



collection
de la Société Française
d'Optique



L'OPTIQUE NON LINÉAIRE ET SES MATÉRIAUX

6

Éditeurs scientifiques : R. LÉVY et J.M. JONATHAN



Extrait de la publication

ÉCOLE THÉMATIQUE

L'optique non linéaire et ses matériaux

Agelonde – Complexe résidentiel de France Télécom
La Londe les Maures (Var)

du 29 juin au 11 juillet 1998



Société Française d'Optique
Centre National de la Recherche Scientifique



7 avenue du Hoggar, PA de Courtabœuf, B.P. 112, 91944 Les Ulis cedex A, France

First pages of all issues in the series are available at:
<http://www.edpsciences.org>

Collection de la Société Française d'Optique

placée sous la direction de Pierre Chavel
assisté de Jean-Claude Saget

Volumes précédents parus à EDP Sciences

- 1 **Optoélectronique** (Vol. I) *P. Chavel*
- 2 **Optoélectronique. Composants de l'électronique logique** (Vol. II) *F. Devos*
- 3 **Systèmes optiques** *G. Roblin*
- 4 **Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales** *C. Fabre et J.P. Pocholle*
- 5 **Optique instrumentale** *P. Bouchareine*

À paraître

Élaboration et caractérisation des cristaux massifs et en couches minces pour l'optique (École du 23 au 27 avril 2001)

B. Boulanger

ISBN : 2-86883-507-4

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les "copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective", et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, "toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite" (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2000

COMITÉ DE PROGRAMME ET D'ORGANISATION

Jean-Michel Jonathan	Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique Orsay
Roland Lévy	IPCMS-GONLO Strasbourg
Pierre Chavel	Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique Orsay
Jean-Claude Saget	Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique Orsay

L'école a bénéficié du soutien des organismes suivants :

Centre National de la Recherche Scientifique

Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie

GDR « Matériaux pour l'optique non linéaire »

PRÉFACE

Avec l'avènement du laser, des effets optiques nouveaux, dépendant de l'intensité de la lumière, ont été mis en évidence. On les regroupe sous le terme d'« optique non linéaire ». Parce qu'ils autorisent l'interaction entre faisceaux lumineux par l'intermédiaire des milieux qu'ils traversent, ils permettent d'imaginer l'opération tout optique de dispositifs, en particulier dans le domaine des télécommunications et du traitement du signal. Les effets paramétriques permettent par exemple de concevoir des amplificateurs sans bruit. Des besoins tels que la protection laser ou le contrôle non destructif amènent à rechercher des effets nouveaux ou à adapter ceux existants.

Les matériaux pour l'optique non linéaire sont de natures très différentes.

Les semi-conducteurs sont parmi les plus étudiés. Le confinement électronique par réduction de dimensionnalité est utilisé pour renforcer leurs non-linéarités optiques. Les matériaux « bidimensionnels » sont représentés par les structures à puits quantiques et les super-réseaux. Les matériaux à « zéro dimension » (ou boîtes) sont pour l'essentiel réalisés, dans des matrices transparentes, sous forme d'inclusions nanocristallines, essentiellement constituées de semi-conducteurs II-VI ou d'agrégats métalliques.

- Les cristaux photoréfractifs inorganiques restent la référence pour les matériaux non linéaires fonctionnant à faible illumination. Ils sont disponibles dans une gamme de longueurs d'onde s'étendant du proche ultraviolet au proche infrarouge. La diversité de leurs caractéristiques et leur robustesse en font des acteurs essentiels dans le développement actuel des fonctions de l'optique non linéaire.

- Les composants organiques occupent une place croissante. Les polymères peuvent constituer, à faible coût, des matériaux photoréfractifs performants, permettant d'obtenir de fortes efficacités de diffraction et de forts couplages entre faisceaux lumineux, dans des dispositifs d'holographie dynamique. Solides organiques, mais aussi cristaux et verres organiques, cristaux liquides, etc. sont d'autres exemples de nouveaux matériaux étudiés.

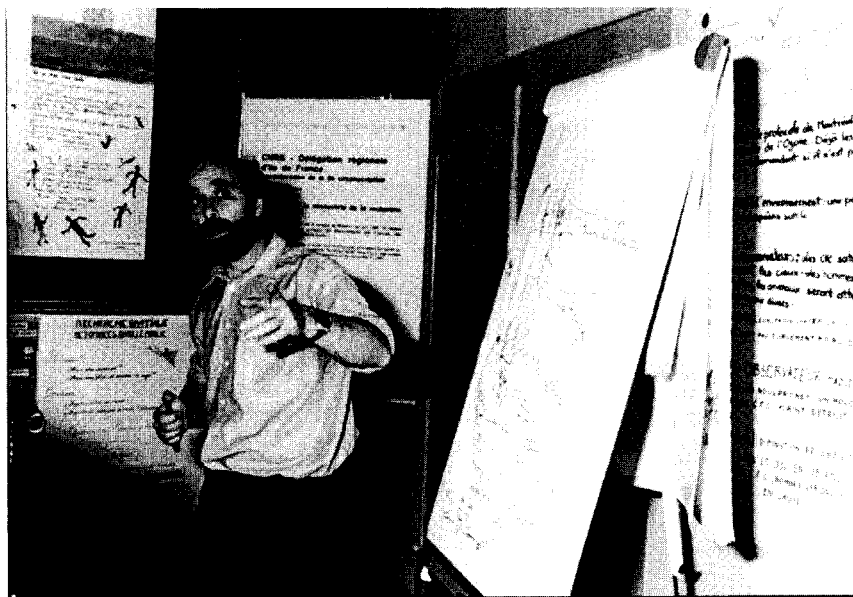
Le champ d'application potentiel de l'optique non linéaire est lui-même très vaste.

Les fonctions de l'optique non linéaire s'étendent du mélange de fréquences et à ses applications dans les lasers et les oscillateurs optiques paramétriques, au traitement de l'information par manipulation de faisceaux et d'images, en passant par toutes les applications de l'interférométrie et de l'holographie dynamique. Elles concerneront aussi bien les applications en propagation guidée, qu'en propagation libre.

