

les super-réseaux semiconducteurs

La physique des semiconducteurs est une branche de la physique des solides qui est étudiée depuis plusieurs dizaines d'années, ce qui a permis de comprendre les propriétés de nombreux matériaux dont certains sont maintenant technologiquement importants. Les super-réseaux sont des structures

artificielles obtenues par empilement de couches dont les épaisseurs peuvent être aussi faibles qu'une dizaine d'Angströms. L'existence de ces très faibles dimensions a des conséquences sur la quantification du mouvement électronique et mène à l'observation de propriétés inhabituelles et originales.

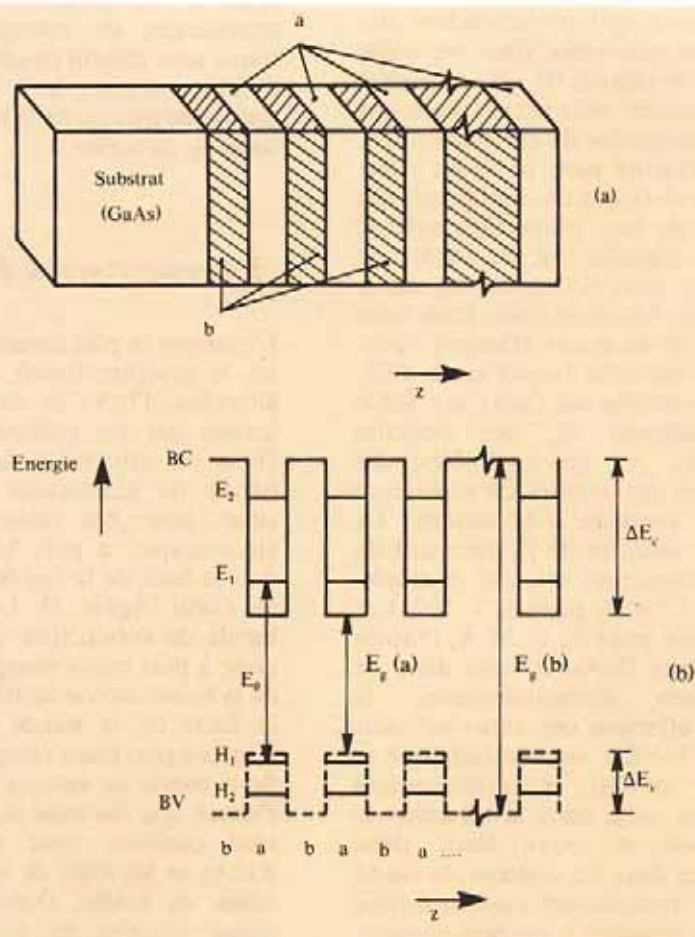


Fig. 1 - a) Super-réseau formé de couches minces alternées de deux semiconducteurs différents, a et b, déposées sur un substrat. L'épaisseur totale du super-réseau peut aller jusqu'à 1 ou 2 μm , et celle du substrat est généralement de l'ordre de 500 μm .

b) Variation de l'énergie des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) dans un super-réseau dans la direction z perpendiculaire au plan des couches. Les énergies des sous-bandes de conduction et de valence représentées ici sont E_1 , E_2 et H_1 , H_2 . La bande interdite du super-réseau est $E_0 = E_1 - H_1$. Dans le cas des structures $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, les semiconducteurs a et b sont respectivement GaAs et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, le substrat étant du GaAs.

Ce sont les progrès effectués dans le domaine des techniques de fabrication par épitaxie des matériaux semiconducteurs qui ont permis d'élaborer et de développer de nouvelles microstructures proposées en 1970 par Esaki et Tsu. Il s'agit des super-réseaux qui sont, comme le montre schématiquement la figure 1a, des systèmes constitués d'un empilement de couches minces alternées de deux semiconducteurs différents, a et b, dont les épaisseurs respectives, d_a et d_b , sont très faibles (comprises entre dix et trois cents Angströms environ), inférieures ou comparables à la longueur d'onde de de Broglie λ_D des électrons ou à leur libre parcours moyen. Il faut s'attendre à l'apparition de nouveaux effets quantiques qui vont transformer la structure électronique des matériaux semiconducteurs utilisés.

