

Université de Montréal

**Dynamique de recombinaison dans les puits quantiques InGaN/GaN**

par  
Colin-Nadeau Brosseau

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)  
en physique

Août, 2009

© Colin-Nadeau Brosseau, 2009.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Dynamique de recombinaison dans les puits quantiques InGaN/GaN**

présentée par:

Colin-Nadeau Brosseau

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Sjoerd Roorda,	président-rapporteur
Richard Leonelli,	directeur de recherche
Carlos Silva,	membre du jury
Tierry Guillet,	examineur externe
Richard Martel,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: .....

## RÉSUMÉ

Nous étudions la recombinaison radiative des porteurs de charges photogénérés dans les puits quantiques InGaN/GaN étroits (2 nm). Nous caractérisons le comportement de la photoluminescence face aux différentes conditions expérimentales telles la température, l'énergie et la puissance de l'excitation et la tension électrique appliquée. Ces mesures montrent que l'émission provient d'états localisés. De plus, les champs électriques, présents nativement dans ces matériaux, n'ont pas une influence dominante sur la recombinaison des porteurs.

Nous avons montré que le spectre d'émission se modifie significativement et subitement lorsque la puissance de l'excitation passe sous un certain seuil. L'émission possède donc deux "phases" dont nous avons déterminé le diagramme. La phase adoptée dépend à la fois de la puissance, de la température et de la tension électrique appliquée. Nous proposons que la phase à basse puissance soit associée à un état électriquement chargé dans le matériau.

Ensuite, nous avons caractérisé la dynamique temporelle de notre échantillon. Le taux de répétition de l'excitation a une influence importante sur la dynamique mesurée. Nous concluons qu'elle ne suit pas une exponentielle étirée comme on le pensait précédemment. Elle est exponentielle à court temps et suit une loi de puissance à grand temps. Ces deux régimes sont liés à un seul et même mécanisme de recombinaison.

Nous avons développé un modèle de recombinaison à trois niveaux afin d'expliquer le comportement temporel de la luminescence. Ce modèle suppose l'existence de centres de localisation où les porteurs peuvent se piéger, indépendamment ou non. L'électron peut donc se trouver sur un même centre que le trou ou sur n'importe quel autre centre. En supposant le transfert des porteurs entre centres par saut tunnel on détermine, en fonction de la distribution spatiale des centres, la dynamique de recombinaison. Ce modèle indique que la recombinaison dans les puits InGaN/GaN minces est liée à des agglomérats de centre de localisation.

**Mots clés:** Nitrures, InGaN, Photoluminescence, Dynamique de recombinaison, Loi de puissance, Séparation de charges

## ABSTRACT

We study the radiative recombination of optically generated charges in thin (2 nm) InGaN quantum wells. We characterise the behaviour of the photoluminescence with varying experimental conditions such as temperature, energy and power of the excitation and externally applied voltage. These measurements show that emission comes from localised states. We also show that electric fields, natively present in these materials, do not have a dominating effect on charge carrier dynamics.

We have shown that the emission spectrum changes significantly and rapidly when the excitation power drops below a certain level. The emission has two phases of which we have measured the diagram. The phase of the emission depends on the power of the excitation, the temperature and the electric field. We propose that the low power phase is associated with an electrically charged state in the material.

Decay dynamics was then characterised. We find that the excitation repetition rate has an influence on the measured dynamics. We conclude that the dynamics are not stretched-exponential as it was originally thought. The dynamics are exponential at short time and follow a power law at long time. This byphasic character results from a single recombination process.

We have developed a three-level recombination model to describe experimental dynamics. It supposes the existence of localisation states where carriers can localise, independently or not. This means that the electron can be localised on the same state as the hole or on any other state. If we suppose that inter-state transitions occurs by a tunnel effect, one can determine the decay dynamics as a function of the localisation states' spatial distribution. Henceforth, we then show that radiative recombination in thin InGaN/GaN quantum wells is dominated by localisation and charge separation.

**Keywords:** Nitrides, InGaN, Photoluminescence, Recombination dynamics, Power law, Charge separation

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>vi</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>LISTE DES ANNEXES</b> . . . . .	<b>xv</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .	<b>xvi</b>
<b>NOTATION</b> . . . . .	<b>xvii</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xviii</b>
<b>INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE</b> . . . . .	<b>3</b>
1.1 Introduction aux nitrures . . . . .	3
1.2 Constantes des matériaux . . . . .	8
1.3 Luminescence du InGaN . . . . .	9
1.4 Évolution temporelle de la luminescence . . . . .	10
1.5 Dynamique de recombinaison en loi de puissance . . . . .	12
1.6 Localisation . . . . .	18
1.7 Champs électriques dans les nitrures . . . . .	26
1.8 Effet Stark à confinement quantique . . . . .	28
1.9 Contrôle du champ électrique dans les puits quantiques . . . . .	34
1.10 Comparaison entre les effets de la localisation et des champs élec- triques . . . . .	38
<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</b> . . . . .	<b>39</b>
2.1 Échantillons utilisés lors de cette étude . . . . .	39

2.2	Sources d'excitation . . . . .	41
2.3	Spectromètres . . . . .	47
2.4	Détection . . . . .	49
2.5	Cryogénie . . . . .	52
2.6	Contrôle du champ électrique dans les puits quantiques . . . . .	52
2.7	Photoluminescence résolue temporellement par comptage de photons corrélés . . . . .	52
2.8	Photoluminescence résolue temporellement par "porte temporelle"	53
2.9	Bruit de fond et sources d'émission externes . . . . .	55
<b>CHAPITRE 3 : PHOTOLUMINESCENCE . . . . .</b>		<b>57</b>
3.1	Échantillons . . . . .	57
3.2	Bande bleue . . . . .	57
3.3	Provenance de l'émission mesurée . . . . .	60
3.4	Modélisation . . . . .	61
3.5	Modes Fabry-Pérot . . . . .	62
3.6	Calcul de l'absorbance dans l'échantillon . . . . .	62
3.7	Résumé . . . . .	64
<b>CHAPITRE 4 : PHOTOLUMINESCENCE À HAUT FLUX . . . . .</b>		<b>65</b>
4.1	Identification des pics d'émission . . . . .	65
4.2	Flux . . . . .	66
4.3	Énergie de l'excitation . . . . .	76
4.4	Température . . . . .	76
4.5	Tension externe . . . . .	83
4.6	Discussion . . . . .	88
4.7	Conclusion . . . . .	93
<b>CHAPITRE 5 : PHOTOLUMINESCENCE RÉVOLUE TEMPOREL- LEMENT . . . . .</b>		<b>94</b>
5.1	Comptage de photons corrélés . . . . .	96
5.2	Excitation femtoseconde . . . . .	101
5.3	Conclusion . . . . .	115

<b>CHAPITRE 6 : DYNAMIQUE DE RECOMBINAISON EN LOI DE PUISSANCE DANS LES SEMICONDUCTEURS</b>	<b>116</b>
6.1 Modèle de recombinaison à deux niveaux . . . . .	116
6.2 Modèle de recombinaison à trois niveaux (JMS) . . . . .	126
6.3 Ajustement du modèle à trois niveaux sur nos résultats . . . . .	140
6.4 Résumé . . . . .	148
<b>CHAPITRE 7 : PHOTOLUMINESCENCE À BAS FLUX</b>	<b>150</b>
7.1 Identification des pics d'émission . . . . .	150
7.2 Énergie de l'excitation . . . . .	150
7.3 Flux . . . . .	151
7.4 Température . . . . .	152
7.5 Tension externe . . . . .	154
7.6 Répliques phononiques . . . . .	158
7.7 Résumé . . . . .	159
<b>CHAPITRE 8 : DIAGRAMME DE PHASE DE L'ÉMISSION</b>	<b>160</b>
8.1 Flux . . . . .	160
8.2 Température . . . . .	170
8.3 Diagramme de phase . . . . .	179
8.4 Tension externe . . . . .	180
8.5 Résumé des résultats de ce chapitre . . . . .	183
8.6 Discussion . . . . .	184
8.7 Conclusion . . . . .	186
<b>CONCLUSION</b>	<b>187</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>189</b>

## LISTE DES TABLEAUX

1.1	Paramètres des nitrures binaires dans la conformation hexagonale	9
2.1	Réseaux installés dans le spectromètre triple Trivista . . . . .	48
4.1	Pics d'émission de la bande bleue de l'échantillon e98 à "haut flux"	66
4.2	Énergies d'activation thermique des pics d'émission . . . . .	83
4.3	Résumé des résultats de la photoluminescence à haut flux . . . . .	87
6.1	Paramètres du modèle à trois niveaux optimisés sur la dynamique temporelle du pic $B_{II}$ . . . . .	141
7.1	Pics d'émission de la bande bleue de l'échantillon e98 à "bas flux"	151
8.1	Résumé de l'influence des paramètres expérimentaux sur la phase adoptée par l'émission . . . . .	184
I.1	Résumé des caractéristiques d'une recombinaison DAP dans un matériau faiblement compensé. . . . .	xi
II.1	Résumé des caractéristiques de la bande bleue du GaN. . . . .	xviii
IV.1	Flux de photons correspondant à une puissance de 1 W en fonction de l'énergie de photons . . . . .	xxv



## LISTE DES FIGURES

1.1	Images de couches épitaxiales de GaN (microscopie électronique à transmission). Adapté de [7] . . . . .	7
1.2	Exemple typique de la dynamique temporelle de la photoluminescence dans des puits quantiques InGaN/GaN . . . . .	11
1.3	Évolution du maximum de l'émission en fonction de la température pour des couches épaisses de $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ . Adapté de [40] . . . . .	20
1.4	Absorption en fonction du temps dans des puits quantiques InGaN/GaN. Évolution de la photoluminescence en fonction du temps. D'après [17]. . . . .	25
1.5	Distribution spatiale des électrons dans un puits quantique en fonction du temps (concentration). D'après [17] . . . . .	26
1.6	Effet d'un champ électrique dans un puits quantique sur les fonctions d'onde et écrantage des champs par les porteurs . . . . .	30
1.7	Écrantage dynamique du champ électrique, dans un puits quantique, par une grande quantité de charges. Tiré de [50] . . . . .	31
1.8	Relation entre l'injection des porteurs et la dynamique sondée dans l'interprétation de l'écrantage du champ électrique dans le puits quantique . . . . .	34
1.9	Effet de la polarisation inverse sur le potentiel (électronique) d'un puits quantique . . . . .	36
1.10	Énergie d'émission de puits quantiques en fonction de la tension externe appliquée. Tiré de [58] . . . . .	37
2.1	Structure des échantillons étudiés . . . . .	40
2.2	Sensibilité du détecteur Newport 818-SL en fonction de l'énergie . . . . .	42
2.3	Schémas de la source d'excitation à énergie variable basée sur la lampe au xénon . . . . .	42
2.4	Puissance disponible à la sortie de la source d'énergie variable constituée de la lampe au Xe et du monochromateur . . . . .	44
2.5	Schéma de la source laser Ti:saphir picoseconde . . . . .	45
2.6	Système de détection basé sur le photomultiplicateur . . . . .	50

2.7	Sensibilité relative du système de détection basé sur le photomultiplicateur . . . . .	51
3.1	Photoluminescence des échantillons . . . . .	58
3.2	Bandes d'émission de l'échantillon e98 . . . . .	59
3.3	Coefficient de transmission dans l'échantillon e98 . . . . .	62
3.4	Coefficient d'absorption de l'échantillon e98 lorsque l'excitation est plus énergétique que la bande interdite de la barrière . . . . .	63
4.1	Modélisation de l'émission dans la phase II . . . . .	65
4.2	Évolution de la photoluminescence (normalisée) en fonction du flux	67
4.3	Énergie des pics $A_{II}$ , $B_{II}$ et $C_{II}$ en fonction du flux . . . . .	68
4.4	Intensité intégrée des pics d'émission en fonction du flux . . . . .	70
4.5	Facteur de Huang-Rhys en fonction de l'énergie du pic principal. Compilation de [8, 62, 64–66] . . . . .	71
4.6	Photoluminescence à long temps . . . . .	73
4.7	Photoluminescence (moyennée temporellement) en fonction de la fluence sous excitation pulsée . . . . .	75
4.8	Évolution de la photoluminescence en fonction de la température. Excitation sélective des puits quantiques. . . . .	78
4.9	Position relative des pics de l'émission par rapport au pic $B_{II}$ . Excitation sélective des puits quantiques. . . . .	79
4.10	Évolution de la photoluminescence (normalisée) en fonction de la température. Excitation dans la barrière. . . . .	81
4.11	Énergie des pics d'émission $B_{II}$ et $C_{II}$ en fonction de la température.	82
4.12	Intensité des pics d'émission en fonction de la température . . . . .	84
4.13	Photoluminescence de l'échantillon e98a en fonction de la tension directe appliquée aux bornes du dispositif dans la phase II . . . . .	86
4.14	Photoluminescence à basse température et répliques phononiques	92
5.1	Photoluminescence résolue temporellement en fonction du taux de répétition de l'excitation . . . . .	98
5.2	Illustration de l'effet de l' <i>enroulement</i> sur la dynamique mesurée .	99

