UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR STRASBOURG

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Louis Pasteur
STRASBOURG I
Spécialité PHYSIQUE

Dynamique de relaxation de spin excitonique dans le nitrure de gallium

par Christelle BRIMONT

Soutenue publiquement le 25 août 2008

Composition du Jury :

Bernard GIL	Rapporteur externe
Nicolas GRANDJEAN	Rapporteur externe
Paul-Antoine HERVIEUX	Rapporteur interne
Mathieu GALLART	Invité
Pierre GILLIOT	Directeur de thèse

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Département d'Optique ultrarapide et de Nanophotonique

IPCMS

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg sous la direction de Monsieur Pierre Gilliot. Je le remercie vivement pour m'avoir fait confiance en m'accueillant dans son équipe, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités.

Je remercie Monsieur Bernard Gil, Directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.
Messieurs les professeurs Nicolas Grandjean et Paul-Antoine Hervieux ont eu la responsabilité de juger ce travail. Tous deux ont montré un très vif intérêt pour cette étude et participé à ce jury de thèse. Je leur exprime ici toute ma gratitude.

Je voudrais tout particulièrement remercier Monsieur Mathieu Gallart, Maître de conférences, qui a encadré ce travail, ainsi que mon stage de DEA. Ses compétences scientifiques, son enthousiasme et son amitié m'ont été très précieux pour mener ce travail à son terme. Pendant les nombreuses heures passées ensemble, j'ai beaucoup appris à son contact. Qu'il soit assuré de ma sincère reconnaissance et de ma sympathie.

Je remercie Monsieur Olivier Crégut, Ingénieur de recherche, pour la qualité de sa collaboration, ses nombreux conseils, son aide constante et pour la façon efficace et amicale avec laquelle il a suivi ce travail.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du "DON" (... "GONLO"), et j'en remercie ici tous les membres.
Je voudrais saluer tant mes compagnons successifs de bureau que ceux de pause ... grâce auxquels ce travail s'est toujours déroulé dans la bonne humeur.

Merci enfin à mes parents, et en particulier Matthieu, de m'avoir supportée et aidée.

– *Then, where the hell are they ?*
– *The appropriate question is : WHEN the hell are they ?*

Introduction

L'électronique dite « classique » utilise la charge des électrons, jouant sur leur nombre, pour coder et véhiculer l'information. Cependant, les porteurs possèdent un degré de symétrie interne supplémentaire : le SPIN, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ ($|\uparrow\rangle$) et $-1/2$ ($|\downarrow\rangle$), capable lui aussi de porter une information. L'ÉLECTRONIQUE DE SPIN (en anglais "spintronics") cherche à manipuler le spin des électrons aussi bien comme quantité complémentaire à leur charge dans des dispositifs électroniques, que comme propriété utilisable pour le calcul et la cryptographie quantiques. Pour ces applications, le spin des électrons doit être conservé sur des temps relativement longs.

Le NITRURE DE GALLIUM est un semiconducteur à grand gap dont la mise en œuvre a révolutionné, dans les années 90, le domaine des dispositifs optoélectroniques opérant dans le haut du spectre visible et dans le proche UV. Il est désormais couramment utilisé dans les diodes électroluminescentes vertes, bleues et ultra-violettes mais aussi dans les diodes laser et les détecteurs ultra-violets [1]. Les dispositifs opto-électroniques utilisant des diodes laser bleues, comme les disques optiques Blue-Ray, participent aujourd'hui aux nouvelles formes de stockage optique à haute densité.

Les progrès récents de la croissance et de la compréhension de la physique de ces matériaux ont permis l'élaboration de boîtes quantiques auto-organisées à base de GaN [2, 3]. Ces nanostructures, outre l'intérêt qu'elles présentent pour la physique fondamentale, sont également très prometteuses pour leurs applications potentielles : l'intérêt porté à ce type d'objets repose sur le caractère discret des transitions optiques et sur leur capacité à conserver les cohérences optiques et les spins sur des échelles de temps raisonnables [4, 5].

Dans cette optique, les boîtes quantiques à base de GaN sont particulièrement attractives pour les nouvelles applications nécessitant la manipulation de spins électroniques à température ambiante. En effet, ces systèmes présentent des propriétés physiques originales dont les principales sont des barrières de potentiel pouvant atteindre plusieurs électronvolts qui engendrent une localisation des porteurs jamais atteinte dans les objets similaires élaborés à partir d'autres semiconducteurs.

Cependant, peu de données concrètes sont disponibles dans la littérature concernant la physique du spin dans les nitrures d'éléments III et, notamment, son aspect

dynamique [6–9]. En particulier, les processus responsables de la relaxation des spins électroniques ne sont pas clairement identifiés et leur lien avec les spécificités physiques du GaN n'est pas établi. Notre travail, a donc pour objectif d'étudier la dynamique de spin excitonique dans des couches de GaN élaborées par hétéroépitaxie.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante : dans un premier chapitre sont énumérées les propriétés physiques du nitrure de gallium nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous rappelons plus spécifiquement comment les effets de contraintes influent sur la structure de la bande de valence et sur les propriétés optiques.

Le second chapitre expose les techniques expérimentales utilisées, basées sur des techniques de spectroscopie non-linéaire utilisant des impulsions laser ultra-courtes. Nous expliquons comment il est possible de contrôler, par la polarisation circulaire des faisceaux lumineux excitateurs, l'état de spin des porteurs photo-créés et, ensuite, de quelle manière l'interaction d'impulsions femtosecondes avec la matière, nous permet d'avoir accès à une variété de processus dynamiques très rapides comme la relaxation de phase des fonctions d'ondes associées aux spins. Nous détaillons également les différents dispositifs expérimentaux.

Un troisième chapitre présente une étude des propriétés linéaires (réfléxion et photoluminescence) des différents échantillons étudiés.

Dans le chapitre quatre, nous mesurons la dynamique de spin dans le GaN wurtzite à basse température et extrayons les temps de relaxation pour les différents type de porteurs (électrons, trous, excitons).

Dans le chapitre cinq, nous effectuons une étude de la dynamique de spin dans différents échantillons de GaN de symétrie wurtzite. Nous nous intéressons à l'effet de la structure de la bande de valence sur la dynamique de spin. Pour cela, nous avons étudié une série d'échantillons déposés sur divers subtrats et, donc, avec des états de contraintes biaxiales différents. Nous utilisons l'évolution de la dynamique en fonction de la température pour identifier le processus de relaxation dominant.

Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, nous exposons une étude préliminaire menée en collaboration avec le LPCNO de Toulouse sur la dynamique dans un échantillon de GaN présentant des domaines de phase cubique.

Chapitre 1

Propriétés du nitrure de gallium

Sommaire

1.1 Structure cristallographique 12

1.2 Croissance épitaxiale et phénomènes de contraintes engendrés 13

1.2.1 Épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques 13

1.2.2 Croissance par reprise d'épitaxie latérale - ELO 14

1.2.3 Épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures 15

1.2.4 Épitaxie par jet moléculaire 15

1.2.5 Les substrats et les effets de contraintes résiduelles 15

1.3 Structure de bande 16

1.3.1 GaN cubique 16

1.3.2 GaN hexagonal 18

1.3.3 Description de la bande de valence du GaN hexagonal 18

1.3.4 Effets des contraintes 21

1.4 Les excitons 21

1.5 Propriétés optiques et règles de sélection 23

1.5.1 Modèle classique de la fonction diélectrique 23

1.5.2 Contrainte et évolution des énergies excitoniques 23

1.5.3 Règles de sélection optique et force d'oscillateur 24

1.6 Relaxation de spin 27

1.6.1 Mécanisme de D'Yakonov-Perel 28

1.6.2 Mécanisme de Elliott-Yafet 28

1.6.3 Mécanisme de Bir-Aronov-Pikus 28

1.6.4 Relaxation par phonons 28

1.6.5 Relaxation via l'interaction hyperfine avec les spins nucléaires 29

1.6.6 Relaxation des trous dans la bande de valence 29

Ce premier chapitre introduit les particularités physiques du nitrure de gallium nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux et à la mise en place de modélisations raisonnables. Tout d'abord nous présentons la structure cristallographique des deux phases possibles pour ce matériau. Ensuite, nous abordons les techniques de croissance et les effets de contraintes induits. Puis, nous rappelons les propriétés électroniques et optiques du GaN épitaxié. Nous détaillons particulièrement le fait que les énergies des excitons ainsi que leur force d'oscillateur sont fortement dépendantes de l'état de contrainte du matériau. Pour finir, nous introduisons la relaxation de spin dans les semiconducteurs.

1.1 Structure cristallographique

Les semiconducteurs du type nitrures d'éléments III cristallisent sous deux formes : le polytype hexagonal (wurtzite) et le polytype cubique (blende de zinc) (figure 1.1).

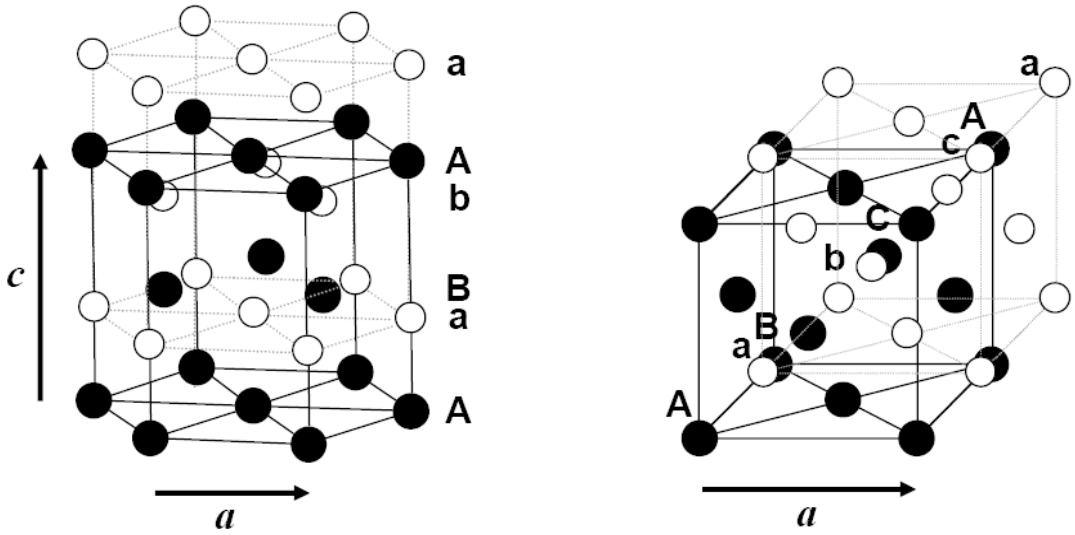

FIGURE 1.1 – Structures cristallographiques wurtzite et cubique

La structure wurtzite est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts composés, dans le cas du nitrure de gallium, respectivement par les atomes de gallium et l'autre par les atomes d'azotes. Il y a deux paramètres de maille notés c dans la direction (0001) et a dans le plan perpendiculaire. Ces deux sous-réseaux sont décalés suivant l'axe **c** de 5/8 de la maille élémentaire. Les atomes Ga et N forment un empilement de type ABAB. Le groupe d'espace de cette forme cristalline est $P6_3mc$ (C_{6v}^4).

La structure blende de zinc comprend, elle, deux sous-réseaux cubiques, de côté a, à faces centrées constitués chacun d'un type d'atome et décalés d'un quart du paramètre de maille suivant la direction (111). Pour chaque sous-réseau, on obtient une succession

de couches ABCABC suivant cette direction. La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F4_3m$ (T_d).

Les deux structures sont en fait très proches et ne se distinguent qu'à partir du 3$^{\text{ème}}$ voisin. Par contre, seule la phase hexagonale est thermodynamiquement stable. L'obtention de cette phase sous forme de couche épaisse peut être obtenue par une épitaxie sur substrat blende de Zinc (par exemple GaAs) par un ajustement des paramètres de croissance [10] (pression, température...). La phase cubique peut également apparaître comme phase parasite dans une couche épitaxiale hexagonale si le cristal présente par exemple des défauts d'empilement.

1.2 Croissance épitaxiale et phénomènes de contraintes engendrés

La croissance des nitrures d'éléments III se fait essentiellement par hétéroépitaxie. En effet, en raison du point de fusion élevé de GaN et de la haute pression d'équilibre de l'azote, la croissance de monocristaux ne peut se faire aisément. Plusieurs substrats sont employés tant pour la croissance du GaN de symétrie hexagonale que pour celle du GaN de symétrie cubique. Néanmoins, aucun substrat n'est accordé en maille avec le GaN, ce qui va engendrer des contraintes et donc des défauts dans le matériau. Dans cette partie nous allons évoquer les principales singularités des techniques de croissance et présenter les substrats utilisés pour la croissance des deux phases cristallines du GaN ainsi que les effets des contraintes générées dans la phase hexagonale.

1.2.1 Épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques

L'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (EPVOM) est la principale technique de croissance des nitrures III-V, sa mise en oeuvre souple et son faible coût font qu'elle est énormément utilisée pour la fabrication de composants dans l'industrie des semiconducteurs.

L'EPVOM repose sur une propriété des composés organo-métalliques qui est la forte dépendance en température de leur tension de vapeur. Cette méthode consiste en une pyrolyse de composés organo-métalliques et d'hydrures (NH_3, SiH_4) transportés par un gaz (azote ou hydrogène) au voisinage du substrat porté à haute température. Les flux des sources utilisées sont stabilisés, puis mélangés juste avant leur introduction dans le réacteur. Pour le gallium, le triéthylgallium ou le triméthylgallium sont les principaux composés utilisés.

Les vitesses de croissance dépendent des conditions de dépôt mais restent sensiblement voisines de quelques microns par heure. De surcroît, les structures désirées étant

toujours d'épaisseur inférieure à une dizaine de microns, quelques heures suffisent pour les réaliser.

1.2.2 Croissance par reprise d'épitaxie latérale - ELO

La technique de croissance par reprise d'épitaxie latérale (ELO : Epitaxial Lateral Overgrowth) permet d'obtenir des couches de GaN hexagonal à faibles densités de défauts.

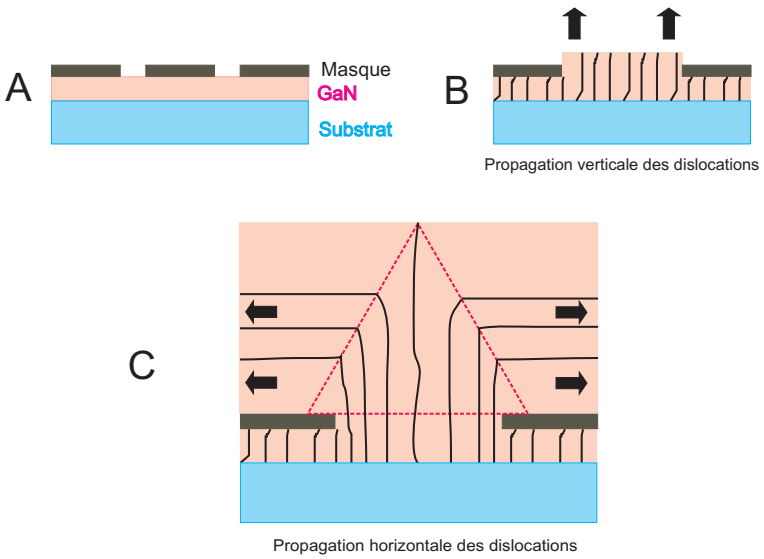

FIGURE 1.2 – Croissance ELO.

La procédé consiste en une croissance sélective : tout d'abord, sur une couche pré-existante de GaN, est déposée, in-situ, une couche amorphe qui joue le rôle de masque. Puis, la croissance reprend par-dessus le masque et, par le choix des conditions de dépôt, la croissance latérale se trouve progressivement privilégiée. Sous le masque, la plupart des dislocations se propagent perpendiculairement au substrat mais, quand elles rencontrent le masque, elles se trouvent bloquées. Il en découle un changement d'orientation des dislocations qui adoptent une direction de propagation parallèle au substrat. Par conséquent, pour la suite de la croissance, elles n'interviennent plus et leur densité diminue : la qualité de la couche épitaxiée s'en voit donc améliorée.

Dès 1998, S. Nakamura *et al.* [11] ont constaté une augmentation appréciable du temps de vie de dispositifs optoélectroniques fabriqués à partir de la méthode ELO, ce qui a permis la production commerciale des premiers lasers à base de GaN.

1.2.3 Épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures

L'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (en anglais "Hydride Vapour Phase Epitaxy") est une technique permettant l'obtention de matériaux d'excellente qualité. Les principales caractéristiques de cette technique sont la grande plage accessible de vitesses de croissance, de $1\mu m$ à $100\mu m$ par heure, et l'existence d'une phase vapeur au voisinage de l'équilibre thermodynamique, permettant des épitaxies localisées. Cette technique permet l'élaboration des quasi-substrats de GaN par épitaxie sélective ou non.

1.2.4 Épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jets moléculaire (EJM), ou Molecular Beam Epitaxy (MBE) en anglais, est un procédé qui a été développé pour la croissance cristalline des semiconducteurs. Elle consiste à envoyer un ou plusieurs jets atomiques ou moléculaires vers un substrat monocristallin préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale. Cette technique ultra-vide repose sur l'évaporation séquentielle des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion de Knudsen. Contrairement à l'EPVOM, aucun gaz de transport des espèces réactives n'intervient.

Un des avantages de cette méthode repose sur la possibilité de contrôle et de caractérisation de la croissance en temps réel grâce à l'utilisation *in situ* de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). Par contre, à raison de la faible vitesse de croissance, typiquement inférieure $2\mu m$/h, l'EJM ne permet pas une croissance aisée de couches épitaxiales d'épaisseur supérieure à quelques microns.

1.2.5 Les substrats et les effets de contraintes résiduelles

Les couches de GaN que nous avons étudiées ont été épitaxiées sur des substrats de saphir (Al_2O_3), ou de carbure de silicium ($6H - SiC$).

	GaN Hexagonal	Al_2O_3	SiC
a (A)	3.189	4.758	3.08
$\alpha(T^-1)$	5.6	7.5	4.2

TABLE 1.1 – Paramètres de maille a et coefficients de dilatation α pour GaN hexagonal et ses substrats [12, 13].

Le tableau 1.1 regroupe les paramètres de maille et les coefficients de dilatation de différents susbtrats utilisés. Le saphir est le plus fréquemment utilisé, malgré son fort désaccord de maille et sa différence de coefficient de dilatation thermique avec le GaN, en raison de son faible coût. Le carbure de silicium a l'avantage d'avoir un désaccord

de maille faible avec le GaN mais il est plus onéreux. Le fort désaccord de maille et la différence de coefficient thermique entre GaN et le saphir ou SiC conduisent à la formation de couche de GaN avec une haute densité de dislocations (10^8 à 10^{10} cm^{-2}) [14, 15]. En outre, d'importantes densités de défauts impliquent une réduction de la durée de vie des porteurs et détériorent les propriétés optiques du matériau [16].

En général, l'épitaxie provoque des contraintes biaxiales perpendiculaires à l'axe de croissance, ce qui va entrainer des déformations cristallines ainsi que des modifications des propriétés optiques. Ainsi, le GaN est en compression biaxiale sur le saphir et, au contraire, en extension sur du SiC. Nous discuterons plus en détail les conséquences des effets de contraintes sur les propriétés optiques dans le prochain paragraphe.

1.3 Structure de bande

Dans les matériaux III-V, GaAs, GaP, InP... le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bance de valence se trouvent tous les deux centrés au point Γ de la zone de Brillouin. Le GaN est donc un semiconducteur à « gap » direct. Les énergies de bande interdite séparant les extrema des bandes de conduction et de valence, mesurées à basse température, sont reportées dans le tableau 1.2 pour les deux phases cristallines du GaN.

	GaN Hexagonal	GaN Cubique
E_g (eV)	3.475	3.26

TABLE 1.2 – Énergies de bande interdite de GaN dans les phases cubique et hexagonale à basse température [17, 18].

En raison des différences entre les structures cristallographiques wurtzite et blende de zinc, le GaN présente une structure de bande différente dans chacune des deux phases. Cependant, elles présentent des similitudes. En effet, en première approximation, la wurtzite est équivalente à la blende de zinc à condition "d'aligner" l'axe (0001) de la wurtzite avec l'axe (111) de la blende de zinc. On parle alors d'approximation « quasi-cubique » [19]. Nous décrivons donc ici les structures de bande du GaN, au point Γ de la zone de Brillouin, pour les deux polytypes. En raison de la difficulté de décrire totalement la struture wurtzite de manière rigoureuse, nous l'envisagerons par rapport à la structure blende de zinc à travers l'approximation quasi-cubique.

1.3.1 GaN cubique

Dans le cas de la structure blende de zinc [20], si nous tenons compte du spin des porteurs, le couplage spin-orbite scinde, au point Γ, la bande de valence en deux

niveaux. Le premier de symétrie Γ_8 correspond aux bandes de trous lourds et trous légers, alors que le second (Γ_7), décalé de Δ_{SO}, est la bande dite "split-off" (voir figure 1.3). Chacune de ces bandes est deux fois dégénérée et est caractérisée par son moment cinétique total J et sa projection selon l'axe z, J_z.

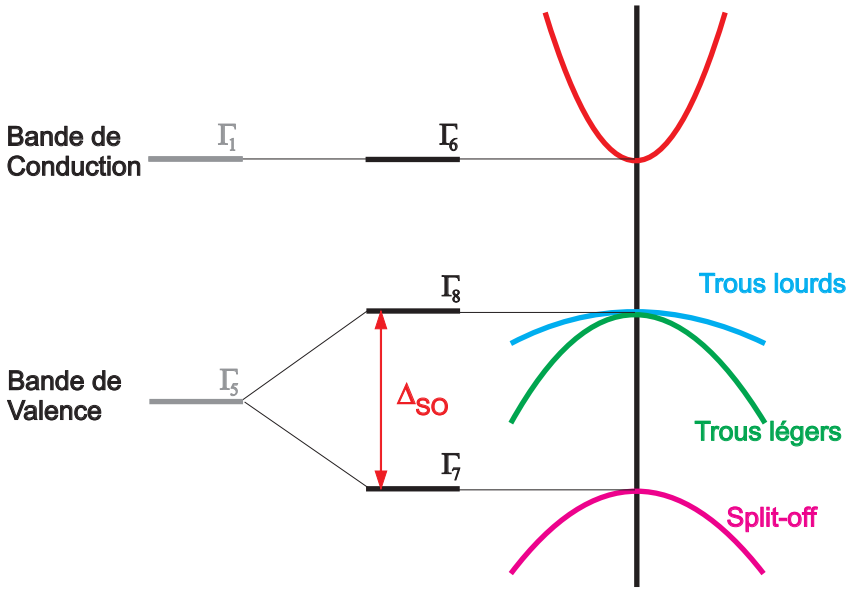

FIGURE 1.3 – Structure de bande et symétrie de la bande de valence du GaN cubique au point Γ.

Dans l'approximation **k.p**, chaque état électronique peut alors être décrit par la fonction de Bloch suivante :

$$\phi(\mathbf{r}) = u_n(\mathbf{r})e^{i\mathbf{kr}} \tag{1.1}$$

où les fonctions u_n diagonalisent le hamiltonien en $\mathbf{k} = 0$: l'opérateur de moment cinétique total J et sa projection J_z selon z sont alors diagonaux. Dans le tableau suivant, nous donnons la forme explicite des fonctions u_n, en fonction des états atomiques $|S\rangle$, $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$ et de la projection du spin selon l'axe z, $|\downarrow\rangle$ et $|\uparrow\rangle$, pour chaque couple de valeurs propres $|J, J_z\rangle$.

Bandes	Ondes de Bloch	Notation atomique $\|J,\ J_z\rangle$
Γ_6	$u_1 = \|S\uparrow\rangle$	$\|1/2,\ 1/2\rangle$
	$u_2 = \|S\downarrow\rangle$	$\|1/2,\ -1/2\rangle$
Γ_8	$u_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\|(X+iY)\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\|Z\uparrow\rangle$	$\|3/2,\ 1/2\rangle$
	$u_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}\|(X-iY)\uparrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\|Z\downarrow\rangle$	$\|3/2,\ -1/2\rangle$
Γ_8	$u_5 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\|(X+iY)\uparrow\rangle$	$\|3/2,\ 3/2\rangle$
	$u_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}\|(X-iY)\downarrow\rangle$	$\|3/2,\ -3/2\rangle$
Γ_7	$u_7 = \frac{1}{\sqrt{3}}\|(X+iY)\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}\|Z\uparrow\rangle$	$\|1/2,\ 1/2\rangle$
	$u_8 = -\frac{1}{\sqrt{3}}\|(X-iY)\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}\|Z\downarrow\rangle$	$\|1/2,\ -1/2\rangle$

Nous n'étudierons qu'un seul échantillon de GaN cubique, dans la suite, nous ne détaillerons donc pas précisement toute la structure de bande de la structure blende de zinc qui, de plus, est très commune et largement décrite dans de nombreux ouvrages (voir [21] et les références incluses dans ce livre).

1.3.2 GaN hexagonal

Par contre, dans le cas de la structure wurtzite, en l'absence d'interaction spin-orbite, le triplet de bande de valence est divisé en un doublet Γ_5 et un singulet Γ_1. Par la non cubicité de la structure, une levée de dégénérescence au point Γ des trous lourds et des trous légers est donc induite par le champ cristallin.

1.3.3 Description de la bande de valence du GaN hexagonal

Dans la suite de ce travail, nous nous interesserons plus en détail à des expériences effectuées sur du GaN de phase hexagonale. La connaissance de la structure de la bande de valence est indispensable à l'interprétation de nos données expérimentales. Nous donnons ici la description de la bande de valence dans le formalisme **k.p**.

Dans les cristaux de type blende de zinc, la bande de valence peut être décrite à l'aide du hamiltonien de Luttinger-Kohn [22]. Pour la structure wurtzite, l'abaissement de symétrie complique un peu les choses. D'après G.L. Bir et W. Kohn [23] le hamiltonien, pour la structure wurtzite, peut s'écrire sous la forme d'une matrice 6×6. La matrice est alors écrite dans la base suivante [24] :

$(1/\sqrt{2}\,|(X+iY),\uparrow\rangle$, $(1/\sqrt{2}\,|(X+iY),\downarrow\rangle$,

$|Z,\uparrow\rangle$, $|Z,\downarrow\rangle$,

$(1/\sqrt{2}\,|(X-iY),\uparrow\rangle$, $(1/\sqrt{2}\,|(X-iY),\downarrow\rangle$,

où $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$ sont les fonctions de Bloch au point Γ et $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ les fonctions de spin-up et -down, respectivement.

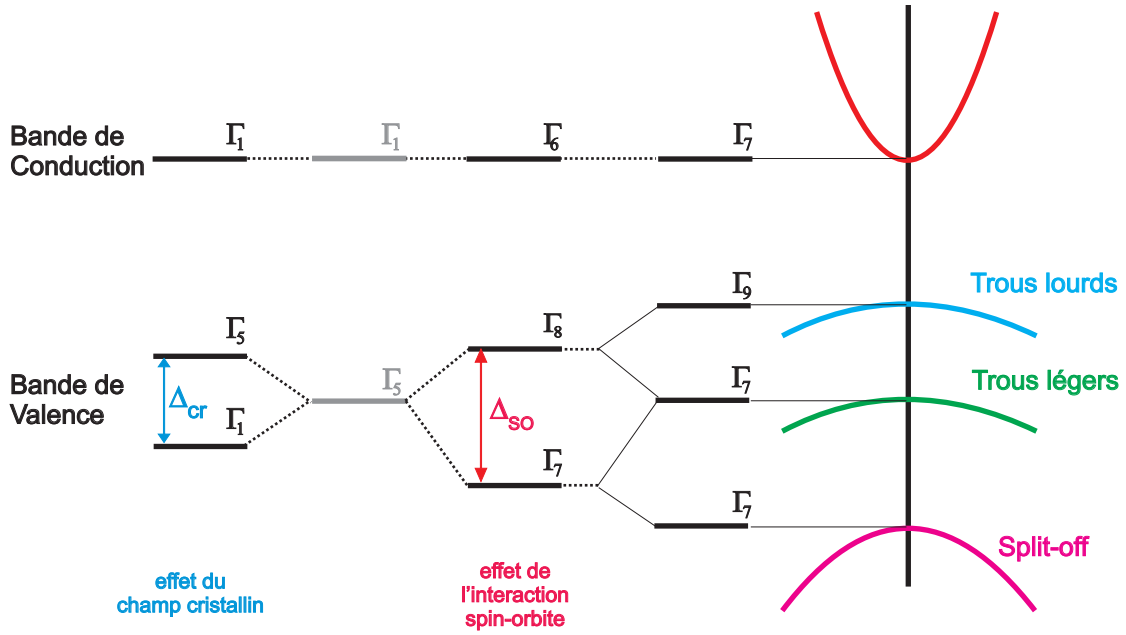

FIGURE 1.4 – Structure de bande et symétrie de la bande de valence du GaN hexagonal au point Γ.

En utilisant ces six fonctions de base, le hamiltonien s'écrit :

$$H(k) = \begin{vmatrix} F & 0 & -H^* & 0 & K^* & 0 \\ 0 & G & \Delta & -H^* & 0 & K^* \\ -H & \Delta & \lambda & 0 & I^* & 0 \\ 0 & -H & 0 & \lambda & \Delta & I^* \\ K & 0 & I & \Delta & G & 0 \\ 0 & K & 0 & I & 0 & F \end{vmatrix} \tag{1.2}$$

avec

$$\begin{aligned} F &= \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta \\ G &= \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta \\ H &= iA_6 k_z k_+ - A_7 k_+ \\ I &= iA_6 k_z k_+ + A_7 k_+ \\ K &= A_5 k_+^2 \\ \Delta &= \sqrt{2}\Delta_3 \\ \lambda &= A_1 k_z^2 + A_2(k_x^2 + k_y^2) \\ \theta &= A_3 k_z^2 + A_4(k_x^2 + k_y^2) \\ k_\pm &\equiv k_x \pm ik_y \end{aligned} \tag{1.3}$$

Les coefficient A_i $(i = 1 - 7)$ représentent les paramètres de masse effective des trous, ce sont les équivalents des paramètres de Luttinger et les $\Delta_i (i = 1 - 3)$ représentent les paramètres caractérisant les écarts d'énergies en $\mathbf{k} = 0$. Δ_1 correspond à l'écart d'énergie induit dans la symétrie hexagonale par le champ cristallin, et Δ_2 et Δ_3 correspondent à ceux induits par l'interaction spin-orbite.

Les énergies des niveaux dans l'approximation de la masse effective peuvent être obtenues en résolvant l'équation :

$$D(k) = det|H(k) - E(k)I| = 0 \tag{1.4}$$

avec I une matrice 6×6.

La résolution analytique du hamiltonien donne les énergies suivantes pour les niveaux en $\mathbf{k} = 0$:

$$\Delta E^0(\Gamma_{9v}) = \Delta_1 + \Delta_2 \tag{1.5}$$

$$\Delta E^0(\Gamma_{7v}) = \frac{(\Delta_1 - \Delta_2) \pm \sqrt{(\Delta_1 - \Delta_2)^2 + 8\Delta_3^2}}{2} \tag{1.6}$$

Comme pour la structure blende de zinc, nous appelons u_n les états qui diagonalisent le hamiltonien en centre de zone :

Bandes	Ondes de Bloch	Notation atomique $\|J,\ J_z\rangle$
Γ_6	$u_1 = \|S\uparrow\rangle$	$\|1/2,\ 1/2\rangle$
	$u_2 = \|S\downarrow\rangle$	$\|1/2,\ -1/2\rangle$
Γ_9	$u_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\|(X - iY)\uparrow\rangle$	$\|3/2,\ 3/2\rangle$
	$u_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\|(X + iY)\downarrow\rangle$	$\|3/2,\ -3/2\rangle$
Γ_7	$u_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}\gamma\|(X + iY)\downarrow\rangle + \delta\|Z\uparrow\rangle$	$\|3/2,\ 1/2\rangle$
	$u_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}\gamma\|(X - iY)\uparrow\rangle - \delta\|Z\downarrow\rangle$	$\|3/2,\ -1/2\rangle$
Γ_7	$u_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}\delta\|(X + iY)\downarrow\rangle - \gamma\|Z\uparrow\rangle$	$\|1/2,\ 1/2\rangle$
	$u_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}\delta\|(X - iY)\uparrow\rangle + \gamma\|Z\downarrow\rangle$	$\|1/2,\ -1/2\rangle$

Nous avons utilisé la notation introduite par K. Cho [25] où

$$\begin{aligned} \gamma &= \left[2/\left(2 + B_0^2\right)\right]^{1/2} \\ \delta &= B_0/2/\left(2 + B_0^2\right)^{1/2} \\ B_0 &= -2 + 3\Delta_1/\Delta_{SO} \end{aligned} \tag{1.7}$$

Cette écriture fait clairement apparaître que le couplage entre bandes trous légers et split-off est dépendant du rapport entre champ cristallin et interaction spin-orbite. En conséquence, le poids des composantes $(1/\sqrt{2}\,|(X \pm iY)\rangle$ et $|Z\rangle$ dans chacune des fonctions u_n est très variable en fonction de la structure du sommet de la bande de

valence en $\mathbf{k} = 0$. En particulier, lorsque $\Delta_1 \leq \Delta_{SO}$, on se rapproche du cas d'une structure cubique avec $\gamma \simeq 1/\sqrt{3}$ et $\delta \simeq -\sqrt{2/3}$. Cependant, la description faite ici ne prend pas en compte l'effet des contraintes qui est également susceptible de modifier profondément les états électroniques.

1.3.4 Effets des contraintes

Nous avons vu que le GaN est toujours déposé sur un substrat désaccordé en paramètre de maille. La maille cristalline subit une contrainte biaxiale dans le plan de la couche. Cette contrainte est responsable non seulement d'un déplacement des energies des sous-bandes de valence mais également d'une modification du poids relatif des fonctions $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$ dans l'écriture des solutions du hamiltonien de la bande de valence. En pratique, le GaN déposé présente donc un paramètre de maille a différent du paramètre a_0 du GaN relaxé. La contrainte étant biaxiale, la déformation selon la direction x est identique à celle selon la direction y et s'écrit [26] :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0} \tag{1.8}$$

La contrainte selon l'axe z s'en déduit à l'aide des coefficients d'élasticité :

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_{xx} \tag{1.9}$$

sans entrer dans le détail, les énergies des sous-bande de valence en $\mathbf{k}$= 0 sont affectées par rapport aux équations 1.5 et 1.6 et ont alors pour expressions [26]

$$\Delta E^0(\Gamma_{9v}) = \Delta_1 + \Delta_2 + (a_z + b_z)\varepsilon_{zz} + (a_x + b_x)(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \tag{1.10}$$

$$\begin{aligned} \Delta E^0(\Gamma_{7v}) \quad = \quad & \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} + a_z\varepsilon_{zz} + a_x(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + \frac{b_z\varepsilon_{zz} + b_x(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})}{2} \\ & \pm \frac{\sqrt{(\Delta_1 - \Delta_2 + b_z\varepsilon_{zz} + b_x(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}))^2 + 8\Delta_3^2}}{2} \end{aligned} \tag{1.11}$$

où a_x, a_z, b_x et b_z sont les potentiels de déformation. En ce qui concerne les fonctions d'onde, les fonctions associées à la bande Γ_{9v} ne sont pas modifiées par la présence de la contrainte. Par contre, le rapport des composantes $|(X \pm iY)\rangle$ et $|Z\rangle$ des fonctions associées aux bandes Γ_{7v} dépendent de la contrainte résiduelle. Nous discuterons en détail les conséquences de cette dépendance sur les propriétés optiques du GaN.

1.4 Les excitons

Dans les semiconducteurs, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à la largeur de bande interdite provoque la transition d'un électron depuis la bande

de valence vers la bande de conduction. L'électron ainsi excité laisse une lacune, appelée trou, dans la bande de valence, qui se comporte en tant que porteur de charge positive. Une paire électron-trou est donc photocréée. L'électron, de charge opposée, interagit avec le trou par interaction coulombienne. La paire électron-trou présente alors, en analogie avec l'atome d'hydrogène, des états liés et se nomme exciton [27]. La présence des excitons induit d'importants effets sur les propriétés optiques des semiconducteurs. Ils se manifestent en tant que pics résonants dans les spectres d'absorption et de luminescence et par des structures marquées dans les spectres de réflexion.

Les premières théories d'excitons ont été formulées par Frenkel [28] et Wannier [29] dans les années 30. Dès lors, deux différents types d'excitons ont été identifiés : ceux où la séparation électron-trou est grande (excitons de Wannier-Mott) et ceux où elle est petite (excitons de Frenkel) comparée au paramètre de maille du cristal. Dans ce mémoire, nous serons seulement concernés par les excitons de Wannier-Mott. Plaçons nous dans l'approximation de la masse effective et prenons le cas d'un semiconducteur massif à bandes de conduction et de valence non dégénérées et négligeons l'interaction d'échange électron-trou. Le spectre d'énergie d'un exciton est le spectre des états liés de la paire interagissant via le potentiel coulombien :

$$E_{ex}(\mathbf{K}, n_B) = E_g - E_{ex}^b \frac{1}{n_B^2} + \frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathbf{K}^2}{M} \tag{1.12}$$

L'énergie de l'état fondamental est diminuée, par rapport au gap E_G, de l'énergie de liaison excitonique :

$$E_{ex}^b = R_y \frac{m_r}{m_0}\frac{1}{\epsilon^2} \tag{1.13}$$

R_y est l'énergie de Rydberg et vaut 13.6 eV. n_B est le nombre quantique principal de l'exciton. $M = m_e + m_h$ et $\mathbf{K}$ sont la masse et le vecteur d'onde de son centre de masse. m_r est la masse relative $m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ de l'exciton. m_0 est la masse de l'électron libre et m_e et m_h sont les masses effectives, respectivement, de l'électron et du trou.

Spatialement, l'exciton est caractérisé par son pseudo rayon de Bohr, qui est la distance moyenne entre électron et trou.

$$a_{ex}^{n_B} = \frac{\epsilon}{m_r} a_B n_B \tag{1.14}$$

Enfin, la fonction d'onde excitonique s'écrit :

$$\Phi_{ex}(r_e, r_h) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \varphi_e(r_e)\varphi_h(r_h)\phi_{n_B lm}(r_e - r_h)e^{i\mathbf{K}.\mathbf{R}} \tag{1.15}$$

$\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ est le facteur de normalisation, $\varphi_e(r_e)$, $\varphi_h(r_h)$ sont respectivement les fonctions de Bloch de l'électron et du trou, $\phi_{n_B,l,m}$ est la fonction enveloppe décrivant le mouvement relatif de l'électron et du trou. $\mathbf{R} = (m_e r_e + m_h r_h) / (m_e + m_h)$ est le mouvement du centre de masse, r_e et r_h proviennent de la séparation du mouvement relatif électron-trou du mouvement du centre de masse.

1.5 Propriétés optiques et règles de sélection

1.5.1 Modèle classique de la fonction diélectrique

En optique, les propriétés de la matière peuvent être décrites par l'utilisation d'oscillateurs couplés excités par une onde électromagnétique [30]. Un exciton peut donc être modélisé comme un oscillateur harmonique en oscillation forcée. L'amplitude de ces oscillations dépend de la fréquence angulaire du champ incident ω, de ω_0 la fréquence propre des oscillateurs, de la force de couplage f entre les oscillateurs et le champs electromagnétique et du terme d'amortissement γ.

La fonction diélectrique du milieu s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0}(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)^{-1} \tag{1.16}$$

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{f'}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \tag{1.17}$$

La force du couplage entre les oscillateurs du modèle et le champ électromagnétique est décrite en mécanique quantique par le module au carré des éléments de matrice de la transition dipolaire électrique $\left|H_{ij}^D\right|^2 = \left|\left\langle j \left| H^D \right| i \right\rangle\right|^2$, ($i$ et j sont les états initiaux et finaux des transitions) H^D est l'opérateur dipolaire.

On définit la force d'oscillateur f' de la transition, quantité sans dimension, telle que :

$$f' \propto |H_{ij}^D|^2 Ne^2/m \tag{1.18}$$

Dans le GaN, à partir des trois sous-bandes de valence, trois excitons, dénommés A, B et C, peuvent être construits. La fonction diélectrique dépendra donc de trois résonances que l'on peut désigner, selon les conventions du modèle, par ω_A, ω_B et ω_C. Ces résonances sont données par la différence d'énergie entre la bande de conduction et les trois sous-bandes de valence respectivement. De même, sont introduites les trois forces d'oscillateur f_A, f_B et f_C. D'après le paragraphe 1.3.4 sur les effets de la contrainte, il apparaît que les énergies des excitons ainsi que leur force d'oscillateur vont être fortement dépendantes de l'état de contrainte du matériau.

