

réalisé un laser bleu qui émet à la longueur d'onde de 0,46 micromètre, en mode pulsé et à température ambiante. Ces durées de fonctionnement sont insuffisantes pour des applications pratiques, mais nous restons optimistes : les mêmes difficultés se sont présentées lors de la mise au point des diodes laser infrarouges en arséniure de gallium qui équipent aujourd'hui tous les lecteurs de disques compacts.

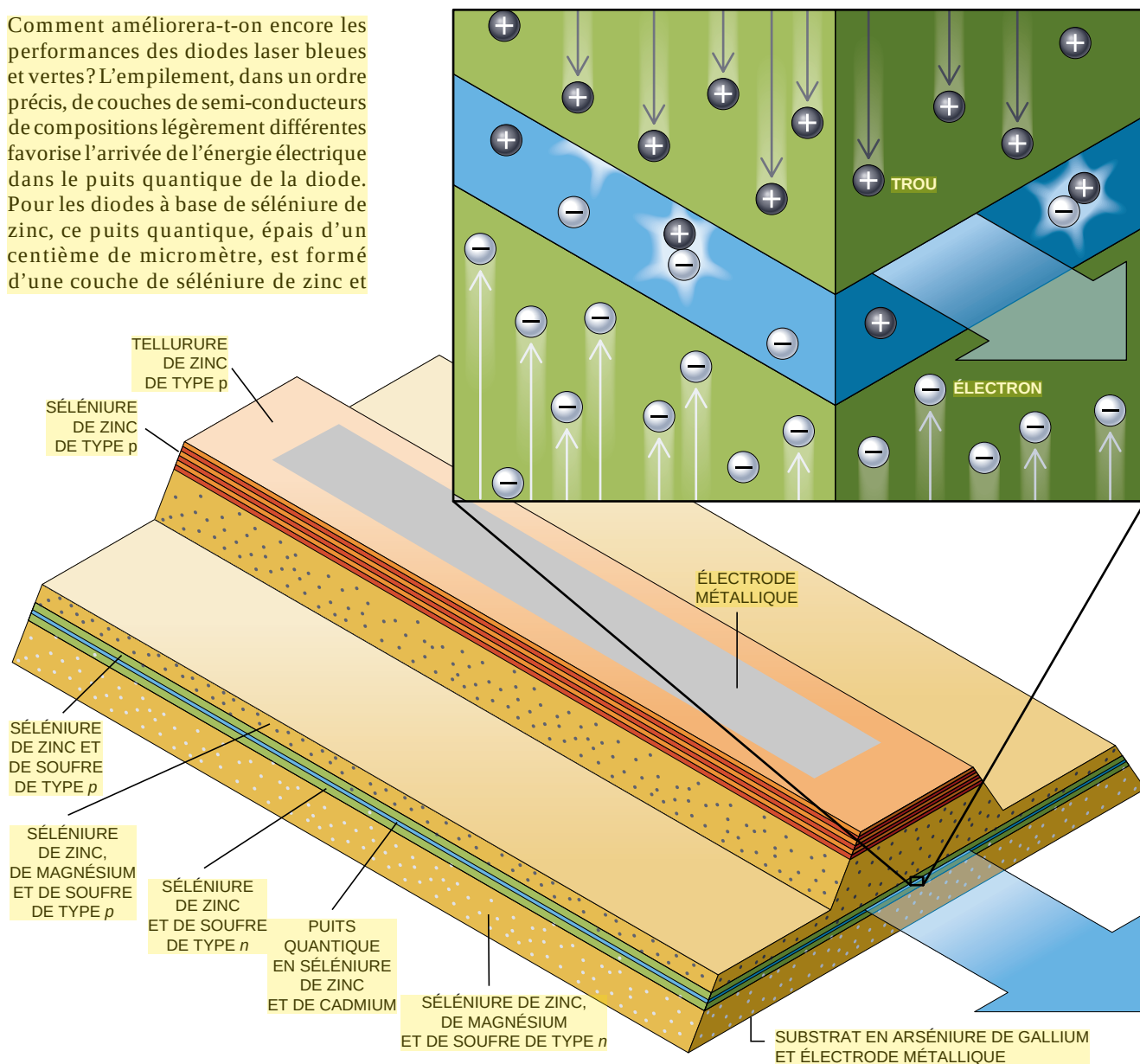
La ligne bleue des lasers

Comment améliorera-t-on encore les performances des diodes laser bleues et vertes ? L'empilement, dans un ordre précis, de couches de semi-conducteurs de compositions légèrement différentes favorise l'arrivée de l'énergie électrique dans le puits quantique de la diode. Pour les diodes à base de sélénium de zinc, ce puits quantique, épais d'un centième de micromètre, est formé d'une couche de sélénium de zinc et

de cadmium, entourée de deux couches de sélénium de zinc et de soufre, matériau qui a une bande interdite plus large (voir la figure 2). Cet empilement guide en outre les photons émis et engendre le mécanisme de réinjection.