C'est dans cet esprit, que le GDR « Matériaux de l'optique non linéaire » a contribué à la mise en place de l'école thématique « L'Optique Non Linéaire et ses Matériaux » organisée

par la Société Française d'Optique et la Formation Permanente du CNRS - Ile de France - Sud.

Cette école s'est tenue à La Londe Les Maures (Var) du 29 juin au 11 juillet 1998. Elle y a réuni près de 25 stagiaires autour des formateurs et organisateurs. Outre des sessions scientifiques animées pour lesquelles nous remercions ici tous les participants, chacun a apprécié la qualité et la convivialité des échanges. Que tous les intervenants soient ici remerciés pour la qualité de leurs exposés et tout particulièrement ceux qui ont pu mener à terme le long travail de rédaction des chapitres qui constituent ce volume.



Cette école a été tout particulièrement marquée par une personnalité hors du commun qui nous manque aujourd'hui. Richard Planel avait accepté la tâche redoutable d'initier des non-spécialistes à la compréhension des propriétés optiques linéaires et non linéaires des hétérostructures de semi-conducteurs. Il a préparé ce cours avec l'acharnement que nous lui connaissons dans toutes ses actions. Malgré les souffrances qu'il endurait déjà, il nous a donné à tous une leçon de courage et de passion, oubliant sa douleur au fur et à mesure qu'il se laissait prendre par son exposé. Nous lui dédions ce recueil. Cette école d'été a, sans conteste, été la sienne.

Roland Lévy
Jean-Michel Jonathan

SOMMAIRE

Cours

Propriétés optiques des semi-conducteurs et de leurs hétérostructures R. Planel.....	3
Les nanocristaux semi-conducteurs ou boîtes quantiques D. Ricard.....	73
Méthodes expérimentales de l'optique non linéaire B. Hönerlage.....	89
Effets non linéaires en optique guidée G. Vitrant.....	157
Effets non linéaires et fluctuations quantiques É. Giacobino.....	185
Quasi-accord de phase et interactions non linéaires en optique intégrée M. De Micheli.....	203
L'effet photoréfractif G. Pauliat et G. Roosen.....	235
Holographie spectro-temporelle J.-L. Le Gouët.....	333
Correction dynamique des distorsions de faisceaux laser par interactions non linéaires A. Brignon.....	351

Exposés de stagiaires

Couches minces fabriquées par sol-gel pour des applications en optique non linéaire J. Fick, A. Martucci et M. Guglielmi.....	393
Influence de la saturation des niveaux d'impuretés sur la dynamique de la luminescence de couches épitaxiées de nitrure de gallium H. Haag, B. Hönerlage, P. Gilliot et R. Lévy.....	397

Index des auteurs.....	401
-------------------------------	------------

Liste des participants.....	403
------------------------------------	------------

Liste des cours et des exposés de stagiaires	407
---	------------

COURS

Propriétés optiques des semi-conducteurs et de leurs hétérostructures

R. Planel

*Laboratoire de Microstructures et de Microélectronique (L2M), UPR-CNRS, BP. 107,
92225 Bagneux cedex, France*

Résumé : Je pense, dans ce chapitre, présenter l'essentiel de ce qu'un opticien doit savoir pour utiliser à bon escient les « matériaux » semi-conducteurs, avant d'approfondir son propre sujet. Il est donc d'abord question des propriétés optiques linéaires, secondairement de diverses causes possibles de non-linéarités. Enfin, je n'oublie pas qu'aujourd'hui, chacun doit avoir présent à l'esprit la possibilité de réaliser, souvent à la demande, des hétérostructures de basse dimensionnalité. Les plus courantes aujourd'hui restent les structures bidimensionnelles, que je présente plus en détail. Beaucoup sont facilement réalisables ; de plus elles représentent encore l'optimum de ce qu'il est possible de faire en matière de « génie des hétérostructures ». Les structures à zéro dimension font l'objet, sur un exemple particulier, d'un chapitre différent dans ce livre.

1. INTRODUCTION

Les semi-conducteurs ne sont pas avant tout des matériaux pour l'optique. On les définit d'abord, dans le vaste domaine de la physique des solides, par leur conductivité, intermédiaire entre celle des métaux et des isolants ; et surtout par sa dépendance en température, la conductivité étant thermiquement activée. Au plan des applications, c'est d'abord d'électronique qu'il s'agit. On pourra, pour s'en convaincre, compter le nombre de pages consacrées aux propriétés optiques des semi-conducteurs dans des livres de physique des solides classiques de niveau 3^{ième} cycle (Kittel [1], Ashcroft-Mermin [2]), ou même dans un livre plus centré sur la physique des semi-conducteurs et des composants (Mathieu [3]).

Cependant, ces livres sont très recommandables à ceux qui souhaiteront approfondir ce chapitre introductif dans les domaines de la théorie des bandes et des propriétés électriques. Celui d'Henry Mathieu va beaucoup plus loin que les deux autres dans le domaine des composants (il est, de plus, écrit en français). Ces dernières années ont cependant vu apparaître plusieurs cours où les propriétés optiques des semi-conducteurs sont beaucoup mieux traités (Haug et Koch [4], Klingshirn [5], Yu et Cardona [6]). Je recommande en particulier ce dernier. On pourra d'abord y combler des lacunes de ce cours-ci, par exemple sur les phonons. De plus afin de pouvoir ici aller à l'essentiel, j'ai choisi d'y renvoyer le lecteur plus curieux, pour des calculs plus rigoureux ou des situations plus complexes, sous la forme suivante : [YC p. ...] ; dans la mesure du possible, j'ai essayé d'utiliser les mêmes notations. Le livre de Klingshirn est plus expérimental, plus centré sur l'optique, mais plus qualitatif. Celui