1.5.2 Contrainte et évolution des énergies excitoniques

À partir des expressions 1.10 et 1.11 et en utilisant les valeurs numériques du tableau 1.3, nous pouvons reproduire l'évolution des énergies des trois excitons en fonction de celle de l'exciton A [32]. Nous avons tenu compte d'une énergie de liaison d'exciton de 25 meV. Nous avons indiqué sur la figure 1.5 quel substrat correspond à quelle plage d'énergie et à quel type de contrainte (tension ou compression).

Non seulement, l'énergie des trois excitons A, B et C varie sur plusieurs dizaines de milliélectronvolts mais leur hiérarchie est également modifiée. Par exemple, dans

Δ_1	10 meV
Δ_2	6.2 meV
a_x	-10.23 eV
a_z	-5.32 eV
b_x	2.46 eV
b_z	-4.91 eV

TABLE 1.3 – Paramètres de la bande de valence et potentiels de déformation de GaN mesurés d'après [31].

le cas du silicium, son faible coefficient de dilatation thermique par rapport au GaN provoque la dilatation de la couche épitaxiée et une modification de l'ordre des bandes de trous lourds et trous légers. Signalons que les excitons A et B, étant de symétries différentes, voient leurs énergies se croiser pour $E_{XA} \simeq 3.46$ eV, alors que les énergies des excitons B et C, tous deux de même symétrie, présentent un anticroisement vers $E_{XA} \simeq 3.47$ eV.

1.5.3 Règles de sélection optique et force d'oscillateur

Lors de la création d'une paire électron-trou, le moment cinétique total du photon absorbé est transféré à l'exciton. La projection du moment cinétique d'une lumière polarisé $\sigma^{\pm}$ dans la direction du vecteur d'onde est de ± 1. Le moment angulaire est distribué entre l'électron et le trou selon les règles de sélection imposées par la structure de bande du semiconducteur. Ainsi, un état est optiquement actif si

$$j_z^e + j_z^h = \pm 1 \tag{1.19}$$

Dans la bande de conduction, les électrons sont des particules de spin $s_e = \pm 1/2$, leur moment orbital étant nul. Au contraire, dans la bande de valence, les trous sont des particules dont la projection du moment cinétique total suivant l'axe z peut prendre des valeurs $j_z = \pm 3/2$ pour les trous dits « lourds »(HH) et $j_z = \pm 1/2$ pour les trous dits « légers »(LH). À partir des états $s_e = \pm 1/2$ et $j_z = \pm 3/2$, nous pouvons construire quatre excitons de moment cinétique total ± 1 et ± 2 :

$$\begin{aligned} |+1\rangle &= \left|-\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\right\rangle \\ |-1\rangle &= \left|+\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle \\ |+2\rangle &= \left|+\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\right\rangle \\ |-2\rangle &= \left|-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle \end{aligned} \tag{1.20}$$

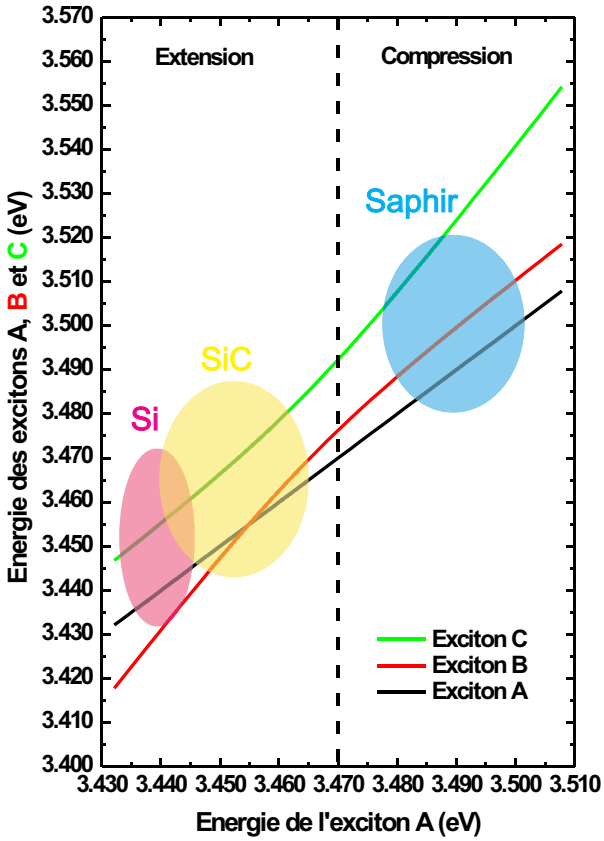

FIGURE 1.5 – Dépendance des énergies des excitons A, B et C du GaN hexagonal en fonction de l'énergie de l'exciton A selon le substrat utilisé à basse température (d'après [32]).

Parmis ces quatre états, seuls les excitons de moment cinétique $|\pm 1\rangle$ sont optiquement actifs. Les états $|\pm 2\rangle$ reçoivent la dénomination d'excitons noirs. Les règles de sélection vont donc discriminer les transitions optiques entre ces niveaux selon le sens de la polarisation circulaire du photon excitateur. En d'autres termes, l'application des règles de sélection optique et l'utilisation de lumière polarisée circulairement permettent de créer les porteurs dans un état de spin particulier. De la même manière, l'analyse de la polarisation de la lumière transmise, réfléchie ou émise par un semiconducteur permet de déterminer l'état de spin des électrons et des trous participant à l'exciton. Ce sont ces deux propriétés que nous utilisons dans nos expériences pour créer et détecter une population d'excitons polarisée en spin. Les transitions possibles sont regroupées dans la figure 1.6.

L'intensité relative de plusieurs transitions optiques permises est donnée par leurs forces d'oscillateur. Cette quantité est proportionnelle à l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire entre les états de valence et de conduction au point Γ de la zone de Brillouin. Comme nous l'avons exposé dans un précédent paragraphe, ces états sont

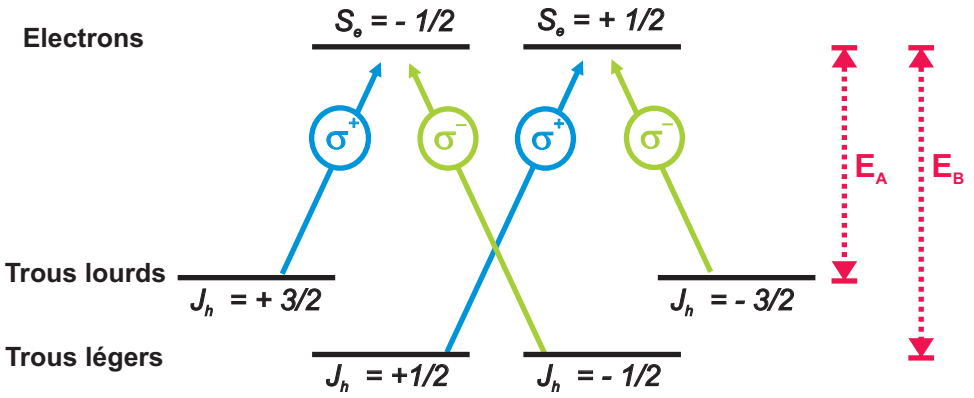

FIGURE 1.6 – Règles de sélection optiques dans le GaN hexagonal

contruits à partir des fonctions orbitales $|S\rangle$, $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$ ainsi que des fonctions de spin $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. L'élément de matrice $\langle j|\, H^D\, |i\rangle$ fait donc intervenir des termes $\langle S|\, H\, |X\rangle$, $\langle S|\, H\, |Y\rangle$ et $\langle S|\, H\, |Z\rangle$. Les seuls éléments de matrices non nuls sont :

$$\langle S|\, p_X\, |X\rangle = \langle S|\, p_Y\, |Y\rangle = \langle S|\, p_Z\, |Z\rangle \tag{1.21}$$

où p_X, p_Y et p_Z sont les opérateurs moment dipolaire pour des polarisations X, Y et Z du champ électrique de la lumière.

L'équation 1.21 est correcte pour la structure blende de zinc mais reste une approximation dans le cas de la wurtzite. Dans un premier temps, nous ne tenons compte que des parties orbitales des fonctions d'onde. Dans une expérience d'optique où l'on définit comme axe Z la direction de propagation de la lumière, seuls les termes des fonctions d'onde proportionnel à $|X\rangle$ ou $|Y\rangle$ ont une contribution non nulle à la force d'oscillateur. Il est ainsi facile de calculer que pour la blende de zinc les forces d'oscillateur sont $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$ et $\frac{1}{3}$ pour les transitions impliquant les bandes trous lourds, trous légers et split-off respectivement. Pour la wurtzite, nous avons vu que la décomposition des fonctions d'onde, relatives aux bandes de valence de symétrie Γ_7, sur la base des $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$ est fortement dépendante de la contrainte. Ainsi, la variation des énergies va s'accompagner d'une forte variation des forces d'oscillateur. Un calcul des forces d'oscillateurs, en utilisant l'approximation quasi-cubique et les notations du paragraphe, donne $\frac{1}{2}$, $\frac{\gamma^2}{2}$ et $\frac{\delta^2}{2}$ pour les excitons A, B et C.

En particulier, l'exciton B, construit à partir de la bande de trous légers, et l'exciton C échangent leur force d'oscillateur en fonction de la contrainte biaxiale [32, 33]. La figure 1.7 présente l'évolution des forces d'oscillateur de transitions B et C en prenant pour référence l'énergie de la transition excitonique A, pour une polarisation σ. Notons, que pour une forte compression biaxiale, la force d'oscillateur de l'exciton C s'efface au profit de celle de l'exciton B, ce qui correspond à un échantillon épitaxié sur saphir et qu'au contraire pour un échantillon épitaxié sur carbure de silicium, donc en tension, la

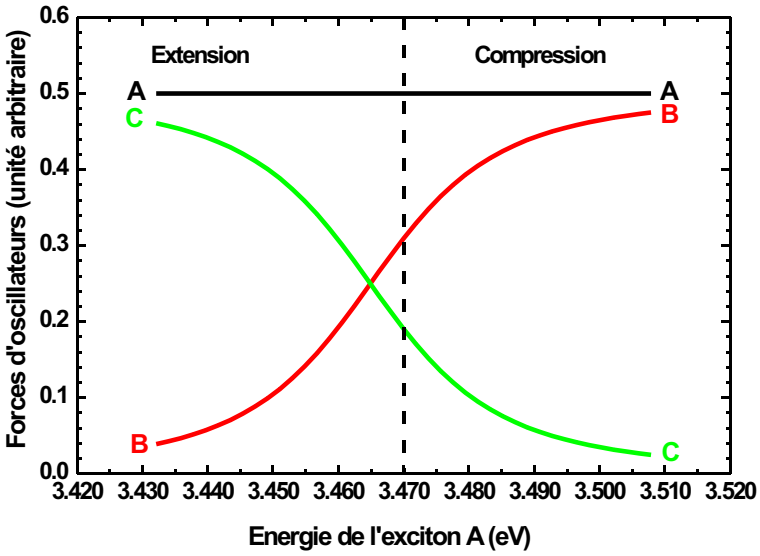

FIGURE 1.7 – Forces d'oscillateur des transitions excitoniques A, B et C dans le cas d'une excitation polarisée σ. Dans ce modèle, l'intensité de la transition A est prise égale à 0.5.

transition excitonique C augmente alors que celle relative à l'exciton B diminue quand comparée au modèle quasi-cubique.

1.6 Relaxation de spin

Comme nous venons de le voir, seuls les états excitoniques $|\pm 1\rangle$ peuvent être excités par la lumière et donc étudiés optiquement. Toutefois, la population d'excitons photo-crée relaxera au fil du temps sur l'ensemble des niveaux excitoniques qu'ils soient ou pas optiquement actifs. La relaxation de spin se fait par le biais de trois mécanismes :

- Le processus de retournement du spin de l'électron avec un temps de relaxation τ_e
- Le processus de retournement du spin du trou avec un temps de relaxation τ_h

Ces deux processus permettent tous deux le passage d'un état optiquement actif à un état noir.

- Le processus de retournement conjoint du spin de l'électron et du spin du trou avec un temps de relaxation τ_X : la relaxation de spin excitonique

Ce dernier processus permet de passer d'un état optiquement actif à l'autre avec $j_z \rightarrow -j_z$ (idem pour les états noirs).

Plusieurs mécanismes physiques ont été imaginés afin d'expliquer la relaxation de spin de l'électron, du trou ou de l'exciton. Dans la suite, nous allons décrire brièvement

les principaux mécanismes de relaxation de spin.

1.6.1 Mécanisme de D'Yakonov-Perel

Le mécanisme de D'Yakonov-Perel (DP) [34] est le mécanisme prépondérant de la relaxation de spin des électrons. Il se manifeste dans les semiconducteurs ne possédant pas de centre d'inversion. Le couplage spin-orbite engendre alors une levée de dégénérescence entre les deux états de spins de la bande de conduction en $\mathbf{k} \neq 0$. Les électrons de même vecteur $\mathbf{k}$ mais de spins opposés ont des énergies différentes. Cette interaction entre les états de la bande de conduction peut être regardée comme un champ magnétique effectif interne dont la direction et l'amplitude sont dépendants du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Pour un vecteur d'onde donné, le spin de l'électron précesse autour de ce champ effectif. Mais ce champ subit des changements fréquents en raison de collisions qui font relaxer le vecteur d'onde. Le temps de relaxation de spin dépend donc de l'intervalle de temps entre deux collisions et est inversement proportionnel au temps de relaxation du vecteur d'onde $(\tau^*)^{-1}$.

1.6.2 Mécanisme de Elliott-Yafet

Le mécanisme d'Elliott-Yafet (EY) [35, 36] considère que l'interaction spin-orbite provoque un mélange des fonctions d'onde des électrons ayant une orientation du vecteur de spin opposée en $\mathbf{k} \neq 0$: les états électroniques n'y sont donc pas des états de spin purs. Si bien que tout changement du vecteur d'onde conduit également à une relaxation du spin. Le temps de relaxation de spin est ici proportionnel au temps de relaxation du vecteur d'onde τ^*. La relaxation du spin du trou, dont les états se développent sur différentes sous-bandes de valences, est donc majoritairement dominée par ce mécanisme.

1.6.3 Mécanisme de Bir-Aronov-Pikus

Le mécanisme de Bir-Aronov-Pikus (BAP) [37] résulte de l'existence de l'interaction d'échange entre le moment cinétique des trous et le spin des électrons de la bande de conduction. Ce mécanisme est très important pour les semiconducteurs dopés p.

1.6.4 Relaxation par phonons

Le champ électrique qui accompagne les vibrations du réseau est transformé en un champ magnétique effectif par l'interaction spin-orbite. Ce mécanisme est généralement assez faible.

1.6.5 Relaxation via l'interaction hyperfine avec les spins nucléaires

Le spin des électrons interagit avec les spins du noyau, qui sont généralement désordonnés. Ainsi, les noyaux fournissent un champ magnétique effectif aléatoire, qui agit sur le spin des électrons. La relaxation qui en découle est généralement assez faible, mais peut devenir importante pour les électrons localisés, quand les autres méchanismes associés aux mouvement des électrons ne sont que peu actifs.

1.6.6 Relaxation des trous dans la bande de valence

L'origine de cette relaxation est l'interaction spin-orbite, qui scinde la bande de valence en deux sous-bandes de trous lourds et trous légers. Ce phénomène est similaire au splitting de Dresselhaus de la bande de conduction, mais en plus important. Le spin du trou est relativement fixe en comparaison de son moment, c'est pourquoi une relaxation du moment conduit automatiquement à une relaxation de spin.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Sommaire

2.1 L'expérience pompe-sonde 32

2.1.1 Signaux de l'expérience pompe-sonde pour des retards positifs 32

2.1.2 Signaux de l'expérience pompe-sonde pour des retards négatifs 35

2.2 Matériel utilisé 39

2.2.1 Sources lasers d'excitation 39

2.2.2 Système cryogénique 43

2.2.3 Détection par caméra CCD et spectromètre 43

2.3 Montage pompe-sonde 44

2.3.1 Mise en œuvre pour les échantillons de GaN hexagonal 44

2.3.2 Mise en œuvre pour l'échantillon de GaN cubique 46

Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental, dans les deux configurations utilisées dans ce travail : d'une part le montage pompe-sonde polarisé en configuration « non-dégénérée » et, d'autre part, le montage en configuration « dégénérée ». Nous commençons cette présentation par une description du principe de l'expérience pompe-sonde et de l'analyse de ses signaux pour des retards positifs et négatifs, puis nous enchaînons sur la présentation de tous les éléments nécessaires à sa réalisation.

2.1 L'expérience pompe-sonde

Les systèmes de photodétection, même les plus performants, ne permettent pas de résoudre directement la réponse temporelle des échantillons à l'échelle de la femtoseconde. Au mieux, certaines photodiodes rapides permettent-elles une résolution temporelle de quelques centaines de picosecondes. Pour pallier à cette lacune, il est indispensable d'utiliser des méthodes qui mettent en jeu l'optique non-linéaire comme la spectroscopie pompe-sonde. C'est la méthode la plus couramment employée pour étudier les processus ultra-rapides se produisant à des échelles de temps subpicosecondes [38]. Ce type d'expérience nécessite deux impulsions laser : la première, dite impulsion pompe, photo-excite l'échantillon par création de porteurs par exemple. Ainsi, l'occurence de la pompe définit l'origine des temps pour nos expériences. La réflexion d'une deuxième impulsion, dite impulsion sonde, est alors enregistrée, pour différents retards pompe-sonde, à l'aide d'un ensemble spectromètre - caméra CCD. Les mesures sont alors résolues spectralement. Le retard entre les impulsions sonde et pompe est ajusté en déplaçant une ligne à retard optique à l'aide d'une platine de translation micrométrique. Nous nous intéressons à la fois aux phénomènes intervenant à retards pompe-sonde positifs et négatifs. En effet, lors d'expériences pompe-sonde résolues spectralement, des effets de cohérence optique peuvent induire des artefacts qui se manifestent à retards pompe-sonde nuls ou négatifs.

2.1.1 Signaux de l'expérience pompe-sonde pour des retards positifs

Nous présentons ici, sur un modèle simplifié, le principe de la mesure de la dynamique de spin sur une population d'excitons photocréés. L'idée est d'utiliser les règles de sélection optique présentées dans le chapitre 1 pour non seulement créer une population d'excitons avec un moment cinétique bien déterminé, mais également pour en mesurer l'évolution temporelle. Dans le cas particulier de GaN, une impulsion pompe polarisée circulairement σ^+ crée une population excitonique de moment cinétique $|+1\rangle$. Cette population peut relaxer au cours du temps (voir figure 2.1) soit en retournant au

niveau fondamental $|0\rangle$ par recombinaison (avec un temps de vie radiatif τ_1) soit en relaxant son spin. Dans le cas le plus simple, où les renversements du spin de l'électron et du trou sont simultanés, la relaxation du spin fait passer un exciton depuis l'état $|+1\rangle$ vers l'état $|-1\rangle$ avec un temps caractéristique de spin τ_S. L'existence d'une population de moment cinétique $|+1\rangle$ ou $|-1\rangle$ modifie la force d'oscillateur et, par conséquent, la réflectivité, d'une impulsion sonde polarisée σ^+ ou σ^-, respectivement. L'existence d'une population d'excitons polarisée en spin entraîne une différence de signal pour les deux polarisations de la sonde.

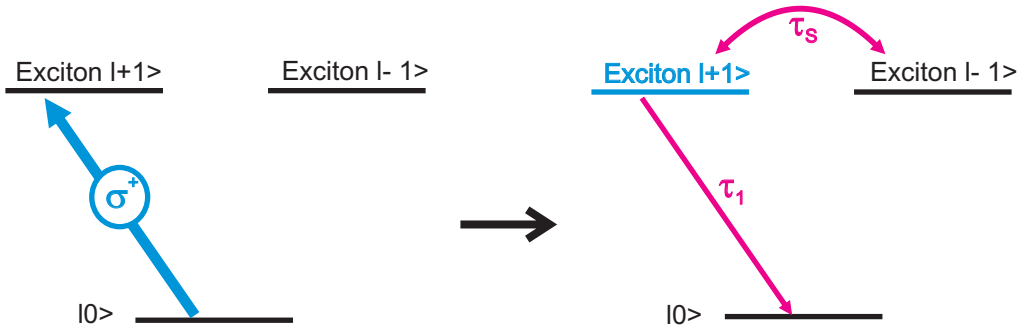

FIGURE 2.1 – Modèle d'exciton à 3 niveaux.

Dans la pratique, l'impulsion sonde est polarisée linéairement et correspond donc à une superposition de deux polarisations contra-circulaires qui sont séparées en circulaire droit et circulaire gauche avant le spectromètre. Elle teste donc simultanément les deux niveaux excitoniques $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$. Pour chaque retard pompe-sonde, le spectre de réflectivité du faisceau sonde est enregistré en présence et en l'absence du faisceau pompe. Le spectre de réflectivité différentielle est calculé de la manière suivante :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{avec\ pompe} - R_{sans\ pompe}}{R_{sans\ pompe}} \tag{2.1}$$

Le signal de $\frac{\Delta R}{R}$ dans les configurations de polarisation $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$ (les deux symboles indiquant les polarisations respectivement de la pompe et de la sonde) est respectivement proportionnel à la population des états $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$. La mise en équation du problème se ramène simplement, pour un système excitonique à trois niveaux, au système de deux équations différentielles couplées suivant :

$$\frac{dn_{|+1\rangle}}{dt} = -n_{+1} \times \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_S}\right) + n_{-1} \times \frac{1}{\tau_S} \tag{2.2}$$

$$\frac{dn_{|-1\rangle}}{dt} = n_{+1} \times \frac{1}{\tau_S} - n_{-1} \times \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_S}\right) \tag{2.3}$$

avec $n_{|\pm1\rangle}$ la population du niveau excitonique de spin $|\pm1\rangle$.

Si n_0 est la population initiale d'excitons $|+1\rangle$ créés par la pompe, la solution du système ci-dessus s'écrit :

$$n_{|+1\rangle} = n_0 \frac{e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)}\left[1+e^{\left(-2\frac{t}{\tau_S}\right)}\right]}{2} \tag{2.4}$$

$$n_{|-1\rangle} = n_0 \frac{e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)}\left[1-e^{\left(-2\frac{t}{\tau_S}\right)}\right]}{2} \tag{2.5}$$

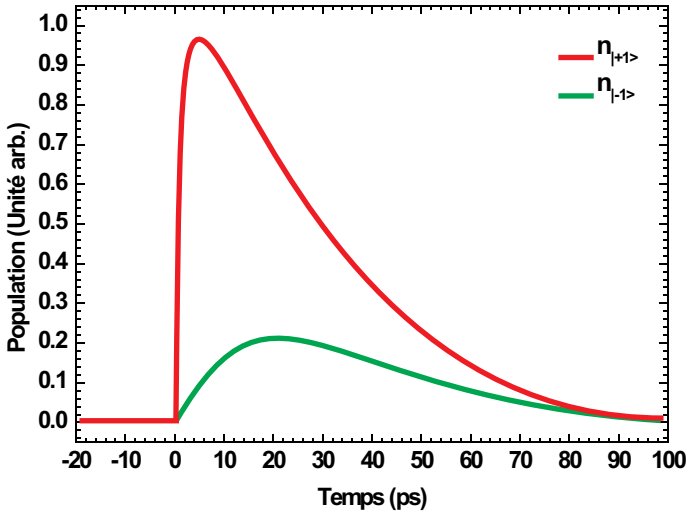

FIGURE 2.2 – Évolution des populations $n_{|+1\rangle}$ et $n_{|-1\rangle}$.

La figure 2.2 présente l'évolution des deux populations excitoniques prises en compte dans le modèle et la figure 2.3 présente l'évolution des forces d'oscillateur des deux transitions excitoniques. La population de l'état $|+1\rangle$ croît brusquement avec l'arrivée de l'impulsion pompe, polarisée σ^+, puis relaxe par recombinaison radiative et relaxation de spin. La population de l'état $|-1\rangle$ est nulle à l'arrivée de la pompe puisque la création d'excitons $|-1\rangle$ n'est pas autorisée en polarisation σ^+ mais augmente progressivement, avec un temps caractéristique de la relaxation de spin.

Ce modèle, très simplifié, permet de comprendre intuitivement la mesure de la dynamique de relaxation d'une population polarisée en spin par une expérience pompe-sonde. Dans la pratique, nous verrons que la relaxation de spin comprend d'autres canaux que le simple transfert entre les populations d'excitons brillants. En particulier, les états noirs, que nous avons négligés ici, jouent un rôle important et rendent plus lourde la mise en équation du problème.

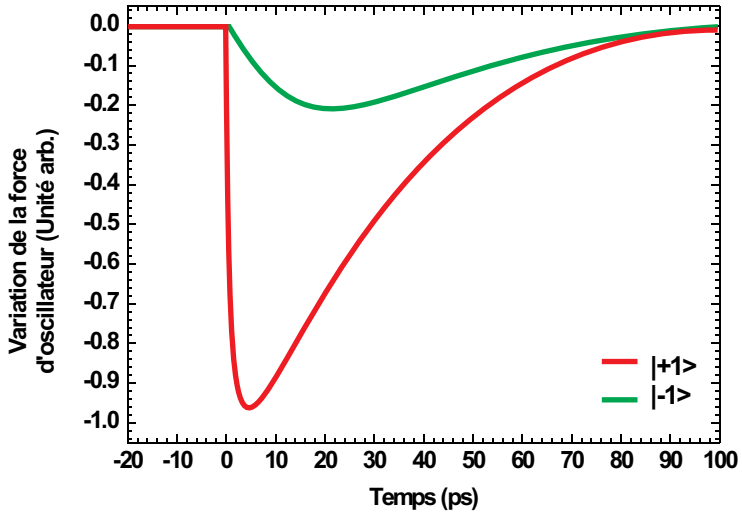

FIGURE 2.3 – Évolution des forces d'oscillateur pour les transitions excitoniques $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$.

2.1.2 Signaux de l'expérience pompe-sonde pour des retards négatifs

Quand l'impulsion sonde arrive dans le matériau avant la pompe, des oscillations spectrales dans le signal sont détectées [39–41]. Ces artefacts sont dus à la perturbation par la pompe de la polarisation linéaire induite par la sonde. En absence de pompe, la sonde interagit avec le milieu en introduisant une polarisation linéaire du premier ordre $P^{(1)}(t)$. Celle-ci décroît exponentiellement avec le temps de déphasage T_2.

$$P^{(1)}(t) = \int d\tau_3 \chi^{(1)}(\tau_3).E_3(t-\tau_3) \propto e^{-\frac{t}{T_2}} \tag{2.6}$$

$\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire du premier ordre et E_3 le champ électrique de la lumière incidente.

L'impulsion pompe crée une polarisation de troisième ordre émise dans la direction de la sonde.

$$P^{(3)}(t) = \int\int\int d\tau_3 d\tau_2 d\tau_1 \chi^{(3)}(\tau_3,\tau_2,\tau_1).E_3(t-\tau_3)E_2(t-\tau_2)E_1(t-\tau_1) \tag{2.7}$$

où les τ_i sont les instants d'arrivée des impulsions. Cette polarisation interfère avec celle laissée par l'impulsion sonde. La conséquence de ce phénomène est la présence d'oscillations spectrales dans les spectres de réflectivité différentielle, pour les retards pompe-sonde τ_{TP} négatifs et tels que $|\tau_{TP}| \leq T_2$

Introduisons la transformée de Fourier de la susceptibilité du troisième ordre

$\chi^{(3)}(\tau_3,\tau_2,\tau_1)$:

$$\chi^{(3)}(\tau_3,\tau_2,\tau_1)=\int\int\int\frac{d\omega_3}{2\pi}\frac{d\omega_2}{2\pi}\frac{d\omega_1}{2\pi}\chi^{(3)}(\omega_3,\omega_2,\omega_1).e^{-\mathrm{i}(\omega_3\tau_3+\omega_2\tau_2+\omega_1\tau_1)} \tag{2.8}$$

ainsi que celle du champ électrique E_i :

$$E_i(t)=\int\frac{d\omega}{2\pi}E_i(\omega).e^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{2.9}$$

La polarisation totale du système est la somme de la polarisation linéaire du premier ordre laissée par la sonde et de la polarisation du troisième ordre induite par la pompe :

$$\begin{aligned} P(t) &= P^{(1)}(t)+P^{(3)}(t) && (2.10)\\ &= \int d\tau_3\chi^{(1)}(\tau_3).E_3(t-\tau_3) \\ &\quad +\int\int\int d\tau_3 d\tau_2 d\tau_1\chi^{(3)}(\tau_3,\tau_2,\tau_1).E_3(t-\tau_3)E_2(t-\tau_2)E_1(t-\tau_1) && (2.11)\end{aligned}$$

E_3 décrit le champ de la sonde tandis que $E_2^*=E_1$ décrit celui de la pompe. On voit que les deux termes sont linéaires par rapport à E_3, le champ de la sonde. Il est alors possible d'écrire la polarisation totale au premier ordre en E_3 en introduisant une susceptibilité linéaire perturbée par la présence de l'impulsion pompe :

$$P(t) = \int d\tau_3\chi^{NL}(t,\tau_3).E_3(t-\tau_3) \tag{2.12}$$

$\chi^{NL}(t,\tau_3)$ dépend, au deuxième ordre, du champ électrique de la pompe :

$$\chi^{NL}(t,\tau_3) = \chi^{(1)}(\tau_3)+\int\int d\tau_2 d\tau_1\chi^{(3)}(\tau_3,\tau_2,\tau_1).E_2(t-\tau_2)E_1(t-\tau_1) \tag{2.13}$$

Injectons, dans cette expression, les transformées de Fourier de $\chi^{(3)}(\tau_3,\tau_2,\tau_1)$ et des champs $E_2(t-\tau_2)$ et $E_1(t-\tau_1)$, et intégrons sur τ_1 et τ_2. Nous obtenons :

$$\begin{aligned}\chi^{NL}(t,\tau_3) &= \int\frac{d\omega_3}{2\pi}e^{-\mathrm{i}\omega_3\tau_3}\chi^{(1)}(\omega_3) \\ &\quad +\int\frac{d\omega_3}{2\pi}e^{-\mathrm{i}\omega_3\tau_3}\int\int\frac{d\omega_2}{2\pi}\frac{d\omega_1}{2\pi}\chi^{(3)}(\omega_3,\omega_2,\omega_1) \\ &\quad e^{-\mathrm{i}(\omega_2+\omega_1)t}E_2(\omega_2)E_1(\omega_1) && (2.14)\end{aligned}$$

La transformée de Fourier de la susceptibilité s'écrit donc comme la somme de deux termes :

$$\chi^{NL}(t,\omega_3) = \chi^{(1)}(\omega_3)+\Delta\chi^{NL}(t,\omega_3) \tag{2.15}$$

où $\chi^{(1)}(\omega_3)$ est la susceptibilité linéaire en l'absence de pompe et

$$\Delta\chi^{NL}(t,\omega_3) = \int\int\frac{d\omega_2}{2\pi}\frac{d\omega_1}{2\pi}\chi^{(3)}(\omega_3,\omega_2,\omega_1).e^{-\mathrm{i}(\omega_2+\omega_1)t}E_2(\omega_2)E_1(\omega_1) \tag{2.16}$$

est la modification de cette susceptibilité induite par la pompe. En injectant l'expression de $\chi^{NL}(t,\omega_3)$ dans l'équation (2.12), il vient :

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \chi^{(1)}(\omega).E_3(\omega) \\ &\quad + \int\int dt \frac{d\omega_3}{2\pi} \Delta\chi^{NL}(t,\omega_3).E_3(\omega_3)e^{-\mathrm{i}(\omega_3-\omega)t} \end{aligned} \tag{2.17}$$

Dans le cas de la réflectivité, le champ rayonné par l'échantillon est proportionnel à $\mathrm{i}P(\omega)$, la variation d'intensité réfléchie est du type :

$$\sum_i E_i^*(\omega).\mathrm{i}P(\omega) + C.C. \tag{2.18}$$

C.C. désignant le terme complexe conjugé.

Supposons que l'amplitude et la phase de l'impulsion sonde ne varient que peu avec la longueur d'onde $E_i(\omega) = Cste$ ce qui correspond à une impulsion courte. Nous pouvons alors écrire la variation relative de l'intensité :

$$\frac{\Delta I}{I_0}(\omega) = \int\int dt \frac{d\omega_3}{2\pi} \Delta\chi^{NL}(t,\omega_3)e^{-\mathrm{i}(\omega_3-\omega)t} + C.C. \tag{2.19}$$

Nous pouvons maintenant décrire les variations induites par l'impulsion pompe. Dans le cas le plus simple, celle-ci modifie la susceptibilité par la densité de charge $n(t)$ qu'elle génère et donc par la variation de la force d'oscillateur f_m qu'elle engendre. Prenons une forme simple pour la susceptibilité du type :

$$\chi(\omega) = \chi_B - \frac{Ne^2}{m}\frac{f_m}{2\omega'_m}\left(\frac{1}{\omega-\omega'_m+i\Gamma_m} - \frac{1}{\omega+\omega'_m+i\Gamma_m}\right) \tag{2.20}$$

avec Γ_m l'élargissement et $\omega'^2_m = \omega^2_m - \Gamma^2_m$.

En première approximation, les modifications subies par la susceptibilité sont linéaires avec la densité de porteurs photocréés et donc proportionnelles à l'intégrale du profil temporel de l'impulsion pompe depuis $-\infty$ jusqu'à l'instant t :

$$f_m(t) = f_m(n(t)) = f_m^{(0)} + a_f.n(t) = f_m^{(0)} + b_f.\int_{-\infty}^{t} dt' I_P(t') \tag{2.21}$$

a_f et b_f désignant deux cœfficients de proportionnalité de la variation de f avec $u(t)$ et $I_p(t)$, respectivement. Approximons maintenant l'impulsion pompe par une impulsion de Dirac. La densité de porteurs créée à l'arrivée de la pompe sera alors proportionnelle à une fonction de Heaviside. Soit τ_{TP}, le retard entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde. Nous prendrons comme convention que τ_{TP} est positif si la sonde arrive après la pompe.

Dans ce cas, la force d'oscillateur s'exprime en fonction de τ_{TP} comme :

$$f_m(t) = f_m(n(t)) = f_m^{(0)} + b_f.I_P\theta(t+\tau_{TP}) \tag{2.22}$$

et on obtient simplement la variation de susceptibilité non linéaire :

$$\Delta\chi^{NL}(t,\omega_3) = \theta(\tau_{TP})\Delta\chi^{NL}(\omega_3) + \theta(-\tau_{TP})\Delta\chi^{NL}(\omega_3)\theta(t+\tau_{TP}) \quad (2.23)$$

La variation d'intensité réfléchie s'écrit, en exprimant $\Delta\chi^{NL}$ en fonction de t :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta I}{I_0}(\omega) &= \mathrm{i}\theta(\tau_{TP})\Delta\chi^{NL}(\omega) + C.C. \\ &\quad +\mathrm{i}\theta(-\tau_{TP})\int_{-\infty}^{\infty} dt\theta(t+\tau_{TP})\Delta\chi^{NL}(t)e^{\mathrm{i}\omega t} + C.C.\end{aligned} \quad (2.24)$$

La réponse temporelle correspondant à la susceptibilité (2.20) est :

$$\chi(t) = \chi_B.\delta t - \theta(t)\frac{Ne^2}{2m\omega'_m} f_m \mathrm{i}.e^{-\Gamma_m t}\left(e^{-i\omega'_m t} - e^{i\omega'_m t}\right) \quad (2.25)$$

La variation d'intensité est la somme de deux termes. Le premier terme qui contient $\theta(\tau_{TP})$ est non nul pour les retard positifs. Dans ce cas, $\frac{\Delta I}{I_0}(\omega) = \mathrm{i}\Delta\chi^{NL}(\omega) + C.C.$ qui est indépendant du temps. On retrouve alors le résultat intuitif où le signal mesuré correspond à la transmission linéaire de la sonde au travers d'un milieu perturbé par la présence de la pompe.

Le cas où la sonde arrive avant la pompe, ce qui équivaut à prendre $\tau_{TP} < 0$, est décrit par le deuxième terme. Ce terme est une intégrale de $-\tau_{TP}$ à $+\infty$: il faut tenir compte de la modification du milieu depuis l'instant d'arrivée de la pompe au retard négatif τ_{TP} et ce, durant tout le temps que persiste la polarisation du premier ordre laissée par l'impulsion sonde. Dans le cas simple où $\chi(t)$ est donné par l'expression (2.25), cette intégrale donne

$$\frac{\Delta I}{I_0}(\omega) = \mathrm{i}\int_{-\tau_{TP}}^{\infty} dt\Delta\chi^{NL}(t)e^{\mathrm{i}\omega t} - \mathrm{i}\int_{-\tau_{TP}}^{\infty} dt\Delta\chi^{NL}(t)e^{-\mathrm{i}\omega t} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned}&= -\frac{Ne^2}{2\mathrm{i}m\omega'_m}\Delta f_m e^{\Gamma\tau_{TP}}\left(\frac{e^{-\mathrm{i}(\omega'_m+\omega)\tau_{TP}}}{(\omega'_m+\omega+\mathrm{i}\Gamma)} - \frac{e^{-\mathrm{i}(-\omega'_m-\omega)\tau_{TP}}}{(\omega'_m+\omega-\mathrm{i}\Gamma)}\right. \\ &\quad \left. -\frac{e^{-\mathrm{i}(\omega'_m-\omega)\tau_{TP}}}{(\omega'_m-\omega+\mathrm{i}\Gamma)} + \frac{e^{-\mathrm{i}(-\omega'_m+\omega)\tau_{TP}}}{(\omega'_m-\omega-\mathrm{i}\Gamma)}\right)\end{aligned} \quad (2.27)$$

En négligeant les termes anti-résonants et en posant $\Gamma = 1/T_2$, nous trouvons :

$$\frac{\Delta I}{I_0}(\omega) = -\frac{Ne^2}{m\omega'_m}\Delta f_m \frac{e^{\tau_{TP}/T_2}}{T_2}\frac{T_2\left(\omega-\omega'_m\right)\sin\left[\left(\omega-\omega'_m\right)\tau_{TP}\right] + \cos\left[\left(\omega-\omega'_m\right)\tau_{TP}\right]}{\left(\omega-\omega'_m\right)^2 + \left(1/T_2\right)^2} \quad (2.28)$$

Il faut noter que τ_{TP} est négatif, ce qui rend bien l'exponentielle décroisssante et change le signe du sinus. Le signal présente donc un temps de montée caractérisé par le temps de déphasage T_2 et durant lequel le spectre oscille avec une période qui diminue lorsque τ_{TP} diminue. Ce caractère oscillatoire disparaît donc lorsque les impulsions

pompe et sondes arrivent « en même temps ». Toute l'interprétation ci-dessus est correcte à condition de pouvoir définir avec précision l'instant τ_{TP} d'arrivée de la pompe. Il faut donc que le temps de montée dans le profil temporel de la pompe soit suffisamment bref relativement au temps T_2. En d'autres mots, c'est la discontinuité dans la réponse temporelle qui induit, par transformée de Fourier, un caractère ondulatoire dans la réponse spectrale.

2.2 Matériel utilisé

Cette partie présente les éléments qui ont été nécessaires aux différents montages expérimentaux utilisés pour ce travail : sources lasers, cryostat et système de détection.

2.2.1 Sources lasers d'excitation

L'étude des phénomènes de relaxations des excitations électroniques dans les semiconducteurs nécessite des impulsions ultra-courtes de l'ordre de la centaine de femtosecondes. La source femtoseconde que nous utilisons est constituée de trois étages : un oscillateur produisant un train d'impulsions ultracourtes pompé par un laser continu, puis une amplification qui accroit l'énergie des impulsions de plusieurs ordres de grandeur et finalement d'un étage de génération d'impulsions accordables en longueur d'onde (appropriées aux matériaux étudiés) obtenues par des processus d'optique non-linéaire. La figure 2.4 présente schématiquement la chaîne laser d'excitation.

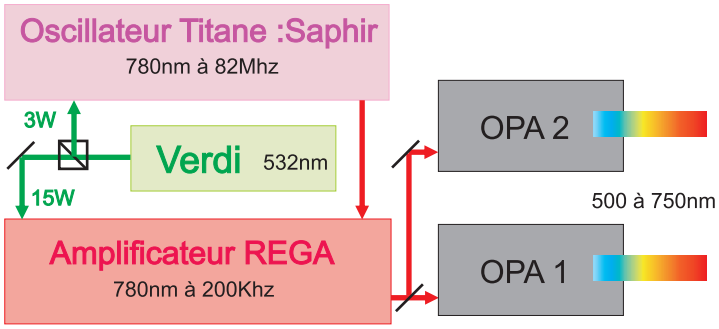

FIGURE 2.4 – Chaîne laser

2.2.1.1 Laser de pompe

Le laser de pompe utilisé est un laser compact pompé par diodes qui produit un faisceau laser monochromatique à la longueur d'onde de 527 nm avec une puissance de 18 W. C'est un laser de type VERDI commercialisé par la société Coherent. Le

milieu de gain est un cristal de Nd :YVO4 (Yttrium Orthovanadate dopé Néodyme) qui possède un fort cœfficient d'absorption à la longueur d'onde de 809 nm et une bande d'émission autour de 1053 nm. Le cristal placé dans une cavité en anneau monomode est pompé par deux diodes laser. Dans la cavité, la propagation du faisceau n'étant pas unidirectionnelle, les modes parasites sont supprimés pour une meilleure stabilité en puissance en mode longitudinal. De plus, une lame en silice a été rajoutée dans la cavité, comme étalon, en vue d'un asservissement fréquentiel et d'un fonctionnement monomode.