Intuitivement, l'interaction d'un électron et d'un trou semble aboutir inéluctablement à une recombinaison, mais les étrangetés du monde microscopique, décrites par la physique quantique, compliquent un peu le mécanisme : les élec-

trons et les trous forment des paires nommées excitons, dont la cohésion est assurée par l'attraction électrostatique entre charges de signes opposés. Normalement, à température ambiante, les vibrations du cristal brisent ces paires ; de même, si beaucoup de particules sont accumulées dans une petite région, leurs collisions brisent les excitons. Toutefois, dans une couche mince de semi-conducteur à large bande interdite tel que le sélénium de zinc et de cadmium, les



2. LES CRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS n'émettent une émission laser que si leur structure est perfectionnée (ci-dessus) : deux couches minces de sélénium de zinc et de soufre (en vert) doivent entourer une fine couche de sélénium de zinc et de cadmium (en bleu). La couche supérieure de sélénium de zinc et de soufre contient un excès de trous ; la couche inférieure, un excès d'électrons. Quand une tension électrique est appliquée aux couches extérieures du cristal, les électrons et les trous se déplacent dans la couche de sélénium de zinc et de cadmium, où ils se combinent en émettant des photons (à droite).

Des couches de sélénium de zinc, de magnésium et de soufre (en jaune) forment un guide optique. La couche inférieure de sélénium de zinc, de magnésium et de soufre comporte un excès d'électrons ; elle est déposée sur un substrat d'arséniure de gallium, relié à une électrode métallique de potentiel électrique négatif. Au-dessus de la couche de sélénium de zinc, de magnésium et de soufre qui contient un excès de trous, on dépose une alternance de couches de sélénium de zinc et de tellure de zinc qui assurent le contact électrique avec une électrode métallique de potentiel positif.

Les bleus français

En France, depuis 1993, le Centre de recherches sur l'hétéroépitaxie et ses applications (CRHEA) du CNRS, à Valbonne, dirigé par Jean-Pierre Faurie, étudie des semi-conducteurs à large bande interdite pour obtenir une émission laser aux longueurs d'onde du bleu et du proche ultraviolet. Les deux filières, séléniure de zinc et dérivés, et nitrure de gallium et dérivés, sont explorées en parallèle. Au premier trimestre de 1995, nous avons fabriqué (à base de séléniure de zinc) la première diode laser bleue française, qui émettait en mode pulsé à basse température.

Nous recherchons à la fois à améliorer le fonctionnement des diodes laser et à comprendre les propriétés physiques des semi-conducteurs. Comme l'interface du substrat en arséniure de gallium et de la structure à base de séléniure de zinc est une source de défauts cristallins qui finissent par détruire les diodes laser, nous cherchons à optimiser cette interface ou à contourner le problème, en utilisant un substrat en séléniure de zinc, sur lequel nous réalisons une homoépitaxie. Le Laboratoire CNRS de physique des solides, à Bellevue, nous a fourni des monocristaux massifs de séléniure de zinc de qualité suffisante pour être utilisés comme substrats. Nous avons mis au point une méthode de préparation de leur surface, et nous avons étudié l'épitaxie du séléniure de zinc sur ces cristaux : nous obtenons des couches homoépitaxiales de qualité supérieure à celles qui sont déposées sur d'autres substrats. Nous pouvons maintenant commencer la fabrication de dispositifs opto-électroniques sur substrats de séléniure de zinc.