5.3	Photoluminescence résolue temporellement en représentation $\log(-\log I_{PL})$ en fonction de $\log(t)$ . . . . .	100
5.4	Évolution temporelle de la photoluminescence sous excitation femtoseconde . . . . .	102
5.5	Photoluminescence en fonction du temps à court temps . . . . .	104
5.6	Photoluminescence en fonction du temps à moyen temps . . . . .	105
5.7	Photoluminescence en fonction du temps à long temps . . . . .	106
5.8	Photoluminescence résolue temporellement (phase II) . . . . .	108
5.9	Photoluminescence résolue temporellement et modèle DAP . . . . .	110
5.10	Densité relative de porteurs en fonction du temps . . . . .	113
6.1	Modèle de recombinaison à deux niveaux . . . . .	117
6.2	Dynamique de recombinaison du modèle à deux niveaux pour une distribution constante de centres de localisation . . . . .	120
6.3	Dynamique de recombinaison du modèle à deux niveaux pour une distribution gaussienne de centres de localisation . . . . .	121
6.4	Dynamique de recombinaison du modèle à deux niveaux pour une distribution en loi de puissance de centres de localisation . . . . .	123
6.5	Dynamique de recombinaison du modèle à deux niveaux pour une distribution exponentielle de centres de localisation . . . . .	124
6.6	Modèle de recombinaison à trois niveaux (JMS) . . . . .	126
6.7	Liens entre les paramètres du modèle JMS dans ses différentes interprétations . . . . .	134
6.8	Dynamique de recombinaison du modèle JMS en fonction de $\mu$ . . . . .	137
6.9	Dynamique de recombinaison du modèle JMS en fonction de $C$ . . . . .	139
6.10	Photoluminescence résolue temporellement du pic $B_{II}$ et ajustement avec le modèle JMS . . . . .	142
6.11	Barrière de potentiel carrée . . . . .	145
6.12	Effet tunnel à travers une barrière carrée . . . . .	147
7.1	Modélisation de l'émission dans la phase I . . . . .	151
7.2	Photoluminescence excitée des pics de la phase I . . . . .	152
7.3	Photoluminescence en fonction du flux dans la phase I . . . . .	153

7.4	Photoluminescence en fonction de la température dans la phase I	155
7.5	Intensité des pics en fonction de la température dans la phase I	156
7.6	Évolution de l'émission dans la phase I en fonction de la tension externe	157
7.7	Énergie et intensité du pic $\Delta$ en fonction de la tension externe	159
8.1	Évolution de la photoluminescence en fonction du flux	162
8.2	Évolution de l'émission d'une couche épaisse InGaN/GaN en fonction du flux	165
8.3	Énergie des pics d'émission en fonction du flux	168
8.4	Énergie des pics d'émission en fonction du flux et de la température	169
8.5	Amplitude des pics d'émission en fonction du flux	171
8.6	Pics de l'émission dans la phase I et la phase II	172
8.7	Évolution de la photoluminescence en fonction de la température et transition de phase	174
8.8	Énergie des pics en fonction de la température	176
8.9	Amplitude des pics en fonction de la température	177
8.10	Évolution de la photoluminescence en fonction de la température et transition de phase	178
8.11	Flux à la transition de phase en fonction de l'inverse de la température	180
8.12	Évolution de l'émission dans la phase II en fonction de la tension externe	182
8.13	Seuil critique en fonction de la tension externe	183
I.1	Différents canaux de recombinaison pour l'électron piégé sur le donneur dans le cas où la concentration d'accepteurs dépasse largement celle des donneurs. Les sites sont complètement occupés.	iv
I.2	Évolution de l'émission totale de la luminescence en fonction du temps dans le modèle DAP. Tiré de Thomas et coll.	v
I.3	Évolution du spectre d'émission de la luminescence en fonction du temps dans le modèle DAP. Tiré de Thomas et coll.	vii
I.4	Relation entre le flux de l'excitation et l'énergie de l'émission DAP	ix

I.5	Illustration de l'invariance d'échelle dans l'évolution temporelle de l'émission de puits quantiques de InGaN/GaN. Tiré de [44] . . . .	xiii
II.1	Bandes d'émission dans le GaN. Tiré de [4]. . . . .	xv
III.1	Circuit de traitement du signal pour le comptage de photons corrélés	xix
VI.1	Schéma de résolution du modèle JMS par simulation Monte-Carlo cinétique . . . . .	xxx
VII.1	Modèle de recombinaison à quatre niveaux . . . . .	xxxi
VII.2	Dynamique de recombinaison du modèle à 4 niveaux en fonction de $\mu$ . . . . .	xxxvi
VII.3	Dynamique de recombinaison du modèle à 4 niveaux en fonction de $\Gamma_{31}/\Gamma_{32}$ . . . . .	xxxvii
VII.4	Dynamique de recombinaison du modèle à 4 niveaux en fonction de $\Gamma_{10}$ . . . . .	xxxviii

## LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Recombinaison donneur-accepteur (DAP) . . . . .	i
Annexe II :	Bandes d'impuretés dans le GaN . . . . .	xv
Annexe III :	Comptage de photons corrélés . . . . .	xix
Annexe IV :	Densité de l'excitation . . . . .	xxiv
Annexe V :	Modélisation des spectres de photoluminescence	xxvi
Annexe VI :	Algorithme de simulation du modèle JMS par la méthode Monte-Carlo . . . . .	xxviii
Annexe VII :	Modèle de recombinaison à quatre niveaux . . . .	xxxii
Annexe VIII :	Fonctions informatiques . . . . .	xxxix

## LISTE DES SIGLES

BB	GaN. Bande bleue dans le GaN
CPC	Comptage de photons corrélés
CCD	Charge coupled device
CFD	Discriminateur à fraction constante
DAP	Processus donneur-accepteur
DE	Densité de l'excitation : flux ou fluence
HVPE	Épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures
JMS	Modèle de recombinaison à trois niveaux proposé par Sher et coll.
MCA	Analyseur multicanaux
MPQ	Puits quantiques multiples
MOCVD	Épitaxie aux organo-métalique en phase vapeur
PL	Photoluminescence
PLE	Photoluminescence excitée
PLRT	Photoluminescence résolue temporellement
PMT	Photomultiplicateur
QCSE	Effet Stark à confinement quantique
QD	Point quantique
QW	Puits quantique
TAC	Convertisseur temps-amplitude
Ti:saphir	Laser titane-saphir

## NOTATION

$(i \rightarrow f)$	Transition de l'état $i$ vers l'état $f$
$\beta$	Exposant caractéristique de l'exponentielle étirée, $e^{-(t/\tau)^\beta}$
$E_{act}^{pic}$	Énergie d'activation thermique du pic nommé "pic"
$E_A$	Modèle DAP. Énergie de liaison à l'accepteur
$E_D$	Modèle DAP. Énergie de liaison au donneur
$E_{det}$	Énergie de la détection
$E_{exc}$	Énergie de l'excitation
$E_G$	Modèle DAP. Énergie de la bande interdite du matériau
$E_{GaN}$	Énergie de la bande interdite du GaN
$E_{loc}$	Énergie de localisation
$E_{LO}$	Énergie du phonon LO (dans le GaN si non spécifié)
$E_{pic}$	Énergie du pic où pic = A, B, C, D, $\Delta$ ou $\Delta 2$
$f_{exc}$	Taux de répétition de l'excitation
$f(r)$	Distribution des distances de séparation entre deux centres
$I_{pic}$	Intensité du pic où pic = A, B, C, D, $\Delta$ ou $\Delta 2$
$I(t)$	Taux de recombinaison en fonction du temps
$k(r)$	Taux de transition entre deux centres en fonction de leur distance de séparation $r$
$\Lambda$	Exposant caractéristique de la loi de puissance, $I(t) \propto t^\Lambda$
$P_{exc}$	Fluence ou flux de l'excitation
$r$	Distance de séparation entre deux centres
$R(t)$	Modèle JMS. Distribution du temps passé dans l'état noir
$x(t)$	Population de l'état (radiatif) en fonction du temps
$u$	Nombre aléatoire compris entre 0 et 1
$W(r)$	Modèle DAP. Taux de transition en fonction de la distance



## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Richard Leonelli, mon directeur de recherche, pour la confiance qu'il a eu en moi malgré les nombreuses années passées au fil desquelles rien ne semblait émerger. La grande latitude qu'il m'a laissé dans la direction des travaux a grandement été appréciée. Je le remercie pour le "doute créatif" qu'il a su semer mon esprit et qui a stimulé de nombreuses réflexions fructueuses sur le sujet.

Il serait injuste de passer sous silence le personnel de soutien technique du département tellement leur travail nous est essentiel. Merci à Jean-Sébastien Mayer, Robert Rinfret et Germain Rinfret.

Cette étude a également été rendue possible grâce aux personnes que j'ai côtoyées durant ces nombreuses années. Mathieu Perrin m'a notablement aidé lors de la prise de mesures sur le système laser femtoseconde. Salutations à tous mes collègues de travail présents et passé : Ghaouti, Ali, Zakia, Wei, Stéphane, Simon, Benoit, Guillaume et tous les autres.

Merci à Caroline, ma chère amoureuse, qui a su passer à travers l'épreuve difficile de vivre avec un doctorant absorbé tous les jours par son travail.

Merci à Régeanne pour son coup de main pour la correction finale.

Enfin, je voudrais remercier mes parents, ma famille et mes amis pour leur support et leur présence.

## INTRODUCTION

Les nitrures sont utilisés largement aujourd’hui pour la fabrication de dispositifs opto-électroniques émettant dans le UV-bleu. De telles applications sont rendues possibles grâce au développement de méthodes de croissance et du dopage du GaN. Cependant, on ne comprend toujours pas précisément les détails liés à la dynamique de recombinaison radiative des porteurs.

Le InGaN est utilisé dans la fabrication des puits InGaN/GaN. Dans ce matériau, la nature de la recombinaison est fortement influencé par plusieurs facteurs en interrelation. D’abord, l’existence de forts champs électriques affecte fortement l’énergie et la dynamique de recombinaison des porteurs. Ensuite, l’apparente instabilité du InGaN, qui a tendance à concentrer l’indium, formant ainsi des centres de localisation pour les porteurs. Enfin, les défauts structurels étendus présents en haute concentration. Tous ces aspects jouent un rôle dans les propriétés optiques des puits InGaN/GaN. Or, il semble que les conditions de croissance soient particulièrement critiques pour la composition et homogénéité spatiale des couches de InGaN. Ceci crée une grande variabilité dans la composition et la structure de ce matériau.

Beaucoup d’études ont été menées afin d’élucider la nature des mécanismes de recombinaison dans le InGaN. La raison de cet intérêt réside dans la dynamique temporelle atypique de ce matériau : contrairement à beaucoup de semiconducteurs, elle n’est pas exponentielle. D’après les résultats publiés dans la littérature, la dynamique semble plutôt décrite par une “exponentielle étirée”. Cette forme (aussi appelée loi de Kohlrausch) semble être présente universellement dans les systèmes désordonnés.

L’évolution de l’exponentielle étirée est initialement rapide mais ralentit de plus en plus au fur et à mesure que le temps augmente. Cette dynamique particulière intervient, dans un système, lorsque les processus microscopiques ne possèdent pas de temps caractéristique défini. Autrement dit, lorsqu’il n’y a pas d’échelle caractéristique, spatiale ou temporelle. L’observation d’une telle dynamique aurait des implications importantes car issue d’une hiérarchie de processus de recombinaison.

Cependant, malgré l'idée largement acceptée de l'exponentielle étirée, peu de résultats ont en fait une plage dynamique d'intensité suffisante pour montrer de façon convaincante son existence. Nous proposons donc d'augmenter la plage dynamique en intensité afin de mieux déterminer la dynamique de recombinaison dans le InGaN.