Le cristal de Nd :YVO4 est un matériau sensible aux variations de températures. Ainsi, pour minimiser les effets thermiques, le cristal de vanadate est régulé en température. Pour doubler en fréquence la longueur d'onde fondamentale de 1064 nm, un cristal de LBO est placé dans la cavité. Ce laser est très stable par rapport aux laser de type argon grâce aux diverses boucles d'asservissements en température (sur le vanadate, l'étalon, les diodes, la tête laser, le LBO et l'embase) et d'asservissement sur la puissance délivrée. Les 18 W produits par le laser Verdi sont utilisés à raison de 3 W pour pomper l'oscillateur et 15 W pour pomper l'amplificateur.

2.2.1.2 Oscillateur Titane:Saphir

L'oscillateur femtoseconde utilisé pour produire un train d'impulsions ultra-courtes est un dispositif « non-commercial » de type Titane:Saphir. Le barreau de Ti:Sa, placé dans la cavité, présente des propriétés d'amplification sur une gamme spectrale suffisamment large (750 à 850 nm) pour exciter un grand nombre de modes longitudinaux de la cavité laser. Comme tout laser, il faut que l'oscillateur réponde aux conditions de bouclage de champ. Il faut que l'impulsion se reproduise à l'identique après chaque passage dans la cavité. La compensation de la vitesse de groupe est assurée par un ensemble de deux prismes produisant une dispersion de vitesse de groupe négative. Quand le faisceau optique traverse le cristal, un phénomène d'autofocalisation par effet Kerr se produit. Il y a modulation de l'indice du milieu. Il en résulte un blocage des modes du laser : les pertes sont plus importantes lorsque les modes ne présentent pas la bonne relation de phase. Le fonctionnement impulsionnel est donc favorisé. La longueur totale de la cavité laser fait environ 3 mètres et produit des impulsions de 80 femtosecondes avec un taux de répétition de 80 MHz.

2.2.1.3 Amplificateur régénératif

L'énergie lumineuse de l'oscillateur Ti:Sa est de l'ordre de quelques nanojoules par impulsion. Une telle énergie n'est pas suffisante pour le fonctionnement de nos amplificateurs paramétriques optiques. En vue d'obtenir des énergies par impulsion plus importantes, nous utilisons un amplificateur optique commercial RegA 9000 de la so-

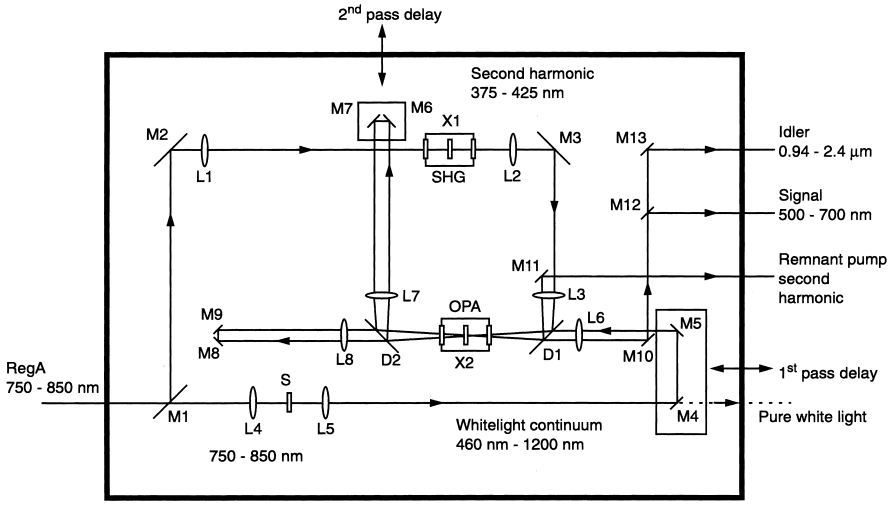

FIGURE 2.5 – Schéma de fonctionnement de l'OPA

ciété Coherent. Le RegA présente, comme l'oscillateur, une cavité laser dotée d'un barreau de Ti:Sa. En revanche, il contient, cette fois ci, un Q-Switch qui a la particularité de laisser s'emmagasiner de l'énergie dans le barreau par pompage optique. Ce Q-switch bloque l'émission laser et les pertes par émission stimulée. La cavité contient également un injecteur/éjecteur d'impulsions qui permet d'injecter et d'extraire les impulsions dans la cavité. Quand l'énergie emmagasinée dans le barreau est maximale, une impulsion provenant de l'oscillateur Ti:Sa est injectée dans la cavité où elle va s'amplifier, puis être éjectée. L'impulsion de sortie du RegA possède donc une énergie de quelques microjoules et une durée inférieure à 200 fs. Comme dans tout montage optique, une dispersion de la vitesse de groupe augmente la durée de ces impulsions. Grâce à un compresseur à réseau situé à la sortie de l'amplificateur, celle-ci est compensée. Le taux de répétition de l'amplificateur est de 200 kHz.

2.2.1.4 Amplificateurs paramétriques optiques - OPA -

Pour amener les impulsions à l'énergie de photon des transitions optiques dans les semiconducteurs, une source accordable permettant de faire varier la longueur d'onde des impulsions produites est nécessaire. Le faisceau d'impulsions issues de l'amplificateur est scindé en deux et chaque partie traverse un des deux OPA 9400 de la société Coherent pour être convertie. À l'entrée d'un OPA, le faisceau d'impulsions est scindé en deux :

- La première partie, 25%, est focalisée sur un cristal de saphir qui, par automodulation de phase, génére un continuum de lumière blanche.
- La seconde, 75%, est doublée en fréquence par focalisation dans un cristal de BBO. Les impulsions ont alors une longueur d'onde d'environ 400 nm.

Puis le faisceau doublé et le continuum de lumière blanche subissent un processus de conversion paramétrique dans un deuxième cristal de BBO. Par ce biais on amplifie certaines fréquences du continuum. Il en résulte la génération de deux fréquences :

- le signal (fréquence la plus élevée) : par l'orientation de ce deuxième cristal on peut donc créer un signal dont le domaine spectral s'étend de 500 à 750 nm,
- un signal complémentaire « l'idler » (de 940 à 1400 nm).

L'impulsion est amplifiée par deux passages successifs dans le cristal. Pour nos expériences, nous n'utilisons que le signal dont nous pouvons changer la longueur d'onde et pas l'idler. À la sortie des OPA, nous pouvons donc générer deux trains d'impulsions de longeurs d'onde différentes d'une durée de 200 fs et ayant une énergie d'une centaine de nanojoules.

2.2.1.5 Mise en forme des impulsions

Compresseur à prisme La dispersion de la vitesse de groupe dans les dispositifs utilisés est généralement positive. Les fréquences les plus basses du spectre (rouges) se propagent alors plus rapidement que les fréquences les plus hautes (bleues). Cette dispersion de la vitesse de groupe engendre un étalement temporel des impulsions issues des OPAs. Afin de recomprimer temporellement les impulsions, il faut donc introduire sur le chemin optique un dispositif présentant une dispersion de vitesse de groupe négative. Une paire de prismes ou de réseaux convenablement disposés ont cette propriété. Sur notre dispositif expérimental, à la sortie des OPAs, les impulsions traversent une paire de prismes. Pour obtenir des chemins optiques différents, on joue sur l'épaisseur d'air et de verre traversée par le faisceau. Plus de précisions sur la recompression des impulsions sont données dans la référence [42].

Cavité Fabry-Pérot Dans les expériences que nous réalisons, il nous faut exciter sélectivement des transitions électroniques séparées seulement de quelques meV. Nous devons donc réduire la largeur spectrale des impulsions issues de l'OPA et doublées en fréquence. Pour ce faire , nous avons placé un interféromètre de Fabry-Pérot (FP) sur le chemin optique des impulsions pompes. La figure 2.6 a) présente les formes spectrales des impulsions avant et après leur traversée d'un Fabry-Pérot. Par l'utilisation d'un tel dispositif nous avons pu réduire la largeur à mi-hauteur d'un facteur 4 (sans FP : 20 meV avec FP : 5 meV).

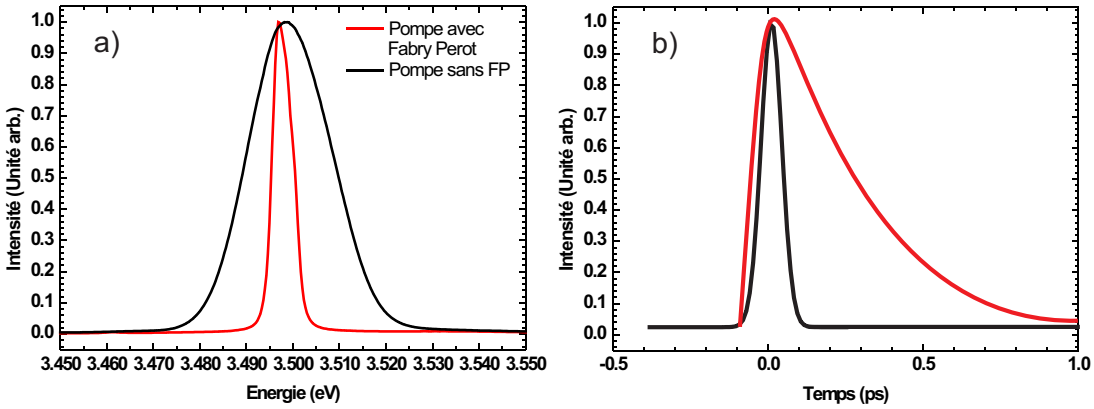

FIGURE 2.6 – Spectres et formes temporelles d'impulsions filtrées et non filtrées par le Fabry-Pérot

Le passage par un FP entraine une modification de la forme temporelle de l'impulsion. Elle n'est plus gaussienne mais assymétrique. Elle présente une montée brève de forme gaussienne et une décroissance exponentielle (figure 2.6 b)).

2.2.2 Système cryogénique

Afin de pouvoir réaliser des mesures à très basse température (4 K), un cryostat de modèle Oxford Microstat^{He} à flux hélium continu est utilisé.

Ce type de cryostat n'est pas un cryostat à réservoir interne. L'hélium liquide est véhiculé grâce à une canne de transfert du bidon d'hélium externe vers un doigt froid qui est directement en contact du support où est fixé l'échantillon dans l'enceinte cryostatique. Par échange thermique, l'hélium liquide se transforme en gaz qui sera pompé hors de l'enceinte, vers un système de récupération d'hélium. Grâce à ce cryostat, nous pouvons maintenir une température stable jusqu'à 3.6 K.

Afin d'éviter les échanges de chaleur avec l'extérieur, la chambre du cryostat est maintenue sous vide par turbo-pompage. On descend ainsi jusqu'à une pression de 10^{-7} Pa. L'échantillon est accessible via deux fenêtres optiques. Ces fenêtres sont totalement transparentes aux longueurs d'onde utilisées.

2.2.3 Détection par caméra CCD et spectromètre

2.2.3.1 Le spectromètre

Le spectre du signal est obtenu dans nos expériences par dispersion dans un Spectromètre TRIAX 190 (Jobin Yvon) qui se compose essentiellement d'une fente d'entrée et d'un réseau de diffraction plan encadré par deux miroirs sphériques concaves. Le faisceau lumineux incident (issu de la fente d'entrée) est réfléchi par le miroir collimateur

FIGURE 2.7 – Cryostat Oxford : avec de gauche à droite : le doigt froid, le bouclier thermique et enfin l'enceinte du cryostat

qui le rend parallèle et le dirige sur le réseau. Il est diffracté puis, par l'intermédiaire du miroir focalisateur, est envoyé sur une caméra CCD refroidie à l'azote liquide.

2.2.3.2 La caméra CCD

Le réseau du monochromateur décompose spatialement le signal lumineux en fonction de la longueur d'onde et illumine chaque ligne du capteur CCD. La camera CCD possède donc l'avantage d'assurer une détection multicanal simultanée. On peut travailler avec une grande variété de temps d'acquisition (de plusieurs secondes à quelques microsecondes).

Lors des mesures, afin de nous affranchir des différents bruits et signaux parasites (comme la luminescence de l'échantillon), nous utilisons des obturateurs (en anglais : "shutter") sur les chemins optiques et réalisons une séquence de plusieurs enregistrements spécifiques qui consiste à détecter l'intensité du signal émis par l'échantillon et y retrancher la diffusion due aux deux impulsions (pompe et sonde) ainsi que le fond continu ambiant et le signal d'obscurité du détecteur.

2.3 Montage pompe-sonde résolu spectralement en polarisation

2.3.1 Mise en œuvre pour les échantillons de GaN hexagonal

Selon l'échantillon étudié, les impulsions pompes, issues du premier OPA, sont doublées en fréquence par focalisation dans un cristal de BBO pour atteindre une énergie de photon, variant de 3.4 à 3.5 eV, résonante avec la transition propre à l'exciton A.

Pour réaliser une excitation sélective, la pompe est filtrée spectralement à l'aide d'une cavité Fabry-Pérot pour obtenir une largeur de pic à mi-hauteur de l'ordre de 4 meV. Les impulsions pompes parcourent une ligne à retard optique et traversent une lame quart-d'onde. La pompe est circulairement polarisée avec une hélicité σ^+ et focalisée sur la surface de l'échantillon en une tache d'environ 100 μm.

Les impulsions sondes, issues d'un second OPA, sont elles aussi doublées en fréquence par focalisation dans un second cristal de BBO pour obtenir une impulsion spectralement large recouvrant les transitions excitoniques A et B. Le faisceau sonde est polarisé linéairement et focalisé à la surface de l'échantillon en une tache de diamètre inférieur à celui de la pompe. Le rapport entre les diamètres des faisceaux pompe et sonde est d'environ $\frac{1}{2}$, ce qui nous permet de sonder une zone excitée de façon homogène par la pompe.

Le faisceau sonde, réfléchi par l'échantillon, emprunte la lentille de focalisation précédente et la lame quart d'onde utilisée pour la pompe. Ces deux composantes circulaires sont alors transformées en deux composantes linéaires de la sonde qui sont séparées par un cube polariseur. Les deux faisceaux sont dirigés à différentes hauteurs de la fente d'entrée du spectromètre et détectés comme deux spectres différents par la caméra CCD. De cette manière, les deux composantes circulaires de la sonde sont détectées simultanément en fonction du retard pompe-sonde.

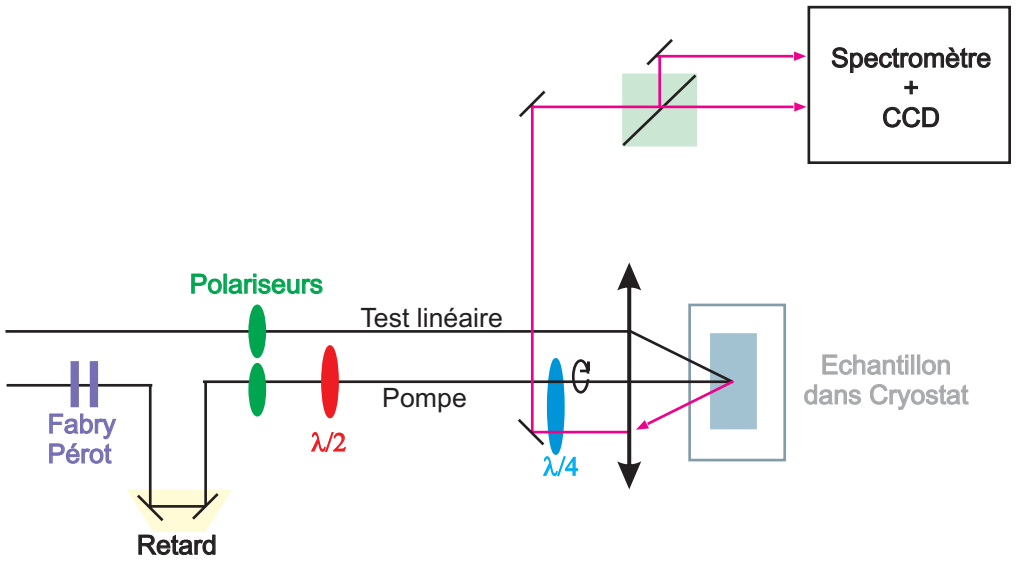

FIGURE 2.8 – Expérience pompe sonde polarisée

2.3.2 Mise en œuvre pour l'échantillon de GaN cubique

Pour l'étude de l'échantillon de GaN cubique, l'excitation laser n'a pu être réalisée à l'aide des OPAs. L'énergie de photon necessaire à l'excitation résonante avec le GaN cubique n'est pas accessible avec les OPAs. Nous avons donc modifié la longueur d'onde de la cavité de l'oscillateur Titane saphir et ajusté l'amplificateur régénératif pour obtenir une énergie de photon de 1.62 eV. Les impulsions issues de la chaine laser ont été doublées en fréquence par focalisation dans un cristal de BBO puis scindées en deux faisceaux : l'un constitue la pompe (90% de la puisance) et l'autre, de plus faible intensité, la sonde (10% de la puissance). La suite du montage expérimental est sensiblement identique à celui utilisé pour le GaN hexagonal.

Chapitre 3

Les échantillons

Sommaire

3.1 Échantillons de GaN wurtzite 48

3.1.1 Propriétés optiques linéaires 48

3.1.2 Récapitulatif des énergies de transitions excitoniques 56

3.2 GaN cubique 57

3.2.1 Réflectivité 57

3.2.2 Photoluminescence 58

Dans ce travail, nous présentons des résultats obtenus sur une série d'échantillons de couches épitaxiales de nitrure de gallium de symétrie hexagonale. De manière plus prospective, nous nous intéresserons également à du GaN sous sa forme cristalline alternative blende de zinc, qui est de symétrie cubique. Avant d'entreprendre toute expérience d'optique non linéaire, nous allons, dans cette section, présenter les différents échantillons ainsi que leurs propriétés optiques linéaires (réflectivité et photoluminescence). Pour plus de clarté, un tableau récapitulatif sera dressé à la fin de cette section.

3.1 Échantillons de GaN wurtzite

Les échantillons de nitrure de gallium de symétrie hexagonale que nous avons étudiés sont au nombre de cinq. Ils diffèrent les uns par rapport aux autres par le substrat et le type de croissance utilisés pour leur réalisation. Tous les échantillons ont été élaborés au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications à VALBONNE ou par la Start-Up issue du laboratoire, LUMILOG à VALLAURIS. Pour plus de simplicité, nous avons attribué à chaque échantillon un numéro.

Substrat de saphir Les échantillons numérotés 1 et 2 ont été élaborés par croissance par reprise d'épitaxie latérale sur substrat de saphir. Ces couches sont en compression biaxiale.

Substrat de SiC Les échantillons numérotés 3 et 4 ont été élaborés par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques directement sur du SiC sans aucune couche tampon dans le but d'atteindre un état de forte contrainte en extension [43].

Free-standing L'échantillon 5 est issu d'une croissance par épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures.

3.1.1 Propriétés optiques linéaires

Le GaN hexagonal a été intensivement étudié pour ses propriétés optiques. La littérature [26,44,45] comporte de nombreuses données concernant l'évolution des propriétés optiques linéaires (réflectivité, photoluminescence) avec les effets de contrainte dus à l'hétéroépitaxie du GaN sur différents substrat désaccordés en paramètres de maille. En effet, comme nous l'avons exposé dans le chapitre 1 de ce mémoire, la contrainte agit non seulement sur les énergies des différentes transitions excitoniques X_A, X_B et X_C mais également sur leurs forces d'oscillateurs respectives.

Afin d'avoir une vue d'ensemble des échantillons utilisés ultérieurement dans cette thèse, nous présentons une étude des propriétés optiques linéaires des couches de GaN

de type wurtzite. L'étude expérimentale comporte des résultats de photoluminescence et de réflectivité. Ces deux expériences sont complémentaires. La réflectivité sonde la densité d'état électronique du matériau alors que la photoluminescence révèle la présence d'états localisés sur les donneurs, accepteurs ou défauts profonds qui jouent un rôle important dans les phénomènes d'émission de lumière même lorsqu'il ne présentent pas une importante densité d'état.

3.1.1.1 Réflectivité

Comme pour l'absorption, la présence d'excitons se répercute sur les propriétés diélectriques du matériau. Dans le chapitre 1, nous avons calculé la fonction réponse d'un milieu diélectrique à un champ électrique de pulsation ω. Celle-ci, présente des singularités chaque fois que le champ électrique de la lumière entre en résonance avec les transitions optiques du diélectrique. Dans un modèle simple, chaque exciton est considéré comme un oscillateur de pulsation propre ω_0. Pour modéliser la réflectivité, on somme sur toutes les résonances :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{f'_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \tag{3.1}$$

Pour des résonances peu espacées , cette somme peut-être approximée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b \left(1 + \frac{f_{j'}}{\omega_{0j'}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{j'}}\right), \tag{3.2}$$

où ϵ_b est l'unité pour la plus haute résonance dans la somme de la relation 3.1. (Par la suite, nous n'inscrirons plus l'indide j'.)

L'équation 3.2 peut être séparée en une partie réelle et une imaginaire :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b \left(1 + \frac{f(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2\gamma^2} + i\frac{\omega f\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2\gamma^2}\right) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega) \tag{3.3}$$

L'indice complexe de réfraction $\tilde{n} = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ est connecté à la fonction diélectrique via :

$$\tilde{n}(\omega) = \epsilon^{1/2}(\omega) \tag{3.4}$$

En conséquence :

$$\epsilon_r(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \tag{3.5}$$

$$\epsilon_i(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \tag{3.6}$$

soit :

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{2}[\epsilon_r(\omega) + (\epsilon_r^2(\omega) + \epsilon_i^2(\omega))^{1/2}]\right)^{1/2} \tag{3.7}$$

$$\kappa(\omega) = \left(\frac{1}{2}[-\epsilon_r(\omega) + (\epsilon_r^2(\omega) + \epsilon_i^2(\omega))^{1/2}]\right)^{1/2} \tag{3.8}$$

Nous pouvons maintenant calculer la reflectivité dans le cas d'une incidence normale :

$$R(\omega) = \frac{I_{reflechi}}{I_{incident}} = \frac{(n(\omega)-1)^2 + \kappa^2(\omega)}{(n(\omega)+1)^2 + \kappa^2(\omega)} \tag{3.9}$$

Les spectres de réflectivité présentent des « accidents » ou structures fines dues aux singularités de la fonction diélectrique aux énergies des transitions optiques intrinsèques du semiconducteur. Nous avons réalisé des mesures de réflectivité sur les cinq échantillons de GaN épitaxié de type wurtzite. L'excitation est réalisée à l'aide d'une lampe à filament de tungstène et se fait avec un angle proche de la normale par rapport à la surface de l'échantillon.

La figure 3.1 présente les spectres de réflectivité obtenus sur les cinq échantillons.

Nous observons deux transitions très marquées sur les spectres 1 à 4 et trois structures sur le spectre 5. Les positions énergétiques de ces structures varient sur plusieurs dizaines de milliélectronvolts en fonction de l'échantillon.

Nous avons ajusté les spectres de réflectivité pour les cinq échantillons de GaN wurtzite afin d'extraire d'une manière quantitative et systématique les énergies de transition, les forces d'oscillateur et les élargissements des différentes résonances excitoniques. En reportant les énergies des excitons sur la figure 3.2, nous pouvons identifier sans ambiguïté les transitions excitoniques A, B ou C.

Nous remarquons en particulier que, pour les échantillons en compression biaxiale, les deux structures sont relatives à X_A et X_B, alors que, pour les échantillons en extension biaxiale, les deux structures sont relatives à X_A et X_C. Ceci se comprend aisément si nous considérons les données, exposées dans le chapitre 1, qui concernent l'évolution des forces d'oscillateurs des excitons A et B, en fonction de l'état de contrainte, pour une lumière incidente polarisée perpendiculairement à l'axe **c**. Ces données sont reproduites sur la figure 3.3 avec les valeurs des forces d'oscillateurs des trois excitons, extraites de l'ajustement, pour les cinq échantillons.

Pour une couche de GaN en compression (échantillon 1 et 2), l'exciton C est quasiment interdit en polarisation σ alors que l'exciton B présente une force d'oscillateur comparable à celle de l'exciton A. Pour une couche en extension (échantillon 3 et 4), cette situation est inversée : la force d'oscillateur est transférée depuis l'exciton B vers l'exciton C. Pour l'échantillon 5, les trois excitons sont observés en réflexion.

3.1.1.2 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est le phénomène correspondant à l'émission spontanée de lumière d'un matériau sous excitation optique. C'est une méthode largement utilisée pour caractériser les matériaux semiconducteurs.

Le principe de la PL est le suivant : on focalise sur l'échantillon un rayonnement monochromatique dont l'énergie est supérieure ou égale à la bande interdite du semi-

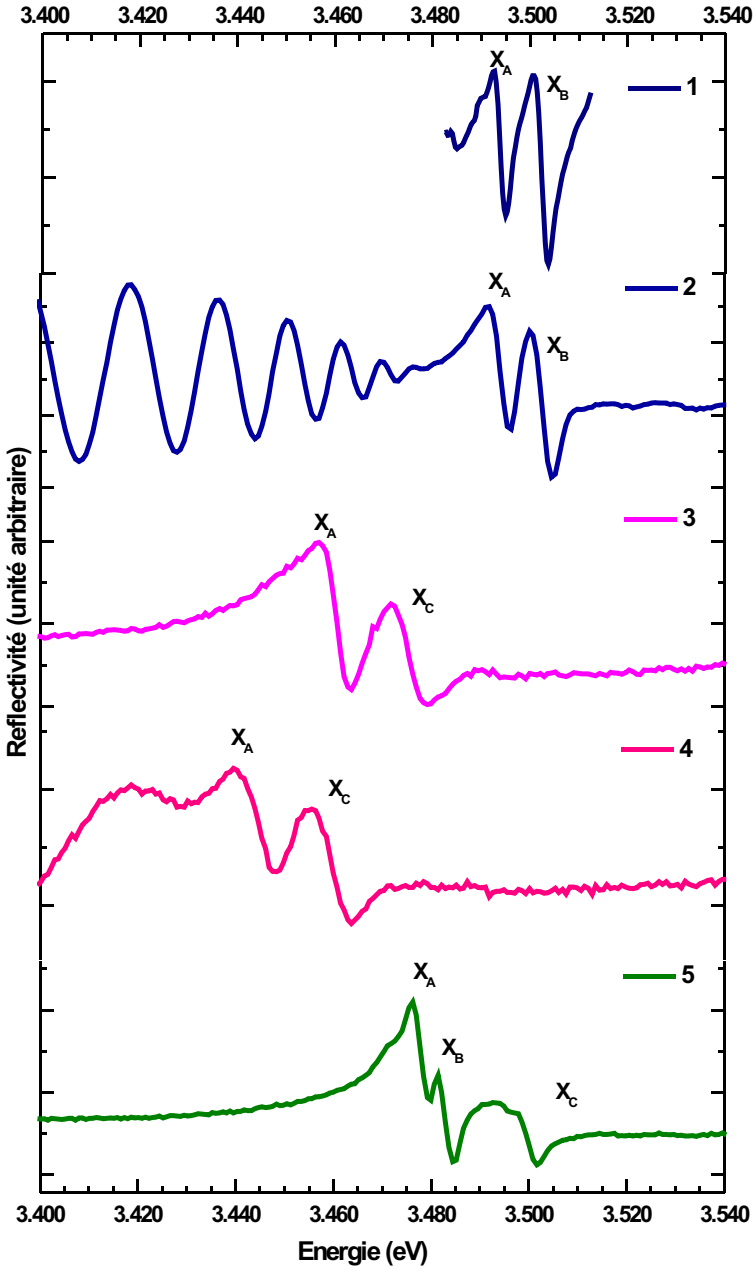

FIGURE 3.1 – Réflectivité à 7 K de la série d'échantillon de GaN type wurtzite.

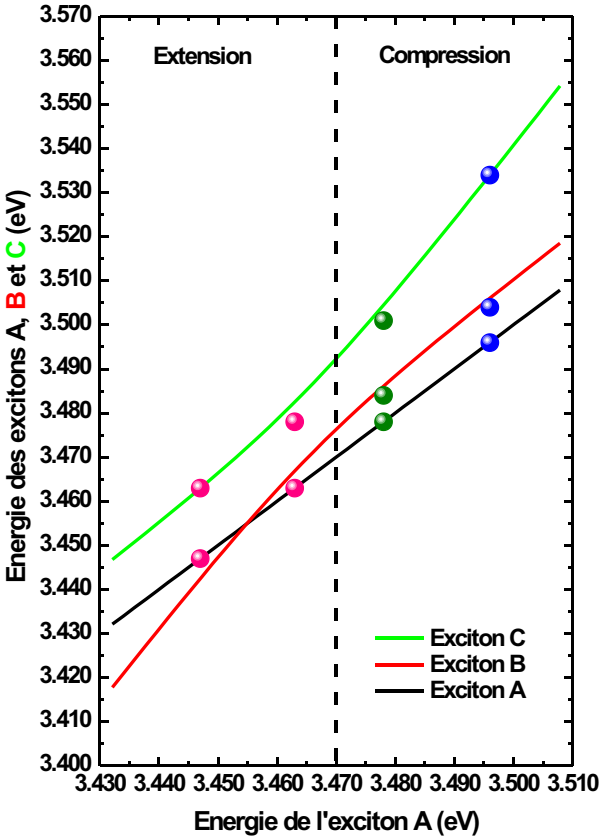

FIGURE 3.2 – Dépendance des énergies des excitons A, B et C du GaN hexagonal en fonction de l'énergie de l'exciton A selon le substrat utilisé à basse température d'après [32]. Les points bleus sont les données expérimentales relatives à l'échantillon 2 sur saphir, les roses aux échantillons 3 et 4 et les verts à l'échantillon 5.

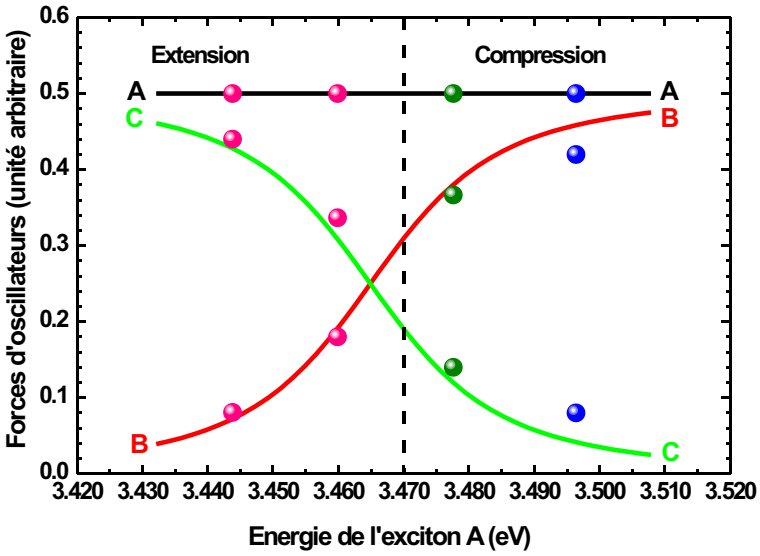

FIGURE 3.3 – Forces d'oscillateur des transitions excitoniques A, B et C dans le cas d'une excitation polarisée σ. Dans ce modèle, l'intensité de la transition A est prise égale à 0.5. Les points bleus sont les données relatives à l'échantillon 2 sur saphir, les roses aux échantillons 3 et 4 et les verts à l'échantillon 5 obtenues lors de l'ajustement des courbes de réflectivité.

conducteur. Les photons absorbés permettent la formation de porteurs de charge dans un état hors équilibre. Comme tout système excité, ces porteurs voudront retrouver leur état de plus basse énergie pour se stabiliser. Sous certaines conditions, cette relaxation se fait par émission de photon.

Dans le cas particulier des semiconducteurs à gap direct, la luminescence est causée par la recombinaison des paires électrons-trous. Quand le matériau est excité par un rayonnement électromagnétique dont l'énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite, un électron de la bande de valence est promu vers la bande de conduction. Il laisse alors un « trou » dans la bande de valence. La paire électron-trou ainsi créée est liée par attraction électrostatique coulombienne et constitue un exciton : c'est un édifice électriquement neutre qui peut être vu comme un atome d'hydrogène se déplaçant dans un milieu effectif. Les paires électrons-trous relaxent vers le bas de bande en émettant des phonons optiques (processus rapide de l'ordre de la picoseconde) : cette relaxation est dite non-radiative. Quand les porteurs ne peuvent plus perdre d'énergie par interaction avec le réseau, il y a recombinaison et émission d'un photon. Dans un cristal parfait, la recombinaison se ferait à l'énergie du gap minorée de l'énergie de liaison de l'exciton. Dans un semiconducteur réel, des niveaux d'énergies existent « à l'intérieur du gap ». Ces niveaux, introduits par la présence de dopants, sont accessibles aux excitons et favorisent leur recombinaison radiative par la localisation dans l'espace

réel. Cette relaxation radiative n'intervient donc que lorsque le système a relaxé vers les états d'énergies les plus bas. Comme pour l'absorption, la recombinaison radiative de l'exciton libre, ne peut se faire qu'en conservant le vecteur d'onde du photon, et n'est autorisée qu'autour de $\mathbf{k} = 0$.

La photoluminescence nous donne des informations sur l'énergie de la bande interdite puisque l'énergie des photons émis en dépend. La qualité du semiconducteur, le dopage et les couplages sont eux donnés par la largeur et l'intensité des pics enregistrés.

Nous avons réalisé des mesures de photoluminescence sur les cinq échantillons de GaN épitaxiés de type wurtzite. L'excitation est réalisée à l'aide de la chaîne laser présentée dans le chapitre 2 avec une énergie de photon supérieure à 3.9 eV. Sur la figure 3.4 sont reportés les résultats obtenus à une température de 7 K.

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que tous les échantillons ne sont pas de qualité cristalline identique. La finesse et la visibilité des pics varie d'un échantillon à l'autre. Globalement nous pouvons distinguer la présence d'une transition principale et d'épaulements à plus hautes énergies. Les échantillons 1 et 2 ont des spectres très similaires à la fois en terme de forme et d'élargissement des transitions. Nous nous concentrerons ici sur l'échantillon 1 : sur la figure 3.5, nous avons reporté les spectres de luminescence pour différentes températures pour cet échantillon.

D'après la littérature [45–47], nous pouvons dire que la transition dominante observée à basse température correspond à la recombinaison de l'exciton lié au donneur neutre D^0X. Les deux épaulements, quant à eux, peuvent être attribués à la recombinaison des excitons libres X_A et X_B. Ceci est confirmé par la comparaison avec les spectres de réflectivité et le comportement en température de la photoluminescence de l'échantillon 1. En effet, une augmentation de la température conduit à une diminution de l'intensité du pic correspondant à la transition du D^0X au profit de la transition située immédiatement à plus haute énergie qui est alors attribuée à la recombinaison de l'exciton A : l'énergie thermique est alors supérieure à celle de localisation de l'exciton sur le donneur neutre. Si l'on augmente encore la température, globalement l'intensité de PL diminue, mais le remplissage des bandes par effet thermique fait croître le poids de la raie relative à l'exciton B. La structure à plus basse énergie, à 22 meV sous le D^0X, est identifiée comme un satellite à deux électrons [48]. Sur le spectre de l'echantillon 2, une structure à 3.40 eV correspond à la réplique phonon-LO de l'exciton A. Le spectre de PL de l'echantillon 5 est très proche de celui des échantillons 1 et 2 mais présente des structures mieux résolues de par la meilleure qualité cristalline de la couche de GaN. Les échantillons 3 et 4 présentent un élargissement important des raies de PL qui ne permet pas de résoudre les structures correspondant aux différents excitons libres et liés.

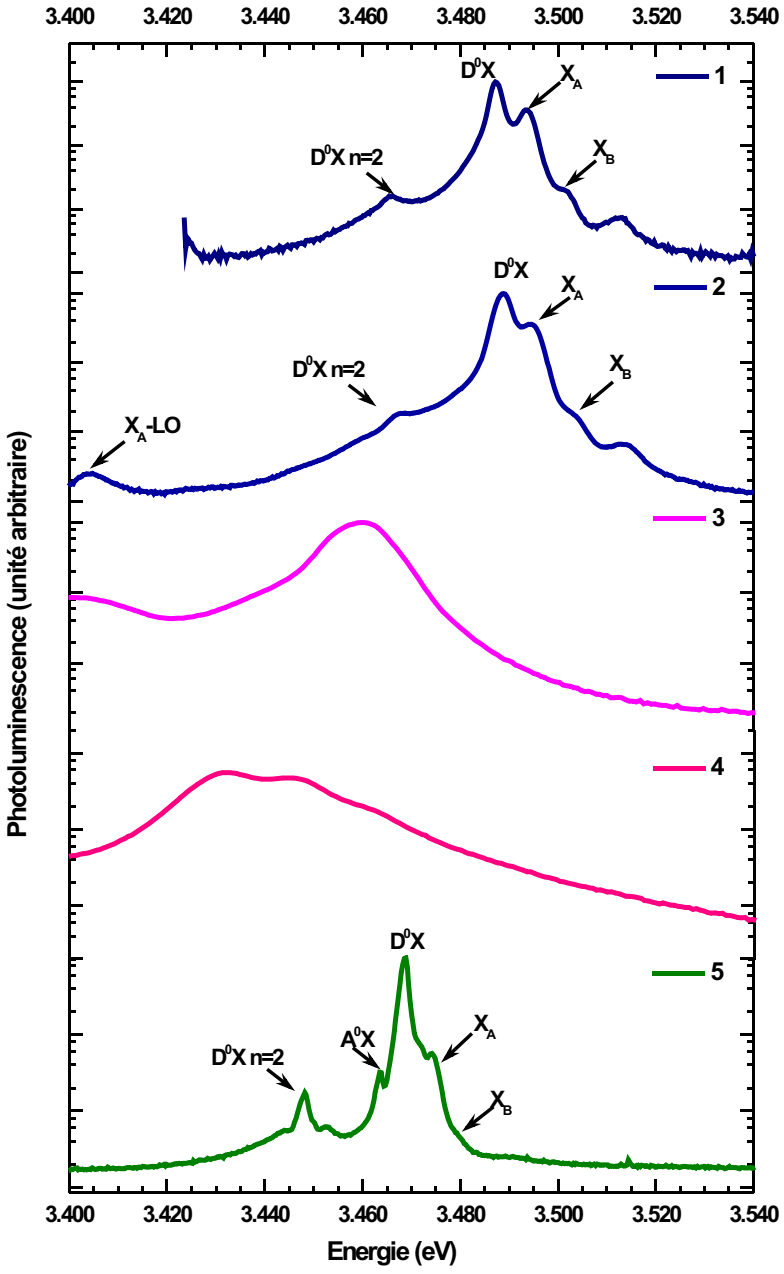

FIGURE 3.4 – Photoluminescence à 7 K de la série d'échantillon de GaN type wurtzite.

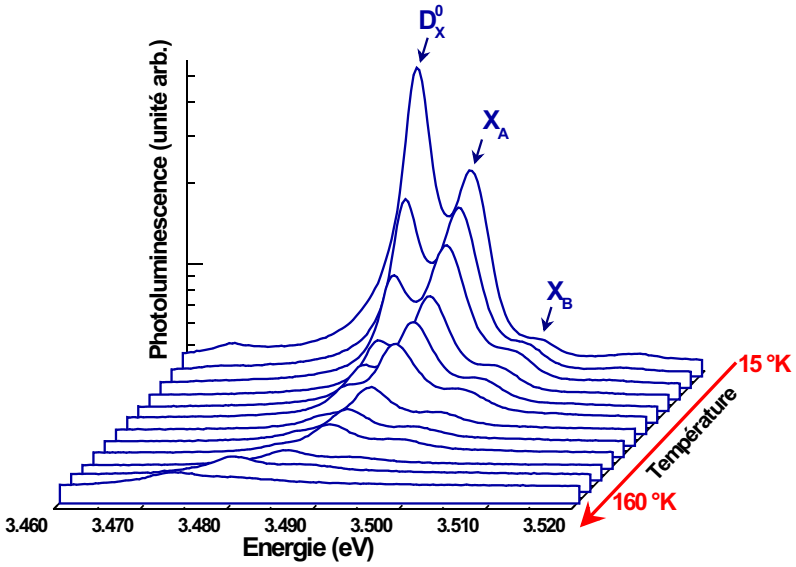

FIGURE 3.5 – Photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon 1 de GaN wurtzite.