Nous cherchons aussi à utiliser un autre élément chimique, le béryllium, dans les structures à base de séléniure de zinc. Nous espérons doper en trous des alliages de sélénium, zinc, magnésium et béryllium de bande interdite plus large que le séléniure de zinc, de magnésium et de soufre. Les électrons et les trous y seraient mieux confinés, ainsi que le faisceau laser. En outre, le

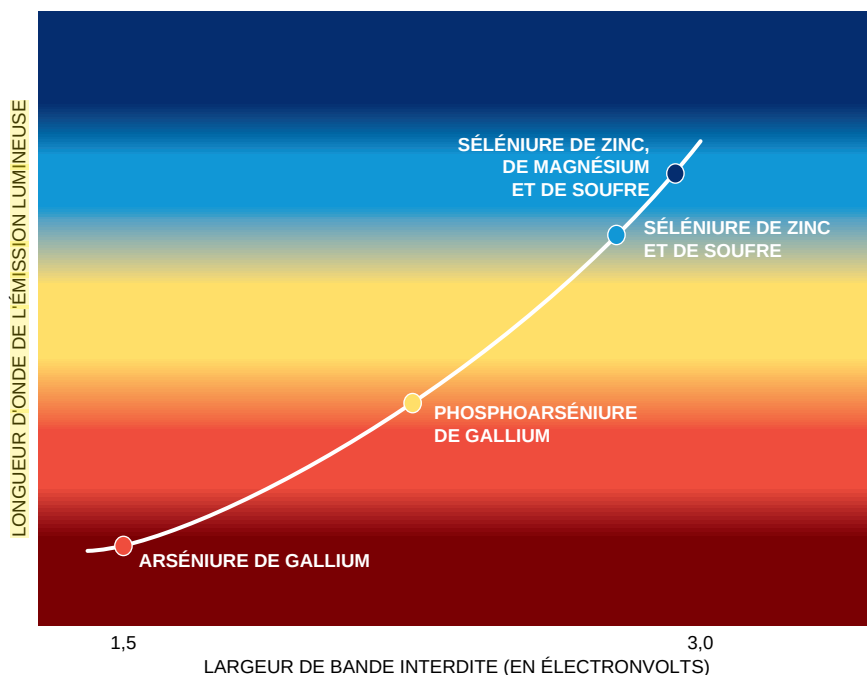
caractère moins ionique des liaisons chimiques dans le séléniure de béryllium par rapport à celles du séléniure de zinc laisse prévoir un renforcement du réseau, qui rendrait les diodes laser moins vulnérables à la propagation de défauts cristallins. Le tellurure de béryllium, lui, est prometteur pour la fabrication des couches de contact.

La Société japonaise *Nichia* a démontré l'intérêt du nitrure de gallium et de ses dérivés en fabriquant des diodes laser bleues avec ces matériaux. Toutefois, le nitrure de gallium de ces diodes, déposé par épitaxie sur un substrat en saphir, présente de nombreux défauts de surface (environ dix milliards par centimètre carré) : la réduction de ces densités de défauts améliorerait les performances des diodes.

L'originalité du projet du CRHEA consiste en la réalisation de structures laser à base de nitrures sur des substrats en nitrure de gallium. Ces substrats sont élaborés par épitaxie en phase vapeur à partir de chlorures : la croissance atteint 30 à 80 micromètres d'épaisseur par heure. La qualité des couches de nitrure de gallium que nous déposons sur ces substrats est, pour l'instant, équivalente à celle des couches fabriquées par la Société *Nichia* et par d'autres équipes.

Nous savons réaliser les dopages en électrons et en trous. Les différents éléments de la structure laser, le puits quantique en nitrure de gallium et d'indium, et les couches de confinement en nitrure d'aluminium et de gallium, seront prochainement réalisés. Au-delà du défi technique que constitue la réalisation d'une diode laser au nitrure de gallium, bien des problèmes de physique fondamentale restent à élucider : origine et nature du dopage non intentionnel des couches, mécanismes de recombinaison des porteurs de charge, rôle des défauts... Quel que soit le matériau utilisé pour fabriquer des diodes laser bleues, recherche fondamentale et recherche appliquée sont confondues.

Éric TOURNIÉ et Pierre GIBART,
CRHEA, CNRS



3. LA LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE d'un cristal semi-conducteur détermine l'énergie des photons qu'il émet, inversement proportionnelle à la longueur d'onde de la lumière. Un matériau ayant une large bande interdite, tel le sélénium de zinc et de soufre, produit une lumière de courte longueur d'onde située dans la partie bleu-vert du spectre.

excitons sont si comprimés qu'ils subsistent malgré l'énergie thermique et la surpopulation. La probabilité qu'une paire électron-trou se recombine en émettant un photon est d'autant plus grande que sa durée de vie est longue : le puits quantique en sélénium de zinc et de cadmium favorise donc la recombinaison avec émission de photons, au détriment de la recombinaison par transfert d'énergie au réseau cristallin. Le rendement énergétique du laser est ainsi amélioré.