Dans un premier chapitre, nous passons en revue les aspects optiques importants de ces matériaux. Nous présentons ensuite les échantillons étudiés lors de cette étude ainsi que les techniques de caractérisation employées. Le chapitre 3 introduit la bande d'émission étudiée, introduit le fait que l'émission possède deux "phases" suivant l'intensité de l'excitation optique et fournit des évidences qu'elle provient des puits quantiques InGaN/GaN. Le chapitre 4 étudie le comportement des pics d'émission face aux conditions expérimentales (énergie et intensité de l'excitation optique, température, tension électrique). Ceci nous permet de clarifier la nature des processus de recombinaison menant à l'émission observée. Le chapitre 5 présente la dynamique temporelle de nos échantillons. Devant l'évidence que les modèles existants sont incapables d'expliquer nos observations, nous développons au chapitre 6 une étude théorique d'un modèle de recombinaison à trois niveaux impliquant une séparation de charges (état noir). Nous étudions l'émission à très faible densité d'excitation au chapitre 7. Finalement, au chapitre 8, nous déterminons le "diagramme de phase" de l'émission en fonction du flux, de la température et de la tension électrique appliquée.

# CHAPITRE 1

## REVUE DE LA LITTÉRATURE

Les nitrures sont des matériaux semiconducteurs faisant partie de la famille (AlGaIn)N. Ils ont tous des bandes interdites directes qui vont de  $\approx 0.9$  eV (InN) à 6.2 eV (AlN) en passant par 3.5 eV (GaN).<sup>1</sup> Ils sont donc particulièrement adaptés pour la fabrication de sources lumineuses allant du vert à l'ultraviolet.

Ce chapitre passe en revue les principales caractéristiques optiques propres aux puits quantiques InGaN/GaN. D'abord, un bref historique du développement des nitrures et de leur intérêt technologique est présenté. Ensuite, les résultats importants relatifs à la dynamique de recombinaison dans les puits quantiques InGaN/GaN (et plus généralement le InGaN) sont exposés ainsi que les diverses interprétations physiques possibles. Enfin, deux aspects importants du InGaN sont couverts : soient la localisation des porteurs et l'omniprésence des champs électriques dans ces matériaux. Pour chacun de ces deux aspects, un modèle de recombinaison et sa dynamique temporelle sont explicités.

Cette revue couvre plusieurs aspects qui sont complémentaires, mais non nécessaires à ceux traités explicitement dans cette étude. Les sections importantes, pour les chapitres subséquents, sont les suivantes : croissance du InGaN (1.1.3), luminescence du InGaN (1.3), dynamique de recombinaison du InGaN (1.4), dynamique de recombinaison en loi de puissance dans les semiconducteurs (1.5), localisation des porteurs (1.6), champs électriques dans les nitrures (1.7), effet Stark à confinement quantique (1.8), conditions de prévalence des effets de la localisation ou des champs électriques (1.10).

### 1.1 Introduction aux nitrures

#### 1.1.1 Applications technologiques des nitrures

Avant l'avènement des diodes électroluminescentes bleues à base de GaN, il était très difficile de fabriquer des dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans le bleu étant donnée la trop petite bande interdite des semiconducteurs

---

<sup>1</sup>À basse température et pour la conformation hexagonale.

“conventionnels” comme Si, GaAs ou GaP. Le GaN est un excellent candidat pour l’émission lumineuse dans le bleu-UV étant donnée sa grande bande interdite directe.

La première diode électroluminescente émettant dans le bleu (et commercialisée) a été fabriquée à partir de 1972 grâce aux travaux de Pankove et coll. Elle était basée sur l’émission donneur-accepteur dans le GaN dopé au Zn. La longueur d’onde de l’émission était ajustable du bleu au rouge en changeant la concentration de dopant. Malgré sa très faible efficacité, c’était à l’époque la seule source “solide” de lumière bleue.

Les dispositifs actuels basés sur le GaN réalisent un contrôle beaucoup plus fin que la diode bleue de Pankove. Ces structures sont basées sur des puits quantiques situés dans la région intrinsèque de jonctions p-i-n. Ces puits quantiques assurent un confinement des porteurs dans la région active, ce qui favorise le recouvrement des électrons et des trous, augmentant grandement l’efficacité de la recombinaison radiative.

Aujourd’hui, les diodes électroluminescentes fabriquées à base de GaN émettent une lumière bleue ou blanche par l’utilisation conjointe de poudres phosphorescentes, réémettant ainsi une partie de l’émission intrinsèque à de plus grandes longueurs d’onde. Ces dispositifs, maintenant disponibles pour l’éclairage, consomment peu de courant et ont une très grande durée de vie (10 000 à 100 000 heures).

Après la maîtrise des conditions optimales de croissance des nitrures, l’équipe de Shuji Nakamura et Fasol [2] a réussi à provoquer l’émission stimulée dans ces matériaux. Les lasers bleus et UV sont maintenant vendus commercialement, rendant possible l’enregistrement de données sur support optique à grande densité ainsi que l’impression à haute résolution.

En plus de l’émission, ces matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication de détecteurs sensibles dans l’UV [3]. La particularité de ceux-ci est d’être totalement aveugles à la lumière visible étant donnée la grande bande interdite du GaN.

Du côté de l’électronique, la grande mobilité des porteurs dans le GaN permet la fabrication de transistors fonctionnant à haute fréquence et, éventuellement, à haute température.

## Dopage

### Dopage type n

Le silicium est utilisé comme dopant de type n dans le GaN. En position substitutionnelle sur le site du Ga, son énergie d'activation est de 30 meV [4]. Il est donc facile d'injecter, de cette manière, des électrons dans ce matériau à température ambiante.

### Dopage type p

S'il est aisé de produire du GaN dopé "n", la principale limitation, dans la fabrication de dispositifs opto-électroniques basés sur le GaN, a longtemps été l'absence de méthode simple pour produire du GaN dopé "p". Le Mg est le dopant de choix pour introduire des trous dans le GaN, étant donné les états relativement peu profonds qu'il introduit dans le matériau. Cependant, lors de la croissance par MOCVD<sup>2</sup>, l'omniprésence de l'hydrogène tend à passiver ce dopant en créant des complexes inactifs tant électriquement qu'optiquement [4].

L'hydrogène passivant le Mg, il est nécessaire de faire subir un traitement au p-GaN afin de l'activer, de le faire passer d'un état hautement isolant à hautement conducteur. Une découverte accidentelle à la fin des années 1980 a permis l'activation par irradiation sous faisceau électronique [5]. Ce traitement libère l'hydrogène des complexes Mg-H, ce qui permet l'injection de trous. L'existence de cette méthode a rendu possible la réalisation de jonctions pn, mais n'est pas très utile pour la production de masse, étant donné qu'elle n'est utilisable qu'à petite échelle seulement. Aujourd'hui, l'activation du Mg est réalisée par recuit thermique à haute température ( $> 750$  °C) [6].

#### 1.1.2 Croissance

Les nitrures ont, pour composante centrale, le GaN. C'est à partir de ce matériau que l'on fabrique les dispositifs actuels. Il existe sous deux formes : hexagonale et cubique. Il est possible, en contrôlant les conditions de croissance et le substrat utilisé, de choisir la conformation. La forme cubique, moins répandue, est un état

---

<sup>2</sup>Épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques

métastable.

À sa température de fusion, environ 2500 °C, le GaN a une très grande pression de vapeur (40 000 atm). De telles conditions rendent très difficile la croissance de substrats par homoépitaxie. Les seuls substrats natifs disponibles sont fabriqués par HVPE.<sup>3</sup> et sont relativement petits, de l'ordre du centimètre carré. Il n'existe donc pas de substrat de ce matériau de taille compatible avec la production de masse de dispositifs. On doit donc utiliser un autre matériau comme substrat, sur lequel la croissance pourra démarrer.

Les substrats utilisés pour la croissance de GaN sont principalement le SiC (pour la forme cubique) et le saphir (qui donne la forme hexagonale). Le SiC comme substrat est avantageux, étant donnée sa conductibilité électrique et thermique. Les défauts structuraux qu'il génère dans le GaN sont des dislocations dirigées dans la direction (111). Leur angle, non nul par rapport à la surface, rend donc possible l'interaction entre celles-ci ce qui peut mener à leur interannihilation (figure 1.1). Ces dislocations ont donc un effet minimal (comparativement à celles générées par les substrats hexagonaux) sur les propriétés électroniques des structures actives. De plus, les contraintes générées entre le substrat et le GaN sont moins grandes que celles générées par les substrats saphir. Malgré ces avantages, il est encore peu utilisé dans la fabrication de dispositifs.

La plus grande partie de la croissance du GaN se fait sur saphir avec la technique MOCVD. La différence de paramètre de maille entre le saphir et le GaN est suffisamment grande pour induire de grandes contraintes dans la couche épitaxiale. Il y a donc relaxation par la formation de défauts structuraux. Parmi les défauts étendus, les dislocations (0001) sont présentes en grande densité ( $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). Étant donnée leur orientation, elles passent nécessairement par les régions actives des dispositifs.

Les dislocations présentes dans le GaN hexagonal sont tellement nombreuses qu'elles risquent de limiter la performance des dispositifs. Afin de limiter celles-ci, diverses approches ont été adoptées. D'abord, ELOG<sup>4</sup> qui consiste à interrompre la croissance et à appliquer un masque. Ce dernier permet au GaN de croître à partir d'îlots isolés ce qui favorise l'adoption de son propre paramètre de maille.

---

<sup>3</sup>Épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures

<sup>4</sup>Epitaxial Lateral Overgrowth ou sur-croissance latérale

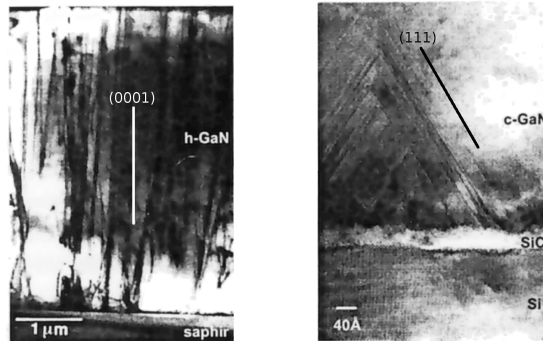


FIG. 1.1: Images de couches épitaxiales de GaN (microscopie électronique à transmission). Dans le cas hexagonal (h-GaN) on voit des dislocations perpendiculaires à la surface (0001). La structure cubique (c-GaN) montre des défauts planaires dans la direction (111). Adapté de [7]

Ceci permet une réduction considérable de la quantité de défauts générés et ainsi l'augmentation de l'efficacité quantique externe des dispositifs optoélectroniques. Les nitrures hexagonaux ont un caractère marqué pour la piézoélectricité. De forts champs électriques sont donc présents dans les hétérostructures faites de ces matériaux (section 1.7).

### 1.1.3 Alliages

Les nitrures sont constitués de 3 matériaux de base : AlN, GaN et InN. Ces matériaux ont tous une bande interdite directe couvrant une énorme plage d'énergie, de 0.9 (pour InN) à 6.2 eV (pour AlN). En plus de ces matériaux binaires, on utilise des alliages ternaires qui permettent d'ajuster la bande interdite à volonté.

### InGaN

Le  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est beaucoup utilisé pour les dispositifs d'éclairage étant donné que sa bande interdite se trouve dans le spectre visible. On peut ainsi passer de 355 (x=0) à plus de 1 000 nm (x=1). Dans la pratique, seules les faibles concentrations d'In sont utilisées (x<0.3).

Plusieurs études montrent que l'In n'est pas soluble, dans le GaN, au-delà d'une certaine concentration. Il aurait donc tendance à se concentrer spontanément en petits amas lorsque sa concentration dépasse un certain seuil. Ces amas, ayant une bande interdite plus petite que l'environnement local, piègent les por-



teurs et les excitons (section 1.6).

En empêchant les porteurs de se déplacer librement dans le matériau, les points quantiques ainsi formés réduisent les recombinaisons non radiatives. La localisation des porteurs est donc le mécanisme présumé de la bonne efficacité de ces dispositifs, en dépit de leur très forte concentration de défauts.

Le InGaN semble instable à haute température où l'indium subit une désorption importante. Il est donc nécessaire de diminuer temporairement la température lors de la croissance des couches de InGaN. La composition et l'inhomogénéité de cet alliage montrent une forte dépendance envers les conditions de croissance. Ceci explique la différence, parfois importante, entre les résultats obtenus par les divers groupes de recherche. En effet, la température change de façon importante le taux de rétention de l'In dans l'alliage. Pecharroman-Gallego et coll. [8] ont mesuré la photoluminescence d'une série de puits quantiques simples, tous nominale-ment identiques hormis en ce qui a trait à la température de croissance. Ils ont trouvé qu'une variation de la température de croissance d'une centaine de degrés fait passer l'énergie d'émission du puits de 3.2 à 2.5 eV. On doit donc être prudent lorsque l'on compare les résultats des différents groupes de recherche.