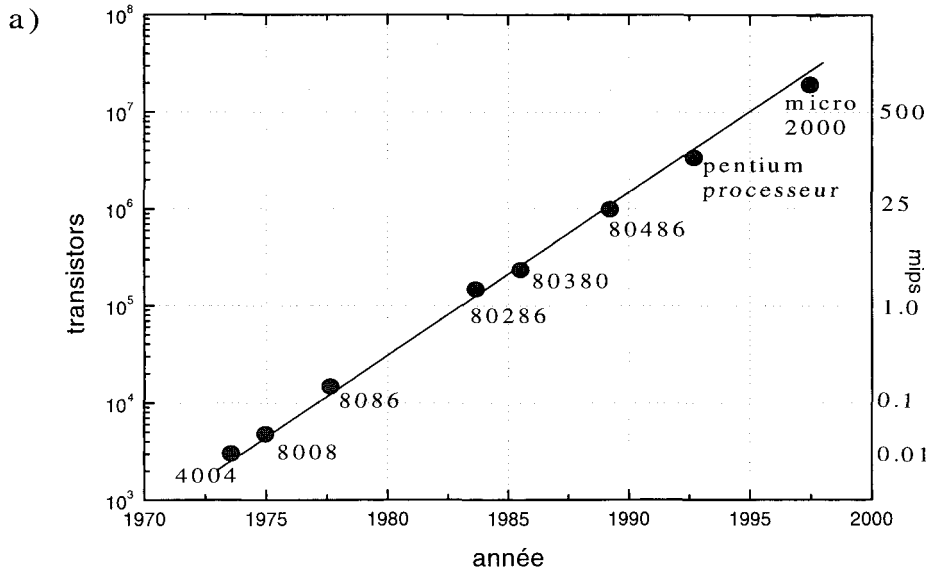
de Haug et Koch est beaucoup moins complet, mais il sera très utile à qui veut établir les liens théoriques avec l'optique non linéaire classique.

Dans ce cours en français, je n'ai pas cherché à citer systématiquement les premiers auteurs de travaux classiques comme il aurait convenu dans un article de revue. De plus, il faut être conscient de la concurrence internationale aiguë qui marque ces sujets, avec de très nombreux doublons et une surpublication dramatique. Une véritable revue raisonnée, citant tout ce qui est digne d'intérêt sur ce que j'aborde dans ce cours compterait probablement plusieurs centaines de publications, avec beaucoup de travaux américains, japonais et, en Europe, allemands. Face à ce problème, j'ai choisi de citer en priorité les travaux français (et proches) lorsqu'ils étaient au niveau de qualité international. De plus je leur ai volontiers emprunté des figures et des résultats. C'était plus commode pour moi, mais cela présente aussi l'intérêt de favoriser les prises de contact, voire les collaborations, pour les lecteurs qui voudraient aller plus loin. Dans cet esprit, je dois faire un peu de publicité pour les actes du *Symposium Claude Benoit à la Guillaume* [7], où une bonne part de la communauté française des opticiens des semi-conducteurs et quelques collègues étrangers proches se sont réunis en hommage à ce pionnier. À cette occasion, de nombreux articles de synthèse ont été écrits avec plus de recul que les publications primaires.

Venons-en maintenant au sujet. Dans l'enseignement académique, on se place assez vite dans le cadre de la théorie des bandes, associée à l'état cristallin, pour dire qu'un semi-conducteur est un isolant à faible bande interdite (gap); avec « faible », on précise généralement quelques kT (énergie thermique à la température ambiante). Mais en réalité, les matériaux étant rarement très purs, c'est surtout à l'énergie de liaison des porteurs de charge sur les impuretés, donneurs ou accepteurs, qu'il faut s'intéresser. Et le critère d'un " bon " semi-conducteur serait plutôt que les états électroniques des bandes sont " bien " délocalisés sur de très nombreux sites, avec une largeur de bande importante et donc une masse effective faible, de l'ordre de ou inférieure à celle de l'électron libre. Dans la suite, nous pourrions donner un contenu plus objectif à ces notions. Mais il en résulte que les états électroniques conduiraient bien s'ils étaient effectivement peuplés d'électrons (dans la bande de conduction) ou de trous (dans la bande de valence). Tel est, je pense, le critère essentiel pour un semi-conducteur. Et alors, le diamant avec son gap supérieur à 5eV, apparaît un bon semi-conducteur, comme, naturellement InSb (gap 0.17eV) ou GaAs (gap 1.4 eV). Dans ces conditions, l'intérêt premier des semi-conducteurs est dans la possibilité de moduler grandement la densité de ces porteurs (de charge), en jouant sur la température, mais surtout sur le dopage (concentration d'impuretés électriquement actives), ou encore, dans un dispositif, par un champ électrique appliqué ou une illumination. De cette faculté découle l'importance de l'industrie de la microélectronique, avec ses caractéristiques qui donnent le tournis : un marché de centaines de milliards de dollars, la miniaturisation des circuits par l'intégration de millions de transistors par cm^2 , le pas élémentaire du dessin des circuits qui a franchi, il y a déjà plusieurs années, la barre symbolique du micron. De plus toutes ces évolutions se font au rythme d'une loi exponentielle empirique, énoncée par Moore il y a trente ans, et qui depuis se vérifie sous les yeux ébahis de l'ensemble des spectateurs, et des acteurs eux-mêmes (Cf. fig.1.1). Et cette industrie aux retombées sans équivalent dans l'histoire a aussi ses faiblesses : le gigantisme des investissements et l'inertie de la fabrication, qui rendent difficile d'y introduire des innovations ne s'inscrivant pas dans les voies prévues.

Cependant, les progrès de la technologie, stimulés par cette course à l'intégration et à la miniaturisation, ont eu aussi des retombées dans des domaines plus éloignés des applications, voire fondamentaux. Ce furent les premières réalisations d'hétérostructures dans les années 1970, et, aujourd'hui, la maturité impressionnante de certaines techniques (l'épitaxie par

exemple), l'audace de certaines autres (les techniques de champ proche). Le nombre de communications consacrées aux hétérostructures à la Conférence Internationale sur la Physique des Semi-Conducteurs a cru exponentiellement de moins de 5 jusqu'en 1978, à 200 vers 1988, représentant environ 50% des contributions. Depuis, ce pourcentage a tendance à saturer. À celle de Montpellier, en 1982, Pierre Aigrain a parlé d'une *nouvelle jeunesse pour*



b)