Tout semiconducteur possède une bande d'énergie interdite, E_g , séparant la bande de conduction de la bande de valence, respectivement vide et pleine d'électrons au zéro absolu. Chacun des deux matériaux semi-conducteurs utilisés dans un super-réseau a une bande interdite de largeur différente, ce qui produit, dans une telle structure, un potentiel périodique à une dimension dans la direction z perpendiculaire au plan des couches, comme on peut le voir sur la figure 1b. Il y a, par conséquent, création d'une périodicité artificielle ($d = d_a + d_b$) nettement supérieure aux dimensions atomiques. La zone de Brillouin associée à cette nouvelle périodicité (d'où le nom de super-réseau donné à ces structures) est donc plus

petite que dans un cristal à trois dimensions. Lorsque d_b est suffisamment grand, on peut considérer qu'un tel système est une succession de puits quantiques indépendants dans lesquels les porteurs sont confinés. Leur mouvement est quantifié selon z , et il y a apparition d'états d'énergie discrets tels que E_1 , par exemple, qui est donc nécessairement situé à plus haute énergie que le bas de la bande de conduction habituelle du semiconducteur a . Cependant lorsque d_b diminue, le couplage par effet tunnel entre puits quantiques peut conduire à une largeur appréciable des niveaux d'énergie dans la direction z , et il y a aussi une certaine relation de dispersion de l'énergie en fonction de la composante k_z du vecteur d'onde électronique. Pour ces raisons, il est beaucoup plus correct de considérer qu'il y a création, dans ces structures, de sous-bandes de conduction (E_1, E_2, \dots) et de valence (H_1, H_2, \dots) et non pas de niveaux d'énergie discrets. Le mouvement des porteurs n'est pas évidemment quantifié dans le plan x, y des couches, et il existe une relation de dispersion de l'énergie en fonction des composantes k_x et k_y du vecteur d'onde des électrons, comme celle des bandes d'énergie dans les semiconducteurs massifs ou tridimensionnels classiques.

Il existe, à l'heure actuelle, essentiellement deux types de super-réseaux, I et II, généralement fabriqués par épitaxie par jets moléculaires. Cette méthode d'élaboration de matériaux semiconducteurs, qui est technologiquement délicate, est particulièrement bien adaptée à la fabrication de super-réseaux car elle permet d'obtenir une très bonne qualité cristalline et une remarquable raideur d'interface puisqu'il est possible de passer d'un matériau à l'autre sur une épaisseur d'une couche atomique.

les super-réseaux de type I

Le représentant le plus ancien et le plus connu de ce type de structure est constitué par des couches minces alternées de GaAs et d'un alliage semiconducteur, $Al_xGa_{1-x}As$, déposées sur un substrat de GaAs. Ce cas correspond en fait à la situation décrite sur la figure 1, où les couches de GaAs sont donc des puits de potentiel pour les électrons et pour les trous qui peuvent être considérés comme des particules ayant une charge positive égale à celle de

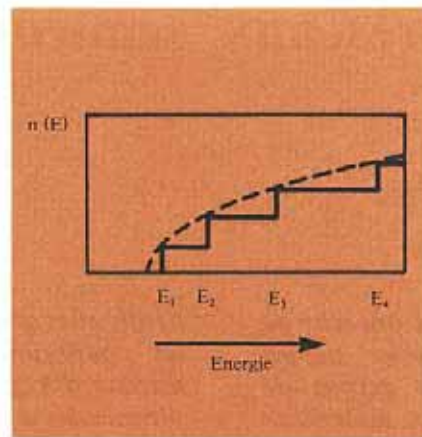


Fig. 2 - Densité d'états $n(E)$ d'un système électronique idéal à deux dimensions en fonction de l'énergie (traits pleins). E_1, E_2, \dots sont les énergies des première, seconde... sous-bandes de conduction. La courbe en tirets représente $n(E)$ dans un système usuel à trois dimensions.