## 1.2 Constantes des matériaux

Le tableau 1.1 présente les principaux paramètres relatifs à la structure de bande des nitrures binaires dans la conformation hexagonale. On peut calculer l'énergie de la bande interdite en fonction de la température par

$$E_G(T) = E_G(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.1)$$

On peut évaluer l'énergie de la bande interdite des matériaux ternaires  $A_xB_{1-x}N$  où A,B = In, Ga ou Al par

$$E_G(A_xB_{1-x}N) = (1 - x)E_G(A) + xE_G(B) - x(1 - x)C \quad (1.2)$$

où  $C(\text{InGaN}) = 1.4$  eV,  $C(\text{AlGaIn}) = 0.7$  eV et  $C(\text{InAlN}) = 2.5$  eV [9].

Le coefficient d'absorption optique dans le GaN et au-dessus de la bande interdite est de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [10].

Dans le GaN, les excitons ont une énergie de liaison d'environ 30 meV et leur rayon de Bohr est de 3 nm [11].

	InN	GaN	AlN
$a$ (nm) à 300 K [9]	0.3545	0.3189	0.3112
$c$ (nm) à 300 K [9]	0.5703	0.5185	0.4982
$E_G$ (eV) à 0 K [9]	0.78	3.510	6.25
$\alpha$ (meV/K) [9]	0.245	0.909	1.799
$\beta$ (K) [9]	624	830	1462
$m_e^*$ [12]	0.067	0.20	0.32
$m_h^*$ [11]		0.82	
$E_{LO}$ (meV)	73 [13]	91 [14]	99

TAB. 1.1: Paramètres des nitrures binaires dans la conformation hexagonale. Les paramètres de maille sont représentés par  $a$  et  $c$ . L'énergie de la bande interdite à 0 K est donnée par  $E_G$ . L'évolution de  $E_G$  en fonction de la température peut être calculée à l'aide de l'équation 1.1 et des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ . Les masses effectives électroniques et de trous sont notées  $m_e^*$  et  $m_h^*$ .  $E_{LO}$  l'énergie des photons LO.

### 1.3 Luminescence du InGaN

La luminescence du GaN est composée de pics étroits (quelques meV) associés aux excitons libres et liés à diverses impuretés présentes dans le matériau.<sup>5</sup> Ceci est lié au fait que ce matériau possède quelques états d'énergie bien définie. Conformément à sa nature binaire, il y a peu de dispersion des états d'énergie.

Comparée au GaN, l'émission du  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est très large, de l'ordre de 100 meV [15]. La largeur de la bande d'émission varie à peu près linéairement avec la composition [16]. Ceci indique que cet alliage n'est en fait pas tellement homogène, que l'indium s'intègre mal dans le GaN. On interprète l'élargissement de l'émission comme le fait d'une distribution d'états.

Divers aspects de l'émission du InGaN sont couverts dans cette revue. La structure de la bande d'émission est expliquée en partie par la présence de répliques phononiques (section 4.2.1) et d'interférences Fabry-Pérot (section 3.5). La section 1.6 présente diverses évidences que la localisation des porteurs est un processus dominant dans ce matériau. La section suivante présente la dynamique de la recombinaison dans ce matériau.

<sup>5</sup>On note cependant la présence de bandes d'émission très larges liées à des impuretés dans le GaN (annexe II)

## 1.4 Évolution temporelle de la luminescence

Pour beaucoup de matériaux, l'évolution temporelle de la photoluminescence peut être décrite par une dynamique exponentielle,  $I_{PL} = e^{-t/\tau}$ . Le InGaN n'en fait pas partie : sa dynamique est décrite comme étant "plus lente qu'exponentielle". C'est pourquoi beaucoup d'études ont été faites sur ce matériau afin de décrire et d'expliquer cette dynamique atypique.

Il existe quelques publications décrivant la dynamique du InGaN par une exponentielle [17, 18]. Cependant, cette conclusion n'est guère convaincante étant données les limitations des résultats expérimentaux (plage temporelle sondée de 2-3 ns seulement, dynamique de l'émission couvrant moins de deux ordres de grandeur).

Si quelques publications décrivent timidement la dynamique du InGaN comme étant non-exponentielle [19–21], une majorité d'études sur le sujet adopte une description suivant une exponentielle étirée (ou loi de Kohlrausch) [18, 22–27] :

$$I_{PL}(t) = e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (1.3)$$

Un exemple typique d'une telle dynamique est illustré à la figure 1.2(a).

Une manière rapide de visualiser une dynamique caractérisée par une exponentielle étirée est de tracer  $\log(-\log(I_{PL}(t)))$  en fonction de  $\log(t)$  (ou  $\log \log$  vs  $\log$ ) (voir par exemple la figure 1.2(b)). Une exponentielle étirée se présente, sous cette représentation, comme une droite dont la pente est égale au paramètre  $\beta$ . Sur la figure, s'il est possible de passer une droite sous cette représentation, les points ont quand même une légère courbure. Ceci indique que l'exponentielle étirée semble bien décrire la dynamique pour une plage temporelle restreinte. Cependant, pour des mesures couvrant une plus grande plage temporelle l'accord pourrait ne plus tenir.

Pour la majorité des résultats expérimentaux publiés, la dynamique du InGaN semble bien représentée par une exponentielle étirée. Cette interprétation est si bien ancrée dans la communauté qu'on invoque souvent cette forme pour "expliquer" les processus de recombinaison dans ce matériau. On doit tout de même poser quelques réserves à cette interprétation. D'abord, les études qui modélisent

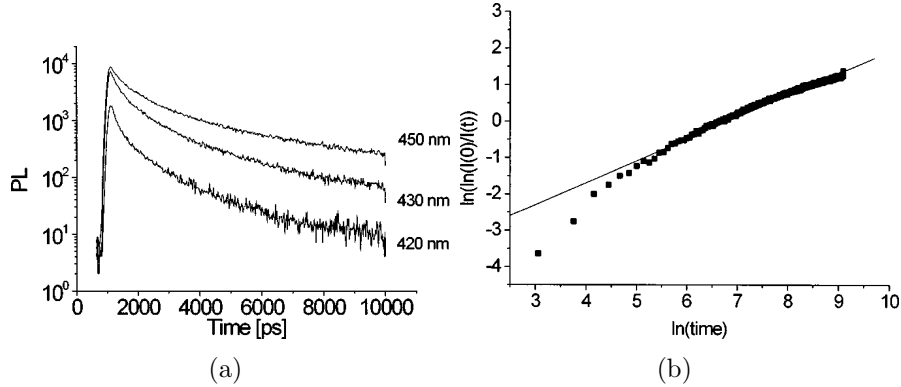


FIG. 1.2: (a) Exemple typique de la dynamique temporelle de la photoluminescence dans des puits quantiques InGaN/GaN. (b) Représentation log log vs log de la dynamique (à 450 nm). Dans cette représentation, une exponentielle étirée apparaît comme une droite. D’après [28].

la dynamique par une exponentielle étirée n’ont accès qu’à une plage temporelle de l’ordre de 10 ns.<sup>6</sup> Cette plage est bien petite comparativement au temps caractéristique de décroissance de ce matériau (l’émission est encore détectable après plusieurs centaines de  $\mu$ s). La conséquence est que rares sont les mesures montrant une dynamique temporelle s’étendant sur plus de deux ordres de grandeur en intensité. Cette limitation est importante sachant que “l’outil de diagnostic” de l’exponentielle étirée, la représentation (log log vs log), “écrase” les variations (les petits écarts sont minimisés par la représentation). Autrement dit, les données expérimentales ne couvrent pas une plage dynamique en intensité suffisante pour démontrer l’existence de l’exponentielle étirée.

Un autre effet important, mais qui ne semble pas relevé dans la littérature, réside dans les conditions expérimentales liées à l’excitation des porteurs dans les puits quantiques. La majorité des résultats sont obtenus en utilisant des sources laser pulsées de type titane-saphir. Pour ce genre de source, le temps typique entre les impulsions est de l’ordre de 10 ns. Étant donnée la lenteur de la recombinaison dans le InGaN, ce délai n’est pas suffisant pour que tous les porteurs photogénérés retournent dans l’état fondamental avant l’arrivée de l’impulsion suivante. Ceci

<sup>6</sup>L’article de Holst et coll. [29] présente des données supposées suivre une exponentielle étirée jusqu’à 1  $\mu$ s . En fait, si on trace les données brutes en représentation log vs log on découvre que l’évolution est en loi de puissance ( $I_{PL}(t) \propto t^{-0.75}$ ) et non en exponentielle étirée. Les paramètres de l’exponentielle étirée dérivés dans l’article ne représentent pas les données expérimentales.

introduit un biais expérimental dans la dynamique (*enroulement*, section 2.7).

L'exponentielle étirée peut être vue comme une bonne description empirique de la dynamique de recombinaison dans le InGaN, à condition seulement que l'on n'ait pas une plage dynamique trop grande. L'annexe I expose des résultats qui indiquent que la dynamique non exponentielle de ce matériau pourrait en fait être causée par la localisation (recombinaison de type donneur-accepteur). La section 1.8 présente, de son côté, une interprétation impliquant les champs électriques présents dans les nitrures.

## 1.5 Dynamique de recombinaison en loi de puissance

Dans cette section, on s'intéresse à la dynamique de recombinaison de type loi de puissance. On y dresse une liste des conditions fondamentales menant à cette dynamique temporelle très spéciale. Il existe une grande variété de systèmes présentant un comportement temporel décrit par une loi de puissance. Cette dynamique est observée dans la luminescence des matériaux cristallins et amorphes, dans la relaxation diélectrique d'isolants, des mesures de temps de vol dans les matériaux diélectriques, l'émission des semiconducteurs organiques, etc.

### 1.5.1 Exponentielle (simple)

Avant d'entamer l'aspect de la dynamique en loi de puissance, il convient d'introduire l'exponentielle étant donnée son omniprésence dans les résultats expérimentaux. L'évolution caractérisée par l'exponentielle,  $I(t) = \exp(-t/\tau)$  (ou loi de Debye), est le résultat d'un processus dont le taux de recombinaison est constant au cours du temps. C'est un processus "mono moléculaire", ce qui signifie qu'elle ne fait intervenir qu'une seule espèce. On peut la détecter facilement en traçant l'évolution temporelle sur un graphique log-linéaire, où elle est caractérisée par une droite. Étant donné la simplicité du mécanisme impliqué dans la dynamique l'exponentielle, soit le taux de recombinaison constant au cours du temps, celle-ci est relativement insensible aux faibles perturbations du système. On impose donc un critère fort aux données expérimentales de cette forme. Jonsher et de Polignac [30] suggèrent un critère minimal pour pouvoir attribuer la dynamique à une exponentielle. Celle-ci doit se poursuivre sur au moins trois

décades en intensité. Selon les auteurs, très peu de résultats expérimentaux satisferaient ce critère.

Le silicium poreux peut être vu comme un ensemble de centres (ou points quantiques) reliés ensemble et de façon plus ou moins désordonnée. Ce matériau est connu pour sa dynamique d'émission fortement non exponentielle. On peut simuler l'évolution temporelle de la densité de porteurs, dans ce genre de matériaux, en construisant un modèle de matériau contenant une distribution choisie de tailles de points quantiques tout en ayant un contrôle sur la géométrie, le taux de transfert vers les autres sites, le taux de recombinaison radiatif, etc. Les simulations montrent que lorsque le taux de transfert intersite est nul, ce qui revient à considérer des points quantiques isolés, la dynamique de chaque site est exponentielle [31]. L'exponentielle est donc le reflet d'une recombinaison intrinsèque, associée à un centre sans interaction avec l'extérieur.

### 1.5.2 Loi de puissance

Il existe un très grand nombre de matériaux présentant une dynamique de luminescence caractérisée par une loi de puissance<sup>7</sup> :

$$I(t) \propto t^\Lambda. \quad (1.4)$$

Voir, par exemple, la revue de Jonsher et de Polignac qui répertorie un grand nombre d'exemples, tant pour des matériaux cristallins qu'amorphes. Selon les auteurs, la loi de puissance est en fait plus commune que l'exponentielle. Pourtant, l'exponentielle est si bien ancrée dans les conceptions que l'on tente parfois de l'utiliser pour décrire des phénomènes qui n'ont aucun lien avec celle-ci. Les auteurs donnent, par exemple, des cas où la dynamique a été interprétée, de manière peu convaincante, par une somme d'exponentielles alors qu'une simple loi de puissance suffit à bien décrire l'ensemble des résultats observés.