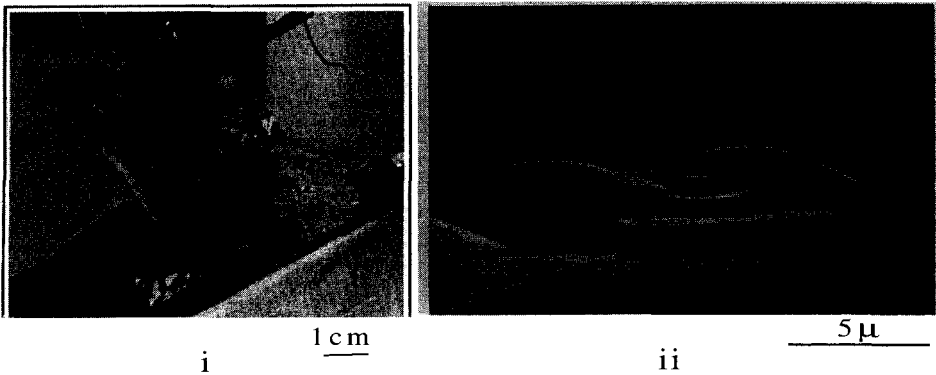


Figure 1.1 : a) Loi de Moore, donnant le nombre typique de transistors par puce au cours des années. b) Transistors : i) le premier transistor, de taille centimétrique, 1947, Bell Laboratories ii) un transistor expérimental d'aujourd'hui, le MHBT (Metal Heterojunction Bipolar Transistor), 1993, L2M-CNRS.

les semi-conducteurs. Aujourd'hui, on ne peut parler des *matériaux* semi-conducteurs sans y associer les *microstructures* qu'il est possible de réaliser avec ; ce qui est vrai, aussi, dans le domaine de l'optique. D'autre part, les applications envisagées pour les propriétés optiques des semi-conducteurs sont de plus en plus nombreuses. Enfin, la démarche du physicien s'en

est trouvée renouvelée et les semi-conducteurs ont ouvert la voie à une généralisation de cette démarche dans les autres familles de matériaux, en particulier les métaux magnétiques.

1.1 Propriétés électriques

La théorie quantique des solides, qui dans un premier temps se place dans le cadre d'une approximation à un électron, établit donc que les états électroniques y sont groupés en bandes, ce qui les oppose aux atomes. Dans ces bandes, les divers états se distinguent par un vecteur d'onde \mathbf{k} , assimilable au moment cinétique. Dans un semi-conducteur, ou un isolant, la dernière bande peuplée (bande de valence, BV) l'est complètement, ce qui entraîne, par le principe de Pauli, qu'il n'y a pas place pour un changement d'état, donc un changement de moment tel qu'une accélération provoquée par un champ électrique. Quant à la première bande vide (bande de conduction, BC), elle l'est aussi complètement, et donc, il n'y a rien à accélérer. La température, ou l'excitation optique par des photons d'énergie supérieure au gap, activant la promotion d'électrons de la BV à la BC, changent en principe cette situation de blocage électrique. Mais c'est surtout le dopage avec des impuretés électriquement actives qui est d'une immense importance pratique.

Le paradigme du donneur est un atome d'arsenic noyé dans le cristal de silicium, et occupant la place d'un atome du matériau hôte, tétravalent. Étant pentavalent, une de ses liaisons ne sera pas satisfaite. Il dispose donc d'un électron supplémentaire, qui se trouve être faiblement lié. À température finie, cet électron sera donc disponible pour peupler des états de conduction. Pour décrire la situation (Cf. fig.1.2), on représente les états électroniques supplémentaires par un niveau "donneur", situé un peu en dessous de la bande de conduction, et donc susceptible d'être vide à température ambiante. De façon symétrique, un accepteur, par exemple du bore dans Si, liera un trou à l'état neutre, mais sera susceptible d'être ionisé à température ambiante, autorisant un courant électrique de trous. Ces états localisés ne sont évidemment pas caractérisés par un \mathbf{k} unique comme les états des bandes. Cependant, ils sont souvent d'énergie proche d'un extremum de bande, et sont donc construits par combinaison linéaire des états de bande avec une forte prédominance des états proche de l'extremum. Ils peuvent alors être décrits dans le cadre de l'*Approximation de la Fonction Enveloppe* (EFA) que nous utiliserons sur l'exemple des hétérostructures bidimensionnelles (2D).

Une fois connues les densités d'états de valence et de conduction d'une part, de donneurs et d'accepteurs d'autre part, la répartition des charges à l'équilibre se décrit donc à toute température par une fonction d'occupation de Fermi-Dirac. Elle se caractérise très synthétiquement par une température, bien entendu, et par un potentiel chimique, couramment

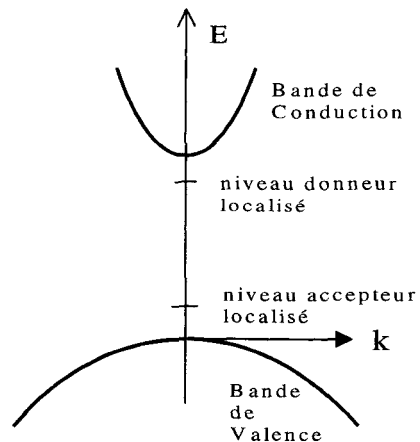


Figure 1.2 : Représentation des états électroniques du semi-conducteur dans un schéma à un électron, sur des "courbes de dispersion": énergie E en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} . Les niveaux d'impureté localisés n'ont pas de \mathbf{k} bien défini.

appelé niveau de Fermi, E_F . Pour l'essentiel, on peut retenir que E_F se situera aux environs de la BC dans un matériau dopé par des donneurs (de type n), et de la bande de valence s'il est dopé par des accepteurs (de type p). Il n'est jamais inutile, même pour un opticien, de comparer le dopage de son matériau, ou ce qu'il peut en connaître, aux densités de photoporceurs créés par l'illumination.