3.1.2 Récapitulatif des énergies de transitions excitoniques

À l'aide de mesures de photoluminescence et de réflectivité en fonction de la température nous avons pu identifier pour nos cinq échantillons les valeurs de différentes énergies de transitions excitoniques. Pour plus de clarté, nous les avons regroupées dans le tableau 3.1.

Échantillon	Substrat	Énergies (eV)		
		E_A	E_B	E_C
1	Saphir	3.495	3.503	3.533
2	Saphir	3.496	3.504	3.534
3	SiC	3.463		3.478
4	SiC	3.447		3.463
5	Freestanding	3.478	3.484	3.501

TABLE 3.1 – Énergies des excitons A, B et C pour les cinq échantillons de GaN wurtzite.

3.2 GaN cubique

L'échantillon de nitrure de gallium de symétrie cubique que nous avons étudié consiste en une couche épaisse 3C-GaN de 500 nm. Il a été élaboré au sein du groupe CEA-CNRS Nanophysique et semiconducteurs, commun au laboratoire de Spectrométrie Physique et au DRFMC du CEA à GRENOBLE. La technique de croissance utilisée est l'épitaxie par jet moléculaire sur un substrat 3C-SiC/Si. Comme pour les échantillons de GaN de symétrie hexagonale, nous avons éffectué une caractérisation optique de cet échantillon.

3.2.1 Réflectivité

L'excitation est réalisée à l'aide d'une lampe à filament de tungstène avec un angle proche de la normale par rapport à la surface de l'échantillon. Le spectre de réflectivité est représenté sur la figure 3.6.

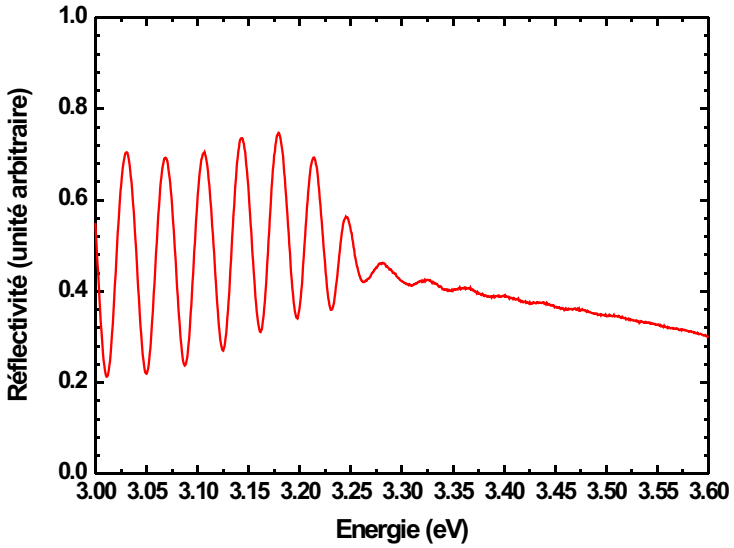

FIGURE 3.6 – Spectre de réflectivité à 7 K de l'échantillon de GaN cubique.

Le spectre présente de fortes oscillations dues à des interférences de type Fabry-Pérot à l'intérieur du substrat de SiC. Elles sont la conséquence d'une interface substrat-couche épitaxiée de bonne qualité. Celles-ci s'atténuent fortement à partir de 3.28 eV, signe que le semiconducteur absorbe dans cette gamme spectrale. Cependant, aucune structure due à une résonance excitonique n'est visible dans le spectre. L'absorption observée nous permet d'évaluer la position spectrale à laquelle il sera interessant d'exciter notre échantillon lors des expériences pompe-sonde.

3.2.2 Photoluminescence

La mesure de la photoluminescence est réalisée après excitation de l'échantillon par un faisceau issu de la chaine laser présentée précédement (chapitre 2) d'énergie de photon supérieure à 3.9 eV. La figure 3.7 présente le spectre obtenu à une température de 7 K.

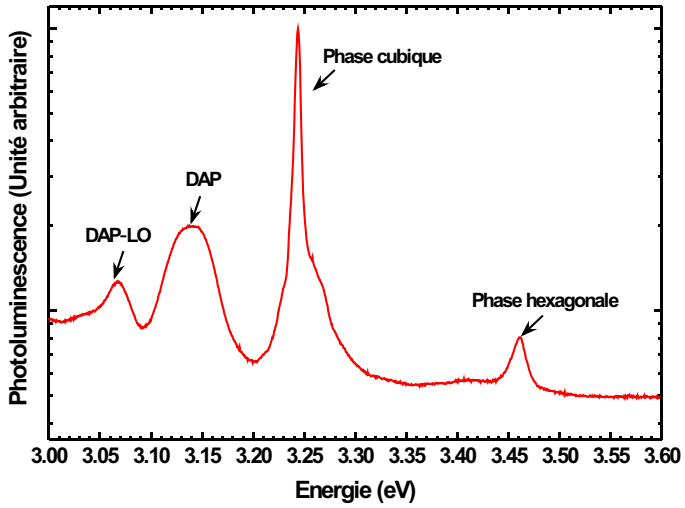

FIGURE 3.7 – Photoluminescence à 7 K de l'échantillon de GaN cubique.

Nous pouvons constater la présence de quatre pics principaux sur le spectre de photoluminescence :

- Le second pic centré à 3.244 eV est dû à l'émission du GaN dans sa phase blende de zinc. Il est très probablement relatif à la recombinaison d'un exciton lié. Un épaulement à haute énergie correspond peut-être aux excitons libres. Il faudrait réaliser des expériences en fonction de la température pour confirmer cette hypothèse.
- Le premier pic situé à 3.46 eV est dû à l'émission d'une phase hexagonale parasite de l'échantillon. Comme nous le signalions dans le chapitre 1, pour le GaN la phase hexagonale est la plus stable thermodynamiquement et se trouve donc favorisée lors de la croissance. Il y a donc un mélange des deux phases cristallines dans l'échantillon. Ces deux phases semblent séparées spatialement et spectralement. Ce dernier point est important car il rend possible une excitation sélective de la phase blende de zinc.
- Les deux derniers pics situé à 3.143 eV et 3.066 eV peuvent être reliés à l'émission des transitions de paire donneur-accepteur (DAP) et à leurs répliques phonons (DAP-LO) respectivement [49].

Chapitre 4

Relaxation de spin dans le GaN hexagonal à basse température

Sommaire

4.1 Réflectivité différentielle résolue spectralement 60

4.1.1 Création d'une population polarisée en spin 60

4.1.2 Biexciton et retournement en bloc du spin de l'exciton 63

4.2 Dynamique de relaxation de spin 65

4.2.1 Modélisation des déclins 66

4.2.2 Étude des déclins de réflexion différentielle 69

4.3 Comparaison avec d'autres résultats expérimentaux de la littérature 71

4.4 Temps de cohérence excitonique 76

4.5 Conclusion 79

Nous nous intéressons à la dynamique de relaxation de spin des excitons dans le nitrure de gallium. Pour cela, nous effectuons des mesures à basse température (10 K) de la variation de la réflexion résolues en temps sur l'échantillon 1 de GaN de type wurtzite à l'aide du montage décrit dans la section 2.3.1.

4.1 Réflectivité différentielle résolue spectralement

4.1.1 Création d'une population polarisée en spin

L'échantillon est excité par une impulsion pompe circulairement polarisée σ^+, de moment cinétique +1, ayant une énergie de photon de 3.495 eV, accordée spectralement avec celle de l'exciton A. L'impulsion pompe est filtrée à l'aide d'une cavité Fabry-Pérot (FP) pour atteindre une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 4 meV. La cavité FP est ajustée en minimisant la photoluminescence de l'exciton B sans diminuer celle de l'exciton A afin d'exciter sélectivement la transition excitonique A.

La figure 4.1 montre le spectre de l'impulsion pompe ainsi que le spectre de l'impulsion sonde après réflexion par la surface de l'échantillon en l'absence d'excitation pompe. L'impulsion sonde est polarisée linéairement et présente une largeur à mi-hauteur de 32 meV. Son spectre de réflectivité linéaire présente deux structures marquées correspondant aux deux transitions excitoniques A et B.

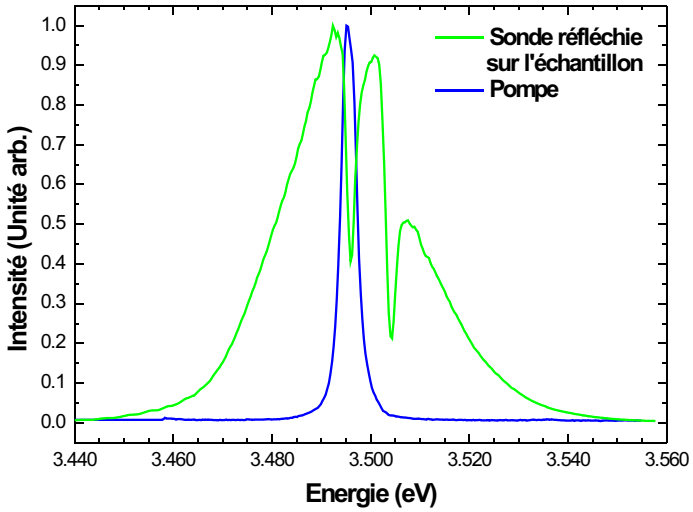

FIGURE 4.1 – Spectres de réflexion de la sonde sur l'échantillon et de la pompe.

Sur la figure 4.2 sont reportés les spectres de réflexion différentielle pris à un retard positif de 1 ps pour les deux hélicités de la sonde. Comme nous l'avons vu dans la description du montage expérimental, les deux composantes réfléchies de la sonde sont enregistrées simultanement en fonction du retard pompe-sonde.

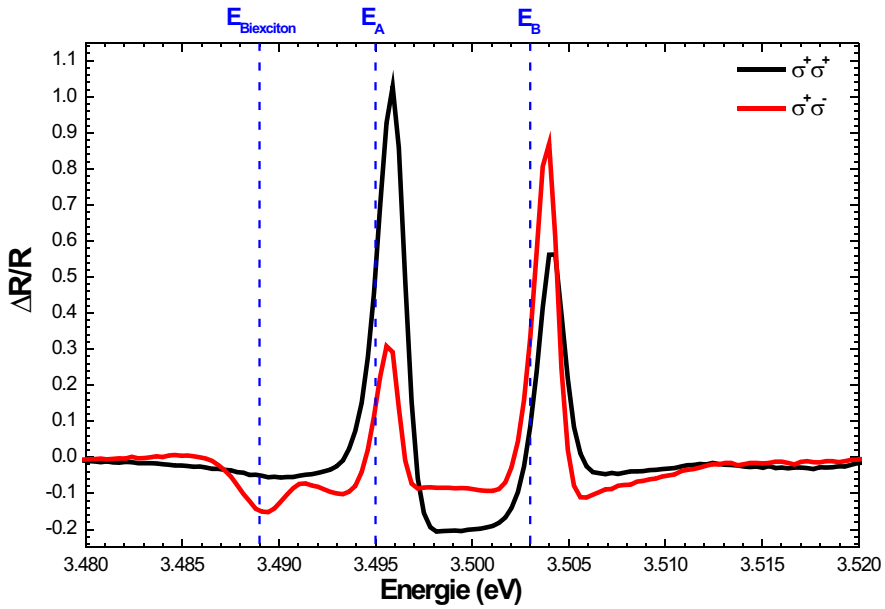

FIGURE 4.2 – Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompe et sonde pour un retard de 1ps (échantillon 1 à 10 K). Les lignes en pointillées indiquent les positions des excitons sur les spectres de réflexion linéaire.

Nous constatons la présence de deux résonances situées à 3.496 eV et 3.504 eV correspondant aux excitons A et B respectivement. Leurs amplitudes sont différentes et dépendent de la polarisation de la sonde, ce qui est en accord avec les règles de sélection optique décrites dans la section 1.5. La présence de cette différence entre les amplitudes des résonances selon la polarisation nous indique qu'une population polarisée en spin est effectivement créée.

Lors de l'excitation de l'échantillon par une impulsion pompe polarisée σ^+, le remplissage de l'espace des phases des bandes de valence et de conduction contribue à l'affaiblissement de la force d'oscillateur de l'exciton $|+1\rangle_A$. Ceci se manifeste, dans le cas d'un faisceau sonde de polarisation σ^+, par l'apparition d'un signal de réflectivité différentielle positif, à l'énergie de photon de la transition excitonique A. La décroissance de ce signal avec le retard est determinée par celle des différentes populations de spin comme par la recombinaison radiative des excitons ou leur relaxation par piégeage sur des défauts plus profonds.

Les excitons A et B partagent la même bande de conduction. Ainsi lorsqu'un exciton $|+1\rangle_A$ est photocréé, la force d'oscillateur de l'exciton $|-1\rangle_B$ se voit modifiée par l'occupation d'un état de spin $s_z = -\frac{1}{2}$ dans la bande de conduction (cf figure 4.3).

On prévoit donc un signal $\Delta R/R$ à l'énergie de l'exciton B, avant que toute relaxa-

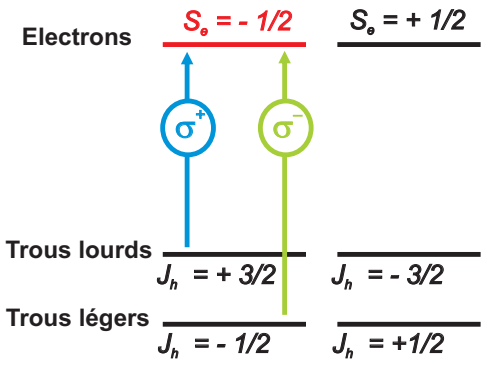

FIGURE 4.3 – Règles de sélection et partage de la bande de conduction

tion de spin ait pu intervenir, mais seulement pour une polarisation σ^- de la sonde. Pourtant, à retard nul, un signal de réflexion différentielle est visible à l'énergie de l'exciton B pour les deux polarisations et ce, malgré l'utilisation d'une impulsion pompe spectralement filtrée. Nous avons vérifié que le signal de ΔR est linéaire avec l'intensité de la pompe. Le fait de réduire l'intensité de la pompe affecte seulement le rapport signal sur bruit, la forme spectrale reste la même. En particulier, le signal instantané sur l'exciton B en configuration co-polarisé est toujours présent. Nous attribuons ce signal de l'exciton $|+1\rangle_B$ au mélange introduit entre les différentes sous-bandes de valence de GaN, par la perturbation **k.p**, à vecteurs d'ondes finis. En effet, la fonction d'onde de l'exciton se developpe sur les états de bande de valence s'étalant sur un ensemble de vecteurs **k**, sur une région dont la largeur est grossièrement donnée par l'inverse du rayon de Bohr. Dans le hamiltonien de la bande de valence donné dans le premier chapitre, plusieurs termes non-diagonaux dépendent du vecteur **k** : les éléments de matrice $K = A_5 k_+^2$ et $H = iA_6 k_z k_+ - A_7 k_+$ avec $k_\pm \equiv k_x \pm ik_y$. En nous plaçant dans l'approximation quasi cubique où $A_7 = 0$, nous voyons que la bande de trous lourds et la bande de trous légers sont couplées par un terme proportionnel au carré de la composante du vecteur d'onde perpendiculaire à l'axe **c**, $k_\pm \equiv k_x \pm ik_y$ et par un autre produit de cette composante avec celle parallèle.

Afin de donner une estimation du poids de chacune des sous-bandes de valence dans la fonction d'onde de l'exciton, nous avons diagonalisé le hamiltonien **k.p** pour des valeurs de k comprises entre 0 et 0.12 Å^{-1}. La figure 4.5 représente le carré des coefficients du développement de la fonction enveloppe du trou $\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle$ sur la base des fonctions de Bloch associées à chacune des sous bandes de valence en $k_\pm = 0$. Dans le cas du GaN, le rayon de Bohr de l'exciton a_{Bohr} est d'environ 3 nm. La fonction d'onde de l'exciton se développe dans l'espace des k jusqu'à l'inverse du rayon de Bohr de l'exciton $a_{Bohr}^{-1} = 0.03$ Å^{-1}. Pour cette valeur de k nous voyons que la fonction enveloppe des trous est composée d'environ 70% de trous lourds et de 30% de trous

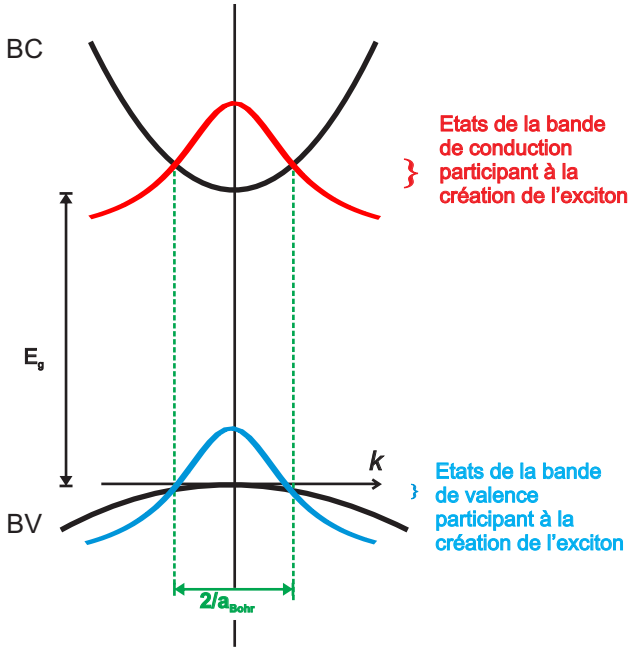

FIGURE 4.4 – Structure de bande d'un semiconducteur à gap direct au point Γ de la zone de Brillouin . Les courbes rouge et bleue réprésentent le poids, en fonction de **k**, des états de conduction et de valence à partir desquels est construite la fonction d'onde excitonique.

légers.

Nous pouvons en conclure que même si aucun exciton $|+1\rangle_B$ n'est créé par pompage optique dans l'échantillon, le remplissage dans l'espace des phases de la bande de trous légers est responsable du signal de $\Delta R/R$ à l'énergie de l'exciton B pour une sonde polarisée σ^+ : des états de la bande de trous légers sont occupés.

4.1.2 Biexciton et retournement en bloc du spin de l'exciton

Dans la configuration des faisceaux pompe et sonde contrapolarisés, un signal de réflexion induite est observable à 6 meV en dessous de la résonance excitonique A. Sur le spectre de photoluminescence, cette position spectrale correspond au pic de la transition du D^0X qui domine le spectre de photoluminescence comme c'est souvent le cas dans les semiconducteurs massifs à basse température. En effet, en comparaison avec les excitons libres A et B, l'exciton localisé sur le donneur est préservé des fuites vers des défauts non-radiatifs. Le donneur neutre constitue ainsi un efficace centres de recombinaison radiative. Cependant, aucune structure n'est visible à cette position énergétique sur le spectre de réflexion. Ceci nous indique qu'il n'existe pas de densité d'états électroniques, relative à la présence des impuretés dans cet échantillon, qui soit

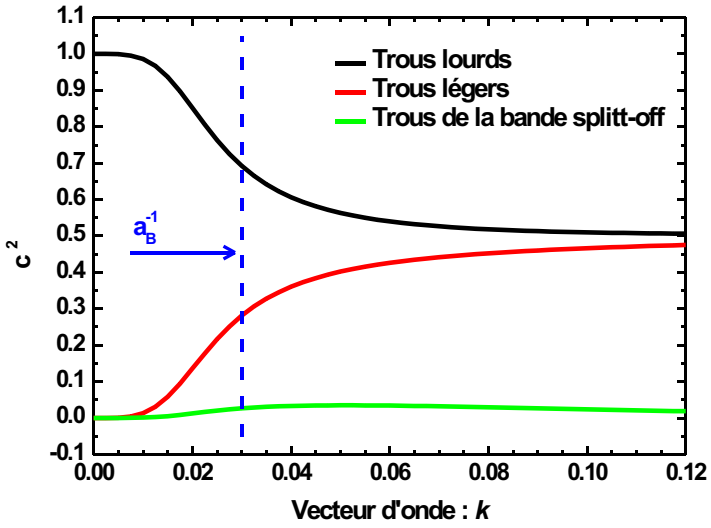

FIGURE 4.5 – Représentation du carré des coefficients du développement de la fonction enveloppe du trou $\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$ sur la base des fonctions de Bloch associées à chacune des sous bandes de valence en $k_\pm = 0$.

suffisante pour être détectée en réflectivité linéaire. A fortiori nous ne devons donc rien observer en réflexion qui soit relié au D^0X. Ceci reste vrai même si la densité de donneurs semble élevée, comme le suggère la forte intensité de la photoluminescence.

Nous interprétons le signal présent dans la configuration contra-circulaire des impulsions comme une transition induite exciton-biexciton. La valeur de 6 meV est en effet très proche de la valeur de l'énergie de liaison du biexciton mesurée par des expériences de luminescence résolues en temps $\Delta_{biexciton} = 5.83 \pm 0.10$ meV [50], de mélange à quatre ondes résolu en polarisation $\Delta_{biexciton} = 5.7$ meV [51] ou encore calculée à l'aide du modèle de Huang $\Delta_{biexciton} = 5.8$ meV [52]. Cette transition induite disparait avec la population d'excitons $|+1\rangle_A$. Le processus de formation du biexciton est illustré sur la figure 4.6. Selon les règles de sélection de formation d'un biexciton [53], un exciton de moment cinétique $|+1\rangle$ peut se combiner avec un photon de polarisation σ^- pour former un état lié de deux excitons. Une autre possibilité est l'absorption d'un photon de polarisation σ^+ *après retournement en bloc du spin de l'exciton de moment cinétique* $|+1\rangle$. Ce dernier processus implique que, dans le cas où la relaxation simultanée du spin de l'électron et du trou tend à égaliser les populations excitoniques $|+1\rangle_A$ et $|-1\rangle_A$, la probabilité d'observer le signal induit doit être la même pour les deux polarisations de la sonde.

Nous observons que ce n'est pas le cas dans notre expérience puisque le signal en question n'apparaît jamais pour la séquence d'impulsion $\sigma^+\sigma^+$. De plus, aucune augmentation du signal de réflexion différentielle de l'exciton A en configuration contra-

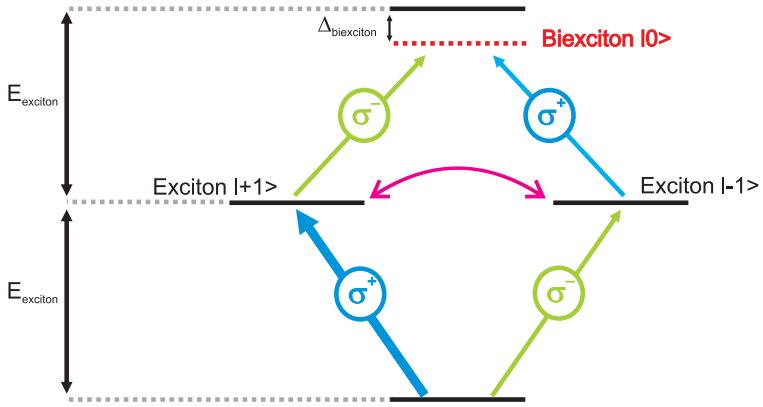

FIGURE 4.6 – Modèle à 5 niveaux représentant les règles de sélection pour les transitions biexcitoniques dans le cas de lumière polarisée. $E_{exciton}$ est l'énergie de résonance excitonique du niveau 1s et $\Delta_{biexciton}$ l'énergie de liaison du biexciton.

polarisé n'est visible lorsque celui en configuration co-polarisé diminue. Ce fait met en évidence que la diminution de la population excitonique $|+1\rangle_A$ ne se fait pas majoritairement au profit de l'état de pseudo-spin $|-1\rangle_A$, comme c'est le cas lors d'un retournement conjoint du spin de l'électron et du trou, mais plutôt au profit des états noirs $|\pm 2\rangle_A$ et des états localisés sur des impuretés. Nous pouvons déduire de ces remarques que le retournement en bloc du spin de l'exciton, où l'inversion de spin simultanée de l'électron et du trou peuplent l'état $|-1\rangle_A$, présente une contribution négligeable par rapport aux relaxations individuelles de spin des différents porteurs, qui peuplent les états excitoniques noirs $|\pm 2\rangle_A$ et aux recombinaisons excitoniques. Seule une suite de retournements de spin des électrons et trous permet de construire une population $|-1\rangle_A$ à partir d'une population de l'état initial $|+1\rangle_A$.

4.2 Dynamique de relaxation de spin

Notre expérience nous permet de séparer spectralement les contributions dues aux excitons A et B pour chaque configuration de polarisation de la sonde. Pour étudier de manière plus quantitative nos résultats, nous allons modéliser, à l'aide d'un modèle de population multi-niveaux, les déclins de réflectivité différentielle, pour les excitons A et B en configuration des faisceaux co et contra-polarisés.

4.2.1 Modélisation des déclins

4.2.1.1 Modèle à 4 niveaux excitoniques [54]

Dans un premier temps, prenons le cas où nous ne considérons qu'une bande de valence, celle des trous lourds de spin $\pm\frac{3}{2}$ et la bande de conduction avec des électrons de spin $\pm\frac{1}{2}$. De ces deux niveaux de trous et d'électron résultent donc quatre niveaux excitoniques de pseudo-spin $|\pm1\rangle = \left|\pm\frac{3}{2}, \mp\frac{1}{2}\right\rangle$ et $|\pm2\rangle = \left|\mp\frac{3}{2}, \mp\frac{1}{2}\right\rangle$. Nous avons vu que seuls les états $|\pm1\rangle$ peuvent être excités optiquement, et les états $|\pm2\rangle$ sont optiquement inactifs. Contrairement aux expériences de photoluminescence, où ne sont détectés que les états optiquement actifs, nous ne pouvons négliger les états noirs dans notre modèle. En effet, tout exciton, qu'il soit optiquement actif ou non, et qui partage une bande électronique avec un exciton brillant influe sur la force d'oscillateur de ce dernier.

Prenons comme exemple une population d'excitons photocréés de moment cinétique $|+1\rangle$. Au cours du temps, différents processus vont conduire à la relaxation du spin de l'exciton : le retournement individuel du spin de l'électron ou du trou et le retournement conjoint des spins de l'électron et du trou avec des temps de relaxation τ_e, τ_h et τ_X respectivement. Lorsque la relaxation se fait par un processus de retournement individuel de l'électron ou du trou, il y a passage d'un état optiquement actif à un état optiquement inactif. Il nous faut donc bien prendre en compte pour une bande de valence quatre niveaux excitoniques.

De plus, il faut aussi considérer les relaxations dues aux recombinaisons radiatives avec un temps τ^R et les relaxations non radiatives vers des impuretés ou des défauts profonds de temps caractéristique τ^{NR}. Nous regrouperons ces temps en une relaxation de la population excitonique :

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau^R} + \frac{1}{\tau^{NR}} \tag{4.1}$$

Les différents processus de relaxations sont reportés sur la figure 4.7.

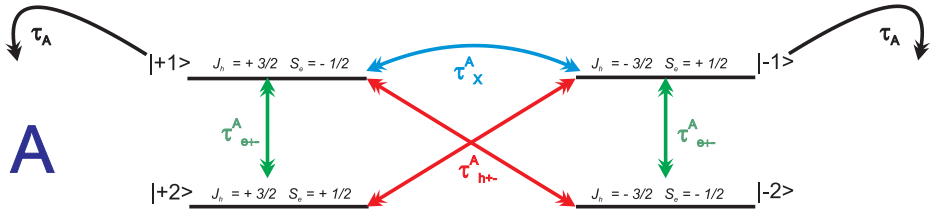

FIGURE 4.7 – Modèle à 4 niveaux décrivant les dynamiques de recombinaison et de thermalisation d'un système excitonique simple

La relaxation entre les états excitoniques $|+2\rangle$ et $|-2\rangle$ est négligée en raison du faible couplage de ces états par l'interaction d'échange [55]. Tous les processus de relaxation

ci-dessus sont pris en compte dans le système de quatre équations différentielles suivant qui couple les populations des quatre niveaux excitoniques :

$$\frac{dN^A_{+1}}{dt} = -N^A_{+1}\left(\frac{1}{\tau_A}+\frac{1}{\tau^A_{h^-}}+\frac{1}{\tau^A_{e^-}}+\frac{1}{\tau^A_X}\right)+\frac{N^A_{-1}}{\tau^A_X}+\frac{N^A_{+2}}{\tau^A_{e^+}}+\frac{N^A_{-2}}{\tau^A_{h^+}} \quad (4.2)$$

$$\frac{dN^A_{-1}}{dt} = \frac{N^A_{+1}}{\tau^A_X}-N^A_{-1}\left(\frac{1}{\tau_A}+\frac{1}{\tau^A_{h^-}}+\frac{1}{\tau^A_{e^-}}+\frac{1}{\tau^A_X}\right)+\frac{N^A_{+2}}{\tau^A_{h^+}}+\frac{N^A_{-2}}{\tau^A_{e^+}} \quad (4.3)$$

$$\frac{dN^A_{+2}}{dt} = \frac{N^A_{+1}}{\tau^A_{e^-}}+\frac{N^A_{-1}}{\tau^A_{h^-}}-\frac{N^A_{+2}}{\tau^A_{h^+}}-\frac{N^A_{+2}}{\tau^A_{e^+}} \quad (4.4)$$

$$\frac{dN^A_{-2}}{dt} = \frac{N^A_{+1}}{\tau^A_{h^-}}+\frac{N^A_{-1}}{\tau^A_{e^-}}-\frac{N^A_{-2}}{\tau^A_{h^+}}-\frac{N^A_{-2}}{\tau^A_{e^+}} \quad (4.5)$$

avec

$$\tau^{\pm}_e = \tau_e\left(1+e^{\pm\frac{\Delta}{KT}}\right) \quad (4.6)$$

$$\tau^{\pm}_h = \tau_h\left(1+e^{\pm\frac{\Delta}{KT}}\right) \quad (4.7)$$

Δ représente la différence d'énergie entre les excitons brillants $|\pm1\rangle$ et les excitons noirs $|\pm2\rangle$ due à l'interaction d'échange. Pour le GaN, $\Delta = 0.7$ meV [56].

Le signal de réflexion différentielle, qui provient du remplissage des états d'électrons et de trous, peut être déterminé par les fonctions d'occupation (f_e, f_h) qui dépendent des populations excitoniques $N_{A\pm1}$ et $N_{A\pm2}$.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_A\left(\sigma^{\mp}\right) &\propto f_e\left(\pm\frac{1}{2}\right)+f_h\left(\mp\frac{3}{2}\right)\\ &\propto 2n_{|A,\mp1\rangle}+n_{|A,+2\rangle}+n_{|A,-2\rangle}\end{aligned} \quad (4.8)$$

4.2.1.2 Modèle à 8 niveaux excitoniques

Considèrons maintenant les deux transitions excitoniques A et B. Il nous faut alors prendre en compte les deux bandes de valence, celle des trous lourds de pseudo-spin $\pm\frac{3}{2}$ et celle des trous légers de pseudo-spin $\pm\frac{1}{2}$ et la bande de conduction avec des électrons de spin $\pm\frac{1}{2}$. Nous aurons donc à envisager huit niveaux excitoniques de spin : quatre optiquement actifs $|\pm1\rangle_A$ et $|\pm1\rangle_B$ et quatre noirs $|\pm2\rangle_A$ et $|\pm0>_B$. La figure 4.8 montre le schéma regroupant les différents processus de relaxation dans ce système à huit niveaux.

Les populations des huit niveaux sont couplées par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dN^A_{+1}}{dt} = -N^A_{+1}\left(\frac{1}{\tau_A}+\frac{1}{\tau^A_{h^-}}+\frac{1}{\tau^A_{e^-}}+\frac{1}{\tau^A_X}\right)+\frac{N^A_{-1}}{\tau^A_X}+\frac{N^A_{+2}}{\tau^A_{e^+}}+\frac{N^A_{-2}}{\tau^A_{h^+}} \quad (4.9)$$

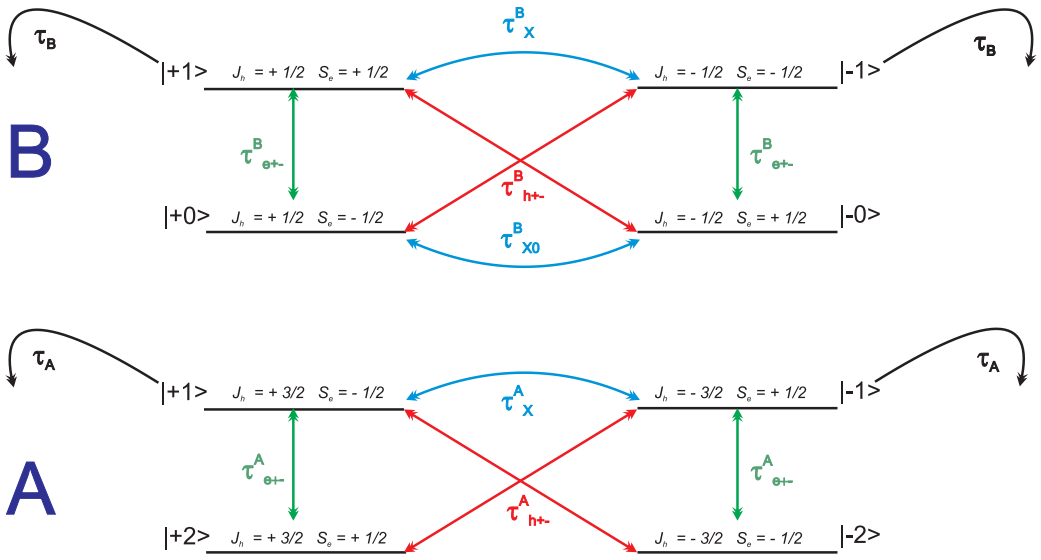

FIGURE 4.8 – Modèle à 8 niveaux décrivant les dynamiques de recombinaison et de thermalisation d'un système excitonique contenant deux excitons (A et B).

$$\frac{dN^A_{-1}}{dt} = \frac{N^A_{+1}}{\tau^A_X} - N^A_{-1}\left(\frac{1}{\tau_A}+\frac{1}{\tau^A_{h^-}}+\frac{1}{\tau^A_{e^-}}+\frac{1}{\tau^A_X}\right)+\frac{N^A_{+2}}{\tau^A_{h^+}}+\frac{N^A_{-2}}{\tau^A_{e^+}} \tag{4.10}$$

$$\frac{dN^A_{+2}}{dt} = \frac{N^A_{+1}}{\tau^A_{e^-}}+\frac{N^A_{-1}}{\tau^A_{h^-}}-N^A_{+2}\left(\frac{1}{\tau^A_{h^+}}+\frac{1}{\tau^A_{e^+}}\right) \tag{4.11}$$

$$\frac{dN^A_{-2}}{dt} = \frac{N^A_{+1}}{\tau^A_{h^-}}+\frac{N^A_{-1}}{\tau^A_{e^-}}-N^A_{-2}\left(\frac{1}{\tau^A_{h^+}}+\frac{1}{\tau^A_{e^+}}\right) \tag{4.12}$$

$$\frac{dN^B_{+1}}{dt} = -N^B_{+1}\left(\frac{1}{\tau_B}+\frac{1}{\tau^B_{h^-}}+\frac{1}{\tau^B_{e^-}}+\frac{1}{\tau^B_{X1}}\right)+\frac{N^B_{-1}}{\tau^B_{X1}}+\frac{N^B_{+0}}{\tau^B_{e^+}}+\frac{N^B_{-0}}{\tau^B_{h^+}} \tag{4.13}$$

$$\frac{dN^B_{-1}}{dt} = \frac{N^B_{+1}}{\tau^B_{X1}}-N^B_{-1}\left(\frac{1}{\tau_B}+\frac{1}{\tau^B_{h^-}}+\frac{1}{\tau^B_{e^-}}+\frac{1}{\tau^B_{X1}}\right)+\frac{N^B_{+0}}{\tau^B_{h^+}}+\frac{N^B_{-0}}{\tau^B_{e^+}} \tag{4.14}$$

$$\frac{dN^B_{+0}}{dt} = \frac{N^B_{+1}}{\tau^B_{e^-}}+\frac{N^B_{-1}}{\tau^B_{h^-}}-N^B_{+0}\left(\frac{1}{\tau^B_{h^+}}+\frac{1}{\tau^B_{e^+}}+\frac{1}{\tau^B_{X0}}\right)+\frac{N^B_{-0}}{\tau^B_{X0}} \tag{4.15}$$

$$\frac{dN^B_{-0}}{dt} = \frac{N^B_{+1}}{\tau^B_{h^-}}+\frac{N^B_{-1}}{\tau^B_{e^-}}+\frac{N^B_{+0}}{\tau^B_{X0}}-N^B_{-0}\left(\frac{1}{\tau^B_{h^+}}+\frac{1}{\tau^B_{e^+}}+\frac{1}{\tau^B_{X0}}\right) \tag{4.16}$$

Le signal de réflexion différentielle, qui provient du remplissage des états d'électrons et de trous lourds et légers, devient :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_A\left(\sigma^{\mp}\right) \propto f_e\left(\pm\frac{1}{2}\right)+f_h\left(\mp\frac{3}{2}\right)$$

$$\propto \quad 2n_{|A,\mp 1\rangle} + n_{|A,+2\rangle} + n_{|A,-2\rangle} + n_{|B,\pm 1\rangle} + n_{|B,\mp 0\rangle} \tag{4.17}$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_B \left(\sigma^{\mp}\right) \quad \propto \quad f_e\left(\mp\frac{1}{2}\right) + f_h\left(\mp\frac{1}{2}\right)$$
$$\propto \quad 2n_{|B,\mp 1\rangle} + n_{|B,+0\rangle} + n_{|B,-0\rangle} + n_{|A,\pm 1\rangle} + n_{|A,\mp 2\rangle} \tag{4.18}$$

4.2.2 Étude des déclins de réflexion différentielle

Dans cette section nous analysons les résultats expérimentaux pour en extraire les différents temps de relaxation à basse température pour l'échantillon 1 de GaN hexagonal.

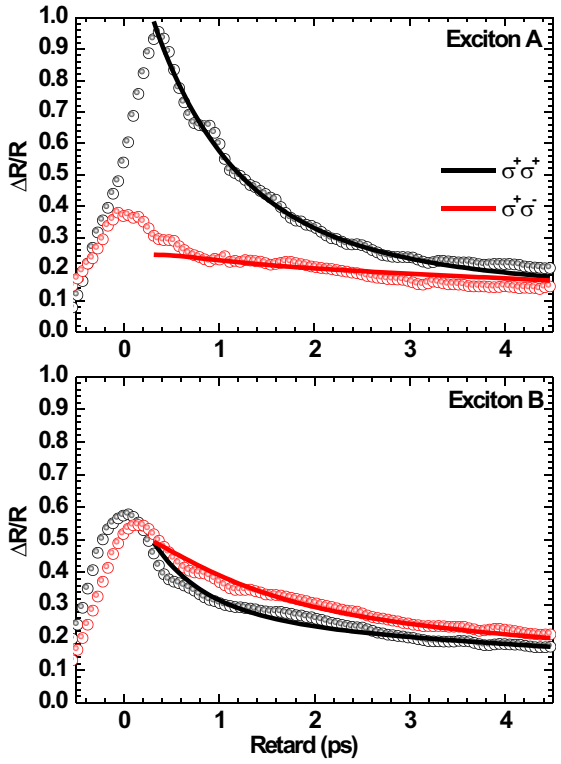

FIGURE 4.9 – Évolution temporelle du signal de réflectivité différentielle intégrée spectralement pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire. (échantillon 1 à 10 K)

La figure 4.9 présente les déclins de réflexion différentielle intégrée spectralement aux énergies des transitions des excitons A et B pour les quatre excitons optiquement actifs : $|\pm 1\rangle_A$ et $|\pm 1\rangle_B$. La durée du signal non-linéaire de réflexion différentielle résultant est limitée par la relaxation des différentes populations de spin : en rendant

progressivement égales les populations excitoniques $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$, la relaxation des spins excitoniques mène à l'égalisation des signaux de réflexion différentielle pour les deux configurations de polarisation.

Comme nous l'avons précisé auparavant, le remplissage de l'espace de phase des bandes de valence et de conduction, à partir desquelles les excitons sont créés, est responsable de la modification des forces d'oscillateur excitoniques que nous mesurons dans le signal de $\Delta R/R$. Il est bon de rappeler qu'un signal induit peut être observé sur une transition excitonique, même s'il n'y a pas de population d'exciton, si elle partage une bande avec les excitons photocréées par la pompe ou résultant d'un processus de relaxation.