On pourrait attribuer les lois de puissance observées expérimentalement à la recombinaison bimoléculaire. Ce processus, qui implique la présence simultanée

---

<sup>7</sup>La luminescence allant en diminuant avec le temps,  $\Lambda < 0$ . Ceci implique une singularité à l'origine ( $t = 0$ ). Ceci ne constitue pas un résultat non physique, car les dynamiques en loi de puissance sont habituellement observées après une première phase qui prend une autre forme.

de deux espèces, donne en effet une évolution en loi de puissance avec  $\Lambda = -2$ . Étant donnée sa nature, ce processus est présent de façon significative lorsque la densité (de porteurs) est élevée. On devrait donc observer ce comportement au début de l'évolution, peu après le peuplement de l'état excité. On observe plutôt le contraire : les lois de puissance sont présentes aux plus grands temps accessibles mais pas à court temps. L'observation de lois de puissance à grand temps n'est donc pas attribuable à des processus bimoléculaires.

### Distribution de temps de vie

Une manière simple, mais *ad hoc*, de décrire une loi de puissance (ou n'importe quelle autre forme) est d'invoquer une distribution d'exponentielles :

$$I(t) = \int_0^{\infty} ds \rho(s) e^{-st}$$

où  $s$  représente un taux de recombinaison. Le poids de chaque exponentielle,  $\rho(s)$ , est déterminé par transformée de Laplace. Cette transformation étant définie pour une fonction arbitraire  $h(t)$  par  $\mathcal{L}(h(t)) \equiv \hat{h}(s) = \int_0^{\infty} dt e^{-st} h(t)$ . On a donc

$$\rho(s) = \mathcal{L}(I(t))$$

Par exemple, pour  $I(t) = t^{\Lambda}$  où  $\Lambda > -1$  on a  $\rho(s) = \Gamma(1 + \Lambda) s^{-(1+\Lambda)}$ . Bien que cette méthode permette de déterminer la distribution d'exponentielles donnant une loi de puissance, elle ne permet pas de relier directement la distribution à un mécanisme physique simple. Cette interprétation suppose implicitement que la dynamique est en fait la somme de plusieurs centres isolés et sans interaction (ayant chacun un taux propre). Il est donc nécessaire de justifier le fait que la distribution de ces centres soit finement ajustée pour reproduire une loi de puissance.

### Interaction entre centres

Lorsqu'on introduit une possibilité de transfert entre les centres, dans le silicium poreux par exemple, la dynamique de recombinaison cesse d'être expo-

nentielle [31]. on considère donc un ensemble d'états identiques en interaction entre eux. Ceci implique, certes, une distribution dans les états, mais celle-ci est beaucoup plus justifiable physiquement. Une dynamique caractérisée par une loi de puissance est donc liée à une distribution, un ensemble, d'états localisés en interaction.

### **Séparation des charges**

Les simulations dans le silicium poreux indiquent une dynamique très différente selon le mouvement des porteurs se fasse de manière cohérente ou non. Si le mouvement des électrons est indépendant de celui des trous, les porteurs passent la majeure partie du temps sur des sites différents. Comme la recombinaison n'a lieu que lorsque les deux porteurs se trouvent au même endroit, cette dernière est donc dominée par la diffusion entre les sites. Pour des porteurs indépendants, une dynamique suivant une loi de puissance est prédite. Dans le cas d'un déplacement cohérent, associé à un exciton par exemple, la dynamique change complètement, passant à une exponentielle étirée [31]. En plus des conditions mentionnées plus haut, la séparation des charges semble donc essentielle à l'observation de lois de puissance dans la dynamique de recombinaison.

On vient juste de mentionner que pour des charges séparées la recombinaison est gouvernée par la diffusion. Il s'agit d'une diffusion, mais qui est elle-même dirigée par le désordre, la distribution d'énergie des centres. S'il s'agissait d'une simple marche aléatoire, le coefficient de la loi de puissance,  $\Lambda$ , serait déterminé uniquement par la dimensionnalité. On aurait donc, suivant les cas, trois possibilités de coefficient. À moins d'utiliser des dimensions fractales, il est donc difficile de justifier la grande variété des coefficients observés expérimentalement. C'est dans le mécanisme de transfert entre sites que se trouve l'ingrédient menant à la loi de puissance.

### **Transfert intersite**

Il existe deux façons de concevoir le transfert intersites des porteurs. On peut d'abord considérer que chaque site environnant constitue un canal de transition



possible. Dans la limite de faible concentration de porteurs et si les probabilités de transition par unité de temps ne sont pas trop grandes, on peut négliger l'interaction entre les différents sites. Chaque site voisin constitue donc un canal de transition possible. Il s'agit de possibilités parallèles : sur un grand nombre d'événements, tous les canaux seront utilisés, au prorata de leurs taux de transfert. La majorité des modèles proposés empruntent cette approche [30, 32–35].

Une autre possibilité de concevoir les transitions est de supposer qu'il existe une hiérarchie de contraintes [36]. Pour que telle transition soit possible, il faut que le système soit dans une configuration bien particulière. Il est implicite, dans cette interprétation, qu'il existe une variété de temps caractéristiques s'étendant sur plusieurs échelles de temps. Pour un niveau (degré de liberté) donné, les transitions qui interviennent beaucoup plus rapidement agissent, en fait, comme source d'entropie. Une généralisation de ces modèles est donnée dans [33].

Si une interprétation en terme de hiérarchie de contraintes est justifiable pour des processus structuraux (croissance à la surface, reconstruction) ou de transport (succession de sauts dans une direction), il est beaucoup plus intuitif pour la recombinaison des porteurs dans les semiconducteurs, de considérer le modèle des canaux de recombinaison parallèles. Les modèles génériques présentés plus loin sont donc basés sur cette interprétation.

### **Transfert par saut**

Deux mécanismes sont possibles pour la transition d'un centre à l'autre. Une possibilité est que le transfert se fasse par saut tunnel à directement d'un site à l'autre. Ceci implique que la distance de séparation a une forte dépendance sur le taux de transfert et que ce processus est peu ou pas influencé par la température. Selon ce mécanisme, toutes les barrières énergétiques entre les centres sont égales. C'est la distance intersite qui fait varier le taux de transition.

Une autre possibilité est que la transition des porteurs d'un centre à l'autre se fasse par activation thermique. Cette deuxième possibilité est, contrairement à la précédente, fortement influencée par la température, mais peu par la distance de séparation des centres. On considère qu'il existe une distribution de barrières d'énergies, chaque centre étant confiné à une énergie différente.

Étant donné que mathématiquement ces deux mécanismes sont identiques, ils donnent la même dynamique.<sup>8</sup> Expérimentalement, on peut les distinguer en mesurant la dynamique en fonction de la température. Pour simplifier le langage, on considère que le transfert intersite se fait par saut tunnel.

## Distribution spatiale des centres

Tachiya et Mozumder [34] donnent une interprétation particulièrement compréhensible de la recombinaison en fonction du temps pour un ensemble de centres agissant en parallèle. En utilisant un taux de transition entre centre de la forme  $k(r) \propto \exp(-\eta r)$  et une distribution de distance entre centre  $f(r) \propto \exp(-\epsilon r)$ , on trouve naturellement une loi de puissance. Les auteurs mentionnent que la distribution précise de distance intersite,  $f(r)$ , n'est pas critique. On peut s'en rendre compte en examinant une autre version du même modèle [32]. Cet article considère, en effet, une distribution spatiale de centres constante, mais obtient tout de même le même résultat : une loi de puissance. La raison pour laquelle la distribution spatiale des centres n'est pas importante tient au fait que pratiquement seul le centre le plus près tient un rôle significatif dans le transfert. Ceci est la conséquence de la très forte variation du taux de transfert en fonction de la distance.

Du modèle explicité plus haut découle naturellement une évolution en loi de puissance, à condition de considérer une mesure d'ensemble. C'est-à-dire que l'on effectue une moyenne (pondérée) sur toutes les configurations (transitions) possibles. Comme, dans la pratique, c'est toujours le centre le plus près qui contrôle la dynamique, pour un seul centre entouré d'une certaine configuration de centres (constante et fixe), on devrait observer une exponentielle simple. C'est donc à travers une mesure d'ensemble que l'on obtient un comportement en loi de puissance ; l'évolution temporelle de chaque centre demeure une exponentielle.

La formulation de [32] permet de déterminer, si l'on ne fait pas l'approximation

---

<sup>8</sup>Soit  $k(E)$  le taux de transfert entre deux centres séparés par une barrière d'énergie  $E$ . En notant  $f(E)$  la distribution des énergies des barrière et en considérant les centres voisins comme autant de canaux de transfert possibles, l'évolution temporelle de la population d'un centre donné est  $x(t) = \int_0^\infty dE f(E) e^{-k(E)t}$ . Cette expression, valide pour une distribution d'énergies de localisation, a la même forme que pour un modèle impliquant une distribution de distances de séparation (eq. 6.1).

de l'exclusivité du centre le plus proche, l'évolution temporelle de la probabilité de présence en fonction de la distance. On constate, étant donnée la variation très rapide du taux de transfert tunnel avec la distance, qu'à une faible variation de distance peut correspondre un changement de taux de transfert de plusieurs ordres de grandeur. Ceci signifie que de faibles changements en distance induisent de grands changements dans la dynamique. Ainsi, un ensemble de centres possédant individuellement un seul voisin proche, dont la distance de séparation varie peu, montre une dynamique en loi de puissance sur une certaine plage temporelle. Plus la largeur de la distribution des distances de séparation entre paires est grande, plus la plage temporelle où la loi de puissance est observée est étendue.

En bref, la recombinaison de porteurs suivant une dynamique temporelle en loi de puissance est observée dans une grande variété de matériaux. Les éléments nécessaires à cette dynamique sont : séparation des charges (centres de localisation), distribution spatiale des centres et transfert intersite par saut tunnel. La dynamique d'un seul centre est exponentielle. Une mesure d'ensemble montre une dynamique en loi de puissance. Cette forme apparaît naturellement et dépend peu de la distribution spatiale des centres.

## 1.6 Localisation

Le mode de croissance du InGaN rend ce matériau sujet à la localisation des porteurs. Ceci est causé, d'une part, par le fait que la largeur de la bande interdite diminue au fur et à mesure que la concentration d'indium augmente, et d'autre part, par la ségrégation naturelle de l'indium dans cet alliage. Les régions à haute concentration en indium agissent donc comme des centres de localisation (points quantiques) des porteurs. Des études théoriques montrent ce comportement [15, 37]. Ces articles montrent que les électrons sont localisés sur des amas de InN inclus dans une matrice de GaN, à condition que l'amas ait au moins 2 nm de diamètre. De leur côté, les fonctions d'onde des trous peuvent se localiser sur des amas beaucoup plus petits étant donnée leur masse effective plus grande. Compte tenu des tailles typiques des régions à haute concentration dans ce ternaire, on peut supposer que les deux types de porteurs sont fortement susceptibles d'être piégés. La ségrégation de l'indium est donc un facteur de localisation dans le

InGaN.

Si des points quantiques de InN sont des centres de localisation pour les porteurs, il semble qu'un alliage homogène de InGaN puisse aussi jouer ce rôle. D'autres articles traitent du cas où est réparti aléatoirement dans une matrice de GaN [15, 38]. Dans un alliage il se forme des chaînes In-N-In par effet du hasard. Cette configuration est le siège de la fonction d'onde correspondant au maximum de la bande de valence. Autrement dit, il s'agit d'un centre de localisation pour les trous. Dans cette répartition spatiale de l'indium les électrons ne sont pas localisés. Cependant, ils peuvent former, avec le trou, un exciton, qui lui est localisé.

Le InGaN est donc sujet à la localisation des porteurs. On présente par la suite des évidences expérimentales indiquant que la localisation des porteurs est présente dans ce matériau. Ceci se reflète dans le comportement de l'énergie d'émission en fonction de la température, l'excitation de la photoluminescence et l'effet de la composition de la barrière. Ensuite, le reste de cette section décrit les diverses natures possibles de centres de localisation. Nous en concluons que dans les puits InGaN/GaN la localisation des porteurs individuels (électrons séparés spatialement des trous) est favorisée.

### 1.6.1 Énergie d'émission en fonction de la température

Plusieurs études montrent que l'énergie d'émission des nitrures ternaires suit une courbe en S avec la température (*S-shape*), caractéristique des états localisés [39, 40]. Cette dépendance, illustrée à la figure 1.3 pour le AlGaIn, est interprétée comme un signe de localisation. À très basse température, les porteurs sont piégés dans des centres de localisation et ne peuvent en sortir étant donnée l'absence d'énergie thermique. La forme de l'émission à basse température représente donc la distribution des centres de localisation.