Un guide bleu

Dans un tel laser, la longueur d'onde de la lumière (bleue ou verte) est 50 à 100 fois supérieure à l'épaisseur du puits quantique : la lumière n'y est donc pas confinée. On la piège alors dans la direction verticale avec deux couches d'un autre matériau, le sélénium de zinc, de soufre et de magnésium. En 1993, des physiciens de la Société *Philips* ont montré que ce guidage de la lumière améliore les performances du laser : par les méthodes de la micro-électronique, ils ont retiré de la matière dans la direction latérale, afin de créer un guide d'onde optique surélevé. L'indice de réfraction de l'air est beaucoup plus petit que celui du semi-conducteur : les photons restent donc confinés dans le matériau. De la sorte, la structure entière

canalise la lumière bleue ou verte, et le rayonnement est réfléchi à chaque extrémité, sur des faces clivées, qui forment des miroirs presque parfaits ; il sort finalement par l'une de ces faces.

Les premières diodes laser bleues et vertes ne pouvaient pas fonctionner en continu sans être refroidies : elles surchauffaient rapidement lorsqu'on leur appliquait une tension électrique. L'échauffement se produisait dans le contact électrique entre l'électrode métallique et le sélénium de zinc et de soufre de type *p* : une barrière électronique, dite de Schottky, empêchait le courant électrique de passer. Nous avons résolu ce problème en intercalant un empilement de couches de sélénium de zinc et de tellure de zinc alternées et d'épaisseur variable : la barrière électronique entre le métal et le sélénium de zinc et de soufre est remplacée par un «pan incliné», que les électrons franchissent plus facilement.

Les surchauffes étant évitées, la durée de vie des diodes laser en sélénium de zinc reste limitée par les défauts cristallins qui se forment lors du dépôt des premières couches semi-conductrices sur un substrat d'arséniure de gallium (les réseaux cristallins de l'arséniure de gallium et du sélénium de zinc ont à peu près les mêmes dimensions) : quelques atomes, un sur un million environ, s'alignent mal et provoquent l'éta-

blissement d'un plan atomique supplémentaire dans le cristal. Lorsque le cristal croît et que l'on dépose les autres couches semi-conductrices, ce défaut d'empilement se propage. S'il atteint un puits quantique, il crée des sites où les électrons et les trous peuvent se recombinaison sans émission de photon. En outre, chacune de ces recombinaisons non radiatives libère, sous forme de chaleur, une énergie d'environ 2,5 électronvolts dans le réseau cristallin environnant. Cette énergie est proche de celle qui maintient la cohérence du cristal : de nouveaux défauts sont créés, qui libèrent encore plus de chaleur, conduisant finalement à la détérioration du cristal. Les physiciens du solide utilisent des techniques telles que la microscopie optique à haute résolution et la microscopie électronique à transmission pour comprendre la formation de ces défauts dans les cristaux et tenter d'y remédier.

Les lasers qui équiperont demain les lecteurs de disques compacts seront-ils en sélénium de zinc ? C'est probable. D'autres matériaux restent toutefois en lice, tels les semi-conducteurs à large bande interdite de la famille du nitrure de gallium. Leurs liaisons chimiques sont plus solides : ils sont moins détériorés par les forts courants électriques. Toutefois, dans les nitrures que nous savons fabriquer aujourd'hui, les défauts cristallins sont si nombreux qu'ils entravent l'obtention de l'effet laser.

La Société *Nichia* a malgré tout obtenu, à température ambiante, une émission laser bleue, sous haute tension (30 volts) et en mode pulsé, avec des diodes en nitrure de gallium ; le puits quantique était en nitrure d'indium et de gallium, tandis que les couches de confinement électronique et optique étaient respectivement formées de nitrure de gallium et de nitrure d'aluminium et de gallium. Quel que soit le semi-conducteur utilisé dans le futur, l'avenir des lasers bleus est assuré.

Robert GUNSHOR est professeur de micro-électronique à l'Université Purdue. Arto NURMIKKO est professeur de physique à l'Université Brown.

A.V. NURMIKKO et R.L. GUNSHOR, *Physics and Device Science in II-VI Semiconductor Visible Light Emitters*, in *Solid State Physics* (Academic Press), vol. 49, pp. 205-282, 1995.

Govind AGRAWAL, *Semiconductor Lasers : Past, Present and Future*, American Institute of Physics Press, 1995.