l'électron et qui correspondent aux états vacants créés dans les sous-bandes de valence (H_1, H_2, \dots) lorsque des électrons sont excités vers une des sous-bandes de conduction (E_1, E_2, \dots). D'autre part, la masse effective des électrons de conduction, qui résulte de leur interaction avec le réseau cristallin, est de l'ordre de $0.07 m_0$ dans GaAs, où m_0 est la masse de l'électron libre. Pour cette valeur de la masse effective l'interaction par effet tunnel entre différentes couches de GaAs est faible si l'épaisseur d_b des couches d' $Al_xGa_{1-x}As$, qui sont donc des barrières de potentiel, est supérieure à une centaine d'Angströms. La largeur calculée de E_1 résultant de cette interaction est, par exemple, égale à 1.5 meV pour $d_b = 100 \text{ \AA}$ et à 40 meV pour $d_b = 30 \text{ \AA}$. D'autre part, dans GaAs comme dans de nombreux semiconducteurs, la masse effective des trous est plus grande ($\sim 0.3 m_0$), de sorte que la largeur de H_1 est pratiquement toujours nulle dans la direction z . Electrons et trous étant donc confinés dans les couches de GaAs et leur mouvement étant quantifié dans la direction z , on peut considérer que ces systèmes sont bidimensionnels. Les densités d'états correspondantes doivent être, par conséquent, en marches d'escalier, comme le montre schématiquement la figure 2 dans le cas des électrons où la première marche correspond à E_1 , la seconde à E_2, \dots . Cette propriété doit pouvoir être mise en évidence dans des expériences d'absorption optique: à cause de règles de sélection, on s'attend à pouvoir

passer par absorption de lumière de H_1 à E_1 , de H_2 à E_2, \dots , et le spectre d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents doit refléter la densité d'états en marches d'escalier. Il doit aussi être correctement déplacé vers les hautes énergies, par rapport à celui obtenu dans des échantillons massifs de GaAs où l'effet de confinement des porteurs n'existe évidemment pas. Les premières expériences de ce type ont été réalisées à basse température (2 K) en 1974 et ont donné une excellente preuve de la bidimensionalité de ces structures. De l'analyse de ces expériences d'absorption optique, on peut aussi déterminer comment la différence de largeur de bande interdite $E_g(b) - E_g(a)$ se répartit entre les discontinuités ΔE_c et ΔE_v des extrema des bandes de conduction et de valence (figure 1b). D'autres résultats intéressants ont été obtenus sur les super-réseaux de type I, en particulier dans des expériences de transport électronique sous champ magnétique, mais il faut souligner qu'il n'existe pas encore de mesure de la largeur de E_1 dans la direction z .

les super-réseaux de type II

L'exemple le plus caractéristique est ici le système formé de couches alternées d'InAs et de GaSb épitaxiées sur un substrat de GaSb. Dans ces structures, le bas de la bande de conduction d'InAs est situé, pour des raisons d'affinité électronique, à plus basse énergie que le haut de la bande de valence de GaSb (figure 3). Le bas de la bande de conduction de GaSb est donc à plus haute énergie que celui de la bande de conduction d'InAs, et le haut de la bande de valence d'InAs à plus basse énergie que celui de la bande de valence de GaSb. Il s'ensuit que les états de conduction sont confinés dans les couches d'InAs et les états de valence dans celles de GaSb. D'autre part, la masse effective des électrons dans InAs est relativement petite ($0.023 m_0$), et il y a généralement des interactions fortes entre les couches successives d'InAs. Il en résulte que la largeur de la première sous-bande de conduction dans la direction z peut être de plusieurs dizaines de meV, même pour des épaisseurs de GaSb de 150 ou 200 \AA . Quant à la première sous-bande de valence, sa largeur est le plus souvent négligeable car, comme dans GaAs, la masse