Quand la température augmente, les porteurs commencent à se libérer par excitation thermique. Il leur est donc possible de se relocaliser à plus basse énergie. C'est pourquoi l'énergie d'émission diminue avec l'augmentation de la température (à basse température).<sup>9</sup>

---

<sup>9</sup>Il est à noter que l'intensité de l'excitation est importante dans ce cas. En effet, les états localisés les plus profonds sont ceux qui ont généralement les temps de vie les plus grands. De

Si la température augmente encore, les porteurs peuvent aller occuper des niveaux de plus haute énergie, ce qui fait augmenter l'énergie d'émission.

À température suffisamment élevée, l'émission suit le comportement de la bande interdite du matériau massif. Ceci se produit quand l'énergie thermique est suffisante pour délocaliser tous les porteurs.<sup>10</sup>

Il est possible, en extrapolant à basse température le comportement à haute température, d'évaluer l'énergie moyenne des centres de localisation (figure 1.3).

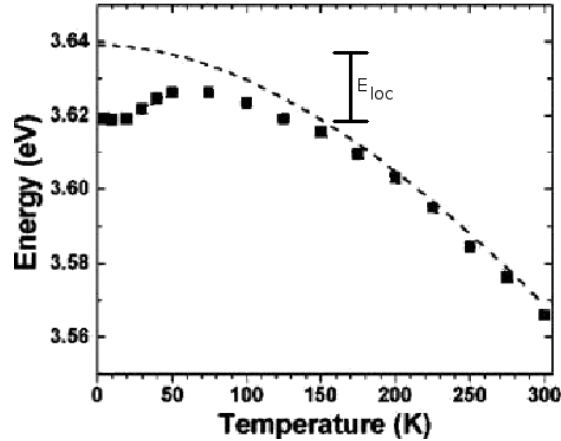


FIG. 1.3: Évolution du maximum de l'émission en fonction de la température pour des couches épaisses de  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ . En pointillé la relation empirique de Varshni. Adapté de Bell et coll. [40]

### 1.6.2 Composition des barrières

Il a été observé que les puits quantiques dont la barrière est un ternaire ont une efficacité quantique plus grande, que lorsque la barrière est un binaire [41]. On a mesuré l'intensité émise ainsi que le temps de vie de la luminescence en fonction de la température pour deux types de puits. L'expérience montre que les puits **AlGa**N/InGa**N**/Ga**N** ne sont presque pas affectés par la température. Par contre, les puits dont les deux barrières sont un matériau binaire, **GaN**/InGa**N**/Ga**N**, voient leur émission ainsi que leur temps de vie diminuer fortement avec la tem-

---

plus, les états localisés représentent par définition un nombre d'états accessibles fini. Une grande injection est donc susceptible de saturer ces états. Dans le cas où l'intensité de l'excitation serait suffisamment grande, une augmentation de la température ne se manifesterait donc pas par un décalage vers les basses énergies.

<sup>10</sup>On peut faire une étude de la largeur de l'émission avec la température. On en tire la même conclusion : il y a localisation. Voir Lefebvre et coll. [41]

pérature. Il est raisonnable d’attribuer aux puits dont les barrières sont des ternaires, de plus grandes variations locales d’environnement. Ces inhomogénéités se traduisant en centres de localisation, une barrière ternaire diminuerait le transfert thermique des porteurs vers les centres non radiatifs.

### 1.6.3 Énergie des états localisés dans le InGaN

#### Décalage de Stokes

L’énergie d’émission,  $E_{\text{émission}}$ , est déterminée par l’énergie des porteurs localisés. L’absorption de l’excitation est sensible à la densité d’états et est donc dominée par les états délocalisés,  $E_{\text{absorption}}$ . L’énergie de localisation est la différence entre l’émission et le seuil de l’absorption :  $E_{loc} = E_{\text{absorption}} - E_{\text{émission}}$ . Cette énergie, aussi appelée décalage de Stokes, varie linéairement avec l’énergie de détection [42]. Ceci implique qu’au matériau correspondent des niveaux délocalisés dont l’énergie est relativement indépendante de la composition de l’alliage (assimilé à la bande interdite du matériau massif). Aux plus basses énergies, les états localisés occupent une variété d’énergies. Ces observations indiquent que l’émission du InGaN provient d’états localisés.

#### Activation thermique

Il existe une autre méthode permettant d’évaluer l’énergie des états localisés dans le InGaN. Il s’agit de mesurer l’énergie d’activation thermique des états liés à l’émission. Soit un état dont l’énergie est située à  $E_{loc}$  sous le seuil des états délocalisés. Si le passage des porteurs de l’état localisé vers les états délocalisés mène à une perte nette de porteurs (on peut imaginer que les états délocalisés permettent aux porteurs d’atteindre les états non radiatifs), l’intensité d’émission des états localisés est, en fonction de la température,  $\propto e^{-E_{loc}/kT}$ . L’évolution de l’intensité de l’émission en fonction de la température permet donc d’évaluer l’énergie de localisation.

#### 1.6.4 Nature des centres de localisation dans le InGaN

De nombreux comportements indiquent que l'émission se fait par états localisés. Cependant, jusqu'à maintenant, la nature exacte de l'espèce piégée est encore sujette à discussion. Trois types de localisation simples sont possibles : la localisation des excitons sur des fluctuations de largeur de puits quantique, sur des amas d'indium ou la localisation des électrons et des trous de manière indépendante.

##### Exciton sur un élargissement de puits quantique

Leroux et coll. [43] ont constaté que les excitons, dans des puits GaN/AlGaN, se piègent préférentiellement sur les régions plus épaisses de 1-2 monocouches. En mesurant la différence d'énergie entre l'émission (états localisés) et la réflectivité (états délocalisés), ils trouvent une énergie de localisation associée de  $22 \pm 5$  meV. Ce type de localisation correspond au piégeage d'un exciton sur une région plus large du puits quantique.

Il est pertinent de considérer, pour fin de comparaison, la localisation des porteurs individuellement de part et d'autre du puits quantique. Une telle interprétation est justifiée par l'existence de champs électriques présents naturellement dans les nitrures (section 1.7). L'énergie de "localisation" de deux porteurs localisés séparément (de part et d'autre du puits) est de l'ordre de 0.1 eV (pour un puits de 1 nm de largeur soumis à un champ de 1 MV/cm [44]).

Énergétiquement parlant, il est donc favorable de localiser indépendamment les porteurs plutôt que les excitons. Il est cependant à noter que pour les puits étroits, de l'ordre de grandeur de la taille de l'exciton, les porteurs sont de toute façon corrélés étant donnée l'étendue spatiale de leur fonction d'onde. Par contre, pour les puits larges l'étendue des fonctions d'onde des porteurs est plus petite que la largeur du puits. Ceux-ci sont donc susceptibles d'être caractérisés par la séparation des charges.

L'énergie de localisation des excitons sur les élargissements des puits quantiques, 22 meV, est relativement constante même quand l'énergie d'émission varie de près de 200 meV [43]. Ceci n'est pas conforme à l'énergie de localisation mesurée par photoluminescence excitée. Cette dernière mesure, sur le InGaN, montre plutôt une énergie de localisation qui varie linéairement avec l'énergie d'émission

(section 1.6.3). Ceci indique que la localisation des excitons sur l'élargissement des puits quantiques n'est pas favorable dans le InGaN.

D'autres études montrent plutôt que l'énergie de localisation sur un élargissement de puits quantique d'une mono-couche serait plutôt de 60 meV et serait le mécanisme principal de localisation dans le InGaN [45].

### **Exciton sur un amas d'indium**

Les excitons peuvent être piégés par des points quantiques formés de régions à haute concentration en indium. La forme de l'émission est alors le reflet direct de la distribution énergétique des points quantiques.

La validité de cette hypothèse peut être évaluée par le couplage exciton-phonon. L'émission est caractérisée par une réplique phononique à plus basse énergie. Il s'agit d'un pic d'émission correspondant à l'émission d'un phonon LO en plus du photon lors de la recombinaison. On peut évaluer ce couplage avec le rapport d'intensité de ces deux pics. Il s'agit du facteur  $S$  de Huang-Rhys (section 4.2.1).

Pour des puits InGaN/GaN, l'expérience indique que le facteur  $S$  augmente constamment à mesure que l'énergie d'émission diminue :  $S$  augmente si l'énergie de localisation augmente (figure 4.5).

En modélisant une fonction d'onde excitonique, dont l'étendue varie avec la taille du puits, il est possible d'évaluer le comportement de  $S$  pour un exciton confiné. Des calculs montrent que ce facteur augmente d'abord quand on diminue l'énergie d'émission, car le moment dipolaire électrique associé augmente. Par contre, en deçà d'une certaine énergie d'émission le facteur  $S$  diminue, car le recouvrement des charges de l'exciton diminue [46]. Ce modèle ne donne pas un comportement monotone tel que mesuré expérimentalement.

D'autres calculs théoriques du facteur  $S$  pour des porteurs localisés de façon indépendante prédisent une augmentation quand l'énergie d'émission diminue [47] : soit le même comportement que ce qui est observé dans le InGaN. Cette observation semblerait donc privilégier la localisation des porteurs de charges de façon indépendante : les électrons ne se localisent pas nécessairement aux mêmes sites que les trous.



## Localisation indépendante des porteurs

Des mesures d'absorption transitoire de puits  $\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}/\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$  révèlent deux composantes temporelles [17].

Premièrement, l'absorption évolue très rapidement au cours de la première nanoseconde après l'excitation. Dans un même temps, l'énergie de la bande interdite augmente (figure 1.4 a). L'interprétation des auteurs est que la grande quantité de porteurs photogénérés est suffisante pour écranter le champ électrique régnant dans les puits quantiques, annulant l'effet Stark à confinement quantique (section 1.8).

Deuxièmement, après le changement initial, rapide, l'absorption varie très peu dans le temps : son temps de vie est de l'ordre de  $100 \mu\text{s}$  (figure 1.4 b).

Contrairement à l'absorption, la décroissance de la photoluminescence est rapide, avec un temps de vie de l'ordre de  $1 \text{ ns}$  (figure 1.4 c). Il est donc clair que les processus qui participent à l'émission, rapide, sont différents de ceux qui participent à l'absorption, lente. Les charges libres participeraient à l'écrantage initial seulement.

Ces résultats mènent Nomura et coll. à attribuer l'évolution lente de l'absorption à des états localisés venant soit de régions riches en indium, soit des centres de recombinaison non radiative situés au centre de la bande interdite. On voit à la figure 1.5 que les électrons photogénérés sont initialement en grand nombre, écrantant ainsi le champ électrique présent dans le puits quantique. À plus grand temps, les porteurs libres s'étant recombinaisonnés laissent seulement les sites de localisation occupés. Comme le champ a alors repris effet, les sites sont occupés préférentiellement sur les bords du puits.

Ce modèle, basé sur le piégeage de porteurs sur des sites localisés, est supporté par le fait que l'absorbance des puits quantiques sature (aux longs temps) avec la puissance d'excitation. Cette observation n'est pas compatible avec l'interprétation en terme de porteurs libres. En effet, il existe une continuité de niveaux accessibles pour les charges dans les bandes, contrairement aux états localisés qui sont, par définition, limités.

Une autre indication que la recombinaison se fait par états localisés est le caractère zéro dimensionnel de l'émission. Le temps de vie et l'intensité de la

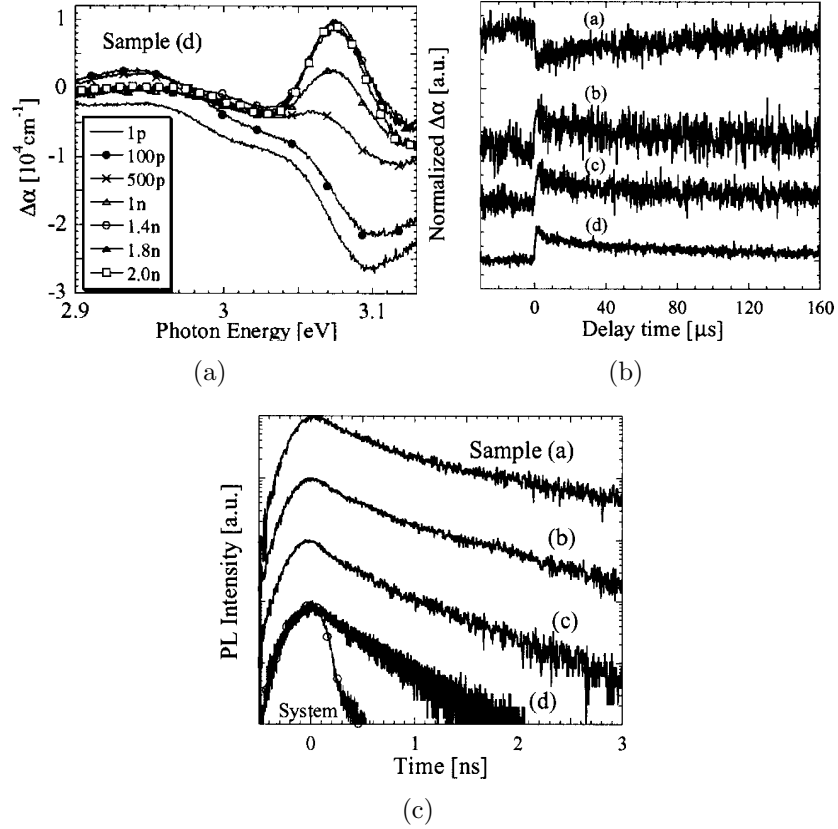


FIG. 1.4: Absorption en fonction du temps à court temps (a) et à long temps (b) dans des puits quantiques InGaN/GaN. Évolution de la photoluminescence en fonction du temps (c) D'après [17].

photoluminescence sont constants à basse température en deçà d'une température critique [44]. Cette température critique correspondant à l'énergie thermique nécessaire pour délocaliser les porteurs.