Les populations des états $|\pm 1\rangle_A$, $|\pm 1\rangle_B$, $|\pm 2\rangle_A$ et $|0\rangle_B$ et de leurs évolutions au cours du temps ont été modélisées en ajustant les courbes expérimentales à l'aide du modèle dynamique multi-niveaux présenté dans la section 4.2.1.2. Ce modèle prend en compte les différents processus de relaxation de spin et les recombinaisons excitoniques. À partir du remplissage des différentes bandes composant les excitons A et B, les spectres de réflexions différentielles correspondant sont déduits pour chaque transition excitonique puis comparés aux signaux de $\Delta R/R$ mesurés. Ceci nous permet d'extraire, pour chaque canal de relaxation de spin (retournement du spin de l'électron et des trous lourds et légers), les constantes de temps caractéristiques. Le meilleur ajustement obtenu, selon notre modèle, est reporté sur la figure 4.9 en train plein. Nous déterminons pour l'échantillon 1 à 10 K :

- $\tau_e = 15$ ps pour l'électron dans la bande de conduction,
- $\tau_{hh} = 5$ ps et $\tau_{lh} = 1.5$ ps pour le trou lourd et léger, respectivement.

L'exactitude de ces valeurs numériques est limitée par les courts temps de vie des populations excitoniques A et B :

- $\tau_A = 1.5$ ps,
- $\tau_B = 3.4$ ps

Nous attribuons ces temps courts à la relaxation des excitons libres vers des centres de localisation, comme les donneurs dont la photoluminescence est importante dans notre échantillon (voir figure 3.4). Il est important de noter que, même si le modèle fait intervenir un grand nombre de paramètre, d'une part tous les temps de relaxation de spin indiqués ci-dessus sont nécessaires pour obtenir un ajustement correct de la dynamique des signaux observés et, d'autre part, la contrainte d'*ajuster simultanément les quatre déclins* diminue considérablement l'erreur faite sur la détermination de chacun des paramètres.

4.3 Comparaison avec d'autres résultats expérimentaux de la littérature

Globalement, la polarisation en spin des excitons photocréés persiste sur une échelle de temps de quelques picosecondes, ce qui est comparable aux résultats des précédents travaux sur du GaN non dopé [6–8]. Notons qu'il n'existe que très peu de publications, tant expérimentales que théoriques, sur la dynamique de relaxation de spin dans le GaN de type wurtzite. De plus, il est difficile de comparer nos résultats avec ceux trouvés par d'autres équipes de recherche car, dans les précédents travaux, les taux de relaxation de spin ne sont pas résolus pour chaque type de porteur.

Ishiguro, T. *et al.* [7], ont réalisé une expérience de réseau de spin induit sur une couche de GaN wurtzite de $70\mu m$ d'épaisseur, de haute qualité cristalline, obtenue par ELO. Deux impulsions pompes polarisées contra-circulairement interfèrent et produisent une modulation spatiale des propriétés optiques. L'amplitude de la lumière est uniforme, mais la polarisation du champ électrique est modulée spatialement. Un troisième faisceau retardé temporellement, la sonde, est alors diffractée par ce réseau temporaire. L'échantillon était excité par des impulsions de 200 fs avec une largeur à mi-hauteur de 13 meV.

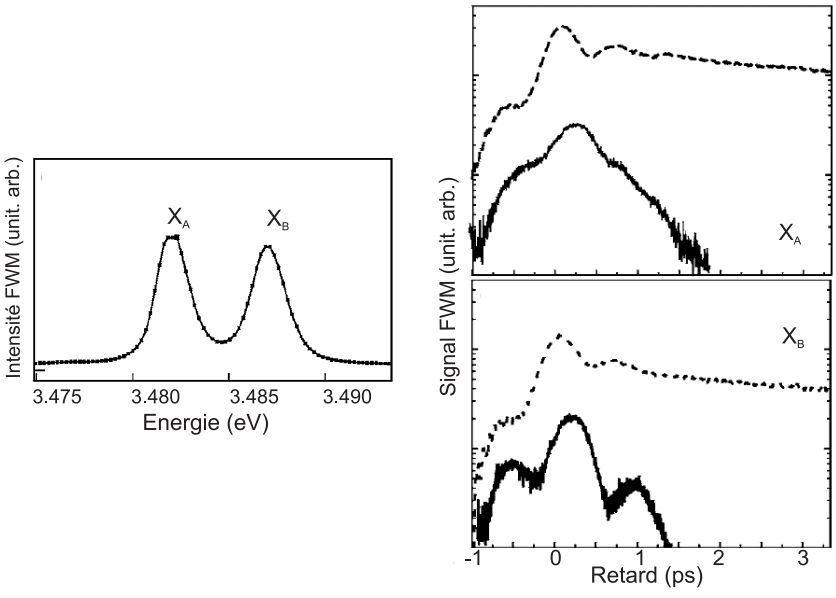

FIGURE 4.10 – Résultats de la référence [7] (voir texte) : spectre de mélange à quatre ondes pris à un retard de 0 ps et signal de mélange à quatre ondes en fonction du retard pour les excitons A et B à 10 K.

Sur la figure 4.10 est reporté le spectre de mélange à quatre ondes pris à un retard

de 0 ps obtenu par excitation à l'aide de deux impulsions pompes en configuration de polarisation linéaire croisée. Le spectre laisse paraître deux pics situés à 3.4809 eV et 3.4862 eV qui sont identifiés par les auteurs comme les transitions excitoniques A et B, respectivement. Il y a donc une séparation en énergie de 5 meV entre les deux excitons. Comme indiqué par les auteurs eux-mêmes, « This separation is smaller than that of the excitation laser spectrum and so means that it is impossible to achieve the selective excitation of individual exciton levels that is required if we are to obtain spindependent transient measurements ». Ces résultats sont donc obtenus sans excitation sélective des différents niveaux d'exciton.

Ishiguro, T. *et al.* proposent le mécanisme de Bir-Aronov-Pikus pour expliquer la relaxation de spin dans leur échantillon. Comme nous l'avons exposé auparavant, ce mécanisme repose sur l'interaction d'échange entre les électrons et les trous formant une population : la relaxation par le retournement en bloc de l'exciton via l'interaction d'échange est favorisée. Sur ce point, nos conclusions sont différentes. En effet, dans la section 4.1.2, nous avons montré que l'absence, en configuration co-polarisée $\sigma^+\sigma^+$ du signal induit de ΔR relatif à la transistion exciton-biexciton, mettait en évidence que la perte de population excitonique $|+1\rangle_A$ ne vient pas alimenter directement l'état de pseudo-spin $|-1\rangle_A$. Le retournement en bloc de l'exciton, i.e. le mécanisme de Bir-Aronov-Pikus, n'est pas un mécanisme de relaxation prépondérant dans notre échantillon.

Otake, H. *et al.* [8] ont observé la relaxation du spin de l'exciton lié à un accepteur à l'aide d'une expérience pompe sonde résolue spectralement sur une couche de GaN wurtzite de $2.2\mu m$ (cf figure 4.11).

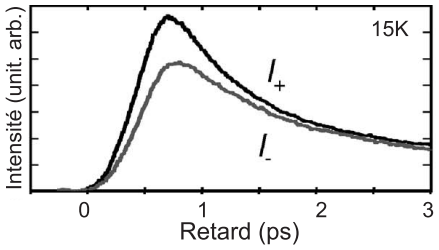

FIGURE 4.11 – Résultats de la référence [8] (voir texte) : évolution temporelle de l'intensité de réflexion à 15 K. I^+ correspond à une excitation circulairement polarisée droite et I^- à une excitation circulairement polarisée gauche. L'exciton lié à un accepteur est excité en résonance.

Les auteurs ont mesuré un temps de relaxation de spin de 1.4 ps à 15 K. Ici encore, le mécanisme de Bir-Aronov-Pikus a été mis en avant pour expliquer cette relaxation. Dans ce cas, il est raisonnable de penser que la localisation de l'exciton limite les pro-

cessus de diffusion et ainsi la relaxation du spin de l'exciton. La localisation augmente également le recouvrement entre les fonctions enveloppe de l'électron et du trou et, donc, l'interaction d'échange. Le rôle du processus de Bir-Aronov-Pikus, qui est dû à l'interaction d'échange, est amplifié par rapport à d'autres mécanismes impliquant la relaxation de spin individuelle des porteurs.

Kuroda, T. ***et al.*** [6] ont réalisé des expériences dont les conditions sont très similaires aux nôtres. À l'aide d'une technique pompe-sonde, ils ont mesuré la réflectivité d'une couche épitaxiée de GaN de $2.2\mu m$ pour déterminer le temps de relaxation de spin de l'exciton A. La figure 4.12 présente l'évolution temporelle de l'intensité de réflexion mesurée pour les deux configurations de polarisation de l'excitation. Comme dans notre expérience, les auteurs excitent en résonance la transition excitonique A à l'aide d'une impulsion pompe. Cependant, nous avons vu dans la section 4.1.1 ci-dessus, que même si aucun exciton $|+1\rangle_B$ n'est créé par pompage optique dans l'échantillon, le remplissage dans l'espace des phases de la bande de trous légers est responsable du signal de $\Delta R/R$ à l'énergie de l'exciton B pour une sonde polarisée σ^+. Il est donc indispensable de résoudre spectralement le signal de réflectivité pour comprendre dans son ensemble la relaxation de spin dans le GaN. Notre travail donne donc des informations supplémentaires : nous sommes en mesure de séparer le rôle des différents excitons et, ainsi, d'extraire des données quantitatives pour les différents canaux de relaxation du spin. Les auteurs proposent un mécanisme de type Elliott-Yafet pour décrire la dynamique de relaxation. Cette hypothèse est appuyée par la dépendance en température du taux de relaxation.

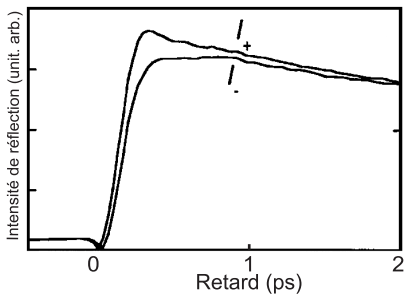

FIGURE 4.12 – Résultats de la référence [6] (voir texte) : évolution temporelle de l'intensité de réflexion à 150 K. I^+ correspond à une excitation circulairement polariséé droite et I^- à une excitation circulairement polarisée gauche.

Ceci est en accord avec nos résultats qui montrent que la relaxation individuelle des spins des porteurs est plus efficace que la relaxation en bloc du spin de l'exciton. Le processus d'Elliott-Yafet résulte du mélange des états de spin à vecteur d'onde fini : Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction, à cause de l'interaction spin-

orbite, les états électroniques en $\mathbf{k} \neq 0$ ne sont pas des états pur de spin mais des combinaisons linéaires dont les coefficients qui dépendent du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Lors d'un processus de diffusion élastique, une relaxation du vecteur $\mathbf{k}$ conduit ainsi à une relaxation du spin. Le taux de relaxation de spin, via le processus d'Elliott-Yafet, est proportionnel au taux de diffusion qui est supposé important dans un matériau qui présente de nombreuses dislocations comme le GaN.

Afin de juger de la pertinence de cette proposition, nous avons comparé nos résultats expérimentaux ainsi que ceux des autres auteurs avec les travaux théoriques portant sur la dynamique de relaxation de spin dans le GaN. Malheureusement, les travaux théoriques existant traitent de la physique du spin dans le GaN blende de zinc et la comparent à la physique du spin dans GaAs. En particulier, Yu *et al.* [57] ont calculé le taux de relaxation de spin pour les électrons, les trous lourds et les trous légers dans le GaN cubique, prenant en compte à la fois les mécanismes de D'Yakonov-Perel et d'Elliott-Yafet. Les auteurs tiennent compte des diffusion par les impuretés ionisées, dont la concentration est prise égale à 10^{16} cm^{-2}, et par les phonons longitudinaux optiques. Un temps de l'ordre de 0.1 ps est obtenu pour les trous lourds et légers, alors que le temps de relaxation pour le spin de l'électron peut atteindre 10 ns.

Jena [58] a calculé le temps de relaxation de spin des électrons dans le GaN blende de zinc en prenant en compte la diffusion par les dislocations traversantes. Une dislocation peut diffuser les électrons non-seulement via le champ de contraintes engendré par celles-ci dans le réseau cristallin, mais également via le potentiel coulombien dû au fait que le cœur de la dislocation est électriquement chargé. Les dislocations traversantes, engendrées par l'hétéroépitaxie, sont les principaux défauts structuraux dans le GaN et sont identifiées comme centre de recombinaison non radiative pour les excitons [59]. Le modèle développé par D. Jena montre que, pour une température donnée, le taux de relaxation du spin électronique, dans le cas du processus d'Elliott-Yafet assisté par dislocation, est linéaire avec la densité volumique de dislocations N_{disloc}. À basse température, pour $N_{disloc} = 10^8$ cm^{-2}, le temps de relaxation du spin de l'électron T_e est alors de l'ordre de 1 ns. Les travaux théoriques des références [57] et [58] semblent être confirmés par Tackeuchi *et al.*, qui ont déterminé un temps de relaxation de spin de l'ordre de la nanoseconde dans du GaN blende de zinc. Les temps de relaxation de spin ne sont cependant pas résolus en terme de relaxation d'électrons et de trous. Néanmoins, nous pouvons imaginer que la dégénérescence de la bande de valence au point Γ est probablement responsable d'une relaxation rapide du pseudo-spin du trou et que le signal persistant est dû au spin de l'électron.

À ce stade de notre étude, les temps de relaxation de spin déterminés dans notre expérience ainsi que ceux obtenus par Otake *et al.* peuvent s'expliquer en invoquant le mécanisme d'Elliott-Yafet assisté par dislocation. En effet, d'après les calculs de la référence [58], le temps de relaxation de spin de l'électron, dans le GaN blende de

zinc, est compris dans une plage allant de 0.01 à 1 ns pour une densité de dislocations comprise entre 10^8 et 10^{10} cm^{-2}. Ces densités sont typiques du GaN wurtzite hétéroépitaxié. En considérant que la physique du spin de l'électron sera sensiblement la même pour les deux phases cristallines, puisque la dispersion de la bande de conduction reste parabolique, les valeurs numériques sont en bon accord avec notre valeur mesurée de $T_e = 15$ ps.

GaAs - GaN cubique Dans le cas des trous, la situation est plus compliquée. En effet, la dispersion des sous-bandes de valence est différente entre le GaN wurtzite et le GaN blende de zinc. Il n'est donc pas surprenant que les calculs effectués pour la phase cubique ne correspondent pas avec les quantités que nous avons déterminées expérimentalement. D'une part, les constantes de temps determinées pour les trous sont légèrement plus élevées que ne le prévoient les théoriciens [57], d'autre part, elles ne sont pas extrêmement courtes devant le temps de relaxation du spin de l'électron, comme c'est le cas habituellement dans les semiconducteurs massifs (comme dans du GaAs par exemple [60]). Ceci peut s'expliquer si nous tenons compte de la structure de la bande de valence dans le GaN de symétrie wurtzite. En effet, dans les semiconducteurs massifs ayant une structure blende de zinc, les bandes de trous lourds et trous légers sont dégénérées au point Γ et le spin des trous photocréés ne perdurent, au mieux, que quelques centaines de femtosecondes [61]. La levée de dégénérescence au point Γ ralentit la relaxation de spin. Cet effet a été observé dans du GaAs pour lequel une contrainte uniaxiale levait la dégénérescence entre bandes de trous lourds et trous légers [62]. Il a également été prévu par la théorie [63,64] et observé par de nombreux auteurs étudiant la relaxation de spin dans des puits quantiques de GaAs/AlGaAs [65–69] dans lesquels la dégénérescence trous lourds - trous légers est cette fois ci levée par le confinement quantique. Dans ce cas particulier, de précédents travaux ont montré que :

$$T_{hh} \simeq (\Delta E_{hh-lh})^x \tag{4.19}$$

avec $x = 3.2$ et peut atteindre la dizaine de picosecondes pour $\Delta E_{hh-lh} \simeq 10$ meV . Dans notre échantillon, le champ cristallin joue le même rôle que le confinement en levant la dégénérescence de la bande de valence : le splitting trous lourds-trous legers est alors de 8 meV et augmentent ainsi le temps de relaxation du pseudo-spin du trou lourd à $T_{hh} = 5$ ps.

Par contre, La bande de trous légers, à cause de l'interaction spin-orbite dans GaN ($\simeq 15$ meV), est fortement couplée à la bande split-off. La situation est ici très complexe car, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, le « mélange » des deux sous-bandes dépend de l'état de contrainte de la couche épitaxiée. Ainsi, l'exciton B est construit à partir d'une combinaison des sous-bandes trous légers et split-off. Donc, qualitativement, la dynamique de spin est plus rapide que pour les trous lourds, avec

une constante caractéristique $T_{lh} = 1.5$ ps. En revanche, une estimation quantitative de la dynamique nécessiterait une connaissance approfondie de la structure de la bande de valence ainsi que des différents processus de relaxation (collisions, phonons ...).

4.4 Temps de cohérence excitonique

Nous allons maintenant nous intéresser aux phénomènes se déroulant à retards pompe-sonde négatifs, observables uniquement dans les expériences résolues spectralement. Contrairement aux données « standards » des expériences pompe-sonde, nous nous intéressons ici au cas où la pompe arrive après la sonde. Comme nous le signalions plus haut, ces phénomènes observés sont dus à la perturbation par l'impulsion pompe de la polarisation linéaire induite par l'impulsion sonde. Sur la figure 4.13 sont reportés les spectres de réflexion différentielle pris à différents retards pompe-sonde négatifs.

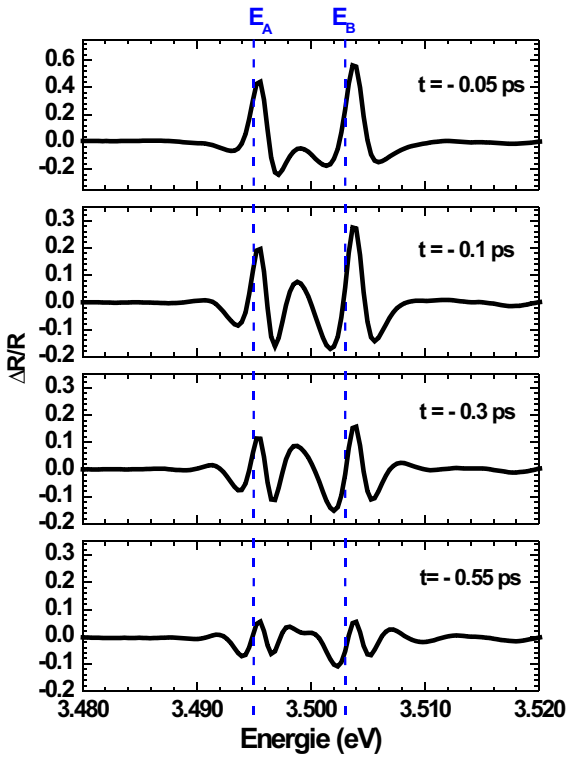

FIGURE 4.13 – Spectres de réflectivité différentielle pris pour différents retards négatifs entre la pompe et la sonde (l'impusion pompe arrive après la sonde). Les lignes en pointillées indiquent les positions des excitons sur les spectres de réflexion linéaire (échantillon 1 à 10 K).

Ces spectres présentent des oscillations qui s'expliquent simplement. L'impulsion sonde créée une polarisation linéaire qui décroit exponentiellement avec le temps de

cohérence T_2. À l'arrivée de la pompe, la polarisation de troisième ordre émise dans la direction de la sonde interfère avec la polarisation laissée par la sonde. Dans le domaine temporel, ces polarisations sont décalées. Ce qui se traduit sur le spectre de réflexion différentielle par la présence d'oscillations centrées sur les résonances excitoniques.

Si nous considérons, par exemple, une impulsion pompe suffisament courte pour être approximée par une fonction de Dirac et qui provoque une variation de la force d'oscillateur d'une seule résonance. La perturbation induite dans le milieu présente un profil temporel en marche d'escalier (fonction de Heavyside) et la forme spectrale du signal de réflexion différentielle s'exprime comme :

$$\frac{\Delta R}{R}(\omega) \propto \frac{e^{\frac{\tau_{TP}}{T_2}}}{T_2} \frac{T_2(\omega-\omega_0)sin\ \tau_{TP}(\omega-\omega_0) + cos\ \tau_{TP}(\omega-\omega_0)}{\tau_{TP}(\omega-\omega_0)^2 + (1/T_2)^2} \tag{4.20}$$

où τ_{TP} est le retard entre l'impulsion sonde et l'impulsion pompe ($\tau_{TP} \leq 0$) et ω_0 la pulsation de la résonance. Les oscillations spectrales cohérentes ont une période inversement proportionnelle au retard entre les impulsions pompe et sonde. De plus, le temps de montée du signal est donné par le temps de déphasage T_2.

Examinons à présent le cas d'une impulsion pompe de durée finie. Les oscillations présentes dans l'expression 4.20 sont principalement dues à la discontinuité de la réponse temporelle induite par l'impulsion pompe : sa variation brusque dans le domaine temporel entraîne des oscillations dans le domaine spectral. En d'autres termes, pour observer les oscillations, le temps de montée de l'impulsion pompe doit être suffisamment bref par rapport à T_2. Ce qui est le cas dans nos expériences car, comme nous le signalions dans la description du dispositif expérimental donné dans la section 2.3.1, si la forme temporelle de l'impulsion pompe filtrée par le Fabry-Pérot est assymétrique, elle présente par contre une montée très brève. Nous pouvons donc, de l'analyse du temps de montée du signal pompe-sonde, extraire le temps de déphasage de la polarisation T_2.

Sur la figure 4.14 nous avons reporté les profils temporels intégrés spectralement pris aux énergies des transitions excitoniques A et B pour des retards négatifs.

Par l'ajustement des courbes à l'aide d'une exponentielle croissante nous obtenons les temps de cohérence suivant :

- pour le l'exciton A : 0.33 ps
- pour le l'exciton B : 0.28 ps

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de précédentes expériences de mélange à quatre ondes [70]. En effet, dans la littérature, nous pouvons trouver des valeurs de T_2 comprises dans une fourchette allant de quelques centaines de femtosecondes [71, 72] à quelques picosecondes [73, 74].

Le temps de cohérence peut être déduit de l'élargissement homogène de la transition

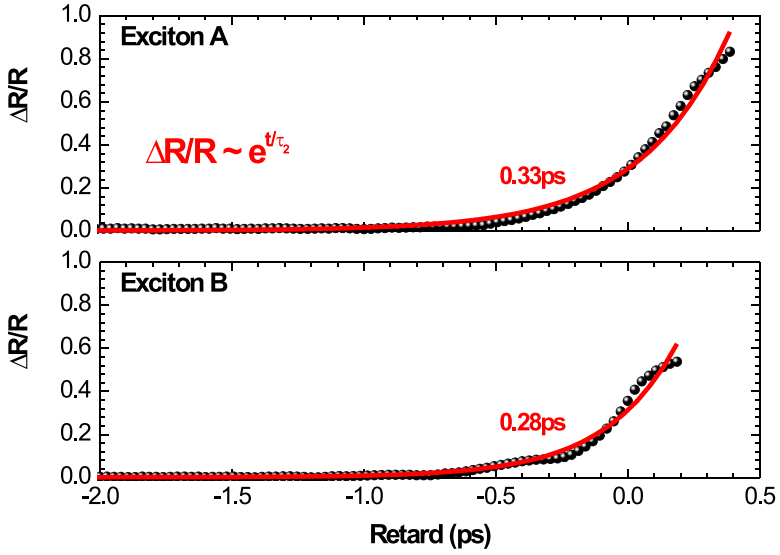

FIGURE 4.14 – Évolution temporelle de la réflexion différentielle intégrée spectralement pour des retards entre la pompe et la sonde négatifs pour les excitons A et B (ronds noirs) et leurs ajustement (traits rouges) par une exponentielle. (échantillon 1 à 10 K)

excitonique :

$$T_2 = \frac{2\hbar}{\Gamma_A} \tag{4.21}$$

La forme spectrale de la photoluminescence fournit un moyen de déterminer la nature de l'élargissement : un élargissement homogène a une forme spectrale lorentzienne alors qu'un élargissement inhomogène a une forme spectrale gaussienne. Un ajustement du spectre de photoluminescence à l'aide de fonctions lorentziennes, permet d'obtenir un bon accord et d'extraire une largeur à mi-hauteur pour la raie correspondant à l'exciton A de $\Gamma_A = 4$ meV. En revanche, le signal relatif à la recombinaison radiative de l'exciton B n'est pas suffisament important à basse température pour déterminer, avec précision, une largeur à mi-hauteur. Un élargissement $\Gamma_A = 4$ meV correspond à un temps de déphasage $T_2 = 0.3$ ps, comparable au temps de montée du signal pompe-sonde à retards négatifs. Nous confirmons bien ici le fait que que ce temps de montée est limité par le temps de déphasage et non pas par la résolution temporelle de notre expérience. Les temps de cohérence que nous mesurons sont très courts, ce qui montre que les excitons subissent des collisions qui conduisent à une perte très rapide de la phase optique. Ceci peut être relié au grand nombre de dislocations de la couche cristalline. Nous pouvons donc supposer que les collisions excitoniques avec ces défauts sont responsables d'une perte très rapide de leur cohérence optique. Cette hypothèse est en bon accord avec une relaxation de spin dominée par une mécanisme de type Elliott-Yafet assisté par dislocation.

4.5 Conclusion

À l'aide d'une expérience pompe-sonde de réflectivité différentielle non dégénérée résolue spectralement, nous avons mesuré la dynamique de spin excitonique dans une couche de GaN épitaxiée. Une population d'excitons A, de moment cinétique $|+1\rangle$, est photocréée par une impulsion pompe résonante polarisée circulairement gauche. Grâce à la résolution spectrale, nous avons identifié un signal de réflexion induit, caractéristique d'une transition exciton-biexciton, pour une configuration contra-circulaire des polarisations de la pompe et de la sonde. Par l'analyse du comportement temporel de ce signal, nous avons montré, sans ambiguïté, que le retournement en bloc du pseudo-spin de l'exciton n'est pas le mécanisme prépondérant dans la relaxation de spin. En ajustant les déclins de réflectivité différentielle aux énergies des excitons A et B pour les retards pompe-sonde positifs, à l'aide d'un modèle multi-niveaux, qui prend en compte les états excitoniques brillants et noirs, nous avons extrait les temps de relaxation de spin des électrons et des trous. Ainsi, en contraste avec les travaux déjà publiés dans le domaine, nous avons pu estimer l'importance des différents canaux de relaxation du spin. Considérant le fait que les dislocations traversantes jouent un grand rôle dans les propriétés optiques et de transport dans le GaN et, prenant comme référence les travaux théoriques des références [57] et [58], nous avons proposé le mécanisme de Elliott-Yafet assisté par dislocation comme principal processus de relaxation de spin pour l'échantillon considéré. Cette idée est confortée par la faible valeur du temps de déphasage optique T_2 qui traduit un important taux de collisions pour les excitons. Dans le cas des électrons, les temps mesurés sont compatibles avec les résultats théoriques de D. Jena portant sur la relaxation de spin des électrons dans du GaN blende de zinc via le processus d'Elliott-Yafet assisté par dislocation. La comparaison est justifiée par le fait que la structure de bande de conduction des électrons varie peu entre les phases wurtzite et blende de zinc. En revanche, nous ne disposons pas de tels calculs dans le cas des trous : les seules données disponibles concernent la relaxation de spin dans le GaN cubique, en prenant en compte, comme processus de diffusion, l'interaction avec les phonons longitudinaux optiques et la diffusion par des impuretés ionisées. Même s'il est délicat de comparer nos données expérimentales avec ces estimations théoriques, nous remarquons tout de même que les temps que nous mesurons sont plus longs que les valeurs calculés, en particulier pour les trous lourds. Nous pensons que la levée de dégénérescence du sommet de la bande de valence par le champ cristallin est en partie responsable de ce ralentissement de la dynamique par rapport à la symétrie T_d. Des effets similaires ont été observés lorsque la dégénérescence trous lourds - trous légers est levée soit par une contrainte uniaxiale dans du matériau massif, soit par le confinement dans des puits quantiques. En revanche, pour les trous légers, nous avons montré que le mélange introduit par le couplage spin-orbite entre les bandes trous lourds et split-off

favorise une dynamique de spin plus rapide.

Afin de valider le mécanisme de relaxation que nous avons proposé et de mettre en évidence le rôle joué par la structure de la bande de valence dans la dynamique de spin, le chapitre suivant sera consacré à une étude expérimentale de la dynamique de spin dans des couches de GaN épitaxiées sur différents subtrats et donc avec des états de contrainte différents, et pour différentes températures.

Chapitre 5

Effets de la structure de la bande de valence et de la température

Sommaire

5.1 Introduction 82

5.2 Effet de la structure de la bande de valence 82

5.2.1 Réflectivité différentielle résolue spectralement 82

5.2.2 Étude des déclins de réflectivité différentielle 87

5.2.3 Un cas particulier : l'échantillon 5 95

5.3 Effet de la température 97

5.3.1 Réflectivité différentielle en fonction de la température 97

5.3.2 Déclins de réflectivité différentielle en fonction de la température 99

5.4 Conclusion 103

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la dynamique de spin des excitons, dans une couche de GaN épitaxiée sur saphir, à basse température. Nous avons émis l'hypothèse que la relaxation de spin est gouvernée par un mécanisme de Elliott-Yafet assisté par dislocation. Nous avons également évoqué le rôle que peut jouer la structure de la bande de valence dans la relaxation du spin des trous. Le présent chapitre présente une série d'expériences complémentaires dans le but de tester la validité des deux propositions précédentes. Nous avons donc réitéré, d'une manière systématique, la même procédure expérimentale ainsi que la même exploitation des données mesurée sur une série d'échantillons de GaN wurtzite présentant des structures de bande différentes et ce, pour diverses températures.

5.2 Effet de la structure de la bande de valence

Dans cette partie, nous présentons des résultats obtenus sur des échantillons de GaN de symétrie wurtzite épitaxiés sur différents substrats. Selon le substrat utilisé, l'état de contrainte résiduelle de la couche épitaxiée est différent et la structure de la bande de valence en est grandement affectée. Ce point a été discuté en détail dans le premier chapitre. Les caractéristiques des 4 échantillons ainsi que leurs propriétés optiques linéaires (photoluminescence et réflectivité) ont été exposées dans le chapitre 3. L'étude expérimentale présentée ici est identique à celle menée sur l'échantillon 1. Cependant, les énergies des excitons variant fortement selon l'échantillon, le pompage optique résonant de l'exciton A nécessite d'accorder la longueur d'onde des impulsions excitatrices. Il est ainsi nécessaire de modifier la longueur d'onde du signal issu des OPAs et également d'optimiser la génération de seconde harmonique ainsi que le filtrage par la cavité Fabry-Pérot dans le cas particulier de l'impulsion pompe. L'impulsion sonde, elle, est prise spectralement large et couvre les deux transitions excitoniques optiquement actives, c'est-à-dire soit les transitions relatives aux excitons A et B, soit celles relatives aux excitons A et C. L'impulsion pompe est polarisée σ^+ et l'impulsion sonde est polarisée linéairement.

5.2.1 Réflectivité différentielle résolue spectralement

5.2.1.1 Population polarisée en spin

La figure 3.1 du chapitre 3 montre les spectres de réflectivité linéaire des échantillons. La figure 5.1 présente les spectres de réflexion différentielle des échantillons 2, 3 et 4 pris à un retard pompe-sonde positif d'environ 0.2 ps pour les deux hélicités de la sonde.

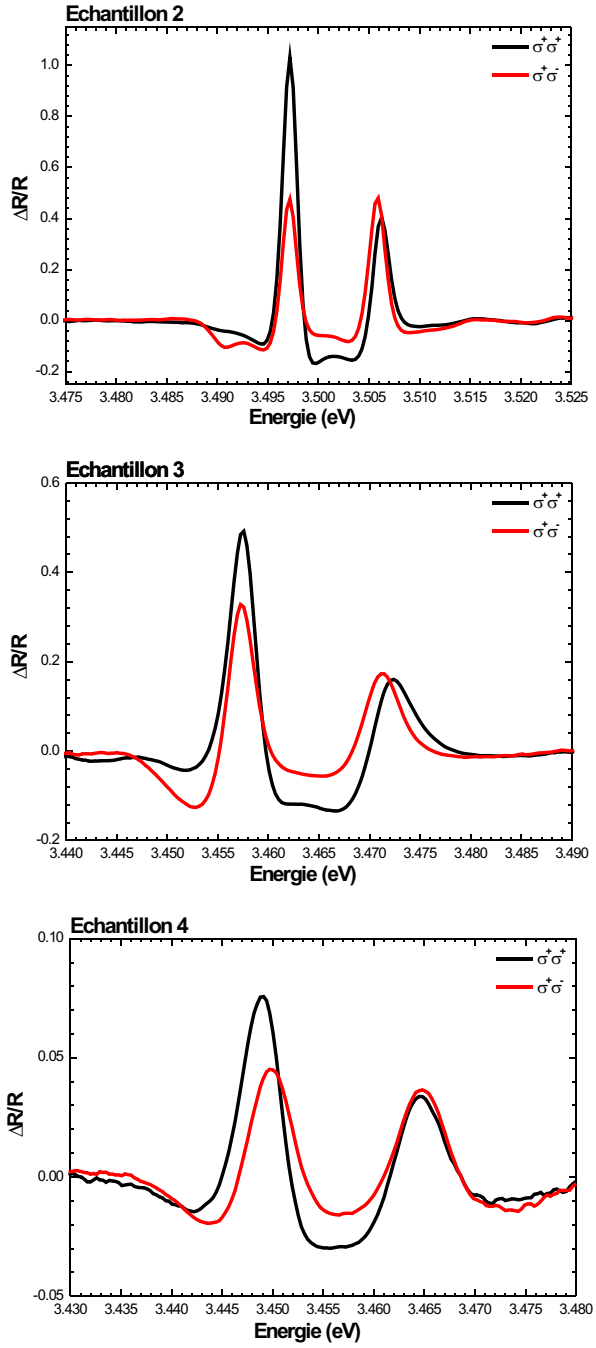

FIGURE 5.1 – Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompes et sondes pour les échantillons 2, 3 et 4 pour un retard fixe d'environ 0.2 ps à 10 K.

Nous constatons, pour chaque échantillon, la présence de deux résonances. Pour l'échantillon 2, elles sont positionnées à 3.497 eV et 3.506 eV et correspondent aux excitons A et B respectivement. Pour l'échantillon 3, elles sont positionnées à 3.457 eV et 3.472 eV et, pour l'échantillon 4, à 3.449 eV et 3.465 eV. Pour ces deux derniers, ces transitions correspondent aux transitions excitoniques A et C. En effet, comme discuté en détail dans les chapitres 1 et 3, pour une couche de GaN en extension, les bandes trou-lourd et trou-léger sont inversées alors que la force d'oscillateur de l'exciton C augmente au détriment de celle de l'exciton B. La force d'oscillateur de l'exciton A est, elle, indépendante de la contrainte. L'exciton C, pour une couche de GaN en extension, joue donc le même rôle que l'exciton B pour une couche en compression. L'étude de la dynamique de spin pour des échantillons en forte extension ne présente pas de difficultés particulières si ce n'est qu'il faut tenir compte, dans l'interprétation des données expérimentales, du fait que la hiérarchie des énergies des excitons est modifiée : l'exciton B devient l'exciton libre de plus basse énergie. En conséquence, bien que présentant une faible force d'oscillateur en polarisation σ, il constitue un canal de relaxation supplémentaire pour les excitons A et C et joue très certainement un rôle non négligeable dans la dynamique de spin dans les échantillons en forte extension.

Ici encore, nous remarquons, que pour les trois échantillons, le spectre de réflectivité différentielle est différent pour les deux polarisations circulaires de la sonde. Une population polarisée en spin est donc créée. Pourtant, bien que les allures des spectres observés soient sensiblement identiques, nous constatons que les amplitudes maximales des signaux de réfléctivité différentielle sont très différentes en fonction de l'échantillon. En effet, si nous regardons la transition excitonique A dans une configuration co-polarisée des impulsions pompe et sonde, nous obtenons une valeur pour le $\Delta R/R$ de 1 pour l'échantillon 2, 0.4 pour l'échantillon 3 et seulement 0.07 pour l'échantillon 4. Soit plus de 10 fois moins de signal de réflexion différentielle pour l'échantillon 4.

5.2.1.2 Structure biexcitonique

Parmi les quatre échantillons présentés ici, l'échantillon 2 est celui qui présente le plus de similitude avec l'échantillon 1 que nous avons étudié dans le chapitre précédent. En effet, tous deux sont épitaxiés sur un substrat de saphir et leurs énergies de transitions excitoniques sont très voisines, preuve que leur état de contrainte résiduelle est analogue. De plus, les intensités et les formes spectrales des spectres de réflectivité différentielle sont comparables pour les deux échantillons. En outre, il convient de constater que pour une configuration contra-polarisée des impulsions pompe et sonde, une structure marquée est présente 6 meV en dessous de la transitions excitoniques A, structure que nous avons identifiée dans le chapitre précédent comme étant une transition induite exciton-biexciton.

Le spectre de réflectivité différentielle en configuration contra-polarisée pour l'échan-

tillon 3 laisse également deviner une structure de réflexion induite environ 6 meV en dessous de la transition excitonique A.

En revanche, nous ne pouvons distinguer aisément la présence, ou l'absence, d'une telle structure pour l'échantillon 4. En effet, les résonances excitoniques sont très larges pour cet échantillon, et la base du pic dû à l'exciton A se trouve à la même position que celle attendue pour la transition exciton-biexciton.

Conformément à l'étude que nous avons menée sur l'échantillon 1, ces signaux de transition induite exciton-biexciton disparaissent avec la population d'excitons $|+1\rangle_A$ et ne sont pas observables en configuration copolarisée. Par conséquent, l'hypothèse faite dans la section 4.1.2 est à nouveau vérifiée ici : le retournement en bloc du spin de l'exciton n'est pas un mécanisme prépondérant dans la dynamique de relaxation du spin dans le GaN de symétrie wurtzite.

5.2.1.3 Taux de polarisation

La comparaison des échantillons nécessite d'extraire des données expérimentales un certain nombre de paramètres caractéristiques. La première approche que nous avons choisie est d'étudier le taux de polarisation circulaire, induit par l'impulsion pompe, du signal de réflectivité différentielle à l'énergie de l'exciton A. Le taux de polarisation circulaire est calculé à partir des composantes d'hélicité droite et gauche de la lumière réfléchie :

$$P_C = \frac{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\sigma^+) - \left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\sigma^-)}{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\sigma^+) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\sigma^-)} \tag{5.1}$$

Cette quantité est fonction du déséquilibre entre les populations $|+1\rangle_A$ et $|-1\rangle_A$. Il est à noter que dans le cas d'une structure cristalline wurtzite, à cause de l'éclatement des bandes de valence dû au champ cristallin et compte tenu des règles de sélection optiques, la polarisation maximale pouvant être obtenue après excitation de l'échantillon par une lumière circulairement polarisée est de 100%. Pour chaque échantillon, l'expérience de réflectivité différentielle en configuration pompe-sonde polarisée a permis d'extraire les taux de polarisation circulaire pour la transition excitonique A regroupés dans le tableau 5.1.

Echantillon	Taux de polarisation P_C en %
1	52
2	38
3	18
4	12.5

TABLE 5.1 – Taux de polarisation circulaire pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 à 10 K.

Nous remarquons que le taux de polarisation circulaire varie en fonction de l'échantillon étudié. Une première analyse sommaire permet de considérer deux familles d'échantillons : pour les deux échantillons épitaxiés sur substrats de saphir le taux de polarisation circulaire est important de 38 à 52 %. En revanche, pour les deux échantillons épitaxiés sur substrats de SiC, le taux de polarisation circulaire ne dépasse pas les 20 %. Il est tentant d'expliquer ces différences par la structure de la bande de valence. En effet, si nous nous reportons à la figure 3.2 du chapitre 3, nous voyons que les échantillons présentant les taux de polarisation les plus importants sont ceux qui sont en compression. Dans ce cas, l'exciton libre fondamental est l'exciton A et est bien séparé en énergie des excitons B et C. Il est alors facile de créer sélectivement une population d'exciton $|+1\rangle_A$. Ceci se traduit alors par un taux de polarisation relativement important mais bien en dessous de la valeur théorique de 100 %. De façon plus générale, nous nous attendons pour un tel échantillon à ce que le taux de polarisation soit une fonction croissante de l'écart en énergie Δ_{AB} entre les excitons A et B.