Dans un matériau pur, intrinsèque, E_F sera situé dans le gap, équilibrant les densités d'électrons et de trous, en tenant compte des densités d'états différentes. Mais cette dernière situation est moins courante que celle des matériaux "semi-isolants", où ont été introduits plus ou moins volontairement des centres profonds, qui fournissent une densité suffisante de niveaux isolés dans le gap pour interdire la conduction. En effet, mis à part le silicium, dont la technologie est très bien contrôlée, le dopage des semi-conducteurs courants comme GaAs ne se contrôle bien que dans les gammes 10^{15}cm^{-3} à 10^{19}cm^{-3} . Quant aux plus exotiques, il faut être prudent et modeste. Dans le cas de couches minces ($\sim 1\ \mu\text{m}$) épitaxiées sur un substrat nécessairement beaucoup plus épais ($500\ \mu\text{m}$), c'est dans la couche mince qu'a lieu l'effet physique intéressant pour la recherche fondamentale (effet Hall quantique) ou pour les applications (transistor). Il est donc impératif d'assurer que le courant ne passe pas dans le substrat. C'est une des servitudes de la technologie.

Une autre de ces servitudes, que les opticiens ont parfois tendance à oublier, est l'existence d'une surface assez mal contrôlée elle aussi. À la surface d'un semi-conducteur, les états électroniques sont modifiés profondément : liaisons pendantes, éventuelles reconstructions (ces liaisons pendantes se réarrangent), adsorption d'éléments étrangers (l'oxygène est un bon candidat), tout cela nous permet tout juste de soupçonner l'immense champ d'intérêt de la physique des surfaces [8]. Mais tout cela peut dépendre des conditions de préparation, de conservation de l'échantillon... en bref, c'est assez incontrôlable, et la passivation des surfaces de semi-conducteurs est un sujet de recherche en soi.

1.2 Un exemple de dispositif électronique : le MES-FET GaAs

Plutôt que d'explorer toutes les configurations possibles, ce qui irait bien au-delà des ambitions de cette présentation, nous pouvons nous intéresser au fonctionnement d'un dispositif électrique parmi d'autres, qui nous donnera un aperçu des possibilités offertes par la microélectronique, nous permettra de voir concrètement comment utiliser la notion de niveau de Fermi et introduira une mise en garde aux opticiens.

Il s'agit d'un transistor à effet de champ de type "électrode métallique/semi-conducteur", plus connu sous son acronyme anglais MES-FET (Cf. fig. 1.3 a). Il s'agira de GaAs, un matériau effectivement utilisé en microélectronique (beaucoup moins que le silicium), mais que nous rencontrerons souvent dans ce cours d'optique. La couche active est épaisse, par exemple de $1\ \mu\text{m}$, dopée n, typiquement à 10^{17}cm^{-3} . Pour qu'elle soit effectivement la seule couche active électriquement, nous avons déjà vu qu'il faut qu'elle soit déposée sur un substrat semi-isolant ou, dans le cas présent, de type p. Le niveau de Fermi s'égalisant entre couche active et substrat, la bande de conduction remontera vers l'intérieur de la structure, formant barrière au passage des électrons (Cf. fig. 1.3 b).

Que se passe-t-il maintenant à la surface? Dans GaAs, il se trouve le plus souvent que la surface comprend de très nombreux états situés à peu près au milieu du gap, disons V_S en dessous de la bande de conduction ; par très nombreux, il faut entendre une densité surfacique suffisante pour fixer le niveau de Fermi à cette énergie, quel que soit l'apport (réaliste) d'électrons dû au dopage. Il en résulte que la couche active doit fournir des électrons pour

maintenir l'équilibre, sur une profondeur dépendant du dopage. C'est la couche *désertée*, ou *zone de charge d'espace*.

Pour estimer sa profondeur, et le champ électrique qui y règne, plaçons nous dans l'approximation la plus simple : la densité de charge est pour l'essentiel celle des donneurs

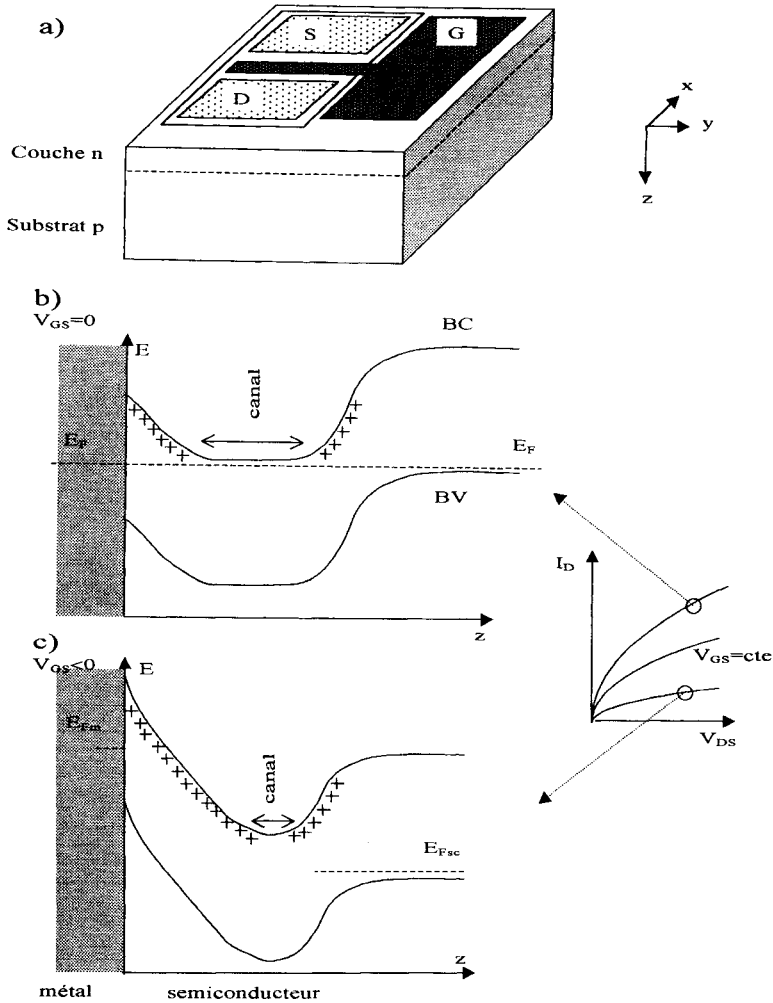


Figure 1.3 : a) Schéma d'un MES FET. On distingue la source S et le drain D reliés par le canal C, qui passe sous la grille G. b) Profil de bande en fonction de la profondeur z à $V_G = 0$: la région n conduit. c) Profil de bande à $V_G < 0$: la région n est désertée.

