[196] A. Aissat, B. Alshehri, S. Nacer, J.P. Vilcot, "Theoretical investigation of GaAsNBi/GaAs materials for optoelectronic applications", Materials Science in Semiconductor Processing, V. 31, (March 2015), 568–572.

[197] J. Minch, S. H. Park, T. Keating, and S. L. Chuang, "Theory and Experiment of InGaAsP and InGaAlAs Long-Wavelength Strained Quantum-Well Lasers", IEEE Journal of Quantum Electronics, V. 35, n°. 5, (May 1999), 771-782.

[198] V. Barsan, "Semiconductor Quantum Wells with BenDaniel-Duke Boundary Conditions and Janus Nanorods", Semiconductors - Growth and Characterization, (2018) 47-66. [199] W. F. Ames, "<u>Numerical methods for partial differential equations</u>", Academic Press, New-York, NY: Academic Press, (1977), 451 p.

[200] S.L. Chuang, "Efficient band-structure calculations of strained quantum wells", Physical Review B, V. 43, n° 12, (April 1991), 9649-9661.

[201] C. A. J. Fletcher, "Computational Galerkin Methods" In: "<u>Computational Galerkin</u> Methods", Springer Series in Computational Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, (1984), 72-85.