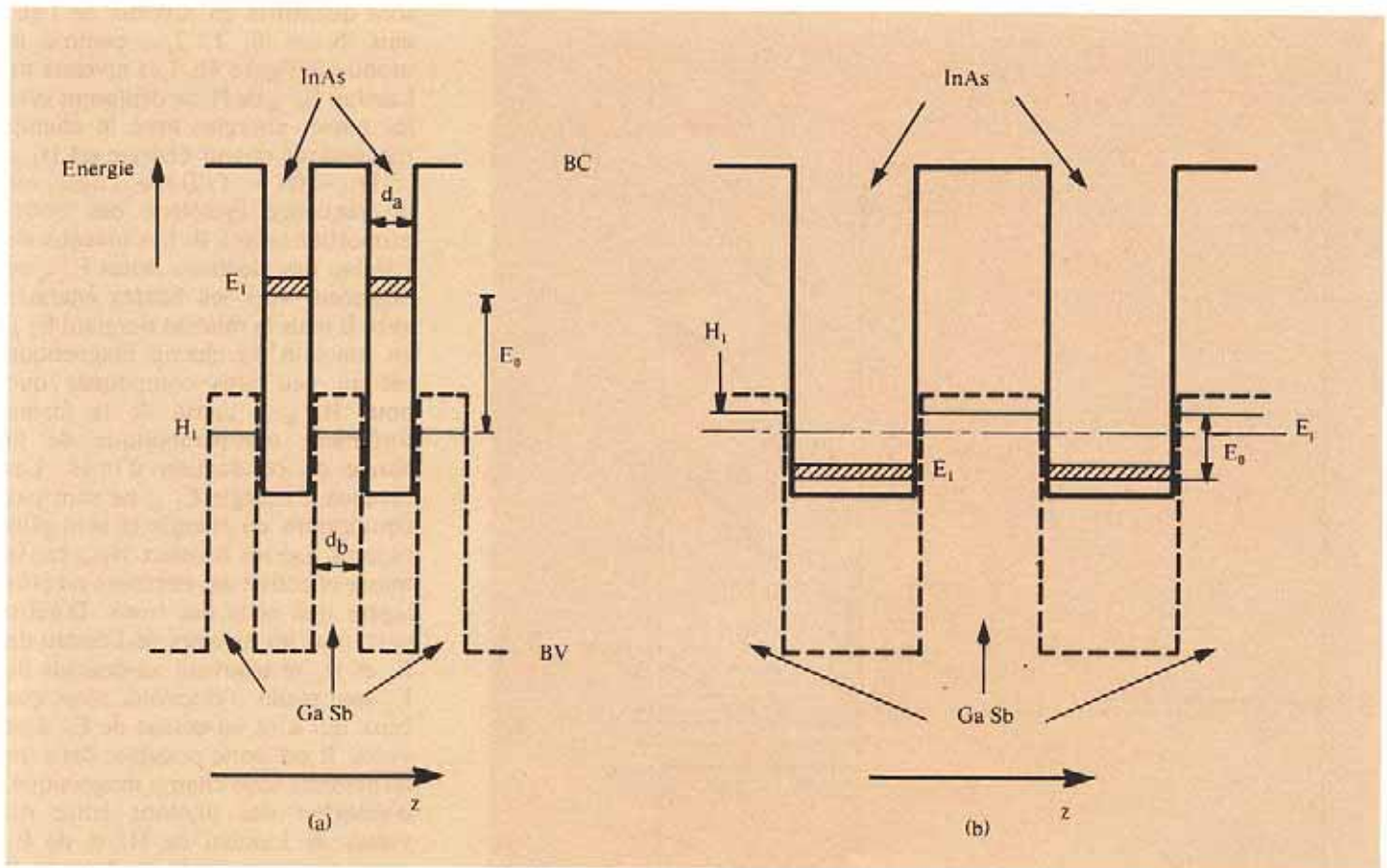


Fig. 3 - Variation selon z de l'énergie des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) dans un super-réseau InAs-GaSb. Les valeurs de la bande interdite sont respectivement 410 et 810 meV pour InAs et GaSb massifs; (a) phase semiconductrice; (b) phase semimétallique.

effective des trous dans GaSb est assez grande ($0.33 m_0$).

Le confinement des états de conduction dans InAs et de ceux de valence dans GaSb est à l'origine d'un effet tout à fait unique: lorsque l'épaisseur des couches devient supérieure à une centaine d'Angströms, les super-réseaux InAs-GaSb présentent une transition semiconducteur-semimétal (figure 3). En effet, quand l'épaisseur des couches augmente, la première sous-bande de conduction, E_1 , descend alors que la première sous-bande de valence, H_1 , monte en première approximation comme dans le cas d'un simple puits quantique. Pour une épaisseur plus grande que 100 Å environ, H_1 est à plus haute énergie que E_1 , et on est alors dans une situation semimétallique. Cependant que dans la phase semiconductrice (figure 3a), la bande interdite du super-réseau, $E_0 = E_1 - H_1$, est positive, elle est négative dans la phase semimétallique (figure 3b). Dans ce cas, des électrons sont transférés des états pleins de plus haute énergie, c'est-à-dire H_1 , vers les états vides de plus basse énergie, c'est-à-dire E_1 , de manière à ce que le niveau de

Fermi, E_F , qui est l'énergie au-delà de laquelle les états sont vides d'électrons à $T = 0$, soit constant à travers toute la structure. Ceci implique évidemment que E_F soit situé entre E_1 et H_1 .