ionisés : $\rho = +eN_d^+$. En intégrant deux fois l'équation de Poisson, la chute de potentiel dans la zone désertée est donc une fonction quadratique de la profondeur z :

$V = (+eN_d^+ / 2\epsilon\epsilon_0) (z - z_0)^2$ où la profondeur de la couche désertée est z_0 . On en déduit :

$$z_0 = (2V_S\epsilon\epsilon_0 / eN_d^+)^{1/2} \quad (1.1)$$

Pour fixer les idées, on peut noter que, dans GaAs, V_s est de l'ordre de 0.7 eV, et z_0 vaut environ 0.1 μm pour un dopage $N_d \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Le transistor est fabriqué à partir d'une telle couche (Cf. fig. 1.3 a). On la contacte (*source* et *drain*) avec des électrodes métalliques déposées sur des parties surdopées localement à quelques 10^{18}cm^{-3} , et généralement recuites pour fournir un contact ohmique. La physique des contacts est complexe, mais on peut se contenter de vérifier que le courant passe... Par contre, l'électrode de commande, la *grille*, consiste en un dépôt métallique plus délicat, qui va respecter l'intégrité du semi-conducteur. À l'équilibre, c'est-à-dire sans tension de grille appliquée, les deux niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur vont s'aligner. En l'occurrence, sur GaAs, il reste fixé sur les états de surface du milieu du gap. Chaque matériau fournira donc les charges nécessaires à cet équilibre. Du côté semi-conducteur, cela amène la création de la zone de charge d'espace, comme on vient de le voir. Du côté du métal, la densité électronique est de l'ordre de 10^{22}cm^{-3} ; donc les perturbations de la structure de bande y sont imperceptibles. Il résulte de cet équilibre la formation d'un profil de potentiel pour les électrons très asymétrique : il s'agit d'une diode Schottky, redresseuse car le courant reste faible sous tension de grille négative, et croît rapidement sous tension positive. Le fonctionnement du dispositif est simple à comprendre dans son principe. Une tension négative appliquée sur la grille n'injectera que peu de porteurs, mais déséquilibrera les deux niveaux de Fermi, qui restent définis dans le métal d'une part, et dans la profondeur du semi-conducteur d'autre part, car tant qu'il reste des charges mobiles, le champ est négligeable. Ce n'est pas le cas dans la zone désertée, hors d'équilibre. Celle-ci s'élargira, diminuant la conductivité (Cf. fig. 1.3 c). On peut donc contrôler, pour l'essentiel, un courant avec une tension sous haute impédance.

Cette discussion nous permet d'introduire une mise en garde. En se référant à l'expression (1.1), on voit que la zone de charge d'espace d'une structure GaAs varie de, typiquement, 1 μm pour un dopage de 10^{15}cm^{-3} , à 30 nm pour 10^{18}cm^{-3} . Et le champ électrique au milieu de cette zone, variera corrélativement de 10 kV/cm à 300 kV/cm. Ce champ peut être non négligeable dans la discussion de nombreux effets électro-optiques et non linéaires. Surtout, il est susceptible d'être écranté par la photo-injection de porteurs ; il suffit pour cela que la densité injectée soit comparable à la densité d'impuretés. Ce sera encore une source de non-linéarité ; encore faut-il en être conscient. L'exemple que nous venons de donner concerne un matériau bien contrôlé, bien connu, probablement le meilleur de ce point de vue hormis le silicium. Dans la plupart des autres cas, on ne pourra pas en savoir tant. Mais un problème mal contrôlé ne peut pour autant être ignoré.

1.3 Propriétés optiques des semi-conducteurs

Chacun sait que les semi-conducteurs sont transparents pour les photons d'énergie inférieure au gap. Les semi-conducteurs sont donc d'abord des isolants, avec un gap entre les derniers états peuplés et les premiers états vides (si l'on néglige les états d'impuretés). Mais, de même que pour leurs propriétés électriques, les propriétés optiques des semi-conducteurs usuels, reposent sur l'existence d'états électroniques bien délocalisés. C'est ce qui fait cet ensemble de matériaux si riche et qui a donné lieu à tant d'études originales. Ainsi, les excitations élémentaires du cristal seront au premier ordre, des paires électron-trou. De même, un état lié de donneur ou d'accepteur, relativement peu profond, sera assez semblable aux états

délocalisés (au sens où l'EFA y est applicable), et relèvera de l'approche de type "semi-conducteurs", à laquelle est consacré ce cours.

Par contre, les états d'impuretés "profondes" dans les solides, ce qui veut dire d'énergie très différentes des bandes, ne gardent plus guère de souvenir des états délocalisés des bandes. Il faut, pour rester pertinent, les considérer plutôt comme des atomes, isolés, mais placés dans un environnement de symétrie réduite. Dans la tradition académique, ils relèvent plutôt de "l'optique des solides".

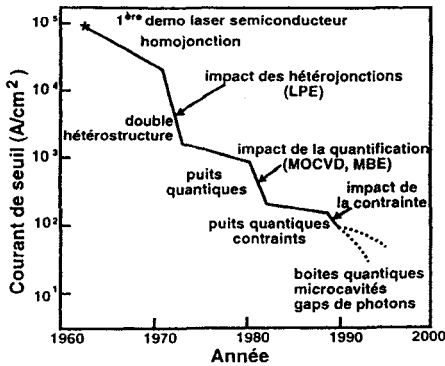


Figure 1.4 : Évolution de la densité du courant de seuil des lasers à semi-conducteurs au cours des années. (D'après C.Weisbuch, [10])

Au plan des applications, il faut d'abord citer le laser à semi-conducteurs, lui aussi très différent du laser solide de type YAG, par, justement, l'organisation des états en bandes qui permet le pompage électrique direct. Les mérites du laser à semi-conducteurs sont la miniaturisation et la rapidité de modulation, qui ouvrent à l'optique tout un champ d'applications pour la transmission de l'information. Ces qualités essentielles sont liées à la densité de courant au seuil, dont on peut mesurer les progrès sur la figure 1.4, progrès essentiellement dus à l'utilisation d'hétérostructures. Il a été décidé, dans cette École d'Été de ne pas aborder le sujet des lasers à semi-conducteurs, déjà bien traité dans le même cadre [9]. Mais du traitement

optique du signal, il sera par contre beaucoup question dans cette École, puisque c'est un domaine d'applications important pour l'optique non linéaire, avec ou sans fibres optiques. Enfin, il ne faut pas négliger les applications des semi-conducteurs dans le domaine de l'affichage, qui pourrait représenter des marchés considérables et pourtant mettre en jeu les derniers développements de la physique et de la technologie.