Lorsque la contrainte annule cet écart en énergie, nous nous retrouvons dans le cas où les excitons A et B sont dégénérés, cas similaire à la structure blende de zinc. Une excitation optique polarisée σ^+, résonante avec l'exciton A, crée simultanément des excitons $|+1\rangle_A$ avec une force d'oscillateur $\frac{1}{2}$ et des excitons $|+1\rangle_B$ avec une force d'oscillateur $\frac{1}{6}$. Le spin des électrons qui participent à l'exciton $|+1\rangle_A$ est $s_z = -1/2$ et le spin des électrons qui participent à l'exciton $|+1\rangle_B$ est $s_z = +1/2$. Le taux maximum de polarisation que nous pouvons envisager dans ce cas est de 50 % (la démonstration détaillée est donnée dans le chapitre suivant qui est consacré à l'étude du GaN blende de zinc). En revanche, pour des couches en extension, Δ_{AB} devient négatif mais augmente à nouveau en valeur absolue. Il redevient possible de créer sélectivement des excitons $|+1\rangle_A$. Nous nous attendons alors à une augmentation du taux de polarisation. Or, ce n'est pas ce que nous observons expérimentalement pour l'échantillon 4. Dans cette analyse, nous avons considéré l'écart Δ_{AB} mais nous n'avons pas tenu compte de l'élargissement fini des transitions excitoniques. La figure 5.2, montre en fonction de l'énergie de l'exciton A, la valeur absolue de Δ_{AB} ainsi que l'élargissement Γ_A de l'exciton A, extraits des ajustements des spectres de réflectivité linéaire, pour les quatre échantillons étudiés. Nous constatons alors que $\Gamma_A < \Delta_{AB}$ pour les échantillons 1 et 2 et $\Gamma_A > \Delta_{AB}$ pour les échantillons 3 et 4. Pour les échantillons en compression, l'excitation sélective est efficace et la pompe ne crée que des excitons A. Mais pour les échantillons en extension, du fait du fort élargissement inhomogène, les transitions A et B se recouvrent même si l'écart Δ_{AB} est non-nul. Ainsi, bien que la force d'oscillateur de l'exciton B soit faible dans cette gammes de contraintes, l'excitation est résonante avec l'exciton A mais également avec l'exciton B. Cette faible population d'excitons $|+1\rangle_B$ participe à la dépolarisation de la population photocréée. Il apparaît que c'est l'importance relative des quantités Δ_{AB} et Γ_A qui caractérise, du

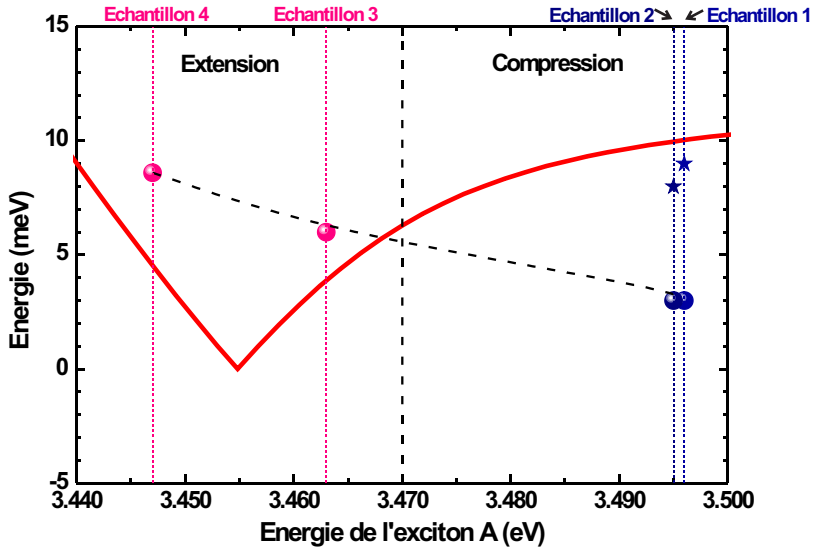

FIGURE 5.2 – Écart énergétique $|\Delta_{AB}|$ calculé (courbe rouge) et expérimental (étoiles) et élargissement de la transition excitonique A (valeurs expérimentales) Γ_A (ronds) en fonction de l'énergie de l'exciton A. Le trait en pointillé représente un guide pour l'œil.

moins en partie, la possibilité d'obtenir un fort taux de polarisation circulaire du signal de réflectivité différentielle. Il faut cependant rester prudent dans cette interprétation qui, si elle permet de comprendre qualitativement les résultats, ne permet pas de rendre compte du faible taux de polarisation de l'échantillon 4, compte tenu de la faible force d'oscillateur de l'exciton B dans ce cas.

Nous avons donc reporté sur la figure 5.3 le taux de polarisation circulaire en fonction de la quantité réduite Δ_{AB}/Γ_A. Nous observons bien que la polarisation diminue lorsque Γ_A est supérieur à Δ_{AB}. Nous remarquons également que les taux de polarisation sont deux fois plus faibles que les valeurs attendues.

5.2.2 Étude des déclins de réflectivité différentielle

Les figures 5.4, 5.5 et 5.6 présentent les déclins de réflectivité différentielle intégrée spectralement. Les déclins sont pris aux énergies des transitions A et B pour l'échantillon 2 (5.4) et aux énergies des transitions A et C pour les échantillons 3 et 4 (5.5 et 5.6) pour les quatre excitons optiquements actifs : $|\pm 1\rangle_A$ et $|\pm 1\rangle_{B(C)}$.

L'observation des différents déclins nous permet plusieurs constats. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que la durée des signaux de réflexion différentielle dans le cas de l'échantillon 2 est sensiblement identique à celle mesurée pour l'échantillon 1. Au bout de 4 ps, la relaxation des spins excitoniques pour ces deux échantillons mène à l'égalisation des signaux de $\Delta R/R$ pour les deux configurations de polarisation. Au

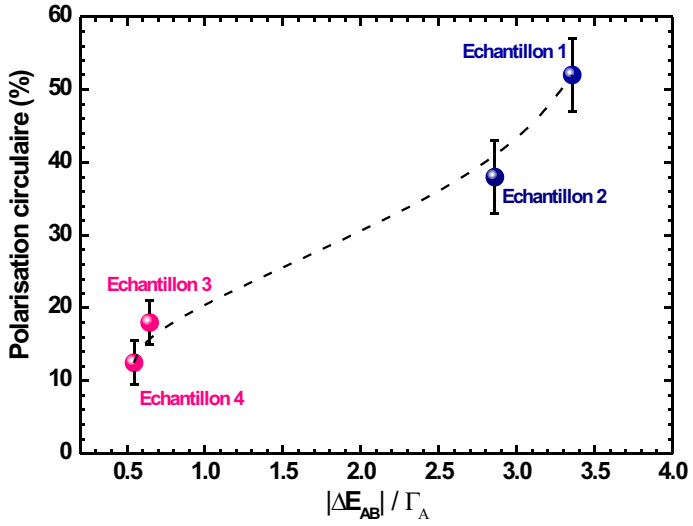

FIGURE 5.3 – Taux de polarisation circulaire mesuré à l'énergie de la transition excitonique A pour les échantillon 1, 2, 3 et 4 en fonction de la quantité réduite élargissement de la transition sur l'écart énergétique entre les excitons A et B à 10 K. La ligne en pointillé est un guide pour l'œil.

contraire, l'égalisation des signaux de $\Delta R/R$ dans le cas des échantillons 3 et 4 est beaucoup plus rapide. En moins de 1 ps, les déclins de $\Delta R/R$ se confondent. Les échantillons en extension présentent donc une dynamique de relaxation plus rapide que ceux en compression.

Nous avons utilisé à nouveau la procédure d'ajustement décrite dans la section 4.2.1.2. Comme nous l'avons déjà signalé auparavant, bien que les échantillons 3 et 4 n'aient pas les mêmes transitions excitoniques permises que les échantillons 1 et 2, leurs études sont similaires puisque les excitons B et C ont la même symétrie et la même projection du moment cinétique sur l'axe z. Il faut cependant tenir compte que pour l'échantillon 3, l'exciton B est quasiment résonant avec l'exciton A et possède une force d'oscillateur non-négligeable. Le système est très proche d'un semiconducteur de structure blende de zinc. Nous tiendrons compte de cela pour l'interprétation des résultats. Le meilleur ajustement pour chaque échantillon est reporté sur les figures 5.4, 5.5 et 5.6 en trait plein. Ces ajustements nous permettent d'extraire les temps de relaxation de spin des porteurs et les temps de vie des populations excitoniques A et B ou A et C reportés dans le tableau 5.2.

Nous constatons que les temps de relaxation τ_e du spin de l'électron sont, pour les quatre échantillons, toujours plus élevés que les temps de relaxation du pseudo-spin des trous. De plus, la variation de τ_e est moins marquée en fonction de l'échantillon

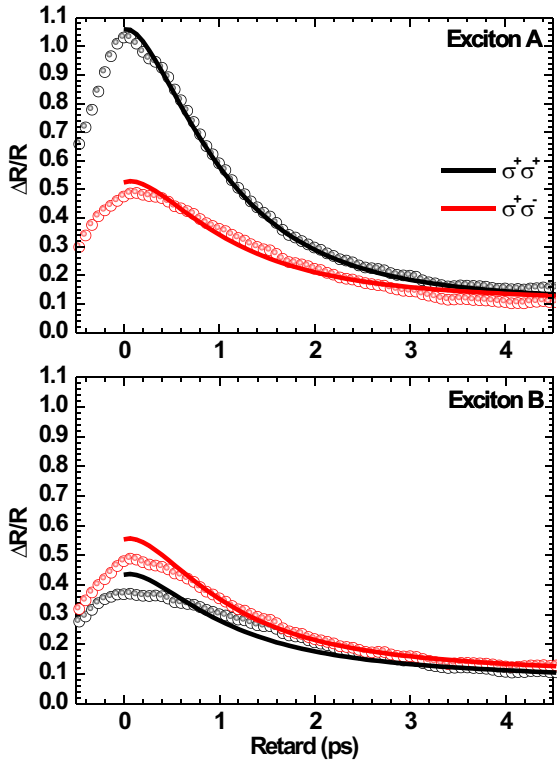

FIGURE 5.4 – Évolution temporelle, intégrée spectralement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire à 10 K pour l'échantillon 2.

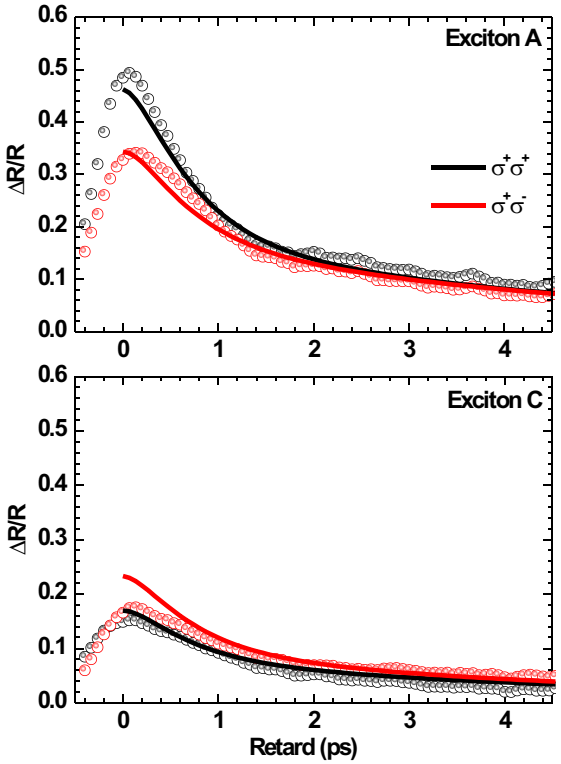

FIGURE 5.5 – Évolution temporelle, intégrée spectralement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire à 10 K pour l'échantillon 3.

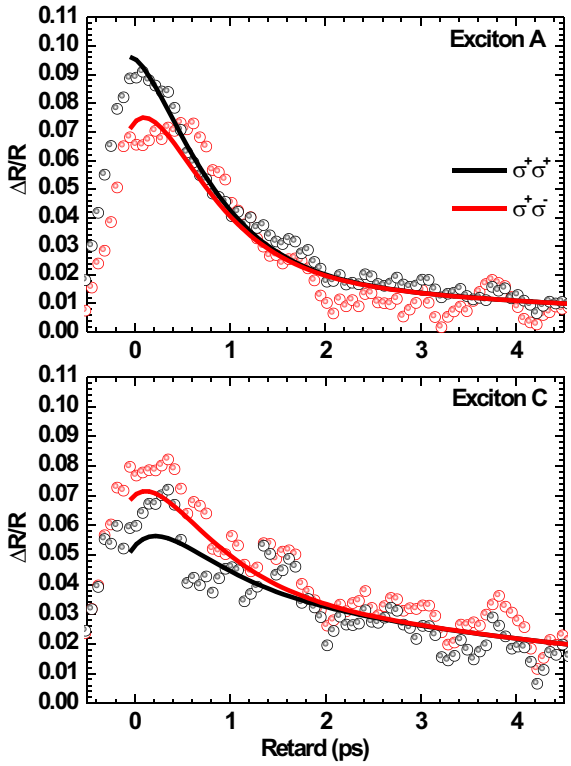

FIGURE 5.6 – Évolution temporelle, intégrée spectralement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire à 10 K pour l'échantillon 4.

Échantillon	Temps de relaxation (ps)						
	τ_e	τ_{hh}	τ_{lh}	τ_{so}	τ_A	τ_B	τ_C
1	15	5	1.5		1.5	3.4	
2	30	10	1.1		1	1.8	
3	7.22	2.02		0.68	0.8		0.1
4	2.06	0.16		0.02	0.15		2.6

TABLE 5.2 – Temps de relaxation de spin en ps des électrons, trous lourds et des trous légers (ou de la bande split-off) et temps de vie des excitons pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 à 10 K.

que celles des temps de relaxation de spin des différents types de trous. Ce dernier point s'explique, d'une manière rudimentaire, en remarquant que l'évolution de l'état de contrainte d'un échantillon à l'autre modifie peu la bande de conduction. Elle modifie en revanche profondément la structure de la bande de valence et donc le couplage entre les états de différents J_z.

En fait, la situation est plus compliquée puisque, en toute rigueur, les états de la bande de valence et de la bande de conduction sont remélangés par le couplage spin-orbite à $\mathbf{k} \neq 0$. C'est ce dernier point qui est à l'origine de la relaxation de spin via le processus Elliott-Yafet. Ainsi, d'une manière plus quantitative, considérons un processus de diffusion entre deux états, initial et final, de spin différent. L'efficacité de ce processus dépend de deux facteurs. D'une part du nombre de centres diffusants et, d'autre part, de la manière dont les états se développent sur les bandes de conduction et de valence.

En comparant les propriétés optiques des 4 échantillons en présence, outre les différences entre les énergies des résonances excitoniques, nous avons noté une variation de l'élargissement Γ_A des transitions d'un facteur 3. La valeur de ce paramètre reflète la qualité cristalline de la couche de GaN épitaxiée. Elle est donc en partie liée à la densité de dislocations [75, 76]. Lors du transport des porteurs dans le GaN, ceux-ci vont subir des diffusions de la part des dislocations traversantes. De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes de diffusion assistée par dislocations et leur influence sur la mobilité électronique [77–79]. La présence de tels phénomènes entraine une diminution du temps de relaxation τ^* du vecteur d'onde de l'exciton et, par conséquent, un élargissement des états électroniques. De plus, la relaxation de spin est directement lié à la relaxation du vecteur d'onde. Dans le cas particulier du mécanisme d'Elliott-Yafet invoqué dans le chapitre précédent, $\tau_{spin} \propto \tau^*$. Debdeep Jena [58], a montré que le temps de relaxation de spin τ_{spin} peut être relié directement et d'une manière simple à la densité de dislocations présentes N_{disloc} dans le semiconducteur. À une température donnée :

$$\tau_{spin} \propto \frac{1}{N_{disloc}} \tag{5.2}$$

En première approximation, l'élargissement Γ doit varier linéairement avec le nombre de dislocations. Ceci semble être confirmé expérimentalement [80]. Ainsi, nous pouvons écrire que le temps de relaxation de spin est proportionnel à l'inverse de l'élargissement d'une transition excitonique :

$$\tau_{spin} \propto \frac{1}{\Gamma} \tag{5.3}$$

Sur la figure 5.7, nous avons donc reporté les temps de relaxation de spin des électrons, des trous lourds et des trous légers (ou split-off pour les échantillons 3 et 4) pour les quatre échantillons étudiés en fonction de l'élargissement de la transition excitonique. Nous observons que les temps de relaxation de spin diminuent quand l'élargissement de la transition augmente. Donc meilleure est la qualité cristalline de l'échantillon, plus longs seront les temps de relaxation de spin des électrons et des trous. La figure 5.8 présente un ajustement des temps de relaxation de spin à l'aide de l'équation 5.3.

Si nous nous intéressons au comportement des temps de relaxation de spin des électrons τ_e dans la bande de conduction, nous voyons que les données expérimentales et l'ajustement présentent un bon accord. L'accélération de la dynamique s'explique alors par l'augmentation des processus de diffusion lorsque la densité de centre diffuseurs, que sont les dislocations, augmente. Lors de l'ajustement des temps de relaxation τ_e, les densités de dislocations considérées varient de moins d'un ordre de grandeur sur les quatre échantillons. Cette dispersion des densités est réaliste. En effet, dans le GaN wurtzite hétéroépitaxié la densité de dislocations peut varier entre 10^8 et 10^{10} cm^{-2} [14,15]. Le facteur qui influe de manière significative sur le temps de relaxation de spin de l'électron τ_e est la densité de dislocations. En effet, le mélange, dans la fonction d'onde électronique, des états de conduction avec les états de la bande de valence est proportionnel au rapport Δ_{SO}/E_g [81]. Ainsi, les modifications introduites dans la structure de la bande de valence par la variation de contrainte d'un échantillon à l'autre influe peu sur Δ_{SO}/E_g compte tenu que, dans le cas du GaN, $\Delta_{SO} \ll E_g$. Dans la bande de conduction, le mélange des états de spin-up $|\uparrow\rangle$ et spin-down $|\downarrow\rangle$ est généralement très faible : c'est donc l'importante densité de dislocations qui rend efficace la relaxation du spin électronique.

Par contre, l'évolution de la dynamique de relaxation des trous, en fonction de l'élargissement de la transition excitonique A, suit globalement la loi en Γ^{-1} mais est plus violente que celle des électrons. Ceci est causé par les modifications de la structure de la bande de valence en fonction de la contrainte. Une première conséquence de ce phénomène est que nous testons les signaux de réflectivité différentielle des excitons A

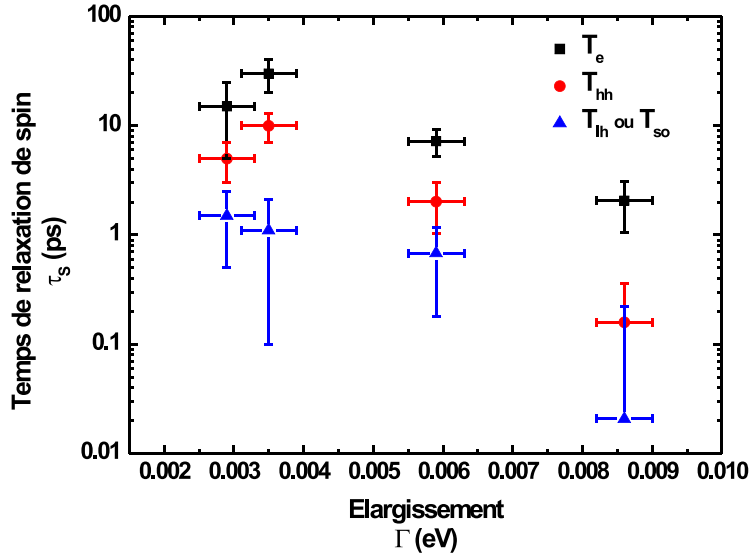

FIGURE 5.7 – Temps de relaxation de spin en ps des électrons, trous lourds ainsi que des trous légers ou des trous de la bande split-off en fonction de l'élargissement de la transition excitonique A à 10 K.

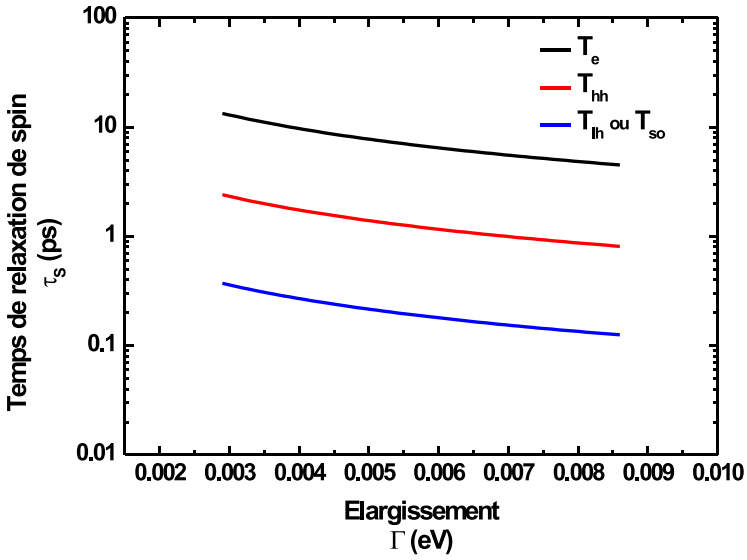

FIGURE 5.8 – Ajustements des temps de relaxation de spin des électrons, trous lourds ainsi que des trous légers ou des trous de la bande splitt-off en fonction de l'élargissement de la transition excitonique A à 10 K.

et B pour les échantillons en compression et les excitons A et C pour les échantillons en extension. Donc la discontinuité dans la courbe bleu de la figure 5.7 s'explique par le fait que pour $\Gamma > 0.005$ eV, le temps de relaxation porté sur la courbe est celui de la bande split-off et non-plus celle de la bande trous légers. Ces temps peuvent être très courts (quelques dizaines de femtosecondes) et sont à prendre avec précaution : les trous légers et split-off fortement couplés par l'interaction spin-orbite, présentent toujours une dynamique très rapide.

En ce qui concerne les trous lourds, la dynamique s'accélère lorsque l'élargissement Γ devient supérieur au paramètre Δ_{AB}, c'est à dire lorsque les bandes trous lourds et trous légers se retrouvent dégénérées comme c'est le cas pour les semiconducteurs de structure blende de zinc. Ce point a été évoqué dans le paragraphe 5.2.1.3 : l'excitation sélective par la pompe est alors moins efficace et, si la force d'oscillateur de l'exciton B est non négligeable, nous créons à la fois une population d'exciton A et d'exciton B comme dans une structure blende de zinc. La diffusion possible entre trous lourds et trous légers conduit à des temps de relaxation très brefs, de l'ordre de ou inférieur à la centaine de femtosecondes. Ainsi lorsque Γ augmente la relaxation du pseudo spin par le processus d'Elliott-Yafet est rendue plus efficace pour deux raisons : d'une part, l'augmentation de la densité de dislocations augmente la probabilité de diffusion des porteurs et, d'autre part, le recouvrement des bandes trous lourds et trous légers augmente le nombre d'états finaux disponibles pour la relaxation.

Nous confirmons bien ici l'hypothèse avancée dans le chapitre précédent : la levée de dégénérescence dûe au champ cristallin est bien à l'origine d'un ralentissement de la dynamique de spin des trous lourds. Les trous légers et split-off, en revanche, toujours fortement couplés par l'interaction spin-orbite, présentent toujours une dynamique beaucoup plus rapide.

5.2.3 Un cas particulier : l'échantillon 5

L'étude des résultats obtenus sur l'échantillon 5 de GaN wurtzite est contrecarrée par la présence de phénomènes cohérents. Jusqu'à présent, notre discussion était basée sur des échantillons ayant des transitions excitoniques bien séparées en énergie. Dans le cas de l'échantillon 5, la différence d'énergie entre la bande de trous lourds et celle de trous légers est seulement de 6 meV. La détection de signaux issus de deux transitions émettant à des fréquences légèrements différentes produit une modulation. Cette modulation est due à des interférences du champ électromagnétique, appelées « interférences de polarisation » ou des fonctions d'ondes électroniques, appélées « battements quantiques ». La figure 5.9 présente les déclins de réflectivités différentielles pris aux énergies des excitons A et B pour les deux configurations de polarisations de la sonde.

Nous observons la présence d'oscillations dans le cas d'une sonde polarisée σ^+ et ce

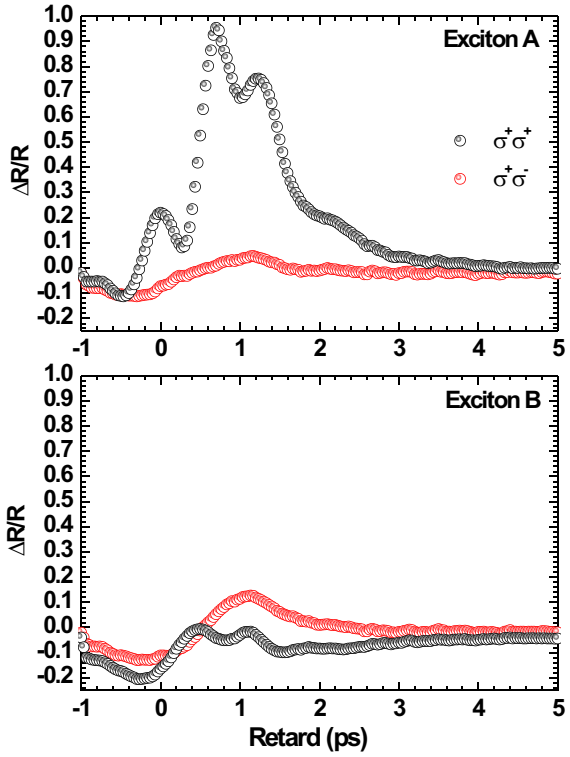

FIGURE 5.9 – Évolution temporelle, intégrée spectrallement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire pour l'échantillon 5.

aux énergies des excitons A et B. Pour ces deux énergies excitoniques, les modulations oscillent en opposition de phase l'une par rapport à l'autre. Ces oscillations dans le domaine temporel peuvent être ramenées au domaine spectrale par l'équation suivante :

$$\Delta E = \frac{h}{\Delta t} \tag{5.4}$$

L'écart temporel entre deux maxima est de $\Delta t \simeq 0.7$ ps ce qui correspond à un écart énergétique $\Delta E \simeq 5.9$ eV. Nous sommes donc bien en présence d'interférences de polarisation entre les états excitoniques A et B.

Il est impossible d'extraire des données temporelles raisonnables des expériences menées sur cet échantillon. La présence des interférences conduit à l'apparition de signaux de réflectivité différentielle pouvant être négatifs. La seule observation valable est que les populations excitoniques $|+1\rangle_{\substack{A\\B}}$ et $|-1\rangle_{\substack{A\\B}}$ s'égalisent après un temps d'environ 3 ps.

5.3 Effet de la température

Les arguments avancés précédemment dans ce mémoire indiquent que la relaxation de spin dans le GaN de symétrie wurtzite est gouvernée par un mécanisme de type Elliott-Yafet. Nous présentons à présent une étude en fonction de la température pour valider cette hypothèse sans ambiguïté. Nous avons vu au début de ce chapitre que les échantillons dont nous disposons se classent en deux familles. Nous avons sélectionné dans chaque catégorie celui des échantillons qui donne le meilleur rapport signal sur bruit dans les expériences pompe-sondes pour les expériences à 30 et 50 K. Il s'agit de l'échantillon 2 épitaxié sur saphir et de l'échantillon 3 épitaxié sur SiC.

5.3.1 Réflectivité différentielle en fonction de la température

Sur les figures 5.10 et 5.11, nous avons reporté les spectres de réflectivité différentielle des échantillons 2 et 3 pris à un retard positif entre la pompe et la sonde d'environ 0.2 ps à 30 et 50 K pour les deux hélicités de la sonde.

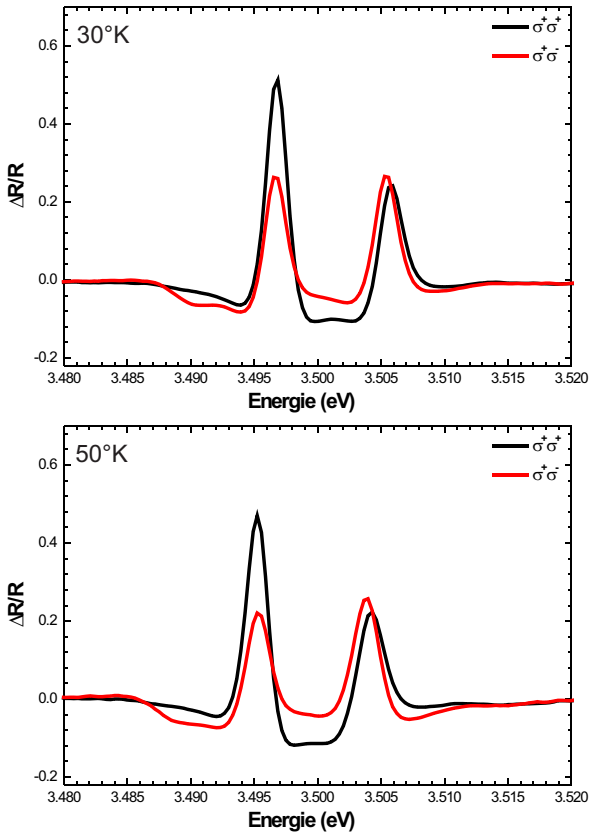

FIGURE 5.10 – Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompes et sondes pour un retard fixe d'environ 0.2 ps pour l'échantillon 2 à 30 K et à 50 K.

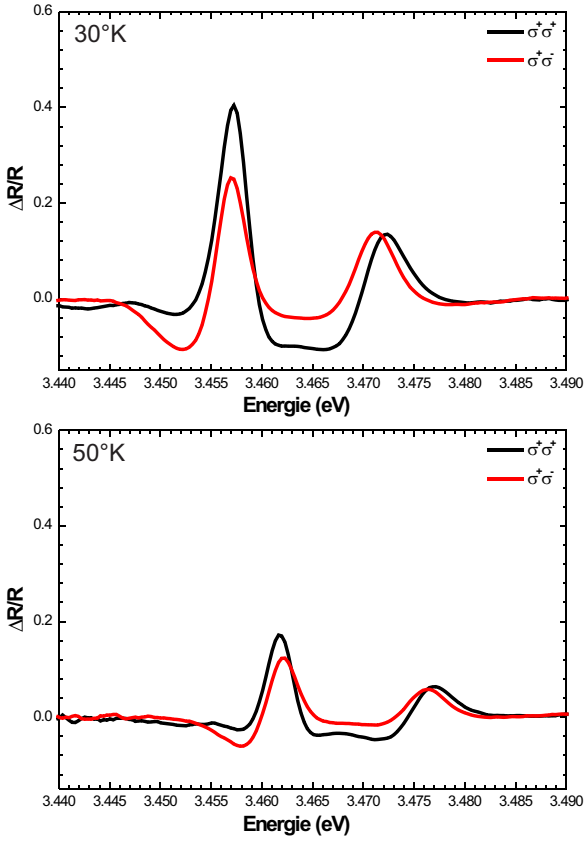

FIGURE 5.11 – Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompes et sondes pour un retard fixe d'environ 0.2 ps pour l'échantillon 3 à 30 K et à 50 K.

Pour chaque échantillon, les intensités des signaux de réflectivité différentielle sont différents selon la polarisation de la sonde : malgré l'augmentation de la température, les populations photocréées sont polarisées en spin.

Nous pouvons remarquer qu'en fonction de la température, la position des résonances excitoniques A et B ou A et C se déplace. Pour l'échantillon épitaxié sur saphir, les résonances excitoniques sont à plus basse énergie à 50 K qu'à 10 K. Alors que pour l'échantillon épitaxié sur SiC, nous pouvons observer le phénomène inverse. Ceci s'explique simplement par la différence de coefficient de dilatation entre le GaN et les deux substrats. Le coefficient de dilatation du GaN est de $\alpha_{GaN} = 5.6$ K^{-1}. Pour le saphir, la valeur de ce coefficient est supérieur ($\alpha_{saphir} = 7.5$ K^{-1}). Quand la température augmente, le paramètre de maille du saphir augmente plus vite que celui du GaN. Donc, la contrainte biaxiale, compressive à basse température, diminue et l'énergie de la transition excitonique diminue. Au contraire, le coefficient de dilatation du SiC est inférieur à celui du GaN ($\alpha_{SiC} = 4.2$ K^{-1}). À basse température, le GaN épitaxié sur SiC est en tension. Quand la température augmente, le GaN et le SiC se dilatent mais le

GaN subit une dilatation plus importante. Le GaN se trouve alors en tension mais plus faiblement qu'à basse température. Les énergies des transitions excitoniques glissent donc vers des valeurs plus élevées quand la température augmente.

5.3.2 Déclins de réflectivité différentielle en fonction de la température

Les déclins de réflectivité différentielle obtenus aux énergies des transitions excitoniques A et B pour l'échantillon 2 et aux énergies des transitions excitoniques A et C pour l'échantillon 3 sont reportés sur les figures 5.12 et 5.13 pour des températures de 30 K et 50 K.

Comme nous le signalions précédement, la durée du signal non-linéaire de réflexion différentielle résultant est limitée par la relaxation des différentes populations de spin : en rendant progressivement égales les populations excitoniques $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$, la relaxation des spins excitoniques mène à l'égalisation des signaux de réflexion différentielle pour les deux configurations de polarisation de la sonde. Nous pouvons constater que l'égalisation des signaux se fait plus rapidement au fur et à mesure que la température augmente.

Nous avons utilisé la procédure d'ajustement introduite dans le chapitre précédent pour ces deux températures. Pour plus de clarté nous avons reporté les valeurs des temps de relaxation extraites lors de l'ajustement dans les tableaux 5.3 et 5.4.

Température (K)	Temps de relaxation (ps)		
	τ_e	τ_{hh}	τ_{lh}
10	30	10	1.1
30	26	4	0.9
50	23.4	3.5	0.25

TABLE 5.3 – Temps de relaxation de spin en ps pour l'échantillon 2 en fonction de la température.

L'observation simple des valeurs temporelles montre que les temps de relaxation de spin ont tendance à diminuer en fonction de la température pour les deux échantillons. Nous pouvons aussi constater que, sur cette gamme de température et pour chaque type de relaxation, les temps varient de moins d'un ordre de grandeur.

Avec l'augmentation de la température, la distribution énergétique des porteurs est modifiée et, avec elle, la probabilité de diffusion entre états de différents vecteurs d'onde. Puisque la dynamique de relaxation de spin est liée à la dynamique de relaxation du vecteur d'onde, l'élévation de température affecte les temps de vie caractéristiques des spins excitoniques. Nous allons donc comparer l'évolution avec la température

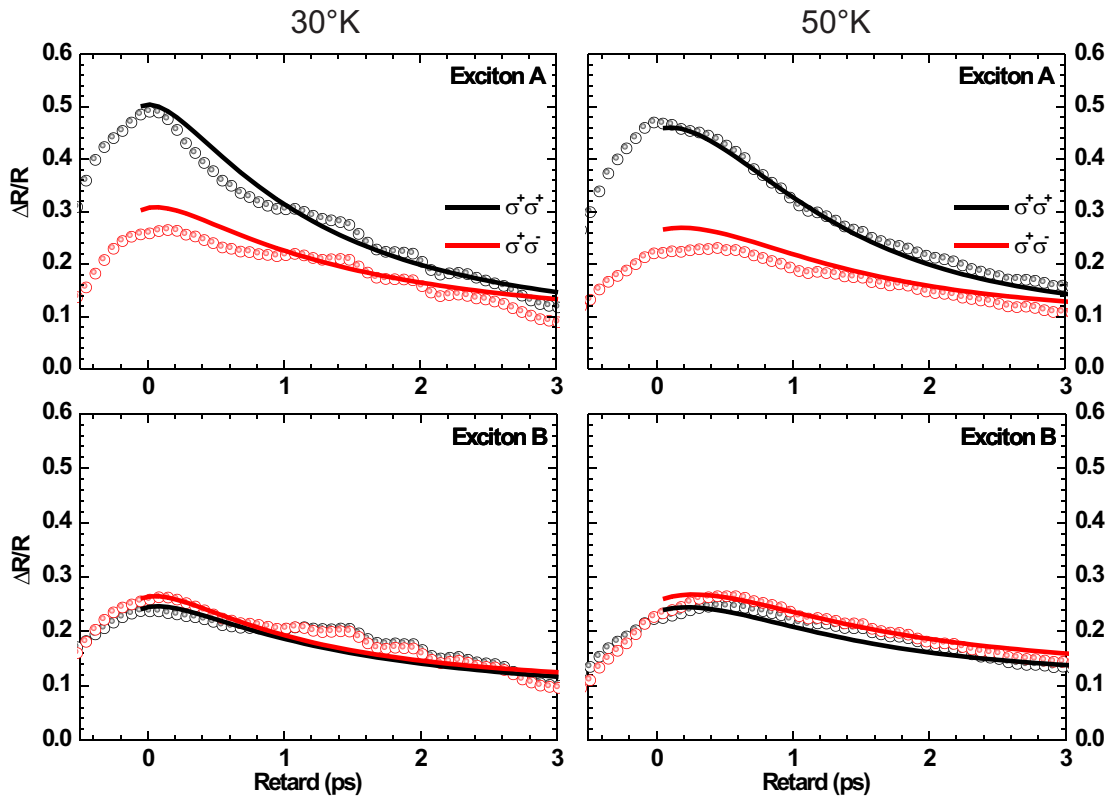

FIGURE 5.12 – Évolution temporelle, intégrée spectrallement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire, pour l'échantillon 2 à 30 K et à 50 K.

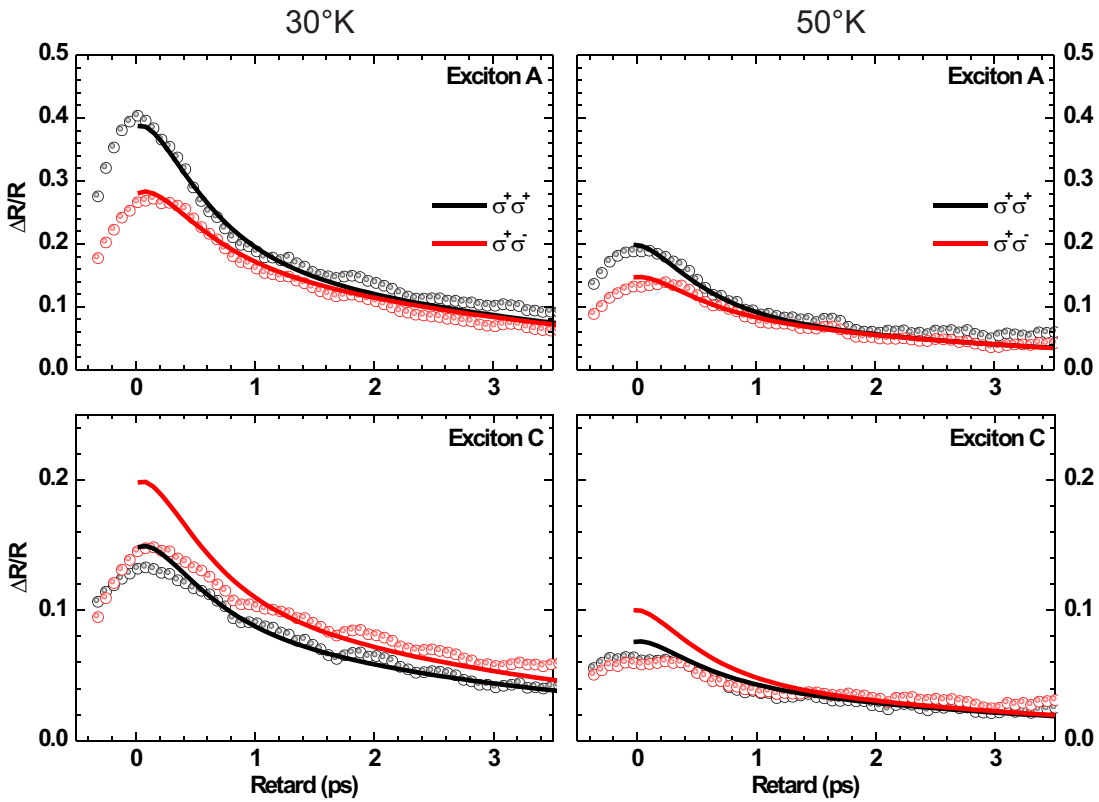

FIGURE 5.13 – Évolution temporelle, intégrée spectrallement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire pour l'échantillon 3 à 30 K et à 50 K.

Température (K)	Temps de relaxation (ps)		
	τ_e	τ_{hh}	τ_{lh}
10	7.22	2.02	0.68
30	4.27	1.34	0.6
50	2.54	1.01	0.49

TABLE 5.4 – Temps de relaxation de spin en ps pour l'échantillon 3 en fonction de la température.

des temps que nous avons extraits expérimentalement avec le comportement attendu théoriquement pour les différents mécanismes possibles pour la relaxation.