Dans ces deux phases, des expériences de transport et d'optique ont donné des résultats fort intéressants. Les expériences d'optique étudient la luminescence dans la phase semiconductrice et la magnéto-absorption dans l'infra-rouge lointain dans la phase semi-métallique.

Les expériences de luminescence ont été réalisées sur des super-réseaux dans lesquels les épaisseurs des couches d'InAs et de GaSb étaient typiquement de 30 Å. Par absorption de photons d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite E_0 du super-réseau, des électrons sont excités de H_1 vers E_1 . Le système doit ensuite retourner dans son état fondamental, et différents processus peuvent être envisagés pour ce faire, comme par exemple la recombinaison radiative des électrons de E_1 avec les trous de H_1 . Dans ces structures, électrons et trous sont séparés spatialement, mais l'absorption et l'émission de

photons par recombinaison radiative sont quand même possibles. En effet, les fonctions d'onde des états de conduction pénètrent un peu dans les couches de GaSb, et le recouvrement électronique, même s'il est faible, n'est pas nul. Cette recombinaison bande à bande entre E_1 et H_1 a été mise en évidence par l'étude de la forme spectrale de la principale raie de luminescence observée entre 1.5 et 300 °K. La position du spectre, qui est fixée par les valeurs de E_1 et H_1 , est en très bon accord avec les résultats théoriques obtenus pour ces paramètres en calculant la structure de bande de ces super-réseaux par la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Cette expérience montre bien que les états de conduction sont confinés dans les couches d'InAs et ceux de valence dans les couches de GaSb.

Par ailleurs, il existe dans le spectre de luminescence de ces systèmes une petite structure située à plus basse énergie que la principale raie de luminescence. Ceci indique qu'il existe certainement des états situés dans la bande interdite du super-réseau et pouvant participer à la