La dynamique temporelle de la recombinaison, dans un ensemble de puits et points InGaN/GaN, a également un caractère localisé. L'annexe I montre qu'une grande variété d'échantillons ont, en fait, la même dynamique de recombinaison. La même dynamique est adoptée pour des points quantiques émettant à 3 eV avec un temps de vie de 5 ns, que pour des puits quantiques émettant à 2 eV avec un temps de vie de 5 ns. La seule différence entre tous ces échantillons étant l'échelle temporelle.

La présence d'une loi d'échelle donne une indication supplémentaire que la recombinaison joue sur plusieurs échelles d'espace (et de temps) différentes. On peut difficilement concevoir une telle propriété pour des électrons et trous corrélés.

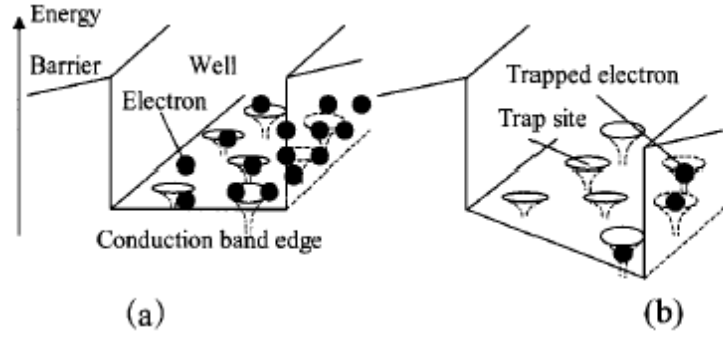


FIG. 1.5: Distribution spatiale des électrons dans un puits quantique. À court temps le champ électrique est complètement écranté (a). À long temps, le champ électrique déplace les porteurs d'un côté du puits (b). D'après [17].

Il doit donc s'agir d'électrons et de trous qui se localisent séparément. Un modèle, de type donneur-accepteur est développé sur cette base à l'annexe I.

### 1.6.5 Anti-localisation

Étant donnée leur capacité à localiser les porteurs, les régions à haute concentration en indium seraient susceptibles d'augmenter l'efficacité des dispositifs (AlGaIn)N en neutralisant l'impact des défauts structuraux. Un tel effet est certainement présent à basse température. Cependant, d'autres évidences expérimentales indiquent que la surprenante efficacité des dispositifs, à température ambiante, serait plutôt le résultat d'une anti-localisation des excitons [48, 49]. Lors de la croissance, des trous (*V-pits*) se forment au bout des dislocations (0001). Ceci se traduit par la diminution de la largeur des puits quantiques sur une petite région autour de la dislocation. En conséquence, une barrière d'énergie empêche les porteurs de se faire piéger par les dislocations où ils se recombineraient non-radiativement.

## 1.7 Champs électriques dans les nitrures

Les sections précédentes traitent exclusivement des effets liés à la localisation des porteurs dans le InGaN. Les sections suivantes traitent d'un autre aspect important des nitrures : l'existence, de façon native, de forts champs électriques. Ceux-ci ne sont pas incompatibles avec la localisation des porteurs, mais peuvent

modifier considérablement la distribution spatiale et la dynamique de recombinaison des charges dans les structures quantiques.

Les structures quantiques (puits et points) fabriquées à partir de nitrures sont propices à de forts champs électriques. Ceux-ci sont causés par un champ piézoélectrique et un champ de polarisation spontanée. Ces champs combinés ont une intensité de l'ordre du MV/cm [50, 51]. C'est donc un ordre de grandeur de plus que dans les structures conventionnelles, basées sur GaAs. Une autre particularité des hétérostructures à base de nitrures est la direction des champs électriques. Dans le (InAlGa)N, les champs électriques dans les puits sont dirigés en sens contraire que ceux des barrières. Les fonctions d'onde sont donc bien localisées et la probabilité de passage dans la barrière, par transfert tunnel, est minimisée.

Au contraire, pour le (InAlGa)As, le champ électrique est dirigé dans le même sens, dans les barrières et dans les puits. Le profil énergétique de la barrière est donc triangulaire ce qui favorise la fuite des porteurs par effet tunnel.

### 1.7.1 Origine des champs électriques dans les nitrures

#### Champ piézoélectrique

Le champ *piézoélectrique* est causé par la contrainte biaxiale, qui s'exerce sur les matériaux crus sur substrats en désaccord de maille et de symétrie hexagonale. La structure wurtzite ne possède pas de symétrie d'inversion, ce qui permet à ce champ d'exister. Celui-ci est donné par :

$$F_{pz} = -2(e_{31} - e_{33}c_{13}/c_{33}) \epsilon_{xx} / \epsilon\epsilon_0$$

où  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  sont la constante diélectrique relative du matériau et la permittivité du vide,  $c_{ij}$  les constantes élastiques du matériau,  $\epsilon$  la contrainte appliquée et  $e_{ij}$  les constantes piézoélectriques.

La détermination des contraintes appliquées se fait par les différents paramètres de maille des couches. Des différences de dilatation thermique, entre les matériaux à la température de croissance et à température de l'expérience, peuvent également modifier les contraintes. On doit s'attendre à ce que l'épais-

seur du puits ait un effet sur le potentiel  $y$  régnant. Plus le puits est épais, plus la différence de potentiel électrique des deux extrémités est grande.

Au contraire des structures hexagonales, les structures crues sur substrats cubiques adoptent une conformation zinc-blende, qui a une symétrie d'inversion et ne sont donc pas soumises au champ piézoélectrique.

### Polarisation spontanée

Des expériences montrent que, dans certains cas, le champ électrique présent dans le puits n'est pas causé par le champ piézoélectrique. Leroux et coll. [43] ont montré que, pour les puits GaN/AlGaIn, la barrière (AlGaIn) adopte le paramètre de maille du substrat (GaN). Le puits quantique est donc très peu contraint et le champ piézoélectrique  $y$  régnant est faible comparé aux valeurs attendues.

La partie manquante au champ électrique régnant dans le puits est causée par la polarisation *spontanée* entre les barrières et le puits quantique. Celle-ci est l'effet de l'accumulation de charges aux interfaces. Leroux et coll. donnent la forme suivante pour la polarisation spontanée dans un superréseau :

$$F_{spont} = \frac{P_b - P_w}{\epsilon\epsilon_0} \frac{l_b}{l_b + l_w}$$

où  $P_b$  ( $P_w$ ) est la polarisation totale dans la barrière (puits) et  $l_b$  ( $l_w$ ) l'épaisseur de la barrière (puits).

Par cette expression, Leroux et coll. trouvent un champ spontané de 620-750 kV/cm, ce qui est plus conforme avec la valeur expérimentale (450 kV/cm), que ne l'est le champ piézoélectrique.

Le champ électrique régnant dans les puits quantiques à base de nitrure est donc causé à la fois par le champ piézoélectrique et la polarisation spontanée aux interfaces.

## 1.8 Effet Stark à confinement quantique

Cette section décrit les effets que les champs électriques ont sur les propriétés optiques des puits quantiques. D'abord, il est évident que la présence d'un

tel champ modifie le potentiel électrique vu par les charges. Un puits de potentiel carré devient, en première approximation, triangulaire (figure 1.6(a)). On trouve, en résolvant l'équation de Schrödinger, que les niveaux stables sont plus bas en énergie que ne l'étaient les niveaux correspondants dans un puits carré. Cet effet, qui se produit autant pour les électrons que pour les trous, rapproche donc, en énergie, les niveaux du puits de la bande de valence et du puits de la bande de conduction. La bande interdite effective du puits quantique est diminuée : la recombinaison radiative des porteurs se fait à plus basse énergie. Il y a donc décalage vers le rouge. Ce phénomène est appelé effet Stark à confinement quantique (QCSE).

Les installations de croissance des semiconducteurs sont généralement conçues de manière à favoriser la formation de couches d'épaisseurs contrôlées et uniformes sur une grande surface. C'est en alternant la composition des couches épitaxiales successives que les puits quantiques sont formés. En ajustant leur largeur, les niveaux d'énergie sont contrôlables à volonté. On dispose donc de deux paramètres pour fixer les énergies d'émission : la composition et la taille. Plus l'épaisseur du puits est grande plus les niveaux convergent vers le bas. À très grande taille, on retrouve donc les propriétés du matériau massif. Il n'est, normalement, pas possible d'obtenir des puits qui émettent en dessous de leur bande interdite. Cependant, en présence d'un champ électrique les choses changent. Dans un puits très épais, la différence de potentiel entre les deux extrémités (du puits), causée par le champ électrique, est grande. Les niveaux peuvent passer sous la bande interdite du matériau par la QCSE. Cet effet permet de varier considérablement l'énergie d'émission d'un puits quantique. Par exemple, pour une concentration d'indium fixe, telle que la bande interdite du matériau massif InGaN soit dans l'UV, on peut fabriquer des puits quantiques émettant n'importe où dans le spectre visible, simplement en changeant leur largeur.<sup>11</sup>

Le champ électrique a également un effet sur le temps de vie des porteurs. La forme triangulaire du puits quantique reflète le fait que les charges ont une énergie minimale d'un côté ou l'autre du puits, selon leur polarité. Les fonctions d'onde électronique et de trou sont décalées spatialement ; le champ électrique

---

<sup>11</sup>Voir [52] qui montre cet effet en faisant varier l'épaisseur d'un puits quantique sur un même échantillon, couvrant ainsi l'ensemble du spectre visible.

les pousse en sens contraire. Leur intégrale de recouvrement diminue : il y a diminution du taux de recombinaison.

Diverses études ont d'ailleurs montré une augmentation quasi exponentielle du temps de vie de la luminescence avec la largeur du puits [53, 54]. Cette dépendance du temps de vie est la même que celle de la recombinaison DAP.

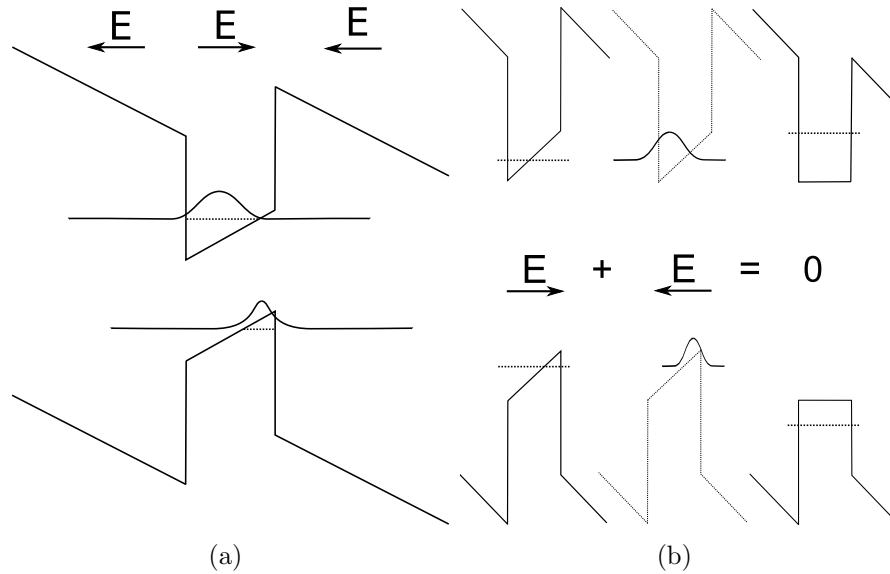


FIG. 1.6: (a) Schématisation de l'effet d'un champ électrique dans un puits quantique sur les fonctions d'onde. (b) Un puits quantique sous l'effet d'un champ électrique a tendance à séparer spatialement les électrons des trous. Ceux-ci créent un champ électrique qui contrebalance le champ appliqué. À forte concentration de porteurs, le champ interne est donc annulé.