Sur les figures 5.14 et 5.15, sont reportés les temps de relaxation de spin en fonction de la température.

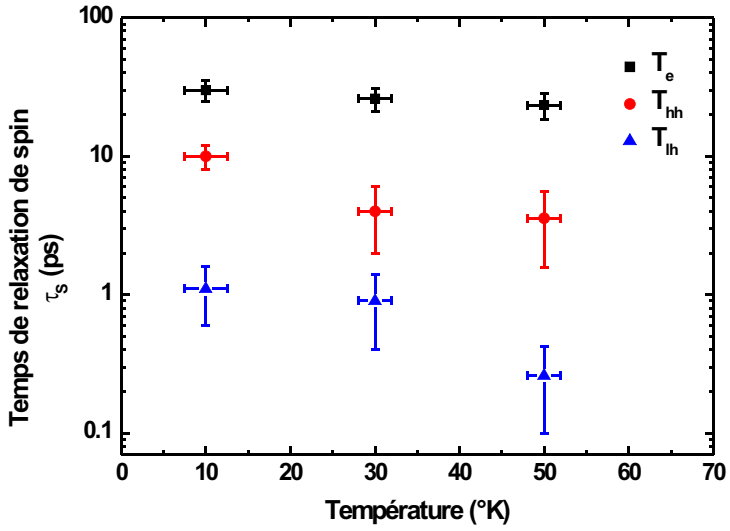

FIGURE 5.14 – Temps de relaxation de spin (en ps) des électrons, trous lourds et des trous légers en fonction de la température pour l'échantillon 2.

Considérons les trois mécanismes de relaxation de spin : le mécanisme de Bir-Aronov-Pikus, le mécanisme de D'Yakonov-Perel et le mécanisme d'Elliott-Yafet. Nous avons démontré que le retournement en bloc du spin de l'exciton n'était pas un processus de relaxation efficace dans le cas du GaN et que nous pouvions donc proscrire la relaxation de spin par le biais d'un mécanisme de type BAP. Dans le cas d'un mécanisme de relaxation d'Elliott-Yafet assisté par dislocations [58], le variation du temps de relaxation de spin est inversement proportionnelle à la température :

$$\tau_{spin} \propto \frac{1}{T} \tag{5.5}$$

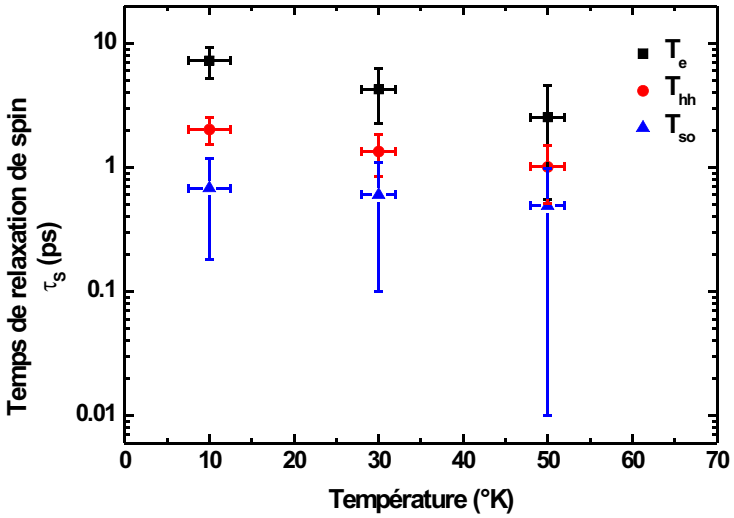

FIGURE 5.15 – Temps de relaxation de spin en ps des électrons, trous lourds et des trous de la bande splitt-off en fonction de la température pour l'échantillon 3.

La dépendence en température du taux de relaxation de spin dû aux dislocations par un mécanisme de type D'Yakonov-Perel est beaucoup plus violente. En effet, le taux de relaxation de spin est proportionnel à la puissance 4 de la température [58]. Une telle dynamique implique que les temps de relaxation diminuent sur plus de deux ordres de grandeur pour la plage de température que nous étudions. Or, nous avons observé que la dynamique se réduisait à une diminution de moins d'un ordre de grandeur.

L'ajustement des temps de relaxation de spin en fonction de la température à l'aide de l'équation 5.5 montre un bon accord pour les deux échantillons. Il est donc raisonnable de dire que la relaxation du spin dans le GaN est dominée par un mécanisme d'Elliott-Yafet assisté par dislocations.

5.4 Conclusion

Pour valider le mécanisme de relaxation que nous avons proposé dans le chapitre 4 et mettre en évidence le rôle joué par la structure de la bande de valence dans la dynamique de spin, nous avons étudié expérimentalement des couches de GaN épitaxiées sur différents subtrats et donc avec des états de contrainte différents, et pour différentes températures. Par l'observation du comportement temporel du signal relatif à une transition exciton-biexciton pour trois des échantillons, nous avons confirmé l'affirmation faite dans le chapitre 4 que le retournement en bloc du pseudo-spin de l'exciton n'est pas le mécanisme prépondérant dans la relaxation de spin. L'étude des taux de polarisation du signal de réflectivité différentielle pour chaque échantillon a

mis en évidence que, pour les échantillons épitaxiés sur saphir, la contrainte biaxiale compressive a tendance à bien séparer la bande de trous lourds de la bande trous légers : l'excitation sélective est alors efficace et la pompe ne crée que des excitons A. Le taux de polarisation est alors important mais n'atteint toutefois pas sa valeur maximale théorique de 100%. En revanche, pour les échantillons épitaxiés sur SiC, du fait du fort élargissement inhomogène, les transitions excitoniques A et B se chevauchent même si l'écart énergétique entre ces deux transitions est rendu important par la forte contrainte extensive des couches épitaxiées. Il y a alors difficulté à polariser en spin la population excitonique A créée par la pompe. Les taux de polarisation observés sont donc plus faibles pour les échantillons en extension. Cependant, si, qualitativement, cette explication est correcte, elle ne permet pas de rendre compte de la valeur très basse du taux de polarisation pour l'échantillon 4 compte tenu de la très faible valeur de la force d'oscillateur de l'exciton B en polarisation σ pour l'état de contrainte considéré. Ce premier point met en lumière le rôle de la structure de la bande de valence dans la possibilité de photocréer une population polarisée en spin. En ajustant les déclins de réflectivité différentielle aux énergies des excitons A et B (ou C pour les échantillons sur SiC) pour les retards pompe-sonde positifs, à l'aide du modèle à huit niveaux présenté dans le chapitre précédent, nous avons extrait un jeu de temps de relaxation de spin pour différentes températures. Tout d'abord, en considérant que l'élargissement des transitions excitoniques Γ était un bon indicateur de la densité de dislocations N_{disloc} présentes dans les échantillons, nous avons noté que le comportement des temps de relaxation de spin dans la bande de conduction était inversement proportionnel à N_{disloc}. Ceci est en bon accord avec les prévisions théoriques relatives à une relaxation de type Elliott-Yafet assisté par dislocations. De plus, pour décrire la variation expérimentale des temps de relaxation de spin, il faut faire varier la densité de dislocation considérée pour l'ajustement sur moins d'un ordre de grandeur entre les quatre échantillons. Une telle dispersion des densités est réaliste dans le cas du GaN. Dans le cas des trous, la variation des temps de relaxation avec Γ est plus violente que dans le cas des électrons. Nous avons en effet montré qu'il faut tenir compte du mélange des sous bandes de valence sous l'effet de la contrainte pour les échantillons en extension. Il en résulte une diminution brutale des temps de vie des pseudo-spin et confirme le fait qu'un ralentissement notable de la dynamique peut être obtenu par la levée de dégénérescence, dûe au champ cristallin, dans le cas des trous lourds. Par contre, les trous légers et split-off, restent toujours fortement couplés par l'interaction spin-orbite, et présentent toujours une dynamique beaucoup plus rapide et sont moins sensibles à l'agencement des sous-bandes de valence. Enfin, nous avons montré que le comportement des temps de relaxation avec la température des échantillons est caractéristique d'un mécanisme de type Elliott-Yafet assisté par dislocations.

Chapitre 6

Dynamique de relaxation de spin excitonique dans GaN cubique à basse température

Sommaire

6.1 Expériences de photoluminescence résolue en temps . . . 106

6.1.1 Dispositif expérimental 106

6.1.2 Résultats 107

6.2 Expériences pompe-sonde 109

6.2.1 Relaxation de spin 110

6.2.2 Temps de cohérence excitonique 115

Ce dernier chapitre, est dédié à la présentation des résultats obtenus sur la relaxation de spin dans un échantillon de GaN de symétrie cubique épitaxié sur un substrat 3C-SiC/Si. Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe de Xavier Marie du Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets de l'INSA de Toulouse, et en particulier avec Delphine Lagarde, doctorante dans ce laboratoire. Nous présentons dans ce chapitre, des résultats obtenus dans des expériences de photoluminescence résolue en temps effectuées par l'équipe de Toulouse ainsi que des mesures de reflexion différentielle en pompe-sonde dégénérées réalisées à Strasbourg.

6.1 Expériences de photoluminescence résolue en temps

6.1.1 Dispositif expérimental

Nous donnons ici une brève description du montage optique de photoluminescence résolue en temps utilisé à Toulouse. Celui-ci est schématisé sur la figure 6.1.

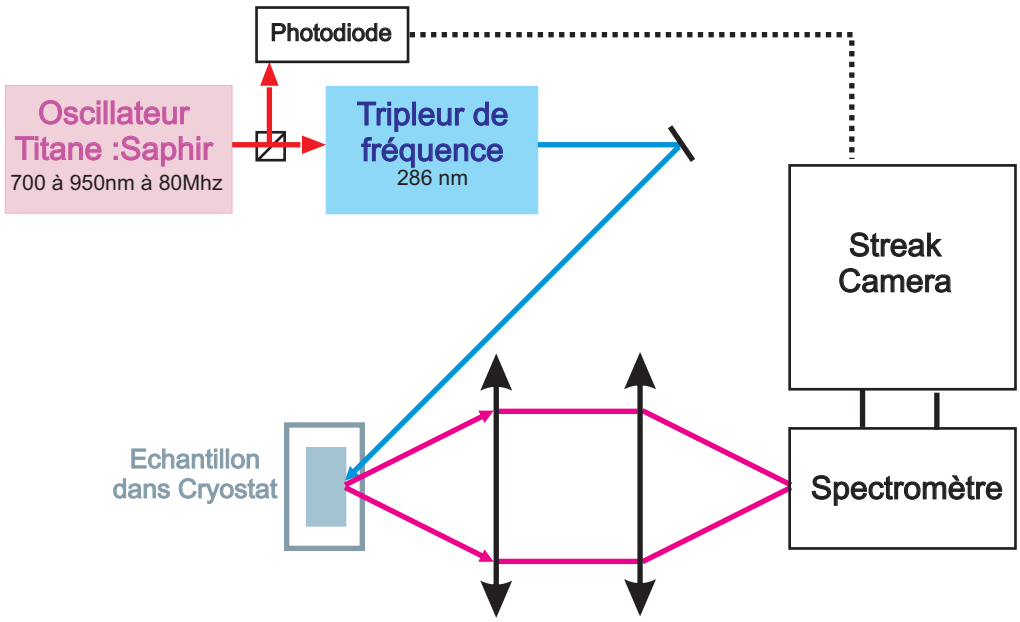

FIGURE 6.1 – Expérience de photoluminescence résolue en temps.

L'excitation de l'échantillon de GaN cubique se fait à partir d'un laser Ti:Sa à blocage de mode. Ce dispositif fournit des impulsions laser de 1.5 ps avec un taux de répétition de 80 MHz. Les impulsions sont triplées en fréquences pour atteindre une énergie de photon de 4.33 eV. L'échantillon est placé dans un cryostat à doigt

froid qui permet d'atteindre une température de 20 K. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon en une tâche d'environ 100 μm de diamètre et avec une puissance moyenne variable entre 50 μW et 5 mW. Le signal de photoluminescence est dispersée dans un spectromètre et ensuite détecté grâce à une caméra rapide à balayage de fentes (Streak Camera) Hamamatsu S20. La résolution temporelle de la caméra est de 8 ps. Pour les mesures de durée de vie des populations, l'excitation se fait de manière non résonante, et non résolue en polarisation.

6.1.2 Résultats

Le spectre de réflexion linéaire n'exhibe aucune structure excitonique correspondant à l'une ou l'autre des deux phases cristallines (voir figure 3.6). Par contre, le spectre de photoluminescence (3.7) présente quatre pics principaux, dont deux sont relatifs respectivement, aux excitons libres de la phase cubique et de la phase hexagonale. Ces deux signaux sont bien séparés en énergie, ce qui est une preuve de la séparation spatiale des deux phases critallines, les porteurs excités dans les domaines de phase wurtzite ne diffusant et ne relaxant pas vers les niveaux de la phase cubique situés à plus basses énergies de photons. Ceci est confirmé par les expériences de photoluminescence résolue en temps décrites ci-dessous.

Sur la figure 6.2 sont reportés les déclins de photoluminescence pris aux énergies des pics dus à la phase hexagonale et à la phase cubique et à l'émission des transitions des paires Donneur/Accepteur.

Le temps de déclin de la photoluminescence observé à la position spectrale des excitons de la phase zinc-blende est de forme bi-exponentielle avec une première constante de temps de 25 ps et un deuxième temps d'environ 950 ps. Il est raisonnable d'attribuer le premier temps de déclin, plus rapide, à l'émission d'un exciton libre et le deuxième temps, plus long, à celui d'un exciton piégé. Le déclin de la photoluminescence relative à la phase wurtzite est lui aussi bi-exponentiel. Les temps sont ici plus importants : pour le premier, il est de 130 ps et le deuxième de 1100 ps. Plusieurs remarques peuvent être faites ici. D'une part, les temps de montées ne montrent pas de différence significative attestant d'un transfert depuis la phase hexagonale vers la phase cubique. D'autre part, si le délin de la photoluminescence de la phase wurtzite se faisait au profit de la phase blende de zinc, alors son temps de relaxation serait limité par la durée de vie de l'état d'arrivée, à savoir 25 ps. Or, un temps de relaxation de 130 ps pour la phase wurtzite ne correspond pas à un transfert des porteurs vers la phase blende de zinc.

Le déclin pris à l'énergie des transitions de paire Donneur/Accepteur est lui de forme exponentielle et avec une constante de temps de 7000 ps. Ce temps, très long à l'échelle de l'expérience, confirme le caractère très localisé des porteurs impliqués dans la recombinaison radiative à l'énergie considérée. Ces résultats permettent de confirmer

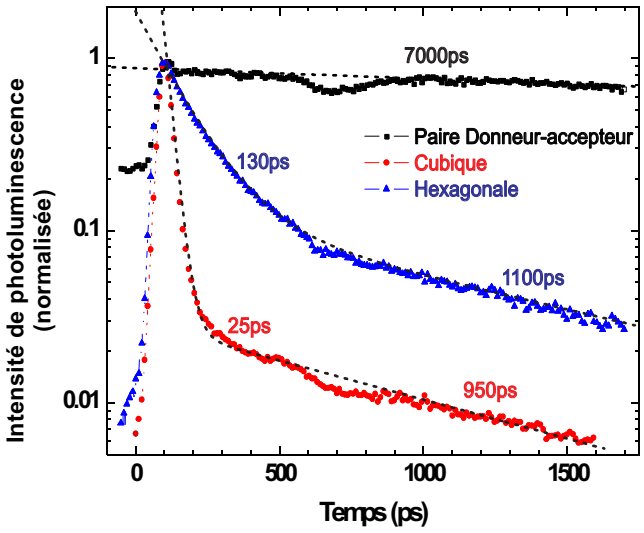

FIGURE 6.2 – Évolutions temporelles de l'intensité totale de photoluminescence au niveau des pics dus à la phase hexagonale et à la phase cubique et à l'émission des transitions de paire Donneur/Accepteur. (Échantillon GaN cubique 20 K, réalisé à Toulouse)

l'identification des pics de photoluminescence faite précédemment et n'accrédite pas l'idée d'une connection entre les phases wurtzite et blende de zinc.

Le dispositif expérimental utilisé ici est également utilisé pour la mesure de la relaxation de spin. Il est alors nécessaire d'exciter en résonance avec une lumière polarisée circulairement. L'analyse du taux de polarisation de la photoluminescence permet alors de déduire la dynamique de spin des porteurs à l'énergie considérée. Cependant, dans le cas du présent échantillon, le signal de photoluminescence émis pour une excitation résonante était masqué par la diffusion du laser excitateur à la surface de l'échantillon, rendant impossible l'étude de la dynamique de spin. Cet inconvénient a motivé la réalisation des expériences pompe-sonde décrite ci-après.

6.2 Expériences pompe-sonde

Nous terminons notre travail sur la relaxation de spin dans le GaN par une étude de sa dynamique dans une couche de GaN cubique par le biais d'une expérience de pompe-sonde dégénérée résolue en polarisation. Dans le chapitre 3, nous avons vu que le spectre de réflectivité linaire ne présente pas de structure marquée relative à une transition excitonique. Nous avons constaté la présence de fortes oscillations dues à des interférences de type Fabry-Pérot à l'intérieur du substrat de SiC sur le spectre et leur atténuation à partir de 3.28 eV, signe que le semiconducteur absorbe dans cette gamme spectrale. De plus, la photoluminescence et plus particulièrement son comportement temporel, permet non seulement de discriminer sans ambiguïté, l'émission relative à chacune des deux phases cristallines blende de zinc et wurtzite mais également de démontrer que ces dernières ne sont pas connectées entre elles. Il est donc possible de réaliser une excitation sélective de la phase cubique lors d'une expérience pompe-sonde. L'échantillon de GaN cubique est excité par une impulsion pompe circulairement polarisée σ^+, de moment cinétique $+1$, ayant une énergie de photon de 3.246 eV, accordée spectralement avec celle du pic de PL de la phase blende de zinc. La figure 6.3 montre le spectre de l'impulsion pompe superposé au spectre de réflectivité linéaire de l'échantillon. Nous voyons que la position spectrale de l'impulsion

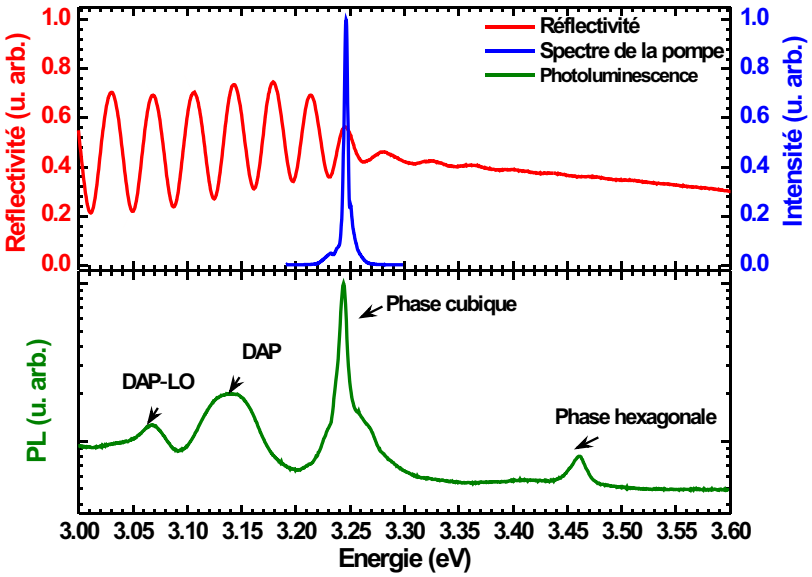

FIGURE 6.3 – Réflectivité et photoluminescence à 7 K de l'échantillon de GaN cubique et spectre de la pompe utilisée pour exciter l'échantillon.

pompe correspond à la limite à partir de laquelle l'échantillon absorbe. L'impulsion sonde est polarisée linéairement. Dans nos mesures, les deux impulsions, pompe et sonde, sont issues du même laser et ont la même énergie de photon.

6.2.1 Relaxation de spin

La figure 6.4 présente les spectres de réflectivité différentielle, pour les deux hélicités de la sonde, pris à un retard positif de 0.2 ps. Comme dans les expériences réalisées sur les échantillons de GaN wurtzite, les deux composantes réfléchies de la sonde sont enregistrées simultanement en fonction du retard pompe-sonde.

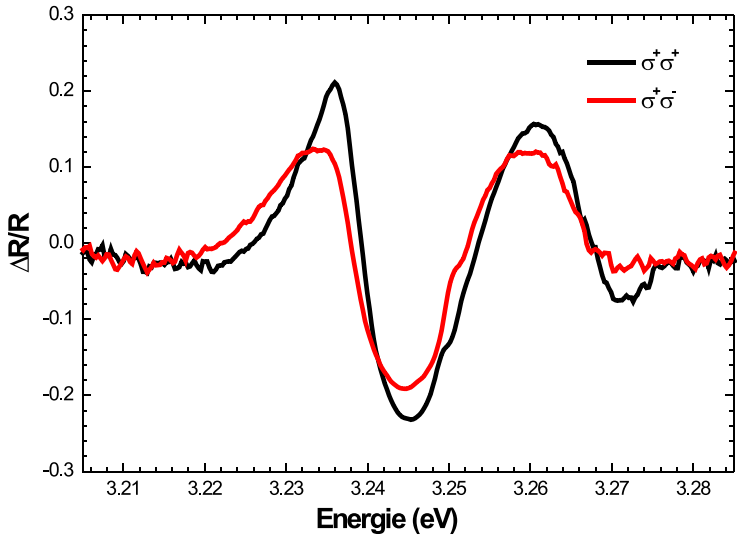

FIGURE 6.4 – Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompes et sondes pour un retard fixe de 0.2 ps pour l'échantillon de GaN cubique à 7 K.

Malgré l'absence de structure sur le spectre de réflectivité linéaire, l'excitation par la pompe est suffisamment intense pour provoquer l'apparition d'une structure de réflectivité différentielle. L'allure spectrale des deux signaux de réflectivité différentielle reflète en fait l'empreinte de l'impulsion pompe dans le spectre de réflexion. Nous constatons que les amplitudes des signaux de réflectivité différentielle dépendent de la polarisation circulaire de l'impulsion sonde. L'intensité de $\Delta R/R$ est plus importante dans le cas d'une configuration d'excitation co-polarisée. Une population d'excitons polarisée en spin est donc crée.

La figure 6.5 représente les déclin de $\Delta R/R$ pris à une énergie de 3.246 eV, qui correspond au maximum du spectre de l'impulsion pompe, pour les deux composantes réfléchies de la sonde. En observant attentivement la figure 6.5, nous voyons le temps de montée du signal est plus bref dans la configuration co-circulaire des impulsions pompe et sonde. Le maximum de signal est atteint plus tôt que dans la configuration contra-circulaire. Cependant, l'écart entre les deux signaux de $\Delta R/R$ n'est pas fortement marqué et ils s'égalisent rapidement : au bout de 1 ps les signaux sont semblables. Une

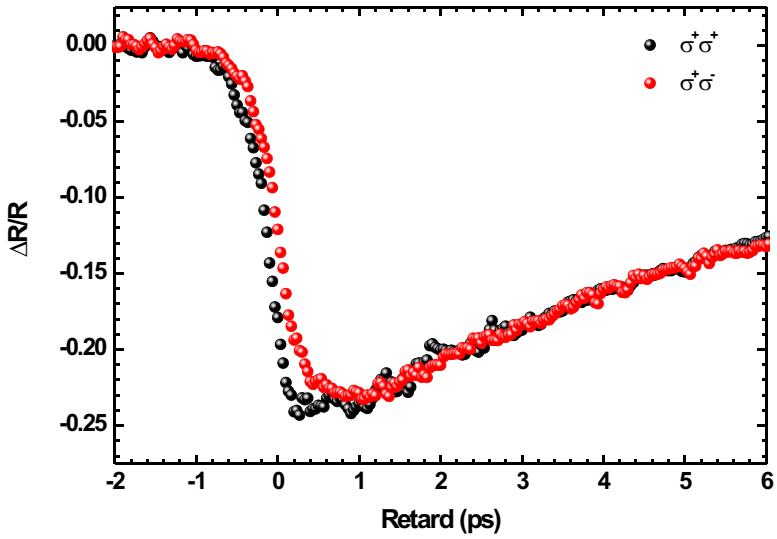

FIGURE 6.5 – Évolution temporelle, intégrée spectrallement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire (Échantillon GaN cubique 7 K).

population polarisée en spin est photocrée mais relaxe très rapidement. Contrairement aux expériences réalisée sur les échantillons de structure wurtzite, nous n'avons pas de moyen de discriminer les différents canaux de relaxation de spin.

Intéressons-nous à la polarisation de spin créée initialement par l'impulsion pompe. Dans le cas de la structure blende de zinc, les transitions excitoniques A et B sont dégénérés. Une excitation optique polarisée σ^+, résonante avec ces transitions, crée simultanément des excitons $|+1\rangle_A$ avec une force d'oscillateur $\frac{1}{2}$ et des excitons $|+1\rangle_B$ avec une force d'oscillateur $\frac{1}{6}$ (voir figure 6.6). Les spins des électrons qui participent à ces deux excitons sont $s_z = -1/2$ et $s_z = +1/2$ et les pseudo-spins des trous sont $J_z = +3/2$ et $J_z = +1/2$. Le signal de réflexion différentielle de l'impulsion sonde provenant du remplissage des états d'électrons et de trous déterminé par les fonctions d'occupation (f_e, f_h) s'écrit dans le cas d'une structure cristalline cubique :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)\left(\sigma^+\right) \propto \frac{1}{2}\left[f_e\left(-\frac{1}{2}\right)+f_h\left(+\frac{3}{2}\right)\right]+\frac{1}{6}\left[f_e\left(+\frac{1}{2}\right)+f_h\left(+\frac{1}{2}\right)\right] \quad (6.1)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)\left(\sigma^-\right) \propto \frac{1}{2}\left[f_e\left(+\frac{1}{2}\right)+f_h\left(-\frac{3}{2}\right)\right]+\frac{1}{6}\left[f_e\left(-\frac{1}{2}\right)+f_h\left(-\frac{1}{2}\right)\right] \quad (6.2)$$

Compte tenu des règles de sélection optiques, après excitation par l'impulsion pompe, les fonctions d'occupation prennent pour valeurs : $f_e\left(-\frac{1}{2}\right) = f_h\left(+\frac{3}{2}\right) = 3$ et $f_e\left(+\frac{1}{2}\right) =$

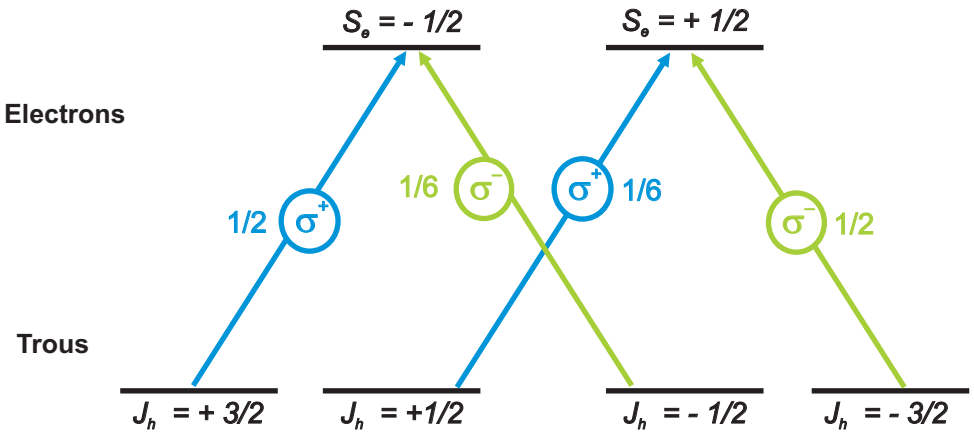

FIGURE 6.6 – Régles de sélection et intensités relatives des transitions dans le cas d'une structure blende de zinc.

$f_h\left(+\frac{1}{2}\right) = 1$. Le taux de polarisation circulaire théorique maximal donné part :

$$P_C = \frac{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\sigma^+) - \left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\sigma^-)}{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\sigma^+) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\sigma^-)} \tag{6.3}$$

est donc, dans ce cas, de ~ 50 %.

L'évolution temporelle du taux de polarisation circulaire est reportée sur la figure 6.7. Le taux de polarisation maximal observé à $t = 0$ ps est de 28 %. Cette valeur n'est pas négligeable compte tenu du maximum théorique que nous avons estimé.

Par un ajustement de l'évolution temporelle du taux de polarisation par une exponentielle décroissante, nous remarquons que la polarisation perdure sur une durée de 0.3 ps. Ce temps est très court en comparaison avec celui mesuré dans nos travaux sur les couches de GaN wurtzite. Il est difficilement interprétable si nous nous référons aux rares données théoriques et expérimentales, sur la relaxation de spin dans le GaN de symétrie cubique, précédemment publiées. En prenant en compte les processus de D'yakonov-Perel et d'Elliott-Yafet, Yu Z.G. *et al.* [57] ont calculé un temps de relaxation de spin des électrons de plusieurs centaines de nanosecondes dans le GaN de symétrie cubique. Dans le même travail, trous lourds et trous légers ont des temps de relaxation similaires de l'ordre de 0.01 ps respectivement. L'explication des auteurs est la suivante. Dans le cas des électrons, le grand gap de GaN et la faible valeur de l'interaction spin-orbite Δ_{SO} affaiblissent le processuss d'Elliott-Yafet. Les auteurs insistent cependant sur le fait que, dans les nitrures, la valeur de l'éclatement Δ_{SO} en centre de zone, dans un modèle **k.p** à 8 bandes, sous estime la force de l'interaction spin-orbite en $\mathbf{k} \neq 0$ qui est responsable de la relaxation du spin électronique. Il convient donc de rester prudent avant d'affirmer que les temps de relaxation de spin dans le GaN sont

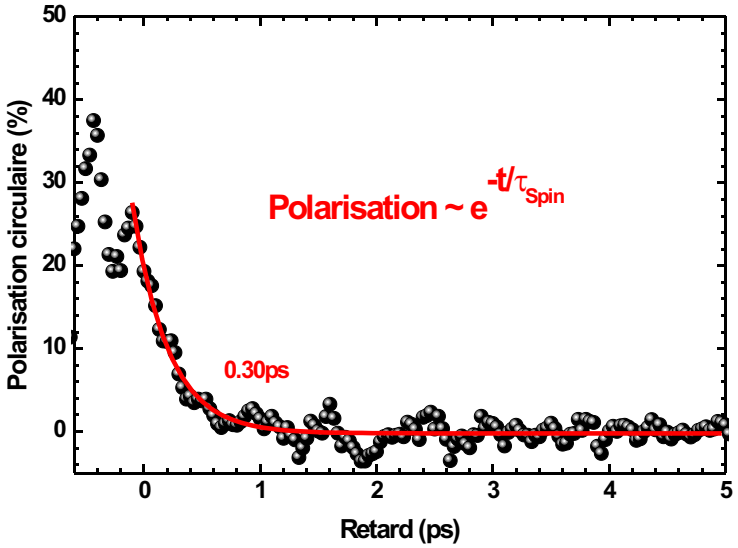

FIGURE 6.7 – Évolution temporelle de la polarisation circulaire (Échantillon GaN cubique 7 K).

longs en raison de la faible valeur de Δ_{SO} relativement aux autres semiconducteurs III-V.

En revanche, en raison de la dégénérescence en $\mathbf{k} = 0$ des bandes de trou lourd et de trou léger la relaxation du pseudo-spin du trou est rapide. De plus, Yu Z.G. *et al.* affirment que vue la faible valeur de Δ_{SO}, les bandes de trous légers et split-off sont accessibles lors de la diffusion des trous lourds, la relaxation du pseudo-spin des trous lourds et légers est donc facilitée.

Le seul travail expérimental concernant la relaxation de spin dans du GaN blende de zinc est, à notre connaissance, celui de Tackeuchi *et al.* [9]. Les auteurs ont réalisé une expérience pompe-sonde polarisée sur un échantillon de GaN cubique, épitaxié sur un substrat de 3C-SiC, très similaire à celui que nous avons étudié. Le taux de polarisation déterminé à 30 K est comparable à celui que nous avons mesuré et son comportement temporel est illustré sur la figure 6.8 : une première décroissance amène le taux de polarisation de 25 à 5 % en un temps d'1 ps. Le taux de polarisation reste alors constant à l'échelle temporelle de l'expérience. Les auteurs attribuent la première décroissance à la relaxation du pseudo-spin des trous et en déduisent que le spin des électrons est conservé sur une échelle supérieure à 1 nanoseconde. Le processus de Bir-Aronov-Pikus est invoqué pour interpréter cette relaxation.

La dynamique rapide observée par Tackeuchi *et al.* est similaire à celle que nous observons dans nos expériences. La principale différence est que sur notre expérience le taux de polarisation chute jusqu'à 0 %. Relativement à nos données sur les couches de GaN wurtzite, nous nous attendions à des résultats différents en terme de la relaxation

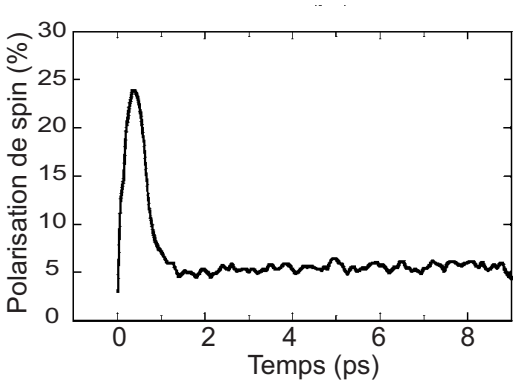

FIGURE 6.8 – Résultats de la référence [9] (voir texte) : évolution temporelle de la polarisation de spin à 30 K.

du pseudo-spin des trous en raison de la différence entre les structures de bande de valence dans les deux systèmes. Or, l'accélération de la dynamique, entre GaN wurtzite et blende de zinc, qui mène à une perte totale de l'orientation optique en quelques picosecondes, implique que les électrons relaxent eux aussi beaucoup plus rapidement. Malheureusement, sur ce point, nos résultats sont en désaccord avec les précédents résultats théoriques et expérimentaux qui annoncent un temps au moins égal à la nanoseconde.

Il est tout de même surprenant que la relaxation du spin des électrons varie sur trois ordres de grandeurs entre du GaN de symétrie cubique et hexagonale comme observé par Tackeuchi *et al.*. Il aurait été interessant que les auteurs commentent les différences de dynamique entre leurs expériences faites sur les échantillons de phase wurtzite et celle sur la phase cubique. Un point à souligner est que le taux de polarisation du signal de réflectivité différentielle que nous avons mesuré est compatible avec le maximum prévu théoriquement de 50%. Il est également plus faible que dans le cas d'un échantillon de GaN de structure wurtzite dans lequel la dégénérescence entre les excitons A et B est levée.

Il est très délicat de tirer des conclusions définitives du peu de données disponibles. Nous pouvons peut être évoquer le fait que la croissance de GaN en phase cubique a fait l'objet de moins de recherche que son homologue wurtzite et que, par conséquent, les différences que nous constatons ne sont que des effets d'échantillon. Il est clair que des expériences systématiques sur une série d'échantillons blende de zinc, comme nous avons pu en mener sur une série d'échantillons wurtzite, est indispensable à la compréhension de physique du spin dans ce système.

6.2.2 Temps de cohérence excitonique

Dans cette partie, nous nous intéressons aux phénomènes se déroulant à retards pompe-sonde négatifs. L'étude expérimentale présentée ici est identique à celle menée sur l'échantillon 1 de GaN wurzite et exposée dans le chapitre 4 (4.4). Sur la figure 6.9 sont reportés les spectres de reflexion différentielle pris à différents retards pompe-sonde négatifs. Nous pouvons observer la présence d'oscillations dues à la perturbation par l'impulsion pompe de la polarisation linéaire laissée dans l'échantillon par l'impulsion sonde. L'évolution temporelle de la réflexion différentielle prise à l'énergie du maximum de l'impulsion pompe en fonction du retard pompe-sonde est reportée sur la figure 6.10.

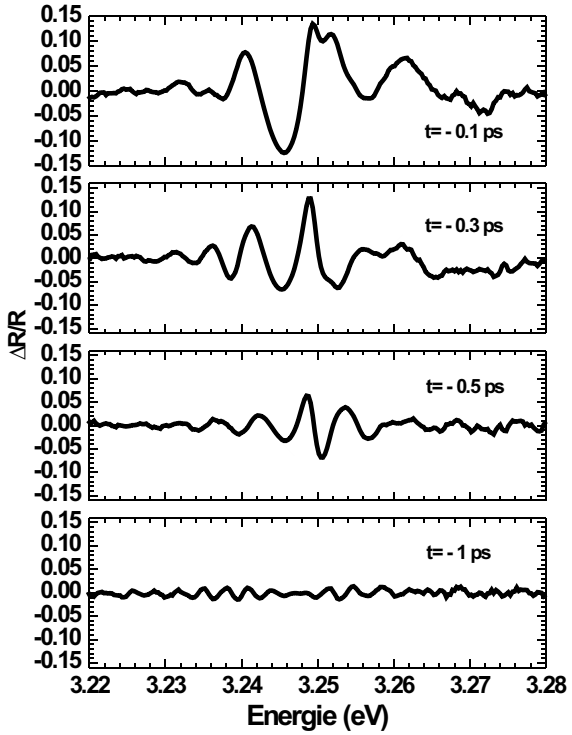

FIGURE 6.9 – Spectres de réflectivité différentielle pris pour différents retards négatifs entre la pompe et la sonde (l'impulsion pompe arrive après la sonde). (Échantillon GaN cubique 7 K)

Le signal présente un temps de montée qui peut être ajusté par une fonction exponentielle croissante avec un temps caractéristique T_2 de 0.4 ps. Nous n'avons pas pu mesurer la durée des impulsions pompe et sonde. Le fait que nous mesurons un temps de déphasage supérieur au temps de perte de la polarisation circulaire, indique que l'expérience à retards pompe-sonde négatifs n'est pas limitée par sa résolution temporelle mais donne bel et bien accès au temps de déphasage optique T_2.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mesurée dans le chapitre 4

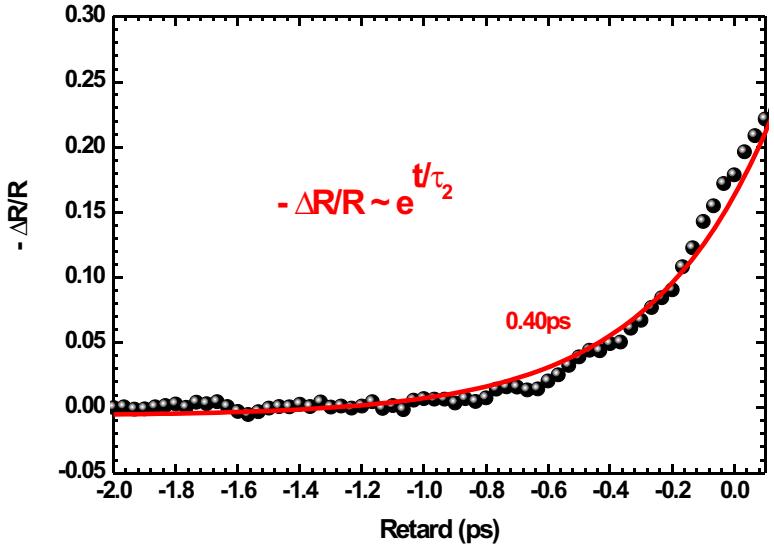

FIGURE 6.10 – Évolution temporelle de la réflexion différentielle intégrée spectralement pour des retards entre la pompe et la sonde négatifs (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge) par une exponentielle (Échantillon GaN cubique 7 K).

pour un échantillon de GaN de symétrie wurtzite. À notre connaissance, il s'agit de la première détermination de T_2 dans une couche épitaxiée de GaN cubique. En effet, nous n'avons trouvé, dans la littérature, aucune trace d'étude théorique ou expérimentale préalable du déphasage sur le GaN de symétrie cubique. Il est donc délicat d'interpréter quantitativement ce résultat.

Nous pouvons cependant compléter nos informations en essayant d'extraire des informations du spectre de photoluminescence (figure 3.7). Le pic de photoluminescence, attribué à l'émission de la phase blende de zinc, présente une forme très élargie et est centré à 3.244 eV. Ce pic englobe très probablement une composante relative à la recombinaison d'excitons localisés et peut-être, dans sa partie haute énergie, une composante relative à celle des excitons délocalisés. Cette interprétation est appuyée par les données de photoluminescence résolue en temps. Un ajustement de la photoluminescence à l'aide de deux fonctions lorentziennes semble être assez proche de la realité et permet d'extraire une largeur à mi-hauteur de la raie correspondant aux excitons libres de 2.9 meV. Un tel élargissement correspond à un temps de déphasage d'environ 0.45 ps qui est en bon accord avec le T_2 déterminé expérimentalement.

Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons présenté des résultats expérimentaux originaux portant sur la dynamique de spin excitonique dans le nitrure de gallium mesurée par le biais d'une technique pompe-sonde non-dégénérée résolue spectralement et temporellement.

Les résultats ont été obtenus sur une série de cinq échantillons de GaN de symétrie wurtzite hétéroépitaxiés sur différents substrats. Nous avons discuté en détail, en nous appuyant sur la littérature existante, comment le substrat utilisé modifie l'état de contrainte résiduelle de la couche épitaxiée et, par conséquent, la structure de la bande de valence en est grandement affectée. L'étude des propriétés optiques linéaires des échantillons nous a donné le jeu de paramètres nécessaire à la comparaison entre les différents échantillons (énergies et élargissement des raies excitoniques).

Dans une première série d'expérience, nous avons étudié, à basse température, une couche épitaxiale de GaN wurtzite sur saphir [82]. Nous avons démontré la possibilité de photocréer une population d'excitons A, de moment cinétique $|+1\rangle$, en utilisant une impulsion pompe résonante polarisée circulairement gauche. Grâce à la résolution spectrale de notre expérience, nous avons identifié un signal de réflexion induit, caractéristique d'une transition exciton-biexciton, pour une configuration contra-circulaire des polarisations des impulsions pompe et sonde. Le comportement temporel de ce signal a montré, sans ambiguïté, que le retournement en bloc du pseudo-spin de l'exciton n'est pas le mécanisme prépondérant dans la relaxation de spin.

Contrairement aux précédents travaux publiés dans le domaine, nos travaux ont permis d'extraire, pour cet échantillon, les déclins correspondant aux quatre excitons optiquement actifs et les avons ajustés à l'aide d'un modèle de population excitonique à huit composantes, qui tient compte des états brillants mais également des états noirs. Grâce à cette procédure sont déterminés les temps de relaxation de spin des électrons et des trous. Nous avons donc estimé l'importance relative des différents canaux de relaxation du spin. Nous avons proposé que la relaxation de spin est gouvernée par un mécanisme de Elliott-Yafet assisté par les dislocations : la densité importante de dislocations est responsable d'un fort taux de diffusion des porteurs et, par conséquent, d'une relaxation rapide du vecteur d'onde, accompagnée d'une

relaxation du spin. Cette hypothèse est confortée par la faible valeur du temps de déphasage, déterminé à partir des données obtenues dans nos expériences pour des retards pompe-sonde négatifs, c'est-à-dire quand la sonde arrive avant la pompe. En effet, à retard négatif, l'interférence entre la polarisation induite par l'impulsion sonde et le champ électrique de la pompe est responsable de la présence, sur le signal de pompe-sonde, d'oscillations dans le domaine spectral et d'un temps de montée limité par le temps de déphasage T_2 des excitons. Nous avons également conforté l'idée que LA DYNAMIQUE DU PSEUDO-SPIN DES TROUS EST FORTEMENT LIÉE À LA STRUCTURE DE LA BANDE DE VALENCE. La levée de dégénérescence du sommet de la bande de valence introduite par le champ cristallin entraine un ralentissement de la dynamique de relaxation des trous lourds et au contraire, le fort mélange introduit par le couplage spin-orbite entre la bande de trous-légers et celle de trous split-off induit une dynamique de spin plus rapide pour les trous légers.

Afin de valider ces hypothèses, nous avons mené des expériences complémentaires sur des couches épitaxiales wurtzite avec des états de contrainte différents, et ce pour diverses températures. Par l'analyse du comportement temporel du signal relatif à la transition exciton-biexciton, nous avons confirmé que l'inversion simultanée des spins de l'électron et du trou présente une contribution négligeable par rapport aux relaxations de spin des porteurs pris individuellement. Au travers de l'étude du taux de polarisation du signal de réflexion différentielle, nous avons mis en évidence un premier effet imputable à la structure de la bande de valence. Pour un échantillon épitaxié sur saphir, la contrainte biaxiale sépare bien les bandes de trous lourds et légers et facilite l'excitation sélective : le taux de polarisation est alors élevé. Au contraire, pour une couche épitaxiée sur SiC, les transitions sont très inhomogènes, il est difficile de ne peupler que l'exciton A et, donc, de créer une population d'excitons polarisée en spin. L'ajustement par notre modèle nous a permis d'extraire un jeu de temps pour différents échantillons et pour différentes températures. Nous avons vu que la dynamique de spin des électrons était accélérée lorsque la densité de dislocations augmentait. Le temps de relaxation associé présente une évolution inversement proportionnelle à la densité de dislocation, comme attendu pour un mécanisme d'Elliott-Yafet assisté par dislocations. En ce qui concerne les trous, nous avons montré que l'accélération de la dynamique est causée non seulement par l'augmentation de la densité de dislocations mais également par le mélange des sous-bandes de valence. De plus, l'évolution des temps de relaxation avec la température des échantillons est en bon accord avec le comportement prévu pour le mécanisme proposé.

Enfin, nous avons effectué une étude, réalisée en collaboration avec le LPCNO de Toulouse, d'un échantillon de GaN présentant des domaines de phase cubique. L'observation de la photoluminescence et plus particulièrement son comportement temporel, nous ont permis non seulement de DIFFÉRENCIER SANS AMBIGUÏTÉ, L'ÉMISSION RELA-

tive à chacune des deux phases cristallines blende de zinc et wurtzite mais également d'affirmer que ces dernières ne sont pas connectées entre elles. Par le biais d'une expérience de pompe-sonde dégénérée résolue en polarisation, nous avons mesuré un taux de polarisation de 28%, comparable au maximum prévu de 50%, et montré qu'il disparaissait avec une constante de temps de 1 à 2 ps. Si une accélération de la relaxation du pseudo-spin du trou, en comparaison avec le GaN wurtzite, est compréhensible en raison de la différence entre les structures de bande de valence, la perte rapide et totale de l'orientation optique implique également que les électrons relaxent rapidement. Ce dernier point est en opposition avec les précédents travaux théoriques et expérimentaux de la littérature qui annoncent un temps au moins égal à la nanoseconde. Le signal de réflectivité différentielle pris à des retards pompe-sonde négatifs présente un temps de montée limité par le temps de déphasage T_2, égal à 0.4 ps. Cette valeur constitue, à notre connaissance, la première mesure du temps de déphasage dans le GaN blende de zinc. Aucune conclusion définitive ne peut être tirée de ces quelques résultats. La croissance épitaxiale du GaN dans sa symétrie blende de zinc a fait l'objet de moins de recherche que son homologue wurtzite et, par conséquent, les différences que nous avons constatées entre la théorie et nos expériences ne sont peut-être que des effets d'échantillon, liés à leur qualité structurale individuelle.

Par le présent travail, nous pensons avoir participé à la compréhension de la physique de la relaxation de spin dans le nitrure de gallium pris dans sa symétrie wurtzite. Nous insistons ici sur le fait que les avancées réalisées par rapport aux précédents travaux publiés l'ont été grâce à l'utilisation d'une technique non-dégénérée résolue spectralement. C'est en effet, la forme spectrale des signaux mesurés qui a fourni les informations nécessaires à la discrimination des différents canaux de relaxation. Le fait d'avoir pu également disposer d'une série d'échantillons aux propriétés structurales différentes constitue un des points clefs de cette étude. La réalisation de telles expériences systématiques sur une série d'échantillons de GaN cubique, et ce pour diverses températures, permettra sous doute de compléter notre étude du GaN dans cette symétrie. La physique du spin dans le GaN blende de zinc reste en effet un point à éclaircir.

Une autre piste prometteuse est d'explorer comment la physique du spin est modifiée dans les systèmes de basses dimensionalités à base de GaN. En effet, nous avons montré que la relaxation du spin des excitons libres dans le GaN en couches minces est principalement causée par la diffusion par les dislocations. Ainsi, ralentir la dynamique de spin implique d'éviter les dislocations qui sont toujours présentes dans GaN, à cause du manque de substrat accordé en paramètre de maille. Les résultats présentés dans ce manuscrit laissent penser que localiser les excitons sur une échelle spatiale plus petite que la distance moyenne entre les dislocations permettrait d'éviter les processus de diffusion et, donc, d'inhiber la relaxation du spin. Dans ce contexte, les nanostructures

telles que les boîtes quantiques GaN/AlN sont très prometteuses pour la manipulation de spins électroniques sur des temps longs.

Bibliographie

[1] S. Nakamura and G. Fasol. *The Blue Laser Diode : Gan Based Light Emitters and Lasers*. Springer, 1997.

[2] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, et al. Radiative lifetime of a single electron-hole pair in GaN/ AlN quantum dots. *Physical Review B*, 73(11) :113304, 2006.

[3] F. Rol, S. Founta, H. Mariette, B. Daudin, Le Si Dang, J. Bleuse, D. Peyrade, J. M. Gérard, and B. Gayral. Probing exciton localization in nonpolar gan/aln quantum dots by single-dot optical spectroscopy. *Physical Review B*, 75(12) :125306, 2007.

[4] M. Paillard, X. Marie, P. Renucci, T. Amand, A. Jbeli, and JM Gérard. Spin Relaxation Quenching in Semiconductor Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 86(8) :1634–1637, 2001.

[5] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg. Ultralong Dephasing Time in InGaAs Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 87(15) :157401, 2001.

[6] T. Kuroda, T. Yabushita, T. Kosuge, A. Tackeuchi, K. Taniguchi, T. Chinone, and N. Horio. Subpicosecond exciton spin relaxation in GaN. *Applied Physics Letters*, 85 :3116, 2004.

[7] T. Ishiguro, Y. Toda, and S. Adachi. Exciton spin relaxation in GaN observed by spin grating experiment. *Applied Physics Letters*, 90 :011904, 2007.

[8] H. Otake, T. Kuroda, T. Fujita, T. Ushiyama, A. Tackeuchi, T. Chinone, J. H. Liang, and M. Kajikawa. Picosecond spin relaxation of acceptor-bound exciton in wurtzite GaN. *Applied Physics Letters*, 89 :182110, 2006.

[9] A. Tackeuchi, H. Otake, Y. Ogawa, T. Ushiyama, T. Fujita, F. Takano, and H. Akinaga. Nanosecond excitonic spin relaxation in cubic GaN. *Applied Physics Letters*, 88 :162114, 2006.

[10] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, and D. E. Lacklison. Selective growth of zinc-blende, wurtzite, or a mixed phase of gallium nitride by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 66 :1509, 1995.

[11] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, et al. Present status of InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes. *Journal of crystal growth*, 189 :820–825, 1998.

[12] A. Saxler, P. Kung, CJ Sun, E. Bigan, and M. Razeghi. High quality aluminum nitride epitaxial layers grown on sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 64 :339, 1994.

[13] B. Gil. *Group III Nitride Semiconductor Compounds : Physics and Applications*. Oxford University Press, 1998.

[14] S. D. Lester et al. High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 66(10) :1249, 1995.

[15] X. H. Wu, P. Fini, S. Keller, E. J. Tarsa, B. Heying, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. Morphological and Structural Transitions in GaN Films Grown on Sapphire by Metal–Organic Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys. , Part*, 2 :35, 1996.

[16] S. Keller, B. P. Keller, Y. F. Wu, B. Heying, D. Kapolnek, J. S. Speck, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars. Influence of sapphire nitridation on properties of gallium nitride grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 68 :1525, 1996.

[17] B. Monemar. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. *Physical Review B*, 10(2) :676–681, 1974.

[18] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene. Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy : Growth kinetics, microstructure, and properties. *Journal of Applied Physics*, 73 :189, 1993.

[19] G. L. Bir and G. E. Pikus. *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*. Wiley, 1974.

[20] D. Long. *Energy Bands in Semiconductors*. John Wiley and Sons, INC., 1968.

[21] G. Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. New York, NY (USA) ; John Wiley and Sons Inc., 1990.

[22] J. M. Luttinger and W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Phys. Rev.*, 97(4) :869–883, Feb 1955.

[23] G. L. Bir and W. Kohn. *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors*. Wiley, 1972.

[24] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase. First-principles calculations of effective-mass parameters of aln and gan. *Physical Review B*, 52(11) :8132–8139, Sep 1995.

[25] K. Cho. Unified theory of symmetry-breaking effects on excitons in cubic and wurtzite structures. *Physical Review B*, 14(10) :4463–4482, 1976.

[26] B. Gil, O. Briot, and R. L. Aulombard. Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry. *Physical Review B*, 52(24) :17028–17031, 1995.

[27] R. S. Knox. *Theory of excitons*. Academic Press New York, 1963.

[28] J. Frenkel. On the transformation of light into heat in solids. i. *Phys. Rev.*, 37(1) :17–44, Jan 1931.

[29] G. H. Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, 52(3) :191–197, Aug 1937.

[30] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Opticss*. Springer, Berlin, 1997.

[31] B. Gil and A. Alemu. Optical anisotropy of excitons in strained GaN epilayers grown along the $< 10\bar{1}\bar{0} >$ direction. *Physical Review B*, 56(19) :12446–12453, 1997.

[32] B. Gil, F. Hamdani, and H. Morkoç. Oscillator strengths for optical band-to-band processes in GaN epilayers. *Physical Review B*, 54(11) :7678–7681, 1996.

[33] B. Gil and O. Briot. Internal structure and oscillator strengths of excitons in strained α-GaN. *Physical Review B*, 55(4) :2530–2534, 1997.

[34] M. I. D'yakonov and V. I. Perel. Spin orientation of electrons associated with the interband absorption of light in semiconductors Sov. Phys. *JETP*, 33 :1053–9, 1971.

[35] R. J. Elliott. Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors. *Physical Review*, 96(2) :266–279, 1954.

[36] F. Meier and B. P. Zakharchenya. *Optical orientation Modern problems in condensed matter sciences*. North-Holland, 1984.

[37] G. L. Bir, A. G. Aronov, and G. E. Pikus. Spin relaxation of electrons due to scattering by holes. *Soviet Physics JETP*, 42 :705, 1975.

[38] C. V. Shank, R. L. Fork, R. F. Leheny, and J. Shah. Dynamics of Photoexcited GaAs Band-Edge Absorption with Subpicosecond Resolution. *Physical Review Letters*, 42(2) :112–115, 1979.

[39] B. Fluegel, N. Peyghambarian, G. Olbright, M. Lindberg, S. W. Koch, M. Joffre, D. Hulin, A. Migus, and A. Antonetti. Femtosecond Studies of Coherent Transients in Semiconductors. *Physical Review Letters*, 59(22) :2588–2591, 1987.

[40] M. Joffre, D. Hulin, A. Migus, A. Antonetti, A. Benoit, et al. Coherent effects in pump-probe spectroscopy of excitons. *Opt. Lett*, 13 :276–278, 1988.

[41] M. Lindberg and S. W. Koch. Transient oscillations and dynamic Stark effect in semiconductors. *Physical Review B*, 38(11) :7607–7614, 1988.

[42] W. Rudolph and B. Wilhelmi. *Light pulse compression*. Harwood Academic Publ., 1989.

[43] H. Lahrèche, M. Leroux, M. Laügt, M. Vaille, B. Beaumont, and P. Gibart. Buffer free direct growth of GaN on 6H–SiC by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 87 :577, 2000.

[44] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, and B. Goldenberg. Strain effects on excitonic transitions in GaN : Deformation potentials. *Physical Review B*, 54(19) :13460–13463, 1996.

[45] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems. Absorption, reflectance, and luminescence of gan epitaxial layers. *Physical Review B*, 4(4) :1211–1218, Aug 1971.

[46] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Gibart, J. Massies, and J. P. Faurie. Luminescence and Reflectivity of GaN/sapphire grown by MOVPE, GSMBE and HVPE. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 1 :25, 1996.

[47] K. Kornitzer, T. Ebner, M. Grehl, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, and I. Grzegory. High-Resolution Photoluminescence and Reflectance Spectra of Homoepitaxial GaN Layers. *physica status solidi(b)*, 216(1) :5–9, 1999.

[48] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart. Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN. *Journal of Applied Physics*, 86 :3721, 1999.

[49] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog. Identification of optical transitions in cubic and hexagonal GaN by spatially resolved cathodoluminescence. *Physical Review B*, 53(4) :1881–1885, 1996.

[50] Y. Kawakami, Z. G. Peng, Y. Narukawa, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura. Recombination dynamics of excitons and biexcitons in a hexagonal GaN epitaxial layer. *Applied Physics Letters*, 69 :1414, 1996.

[51] K. Kyhm, R. A. Taylor, JF Ryan, T. Aoki, M. Kuwata-Gonokami, B. Beaumont, and P. Gibart. Coherent exciton–biexciton dynamics in GaN. *Physical Review B*, 65(19) :193102, 2002.

[52] WT Huang. Binding energy of excitonic molecules in isotropic semiconductors. *Phys. Status Solidi B*, 60 :309, 1973.

[53] T. F. Albrecht, K. Bott, T. Meier, A. Schulze, M. Koch, S. T. Cundiff, J. Feldmann, W. Stolz, P. Thomas, S. W. Koch, and E. O. Göbel. Disorder mediated biexcitonic beats in semiconductor quantum wells. *Physical Review B*, 54(7) :4436–4439, Aug 1996.

[54] H. R. Soleimani, S. Cronenberger, M. Gallart, P. Gilliot, J. Cibert, O. Crégut, B. Hönerlage, and J. P. Likforman. Direct electron-and hole-spin relaxation measurements in undoped piezoelectric CdTe quantum wells. *Applied Physics Letters*, 87 :192104, 2005.

[55] M. Z. Maialle, E. A. de Andrada e Silva, and L. J. Sham. Exciton spin dynamics in quantum wells. *Physical Review B*, 47(23) :15776–15788, Jun 1993.

[56] M. Julier, J. Campo, B. Gil, J. P. Lascaray, and S. Nakamura. Determination of the spin-exchange interaction constant in wurtzite gan. *Physical Review B*, 57(12) :R6791–R6794, Mar 1998.

[57] Z. G. Yu, S. Krishnamurthy, M. van Schilfgaarde, and N. Newman. Spin relaxation of electrons and holes in zinc-blende semiconductors. *Physical Review B*, 71(24) :245312, 2005.

[58] Debdeep Jena. Spin scattering by dislocations in III-V semiconductors. *Physical Review B*, 70(24) :245203, Dec 2004.

[59] P. D. Brown. TEM assessment of GaN epitaxial growth. *Journal of crystal growth*, 210(1-3) :143–150, 2000.

[60] M. Oestreich, S. Hallstein, A. P. Heberle, K. Eberl, E. Bauser, and W. W. Rühle. Temperature and density dependence of the electron Landé g factor in semiconductors. *Physical Review B*, 53(12) :7911–7916, 1996.

[61] D. J. Hilton and C. L. Tang. Optical orientation and femtosecond relaxation of spin-polarized holes in gaas. *Physical Review Letter*, 89(14) :146601, Sep 2002.

[62] G. Lampel, A. N. Titkov, and V. I. Safarov. Optical orientation of holes in GaAs. *Proceedings of the Fourteenth International Conference on the Physics of Semiconductors*, page 1031, 1978.

[63] T. Uenoyama and L. J. Sham. Hole relaxation and luminescence polarization in doped and undoped quantum wells. *Physical Review Letter*, 64(25) :3070–3073, Jun 1990.

[64] R. Ferreira and G. Bastard. ‘‘spin’’-flip scattering of holes in semiconductor quantum wells. *Physical Review B*, 43(12) :9687–9691, Apr 1991.

[65] S. Adachi, T. Miyashita, S. Takeyama, Y. Takagi, and A. Tackeuchi. Exciton spin dynamics in GaAs quantum wells. *Journal of Luminescence*, 72 :307–308, 1997.

[66] B. Baylac, X. Marie, T. Amand, M. Brousseau, J. Barrau, and Y. Shekun. Hole spin relaxation in intrinsic quantum wells. *Surface science*, 326(1-2) :161–166, 1995.

[67] T. Ostatnickỳ, O. Crégut, M. Gallart, P. Gilliot, B. Hönerlage, and J. P. Likforman. Electron-and hole-spin relaxation within excitons in GaAs quantum wells by nondegenerate pump-and-probe measurements. *Physical Review B*, 75(16) :165311, 2007.

[68] S. Bar-Ad and I. Bar-Joseph. Exciton spin dynamics in GaAs heterostructures. *Physical Review Letter*, 68(3) :349–352, Jan 1992.

[69] I. Brener, W. H. Knox, K. W. Goossen, and J. E. Cunningham. Shallow quantum well excitons : 2d or 3d ? *Physical Review Letter*, 70(3) :319–322, Jan 1993.

[70] A. J. Fischer, W. Shan, and G. H. Park. JJ Song, DS Kim, DS Yee, R. Horning, and B. Goldenberg. *Physical Review B*, 56 :1077, 1997.

[71] R. Zimmermann, A. Euteneuer, J. Möbius, D. Weber, M. R. Hofmann, W. W. Rühle, E. O. Göbel, B. K. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki. Transient four-wave-mixing spectroscopy on gallium nitride : Energy splittings of intrinsic excitonic resonances. *Physical Review B*, 56(20) :12722–12724, 1997.

[72] T. Aoki, G. Mohs, M. Kuwata-Gonokami, and A. A. Yamaguchi. Influence of Exciton-Exciton Interaction on Quantum Beats. *Physical Review Letters*, 82(15) :3108–3111, 1999.

[73] S. Pau, J. Kuhl, F. Scholz, V. Haerle, MA Khan, and CJ Sun. Measurement of phonon-exciton dephasing rate in GaN on sapphire by degenerate four-wave mixing. *Applied Physics Letters*, 72 :557, 1998.

[74] S. Pau, J. Kuhl, F. Scholz, V. Haerle, M. A. Khan, and C. J. Sun. Femtosecond degenerate four-wave mixing of GaN on sapphire : Measurement of intrinsic exciton dephasing time. *Physical Review B*, 56(20) :12718–12721, 1997.

[75] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. Structural evolution in epitaxial metalorganic chemical vapor deposition grown GaN films on sapphire. *Applied Physics Letters*, 67 :1541, 1995.

[76] F. A. Ponce, D. Cherns, W. T. Young, and J. W. Steeds. Characterization of dislocations in GaN by transmission electron diffraction and microscopy techniques. *Applied Physics Letters*, 69 :770, 1996.

[77] D. Zanato, S. Gokden, N. Balkan, B. K. Ridley, and W. J. Schaff. Momentum relaxation of electrons in n-type bulk GaN. *Superlattices and Microstructures*, 34(1-2) :77–85, 2003.

[78] D. C. Look and J. R. Sizelove. Dislocation Scattering in GaN. *Physical Review Letters*, 82(6) :1237–1240, 1999.

[79] H. W. Choi, J. Zhang, and S. J. Chua. Dislocation scattering in n-GaN. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4(6) :567–570, 2001.

[80] J. C. Zhang, DS Jiang, Q. Sun, J. F. Wang, Y. T. Wang, J. P. Liu, J. Chen, R. Q. Jin, J. J. Zhu, H. Yang, et al. Influence of dislocations on photoluminescence of InGaN/ GaN multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, 87 :071908, 2005.

[81] J. N. Chazalviel. Spin relaxation of conduction electrons in n-type indium antimonide at low temperature. *Physical Review B*, 11(4) :1555–1562, 1975.

[82] C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, B. Hönerlage, and P. Gilliot. Experimental investigation of excitonic spin relaxation dynamics in GaN. *Physical Review B*, 77(12) :125201, 2008.

Table des figures

1.1 Structures cristallographiques wurtzite et cubique 12

1.2 Croissance ELO. 14

1.3 Structure de bande et symétrie de la bande de valence du GaN cubique au point Γ. 17

1.4 Structure de bande et symétrie de la bande de valence du GaN hexagonal au point Γ. 19

1.5 Dépendance des énergies des excitons A, B et C du GaN hexagonal en fonction de l'énergie de l'exciton A selon le substrat utilisé à basse température (d'après [32]). 25

1.6 Règles de sélection optiques dans le GaN hexagonal 26

1.7 Forces d'oscillateur des transitions excitoniques A, B et C dans le cas d'une excitation polarisée σ. Dans ce modèle, l'intensité de la transition A est prise égale à 0.5. 27

2.1 Modèle d'exciton à 3 niveaux. 33

2.2 Évolution des populations $n_{|+1\rangle}$ et $n_{|-1\rangle}$. 34

2.3 Évolution des forces d'oscillateur pour les transitions excitoniques $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$. 35

2.4 Chaîne laser 39

2.5 Schéma de fonctionnement de l'OPA 41

2.6 Spectres et formes temporelles d'impulsions filtrées et non filtrées par le Fabry-Pérot 43

2.7 Cryostat Oxford : avec de gauche à droite : le doigt froid, le bouclier thermique et enfin l'enceinte du cryostat 44

2.8 Expérience pompe sonde polarisée 45

3.1 Réflectivité à 7 K de la série d'échantillon de GaN type wurtzite. 51

3.2 Dépendance des énergies des excitons A, B et C du GaN hexagonal en fonction de l'énergie de l'exciton A selon le substrat utilisé à basse température d'après [32]. Les points bleus sont les données expérimentales relatives à l'échantillon 2 sur saphir, les roses aux échantillons 3 et 4 et les verts à l'échantillon 5. 52

3.3 Forces d'oscillateur des transitions excitoniques A, B et C dans le cas d'une excitation polarisée σ. Dans ce modèle, l'intensité de la transition A est prise égale à 0.5. Les points bleus sont les données relatives à l'échantillon 2 sur saphir, les roses aux échantillons 3 et 4 et les verts à l'échantillon 5 obtenues lors de l'ajustement des courbes de réflectivité. 53

3.4 Photoluminescence à 7 K de la série d'échantillon de GaN type wurtzite. 55

3.5 Photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon 1 de GaN wurtzite. 56

3.6 Spectre de réflectivité à 7 K de l'échantillon de GaN cubique. 57

3.7 Photoluminescence à 7 K de l'échantillon de GaN cubique. 58

4.1 Spectres de réflexion de la sonde sur l'échantillon et de la pompe. . . . 60

4.2 Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompe et sonde pour un retard de 1ps (échantillon 1 à 10 K). Les lignes en pointillées indiquent les positions des excitons sur les spectres de réflexion linéaire. 61

4.3 Règles de sélection et partage de la bande de conduction 62

4.4 Structure de bande d'un semiconducteur à gap direct au point Γ de la zone de Brillouin . Les courbes rouge et bleue réprésentent le poids, en fonction de $\mathbf{k}$, des états de conduction et de valence à partir desquels est construite la fonction d'onde excitonique. 63

4.5 Représentation du carré des coefficients du développement de la fonction enveloppe du trou $\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$ sur la base des fonctions de Bloch associées à chacune des sous bandes de valence en $k_{\pm}=0$. 64

4.6 Modèle à 5 niveaux représentant les règles de sélection pour les transitions biexcitoniques dans le cas de lumière polarisée. $E_{exciton}$ est l'énergie de résonance excitonique du niveau 1s et $\Delta_{biexciton}$ l'énergie de liaison du biexciton. 65

4.7 Modèle à 4 niveaux décrivant les dynamiques de recombinaison et de thermalisation d'un système excitonique simple 66

4.8 Modèle à 8 niveaux décrivant les dynamiques de recombinaison et de thermalisation d'un système excitonique contenant deux excitons (A et B). 68

4.9 Évolution temporelle du signal de réflectivité différentielle intégrée spectralement pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire. (échantillon 1 à 10 K) 69
4.10 Résultats de la référence [7] (voir texte) : spectre de mélange à quatre ondes pris à un retard de 0 ps et signal de mélange à quatre ondes en fonction du retard pour les excitons A et B à 10 K. 71
4.11 Résultats de la référence [8] (voir texte) : évolution temporelle de l'intensité de réflexion à 15 K. I^+ correspond à une excitation circulairement polarisée droite et I^- à une excitation circulairement polarisée gauche. L'exciton lié à un accepteur est excité en résonance. 72
4.12 Résultats de la référence [6] (voir texte) : évolution temporelle de l'intensité de réflexion à 150 K. I^+ correspond à une excitation circulairement polariséé droite et I^- à une excitation circulairement polarisée gauche. 73
4.13 Spectres de réflectivité différentielle pris pour différents retards négatifs entre la pompe et la sonde (l'impusion pompe arrive après la sonde). Les lignes en pointillées indiquent les positions des excitons sur les spectres de réflexion linéaire (échantillon 1 à 10 K). 76
4.14 Évolution temporelle de la réflexion différentielle intégrée spectralement pour des retards entre la pompe et la sonde négatifs pour les excitons A et B (ronds noirs) et leurs ajustement (traits rouges) par une exponentielle. (échantillon 1 à 10 K) 78

5.1 Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompes et sondes pour les échantillons 2, 3 et 4 pour un retard fixe d'environ 0.2 ps à 10 K. 83
5.2 Écart énergétique $|\Delta_{AB}|$ calculé (courbe rouge) et expérimental (étoiles) et élargissement de la transition excitonique A (valeurs expérimentales) Γ_A (ronds) en fonction de l'énergie de l'exciton A. Le trait en pointillé représente un guide pour l'œil. 87
5.3 Taux de polarisation circulaire mesuré à l'énergie de la transition excitonique A pour les échantillon 1, 2, 3 et 4 en fonction de la quantité réduite élargissement de la transition sur l'écart énergétique entre les excitons A et B à 10 K. La ligne en pointillé est un guide pour l'œil. . . 88
5.4 Évolution temporelle, intégrée spectralement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire à 10 K pour l'échantillon 2. 89
5.5 Évolution temporelle, intégrée spectralement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire à 10 K pour l'échantillon 3. 90

5.6 Évolution temporelle, intégrée spectralement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire à 10 K pour l'échantillon 4. 91
5.7 Temps de relaxation de spin en ps des électrons, trous lourds ainsi que des trous légers ou des trous de la bande split-off en fonction de l'élargissement de la transition excitonique A à 10 K. 94
5.8 Ajustements des temps de relaxation de spin des électrons, trous lourds ainsi que des trous légers ou des trous de la bande splitt-off en fonction de l'élargissement de la transition excitonique A à 10 K. 94
5.9 Évolution temporelle, intégrée spectrallement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire pour l'échantillon 5. 96
5.10 Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompes et sondes pour un retard fixe d'environ 0.2 ps pour l'échantillon 2 à 30 K et à 50 K. 97
5.11 Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompes et sondes pour un retard fixe d'environ 0.2 ps pour l'échantillon 3 à 30 K et à 50 K. 98
5.12 Évolution temporelle, intégrée spectrallement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire, pour l'échantillon 2 à 30 K et à 50 K. . 100
5.13 Évolution temporelle, intégrée spectrallement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire pour l'échantillon 3 à 30 K et à 50 K. . 101
5.14 Temps de relaxation de spin (en ps) des électrons, trous lourds et des trous légers en fonction de la température pour l'échantillon 2. 102
5.15 Temps de relaxation de spin en ps des électrons, trous lourds et des trous de la bande splitt-off en fonction de la température pour l'échantillon 3. 103

6.1 Expérience de photoluminescence résolue en temps. 106
6.2 Évolutions temporelles de l'intensité totale de photoluminescence au niveau des pics dus à la phase hexagonale et à la phase cubique et à l'émission des transitions de paire Donneur/Accepteur. (Échantillon GaN cubique 20 K, réalisé à Toulouse) 108
6.3 Réflectivité et photoluminescence à 7 K de l'échantillon de GaN cubique et spectre de la pompe utilisée pour exciter l'échantillon. 109
6.4 Spectres de réflectivité différentielle en configurations co- et contra-polarisée des impulsions pompes et sondes pour un retard fixe de 0.2 ps pour l'échantillon de GaN cubique à 7 K. 110

6.5 Évolution temporelle, intégrée spectrallement du signal de réflectivité différentielle pour des configurations des faisceaux pompe et sonde polarisées co- et contra circulaire (Échantillon GaN cubique 7 K). 111
6.6 Régles de sélection et intensités relatives des transitions dans le cas d'une structure blende de zinc. 112
6.7 Évolution temporelle de la polarisation circulaire (Échantillon GaN cubique 7 K). 113
6.8 Résultats de la référence [9] (voir texte) : évolution temporelle de la polarisation de spin à 30 K. 114
6.9 Spectres de réflectivité différentielle pris pour différents retards négatifs entre la pompe et la sonde (l'impulsion pompe arrive après la sonde). (Échantillon GaN cubique 7 K) 115
6.10 Évolution temporelle de la réflexion différentielle intégrée spectralement pour des retards entre la pompe et la sonde négatifs (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge) par une exponentielle (Échantillon GaN cubique 7 K). 116

Liste des tableaux

1.1 Paramètres de maille a et coefficients de dilatation α pour GaN hexagonal et ses substrats [12, 13]. 15
1.2 Énergies de bande interdite de GaN dans les phases cubique et hexagonale à basse température [17, 18]. 16
1.3 Paramètres de la bande de valence et potentiels de déformation de GaN mesurés d'après [31]. 24

3.1 Énergies des excitons A, B et C pour les cinq échantillons de GaN wurtzite. 56

5.1 Taux de polarisation circulaire pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 à 10 K. 85
5.2 Temps de relaxation de spin en ps des électrons, trous lourds et des trous légers (ou de la bande split-off) et temps de vie des excitons pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 à 10 K. 92
5.3 Temps de relaxation de spin en ps pour l'échantillon 2 en fonction de la température. 99
5.4 Temps de relaxation de spin en ps pour l'échantillon 3 en fonction de la température. 102

Table des matières

Introduction **7**

1 Propriétés du nitrure de gallium **11**
1.1 Structure cristallographique 12
1.2 Croissance épitaxiale et phénomènes de contraintes engendrés 13
1.2.1 Épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques 13
1.2.2 Croissance par reprise d'épitaxie latérale - ELO 14
1.2.3 Épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures 15
1.2.4 Épitaxie par jet moléculaire 15
1.2.5 Les substrats et les effets de contraintes résiduelles 15
1.3 Structure de bande 16
1.3.1 GaN cubique 16
1.3.2 GaN hexagonal 18
1.3.3 Description de la bande de valence du GaN hexagonal 18
1.3.4 Effets des contraintes 21
1.4 Les excitons 21
1.5 Propriétés optiques et règles de sélection 23
1.5.1 Modèle classique de la fonction diélectrique 23
1.5.2 Contrainte et évolution des énergies excitoniques 23
1.5.3 Règles de sélection optique et force d'oscillateur 24
1.6 Relaxation de spin 27
1.6.1 Mécanisme de D'Yakonov-Perel 28
1.6.2 Mécanisme de Elliott-Yafet 28
1.6.3 Mécanisme de Bir-Aronov-Pikus 28
1.6.4 Relaxation par phonons 28
1.6.5 Relaxation via l'interaction hyperfine avec les spins nucléaires . 29
1.6.6 Relaxation des trous dans la bande de valence 29

2 Dispositifs expérimentaux **31**
2.1 L'expérience pompe-sonde 32
2.1.1 Signaux de l'expérience pompe-sonde pour des retards positifs . 32

2.1.2 Signaux de l'expérience pompe-sonde pour des retards négatifs . 35
2.2 Matériel utilisé . . . 39
2.2.1 Sources lasers d'excitation . . . 39
2.2.2 Système cryogénique . . . 43
2.2.3 Détection par caméra CCD et spectromètre . . . 43
2.3 Montage pompe-sonde . . . 44
2.3.1 Mise en œuvre pour les échantillons de GaN hexagonal . . . 44
2.3.2 Mise en œuvre pour l'échantillon de GaN cubique . . . 46

3 Les échantillons 47
3.1 Échantillons de GaN wurtzite . . . 48
3.1.1 Propriétés optiques linéaires . . . 48
3.1.2 Récapitulatif des énergies de transitions excitoniques . . . 56
3.2 GaN cubique . . . 57
3.2.1 Réflectivité . . . 57
3.2.2 Photoluminescence . . . 58

4 Relaxation de spin dans le GaN hexagonal à basse température 59
4.1 Réflectivité différentielle résolue spectralement . . . 60
4.1.1 Création d'une population polarisée en spin . . . 60
4.1.2 Biexciton et retournement en bloc du spin de l'exciton . . . 63
4.2 Dynamique de relaxation de spin . . . 65
4.2.1 Modélisation des déclins . . . 66
4.2.2 Étude des déclins de réflexion différentielle . . . 69
4.3 Comparaison avec d'autres résultats expérimentaux de la littérature . . 71
4.4 Temps de cohérence excitonique . . . 76
4.5 Conclusion . . . 79

5 Effets de la structure de la bande de valence et de la température 81
5.1 Introduction . . . 82
5.2 Effet de la structure de la bande de valence . . . 82
5.2.1 Réflectivité différentielle résolue spectralement . . . 82
5.2.2 Étude des déclins de réflectivité différentielle . . . 87
5.2.3 Un cas particulier : l'échantillon 5 . . . 95
5.3 Effet de la température . . . 97
5.3.1 Réflectivité différentielle en fonction de la température . . . 97
5.3.2 Déclins de réflectivité différentielle en fonction de la température 99
5.4 Conclusion . . . 103

6 Dynamique dans GaN cubique **105**
6.1 Expériences de photoluminescence résolue en temps 106
6.1.1 Dispositif expérimental 106
6.1.2 Résultats 107
6.2 Expériences pompe-sonde 109
6.2.1 Relaxation de spin 110
6.2.2 Temps de cohérence excitonique 115

Conclusion **119**

Par des méthodes de spectroscopie ultra-rapide, nous avons étudié la relaxation de spin excitonique dans des couches de GaN épitaxiées sur des substrats de saphir et SiC. En nous appuyant sur les règles de sélection pour les transitions optiques, nous avons utilisé des impulsions laser polarisées ultra-courtes ($\sim$ 100 fs) pour réaliser l'orientation optique des populations excitoniques et étudier leur évolution temporelle. Nous déduisons, de l'observation d'une transition induite exciton-biexciton, que le processus de Bir-Aronov-Pikus, qui met en jeu la relaxation en bloc du spin de l'exciton, joue un rôle négligeable par rapport à la relaxation du spin des porteurs individuels. En outre, nous montrons que la grande densité de dislocations traversantes, générées pendant l'hétéroépitaxie de GaN sur un substrat désaccordé en paramètre de maille, favorise la relaxation de spin via le mécanisme d'Elliott-Yafet. La dépendance en température de la dynamique de spin vient conforter cette interprétation. Nous montrons également que la structure de la bande de valence a une forte influence sur la relaxation du pseudo-spin du trou. En particulier, celle-ci est ralentie lorsque l'éclatement en énergie ΔE_{AB} entre les bandes de trous -lourd et -léger est supérieur à l'élargissement inhomogène Γ des transitons excitoniques. Un fort taux de polarisation circulaire de DR/R ($\sim$ 50%) est également déterminé dans ce cas. Au contraire, lorsque $\Gamma > \Delta E_{AB}$, les résonances A et B se recouvrent et le système est alors équivalent à une structure blende de zinc dans laquelle le sommet de la bande de valence est quatre fois dégénéré. Le taux de polarisation de DR/R est alors plus faible ($\sim$ 10%) et les temps de relaxation de spin plus courts.

Mots Clés : Nitrure de Gallium, dynamique de spin, processus de relaxation, excitons, dislocation, effets de contrainte, spectroscopie pompe-sonde

Using ultrafast spectroscopy techniques, we have investigated the excitonic spin relaxation in GaN epilayers grown on sapphire and SiC substrates. According to the selection rules for optical transitions, we use circularly polarized ultrashort ($\sim$ 100 fs) laser pulses to achieve optical orientation of exciton populations and study their temporal evolution. We demonstrate from the observation of an exciton-biexciton induced transition that the Bir-Aronov-Pikus process, which implies relaxation of the excitonic spin as a whole, gives a negligible contribution with respect to the spin relaxations of the individual carriers. On the opposite, from the temperature dependence of the spin dynamics, we demonstrate that the high density of threading dislocations, generated during the heteroepitaxy of GaN on subtrates with unmatched lattice parameters, enhances the spin relaxation rate through the Elliott-Yafet mechanism. In agreement with the Elliott-Yafet mechanism, the momentum relaxation rate increases with increasing temperature. We show also that the valence-band structure has a strong influence on the hole-spin relaxation. In particular, we measure that the hole-spin relaxation is slowed down when the splitting ΔE_{AB} between the heavy hole and the light hole bands is larger than the broadening Γ of the excitonic transitions. A strong DR/R polarization rate ($\sim$ 50%) is also determined, in this case, as already observed in uniaxially-stressed cubic semiconductors. On the contrary, when $\Gamma > \Delta E_{AB}$, the A and B resonances overlap and the system is equivalent to a zinc-blende structure where the top of the valence band is four-fold degenerate. The DR/R polarization rates are then weaker ($\sim$ 10%) and the spin relaxation time constants become very short.

Keywords : Gallium Nitride, spin dynamics, relaxation process, excitons, dislocation, strain effect, pump-probe spectroscopy