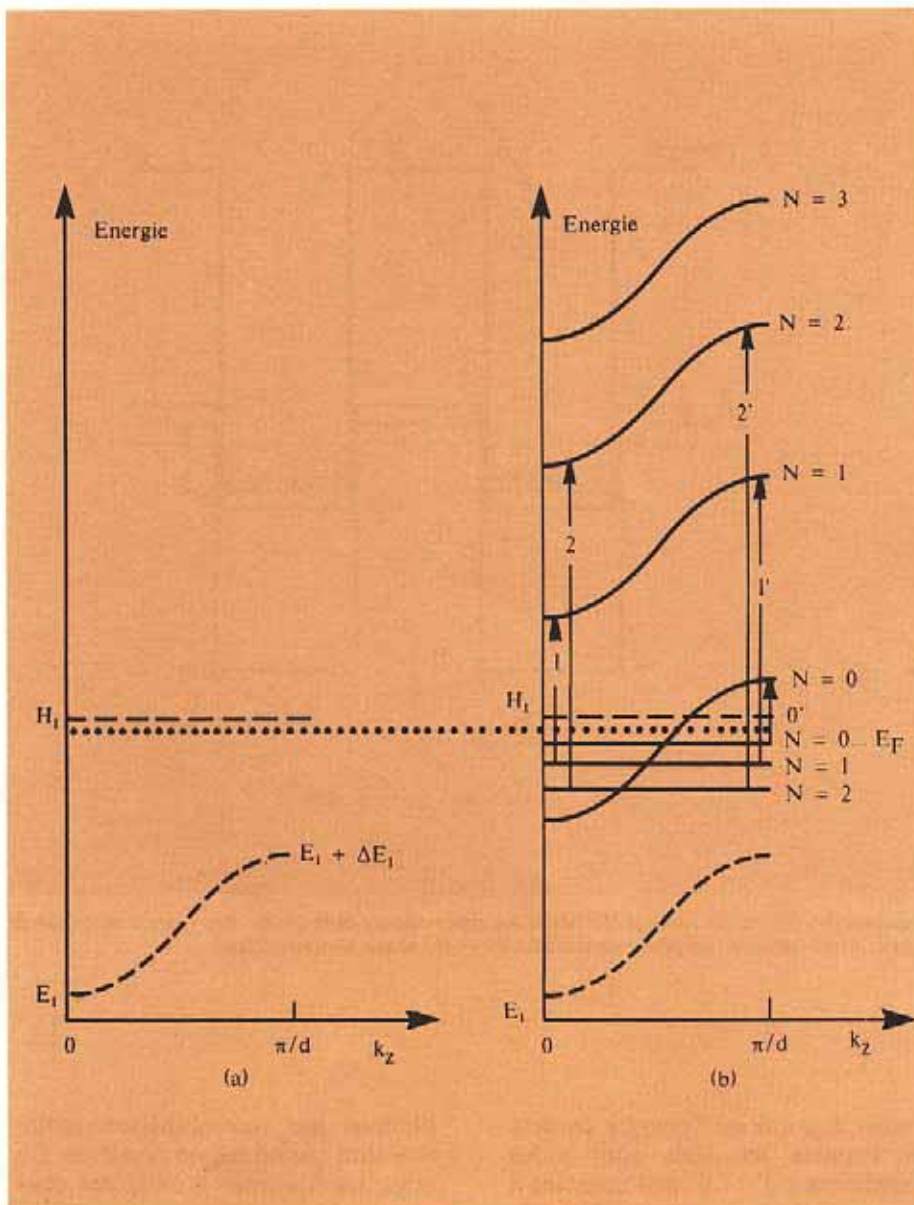


Fig. 4 - a) Structure de bandes d'un super-réseau InAs-GaSb dans la phase semimétallique, à champ magnétique B nul dans la direction \$k_z\$, \$\pi/d\$ correspondant au bord de la zone de Brillouin du super-réseau. Le niveau de Fermi, \$E_F\$, est situé entre \$H_1\$ et \$E_1\$.

b) Les sous-bandes de conduction et de valence sont représentées en tirets à \$B=0\$. Sous champ magnétique, les sous-bandes de conduction et de valence sont quantifiées en niveaux de Landau, \$E_{1,N}\$ et \$H_{1,N}\$, avec \$N=0, 1, 2, \dots\$ (traits pleins). Les transitions optiques possibles par absorption de photons depuis des niveaux de Landau de \$H_1\$ vers des niveaux de Landau de \$E_1\$ sont notées \$1, 2, \dots\$ à \$k_z=0\$, et correspondent pour \$H_{1,N}\$ et \$E_{1,N}\$, à des valeurs de \$N\$ égales à \$1, 2, \dots\$. Des transitions analogues (\$0', 1', 2', \dots\$) sont aussi possibles à \$k_z=\pi/d\$.

recombinaison radiative des électrons et des trous. Ces états correspondent peut-être à l'existence de défauts d'interface dus à des variations irrégulières de l'épaisseur de chaque couche. Il est en fait assez facile de montrer théoriquement que ces défauts peuvent donner lieu à des états liés dans la bande interdite \$E_0\$, et de telles variations d'épaisseur ont d'ailleurs été observées dans des super-réseaux GaAs-Al_xGa_{1-x}As au moyen d'expériences de rayons X et de microscopie électronique.

Les expériences de magnéto-absorption dans l'infra-rouge lointain réali-

sées dans la phase semimétallique (figure 3b) étudient l'effet d'un champ magnétique B, appliqué perpendiculairement au plan des couches, sur la structure de bandes du super-réseau schématiquement représentée sur la figure 4a pour \$B=0\$. La sous-bande de conduction \$E_1\$ présente une largeur \$\Delta E_1\$ dans la direction \$k_z\$ alors que la sous-bande de valence \$H_1\$ est essentiellement plate. Puisqu'il est ici question de la phase semimétallique, \$H_1\$ est à plus haute énergie que \$E_1\$, le niveau de Fermi, \$E_F\$, étant donc entre \$E_1\$ et \$H_1\$. Lorsqu'on applique un champ magnétique dans la direction \$z\$, \$E_1\$ et \$H_1\$