Il est courant, en matière d'optique, de comparer les semi-conducteurs aux atomes. Évidemment, on gagne en compacité pour l'interaction entre matière et rayonnement. De plus, on le sait, la propagation du champ dans la zone de transparence est aussi considérablement affectée par la densité de matière, et on en rend compte par un indice de réfraction. Nous verrons aussi qu'on trouve, dans les semi-conducteurs, une situation de couplage fort avec la lumière sans équivalent dans les milieux plus dilués (Cf. la sous-section 4.7 sur les polaritons excitoniques). Dans la zone de transparence, lorsqu'on reste suffisamment éloigné de la résonance avec le gap, beaucoup de propriétés optiques sont assez bien décrites par un modèle d'oscillateur de Lorentz, auquel sont éventuellement associées des non-linéarités. On peut à ce propos se demander ce que devient la notion de force d'oscillateur dans un solide.

Dans un atome, la force d'oscillateur f_{if} associée à une transition d'énergie E_{if} , notion éminemment quantique, représente, en quelque sorte, la "fraction d'électron" de l'oscillateur de Lorentz classique affectée à cette transition particulière. La susceptibilité optique est

$$\chi(\omega) = -\frac{ne^2}{m\epsilon_0} \sum_{i,f} \frac{f_{if}}{\omega^2 - \omega_{if}^2 + 2i\gamma_{if}\omega_{if}} \text{ avec la règle de somme : } \sum_f f_{if} = 1, \text{ dont la}$$

signification est claire : la force d'oscillateur totale, associée à l'ensemble des transitions du

système quantique, rejoint celle de l'oscillateur classique. Dans un atome, une transition particulière possède donc une force d'oscillateur (quantité sans dimension) $f \sim 0,1$.

Un semi-conducteur est constitué d'environ $N_{\text{at}} = 10^{23}$ atomes/cm³. Les transitions optiques entre bande de valence et bande de conduction peuvent, dans une certaine mesure, être vues comme dérivées des transitions atomiques. Donc, elles sont affectées d'une force d'oscillateur globale, par unité de volume, de l'ordre de $f \cdot N_{\text{at}} \sim 10^{22}$ cm⁻³. Mais ces transitions, parce que nous sommes dans un semi-conducteur, sont élargies comme les bandes, de l'ordre de $\Delta B \approx 10\text{eV}$. En d'autres termes, la force d'oscillateur f "par atome" se trouve diluée sur chaque site en une force d'oscillateur par paire électron-trou (accessible optiquement). Il est donc souvent plus utile d'introduire la notion de force d'oscillateur par unité de volume et d'énergie. En moyenne, elle est de l'ordre de 10^{21} cm⁻³ eV⁻¹. Mais, la densité d'état de paires électron-trou n'est pas constante. On le verra, elle varie en bas de bande avec l'énergie comme $E^{1/2}$ dans les matériaux massifs (3D). En supposant cette variation sur toute la largeur de bande (ce qui est osé), on montre facilement que, dans un intervalle d'énergie ΔE au dessus du gap, se trouve répartie une force d'oscillateur $F_{\Delta E} = f \cdot N_{\text{at}} (\Delta E / \Delta B)$. F sera donc $3 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ pour les premiers 10 meV, 10^{19} cm⁻³ pour les premiers 100 meV.

Nous le verrons, cette force d'oscillateur de bas de bande est en fait regroupée sur une *transition excitonique discrète*, située à la distance R (le *Rydberg*) au dessous du gap. Lui est associée une force d'oscillateur suivant la loi ci dessus, soit : $F_{\text{exciton}} = f \cdot N_{\text{at}} (R / \Delta B)^{3/2}$. Au passage de cette transition, on trouve donc un pic d'absorption et l'effet sur l'indice de réfraction est notable. Il s'agit là d'un effet fondamental pour les propriétés optiques des semi-conducteurs du moins à basse température. Ces dernières années, la réalisation d'hétérostructures a rendu possible l'observation de cet effet à température ambiante dans beaucoup de matériaux où ce n'était pas le cas, en particulier les semi-conducteurs III-V. L'effet a donc été popularisé bien au-delà du cercle étroit des spécialistes fundamentalistes, jusque dans le domaine de la physique du dispositif.

Quel est le domaine de validité du modèle d'oscillateur de Lorentz pour un semi-conducteur? Autrement posée, la question devient : quand peut-on moyenniser les subtilités de la structure de bande? Ce sera le cas loin de la résonance avec le gap, ou bien aux échelles de temps très courtes, lorsque l'incertitude en énergie rend floues les dites subtilités. Le même type de raisonnement pourra s'appliquer pour savoir jusqu'à quel point il convient de connaître le détail des niveaux des hétérostructures. On en déduit *a contrario* que toute la richesse des matériaux semi-conducteurs et de leurs hétérostructures s'exprimera en optique non linéaire au voisinage des résonances et aux échelles de temps relativement longues.

2. STRUCTURE DE BANDE ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SEMI-CONDUCTEURS MASSIFS

Après les considérations de symétrie qui vont suivre, nous pourrions dans le cadre restreint de ce cours considérer la structure de bande des semi-conducteurs comme donnée par des calculs et des expériences qui ne nous intéressent que secondairement. Il est cependant utile pour l'optique d'avoir une vision qualitative de l'origine des bandes. C'est pourquoi je présenterai d'abord la méthode des "liaisons fortes", avant de donner une classification grossière des divers matériaux semi-conducteurs.

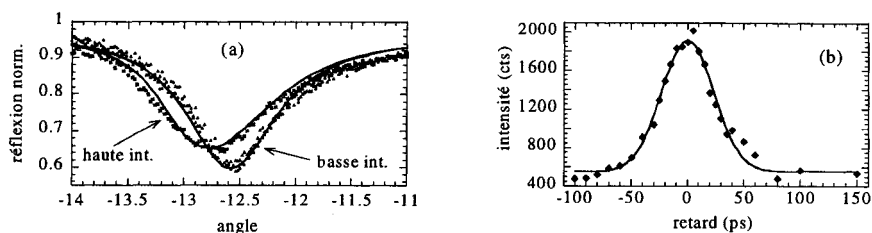


Figure 2 : Résultats non linéaires. (a) Lignes noires d'un échantillon contenant 15% de PbS, enregistrées à basse et haute intensité. Les points correspondent aux mesures et les traits continus au calcul théorique. (b) Intensité diffractée dans l'expérience du mélange à quatre ondes pour un échantillon avec 20% de PbS.

4. CONCLUSION

La technique de sol-gel permet la fabrication de couches minces vitreuses et dopées avec des nanocristallites de semi-conducteur. Le dopage avec PbS engendre des effets non linéaires très intéressants avec un grand potentiel pour des études futures.

Références

- [1] Ironside C. N., *Contemp. Phys.* **34** (1993) 1-18.
- [2] F. Kajzar et R. Reinisch, *Beam Shaping and Control with Nonlinear Optics* (Plenum Press, New York, 1998) p. 183-290.
- [3] par ex. Banfi G. P., Degiorgio V. et Tan H. M., *J. Opt. Soc. Am. B* **12** (1995) 621-628.
- [4] Kang K., Kepner A. D., Hu Y. Z., Koch S. W., Peyghambarian N., Li C.-Y., Takada T., Kao Y. et Mackenzie J. D., *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1487-1489.
- [5] Banyai L., Hu Y. Z., Lindberg M. et Koch S. W., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 8142-8153.
- [6] Borelli N. F. et Smith D. W., *J. Non-Cryst. Solids* **180** (1994) 25-31.
- [7] Wang Y., Suna A., Mahler W. et Kasowski R., *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 7315-7322.
- [8] Nenadic N. T., Comor M. I., Vasic V. et Macic O. I., *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6390-6396.
- [9] Nogami M., Nagasaka K. et Kotani K., *J. Non-Cryst. Solids* **126** (1990) 87-92.
- [10] Guglielmi M., Martucci A., Menegazzo E., Righini G. C., Pelli S., Fick J. et Vitrant G., *J. Sol Gel Science and Techn.* **8** (1997) 1017-1021.
- [11] Fick J., Schell J., Lévy R., Martucci A. et Guglielmi M., *Pure Appl. Opt.* **6** (1997) 527-535.
- [12] Vitrant G., Reinisch R., Kajzar F. *Opt. Eng.* **34** (1995) 3418-3427.
- [13] Fick J., Vitrant G., Martucci A., Guglielmi M., Pelli S. et Righini G. C., *Nonlin. Opt.* **12** (1995) 203-209.
- [14] Yumoto J., Fukushima S. et Kubodera K., *Opt. Lett.* **12** (1987) 832-833.
- [15] par ex. Cotter D. Ironside C. N., Ainslie B. J. et Girdlestone H. P., *Opt. Lett.* **14** (1989) p. 317-319.
- [16] Roussignol P., Ricard D., Lukasik J. et Flytzanis C. *J. Opt. Soc. Am B* **4** (1987) 5-13.
- [17] Ghanassi M., Schanne-Klein M. C., Hache F., Ekimov A. I., Ricard D., Flytzanis C., *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 78-80.

Influence de la saturation des niveaux d'impuretés sur la dynamique de la luminescence de couches épitaxiées de nitrure de gallium

H. Haag, B. Hönerlage, P. Gilliot et R. Lévy

Groupe d'Optique Non Linéaire et d'Optoélectronique, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504 du CNRS, ULP, 23 rue du Loess, BP. 20 CR, 67037 Strasbourg cedex, France

Résumé : Nous avons étudié la dynamique de la luminescence de couches épitaxiées de nitrure de gallium sur substrat de saphir. Sous fortes intensités d'excitation, nous observons une augmentation du temps de recombinaison de la luminescence jaune. Ces résultats s'interprètent à l'aide de niveaux d'impuretés situés 1 eV au-dessus de la bande de valence, jouant un rôle de réservoir saturable.

1. INTRODUCTION

Le nitrure de gallium est un semi-conducteur dont le gap est de 3,5 eV à température ambiante [1]. Il suscite actuellement un vif intérêt pour diverses raisons. Tout d'abord, ce matériau permet la fabrication de diodes et de lasers émettant dans le bleu [2]. L'utilisation de lasers bleus présente plusieurs avantages, dont le plus important concerne le stockage de l'information. En effet, plus la longueur d'onde du faisceau est faible et plus sa tache de focalisation sera petite. Avec une diode laser bleue émettant à 350 nm, il serait ainsi possible de stocker quatre fois plus d'informations, à surface égale, qu'avec les diodes laser rouges actuelles émettant à 635 nm. D'autres applications sont également possibles [3], notamment dans le domaine de l'éclairage domestique puisque, à l'aide de diodes électroluminescentes à base de nitrure, il est désormais possible de recréer l'intégralité du spectre visible. En effet, les alliages GaInN et GaAlN permettent de couvrir la région de 1,95 à 6,20 eV de manière continue suivant la concentration d'indium ou d'aluminium. L'enjeu commercial est considérable lorsque l'on sait que les diodes électroluminescentes consomment deux fois moins d'énergie que les ampoules à incandescence classiques et que leur durée de vie pourrait être de plusieurs années. Actuellement, la durée de vie des lasers bleus est relativement limitée [4] (environ 1000 h), ce qui est probablement dû à la mauvaise qualité cristalline des couches.

Historiquement, le développement des lasers à base de GaAs et de ZnSe a montré que la compréhension de la dynamique de recombinaison des porteurs a été le facteur clé pour la réalisation de lasers à semi-conducteurs. Nous pouvons supposer qu'il en sera de même pour les nitrures de la famille III-V. C'est dans ce cadre que se situent nos travaux.

Notre étude porte sur un échantillon de GaN de 2 μm d'épaisseur, obtenu par MOCVD sur substrat de saphir. Il existe un important désaccord de maille entre la couche de GaN et