sont quantifiés en niveaux de Landau, \$N=0, 1, 2, \dots\$, comme le montre la figure 4b. Les niveaux de Landau \$H_{1,N}\$ de \$H_1\$ se déplacent vers les basses énergies avec le champ magnétique et leur énergie est \$H_{1,N} = H_1 - (N + 1/2) \hbar \omega_c\$, où \$\omega_c\$ est la fréquence cyclotron des trous, proportionnelle à B. Les niveaux de Landau des électrons notés \$E_{1,N}\$ se déplacent vers les hautes énergies avec B mais la relation donnant \$E_{1,N}\$ en fonction du champ magnétique est un peu plus compliquée que pour \$H_{1,N}\$ à cause de la forme fortement non-parabolique de la bande de conduction d'InAs. Les niveaux d'énergie \$E_{1,N}\$ ne sont pas équidistants en énergie et sont plus espacés que les niveaux \$H_{1,N}\$ car la masse effective des électrons est plus légère que celle des trous. D'autre part, tous les niveaux de Landau de \$E_1\$ et \$H_1\$ se trouvant au-dessous de \$E_F\$ sont pleins d'électrons, alors que ceux qui sont au-dessus de \$E_F\$ sont vides. Il est donc possible, dans un tel système sous champ magnétique, d'absorber des photons entre niveaux de Landau de \$H_1\$ et de \$E_1\$ respectivement situés en-dessous et au-dessus de \$E_F\$, ce qui correspond aux transitions notées \$1, 2, \dots\$ et \$0', 1', 2', \dots\$ sur la figure 4b. Ne figurent ici que des transitions à \$k_z=0\$ et \$k_z=\pi/d\$, car ces points de la zone de Brillouin correspondent à un maximum de la densité d'état et donnent des raies en magnéto-absorption. On observe une absorption de photons chaque fois que leur énergie \$h\nu\$ est égale à celle d'une des transitions schématisées sur la figure 4 (b), c'est-à-dire chaque fois que \$h\nu = E_{1,N} - H_{1,N}\$ avec \$E_{1,N} > E_F\$ et \$H_{1,N} < E_F\$. Par ailleurs, lorsqu'on balaye le champ magnétique, on peut suivre le déplacement spectral des différents niveaux de Landau.

Ces expériences de magnéto-absorption ont été réalisées à 1.5 °K sur des super-réseaux InAs-GaSb dans lesquels les épaisseurs de couches étaient typiquement égales à 120 Å, donc supérieures à l'épaisseur correspondant à la transition semiconducteur-semimétal (~100 Å). Le champ magnétique pouvait être balayé de 0 à 18 Teslas, et les longueurs d'onde infrarouges utilisées étaient fournies par un laser moléculaire et comprises entre 70 et 1217 \$\mu\$m. Sur la figure 5, sont représentés des résultats typiques donnant l'énergie de chaque maximum d'absorption observé, c'est-à-dire de chaque transition, en fonction de B. Il est ensuite possible d'interpréter ces expériences à partir

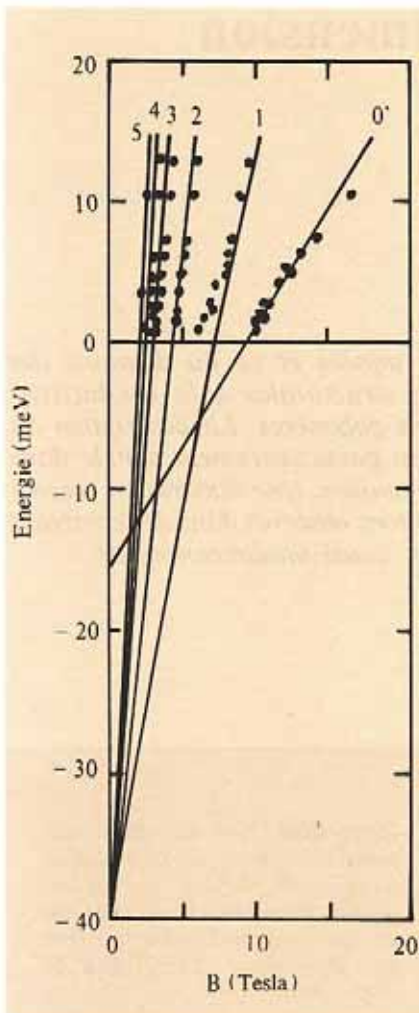


Fig. 5 - Les points donnent l'énergie des transitions observées en fonction de B dans des expériences d'absorption optique, et les traits pleins correspondent aux courbes théoriques obtenues à partir d'un modèle simple. Celles qui sont notées 1, 2, 3... correspondent, comme sur la Fig. 4 (b), à des transitions à $k_z = 0$ allant de niveaux de Landau $H_{1,N}$ vers des niveaux de Landau $E_{1,N}$ avec $N = 1, 2, 3...$ De même, la courbe 0' est due à des transitions analogues à $k_z = \pi/d$ avec $N = 0$.

d'un modèle relativement simple tenant compte des particularités de ces structures, et on obtient les

courbes théoriques qui sont données sur la figure 5 et qui sont en bon accord avec l'expérience. Celles qui sont notées 1, 2... correspondent à des transitions à $k_z = 0$ analogues à celles qui sont schématisées sur la figure 4 (b), et convergent à $B = 0$ vers une énergie négative égale à $E_1 - H_0$ montrant bien le caractère semimétallique du super-réseau puisque sa bande interdite, E_0 , est donc négative. La courbe 0' est relative à des transitions à $k_z = \pi/d$ (figure 4b), et converge aussi vers une énergie négative à $B = 0$, égale à $E_1 - H_1 + \Delta E_1$, ce qui permet de déterminer la largeur de la première sous-bande de conduction, mettant ainsi bien en évidence le caractère super-réseau de ces structures. L'analyse des expériences donne aussi les énergies E_1 et H_1 à $k_z = 0$ et $B = 0$. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théoriques de E_1 , H_1 et ΔE_1 . De plus, ce type d'expérience permet d'observer des transitions de résonance cyclotron électroniques, c'est-à-dire entre le dernier niveau de Landau de E_1 plein d'électrons et le premier niveau de Landau vide. De ceci, on tire facilement la masse effective cyclotron des électrons, montrant en particulier que les états de conduction sont bien confinés dans les couches d'InAs. Cette méthode s'est donc révélée très puissante pour étudier les systèmes InAs-GaSb dans leur phase semimétallique, donnant des informations quantitatives sur leur structure électronique qu'aucune autre technique n'a permis d'atteindre jusqu'à présent.

De nombreux problèmes fondamentaux restent encore à éclaircir. Il serait intéressant de développer dans ces systèmes l'étude des impuretés, donneurs et accepteurs, qu'on sait

placer dans des couches de quelques dizaines d'Angströms d'épaisseur, alors que le rayon de Bohr de l'électron d'un donneur peut être de plusieurs centaines d'Angströms dans le matériau massif. De même, on ne connaît pas l'effet du confinement sur les excitons, qui sont des quasi-particules formées par la liaison coulombienne d'un électron et d'un trou libres, dont le rayon de Bohr dans GaAs massif, par exemple, est d'environ 150 Å, cependant que l'on sait faire des super-réseaux avec des couches aussi minces qu'une dizaine d'Angströms. Un des autres problèmes dignes d'intérêt dans ce domaine est celui des défauts d'interface dont on connaît vraiment très mal l'influence sur les propriétés électroniques des super-réseaux. On sait déjà fabriquer des lasers à semiconducteurs dont la région active comporte une série de puits quantiques et qui ont un seuil d'émission plus faible que celui des lasers à double hétérostructure. D'autres applications peuvent être envisagées, comme par exemple l'oscillateur de Bloch. La réflexion des électrons aux bords de la zone de Brillouin du super-réseau, lorsque les électrons se propagent perpendiculairement aux couches sous l'influence d'un champ électrique statique devrait en effet créer, dans certaines conditions, des oscillations de très haute fréquence ($\sim 10^{12}$ Hz). Arriver à mettre cet effet en évidence serait une très belle réussite du point de vue de la physique fondamentale et donnerait à ces structures une application très importante.

Article écrit avec la collaboration de M. Voos.