Pour étudier l'effet du champ électrique sur un puits quantique, il faut un moyen d'en évaluer l'amplitude. Il n'existe pas de moyen direct de mesurer cette valeur. On doit donc se contenter d'un contrôle grossier du champ dans certaines limites. Les extrêmes facilement accessibles sont : à champ nul et à champ maximal. La méthode qui est probablement la plus simple est d'injecter des porteurs dans l'hétérostructure en quantité contrôlée. Ceux-ci créent un contre-champ électrique qui contrebalance le champ appliqué. À forte concentration, l'écrantage annule le champ (figure 1.6(b)). Les effets de la QCSE devraient être nuls sous haute injection de porteurs. À faible concentration, les charges libres ont peu d'effet et la recombinaison se fait avec les effets maximums de la QCSE.

### 1.8.1 Confirmation expérimentale

Un exemple frappant de l'annulation du champ électrique présent dans un puits quantique GaN/AlGaN a été obtenu par Lefebvre et coll. [50]. En injectant une grande quantité de porteurs (absorption par les barrières) à l'aide d'une impulsion de 5 ns (YAG), ils ont obtenu un décalage vers le bleu de l'ordre de 200 meV. C'est l'ordre de grandeur de l'effet du champ électrique sur les puits. Ils ont démontré que cela dépasse grandement les autres effets d'une grande concentration de charges, comme le remplissage de bande.<sup>12</sup> On voit à la figure 1.7(a) que l'énergie de l'émission passe rapidement d'une valeur initiale d'environ 3.4 eV à 3.25 eV aux longs temps. Il est clair que l'évolution initiale est très rapide (décalage de 100 meV en 15 ns), reflétant la diminution marquée du temps de vie étant donnée l'augmentation du recouvrement. Par la suite, la dynamique est beaucoup plus lente, car le champ électrique n'est plus que faiblement écranté.

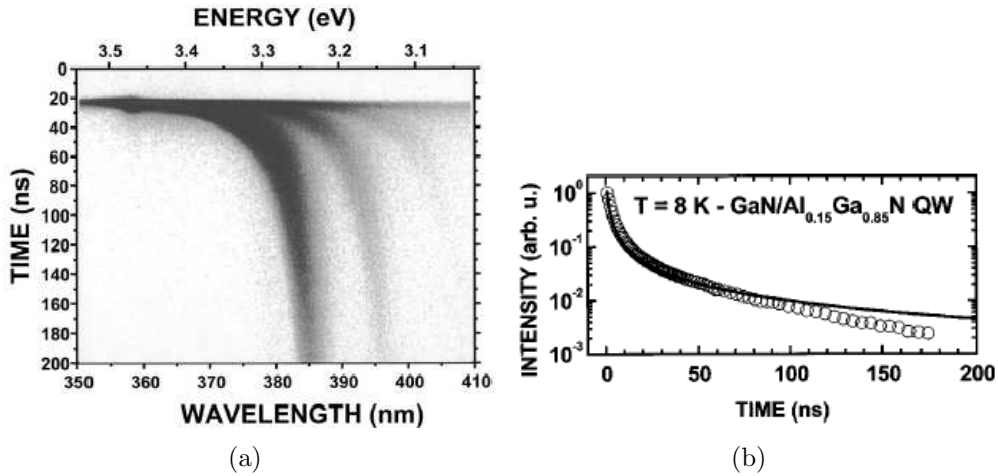


FIG. 1.7: (a) Illustration de l'écrantage du champ électrique, régnant dans un puits quantique GaN/AlGaN, par une grande quantité de charges. (b) Évolution de l'intensité intégrée de la luminescence dans le temps pour un puits quantique GaN/AlGaN large après une forte injection de porteurs. Tiré de [50]

Le modèle développé par Lefebvre et coll. permet, en résolvant de manière

<sup>12</sup> Les bandes d'énergie possèdent un nombre discret d'états accessibles étant donné la quantification du vecteur d'onde. Sous forte injection elles ont donc tendance à se remplir si la recombinaison près du minimum (ou du maximum pour la bande des trous) n'est pas assez rapide pour compenser l'injection. La luminescence augmente donc à haute énergie.

La densité d'états est proportionnelle à la masse effective des porteurs. Le remplissage des bandes est moins important dans les nitrures par rapport aux arséniures. Ces premiers ont en effet des masses effectives plus grandes pour leurs porteurs.



autocoherente les équations de Schrödinger et de Poisson, de prédire le comportement d'un puits quantique soumis à un champ électrique. L'équation de Poisson est utilisée pour déterminer les corrections à apporter au potentiel du puits quantique pour tenir compte de l'effet des charges. Ensuite, on détermine les fonctions d'onde des charges en résolvant l'équation de Schrödinger. On poursuit par itérations successives jusqu'à convergence de la solution.

Cette méthode permet de déterminer le recouvrement, et donc le temps de vie radiatif. La population de porteur ( $x$ ) évolue alors selon la définition du temps de vie :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{n}{\tau(x)}$$

qui n'est autre que l'intensité émise à cet instant. En intégrant numériquement, on peut déterminer l'évolution temporelle de l'intensité émise par la recombinaison des porteurs dans le puits. On voit à la figure 1.7(b) que l'intensité temporelle de la luminescence est bien décrite par ce modèle.

Il est maintenant établi qu'un champ électrique fort est présent dans les structures quantiques faites de nitrures. Son effet sur l'énergie de recombinaison des porteurs est bien compris et quantifiable. Cependant, il n'apparaît pas évident que la dépendance temporelle des populations de porteurs soit dictée seulement par la QCSE.

Le puits quantique utilisé par Lefebvre et coll. a été choisi spécialement pour cette expérience : une largeur de 8 nm, ce qui est plutôt grand par rapport à la taille de l'exciton (3 nm). Cette largeur est telle qu'elle induit un fort champ électrique interne, causant donc un grand décalage dans l'énergie d'émission et aussi de longs temps de vie de l'ordre de la microseconde. Il permet donc d'obtenir de grands décalages d'énergie tout en injectant un nombre acceptable de porteurs. Bien que l'utilisation d'un puits de cette taille soit intéressante pour l'étude des processus de recombinaison, les tailles typiques pour les dispositifs demeurent plutôt autour de 2-3 nm [2]. Les effets des champs électriques, présentés ici, ne sont donc pas nécessairement prépondérants dans tous les cas.

La section 1.10 résume les effets des champs électriques et de la localisation sur la recombinaison dans les puits quantiques. On y discute des conditions qui font

que l'un ou l'autre de ces facteurs domine sur la dynamique de recombinaison.

### 1.8.2 Discussion du modèle de l'écrantage dynamique du champ électrique dans les puits quantiques

Le modèle présenté par Lefebvre et coll. arrive à reproduire fidèlement le comportement temporel de la luminescence mesurée. La relaxation non exponentielle serait donc causée par la variation temporelle de l'écrantage.

Cependant, d'autres observations montrent que le champ piézoélectrique ne peut, à lui seul, expliquer ce comportement.

D'abord, on a observé que des puits quantiques GaN/AlGaIn présentent une relaxation exponentielle [55]. Le remplacement du puits de InGaIn par du GaN a pour principal effet d'éliminer les fluctuations de composition du puits ; celles-ci se retrouvant dans la barrière. La localisation des porteurs par les inhomogénéités est donc réduite énormément et limitée aux variations d'épaisseur. Par contre, les champs électriques, caractéristiques aux nitrures, persistent. Les résultats montrent que de tels puits quantiques ont une décroissance exponentielle de la PLRT. Ce premier exemple montre que la présence d'un champ électrique dans un puits quantique n'est pas suffisante pour créer une relaxation non exponentielle.

Ensuite, une autre équipe [56] a mesuré l'évolution temporelle de la luminescence sur des puits c-InGaIn/GaN. Ces échantillons, de symétrie cubique, n'ont pas de champ piézoélectrique. Il s'est également avéré que le champ de polarisation spontanée n'a pas d'effet dans ces puits. En outre, on peut supposer que cet alliage comporte une bonne quantité de centres de localisation. Malgré l'absence de QCSE, la décroissance de la population de porteurs suit un comportement qui s'approche de la loi de Kohlrausch (exponentielle étirée).

Finalement, des mesures de temps de vie ont été faites en variant l'intensité de l'excitation avec des échantillons similaires à ceux de Lefebvre et coll. [44]. Une plus faible injection revient, selon le modèle de Lefebvre et coll., à mesurer la relaxation sans écranter totalement les champs électriques. En effet, sous forte injection, le nombre de porteurs dans le puits quantique diminue progressivement par recombinaison, pour atteindre éventuellement le niveau d'une faible injection.

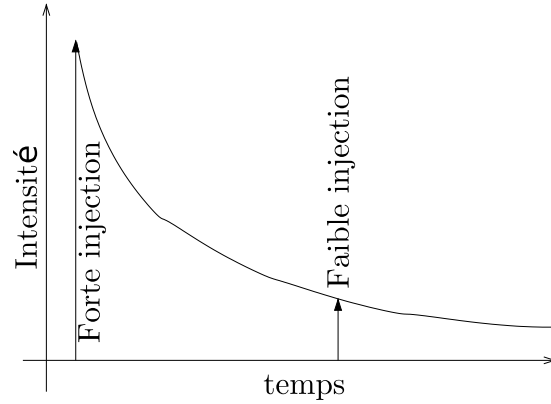


FIG. 1.8: Relation entre l'injection des porteurs et la dynamique sondée dans l'interprétation de l'écrantage du champ électrique dans le puits quantique

À partir de ce moment, la dynamique devrait donc être la même que sous faible injection (figure 1.8). On s'attend alors à mesurer la même évolution que sous forte injection, mais avec un décalage temporel. Autrement dit, une mesure à faible injection sonde seulement l'évolution aux grands temps d'une forte injection. Les résultats montrent que l'intensité ne semble avoir d'effet ni sur le temps de relaxation, ni sur la forme de la relaxation. Cela indique que la décroissance non exponentielle de la PL avec le temps ne peut pas être expliquée seulement par un effet non linéaire causé par l'écrantage du champ électrique.

Les cas précédents montrent qu'il n'est absolument pas évident que l'écrantage dynamique d'un champ électrique dans un puits quantique soit la seule cause d'une décroissance prolongée. Ils suggèrent que la présence de centres de localisation peut aussi mener à l'observation de cette dynamique.

## 1.9 Contrôle du champ électrique dans les puits quantiques

La présence de champs électriques dans les puits quantiques fabriqués à base de nitrures est la norme et les modifications des états confinés, par l'effet Stark à confinement quantique, sont importantes dans la plupart des cas. Il est possible de caractériser expérimentalement le champ piézoélectrique en contrôlant de manière externe ses effets dans les puits quantiques. Dans cette section, on expose une méthode qui permet, en étudiant l'effet d'une tension externe sur un dispositif sur la photoluminescence, de déterminer à la fois la direction et l'intensité du champ électrique dans un puits quantique.

Pour pouvoir appliquer un champ électrique sur les puits quantiques au moyen d'une tension externe, on insère ceux-ci entre deux régions fortement dopées ( $n$  et  $p$ ). On obtient ainsi une diode p-i-n dont la région intrinsèque, non dopée,  $i$  contient les puits quantiques. Étant donné que les régions dopées ont une très bonne conductivité, comparativement à la région intrinsèque, la différence de potentiel imposée au système se répartit presque entièrement entre les régions  $n$  et  $p$ . Celles-ci agissent donc comme les bornes d'un condensateur, permettant d'évaluer le champ électrique ainsi créé [57, 58].

Afin d'aligner énergétiquement leur niveau de Fermi, les régions  $n$  et  $p$  transfèrent une partie de leurs charges libres dans la région  $i$ . Ceci crée une déplétion de porteurs près de la région  $i$  et son champ associé, le champ de déplétion. Ainsi, même en l'absence de polarisation électrique externe, toute la région des puits quantiques est soumise à un champ électrique constant. En supposant qu'elles ne subissent pas de contrainte, les barrières (des puits quantiques) sont soumises à ce champ uniquement. La structure typique des jonctions p-i-n faites à base de GaN est telle que la région dopée  $p$  est tout près de la surface. Ceci fait que le champ électrique de déplétion est dirigé vers la surface.

De leur côté, les puits quantiques sont soumis non seulement au champ de déplétion, mais également à un champ piézoélectrique. Celui-ci est typiquement dirigé vers le substrat (section 1.7 et figure 1.9). Les deux champs présents dans les puits quantiques sont donc orientés en sens inverse. Cependant, le champ piézoélectrique est, en général, plus intense que le champ de déplétion : au total, le champ électrique présent dans les puits quantiques est dirigé en sens inverse de celui présent dans les barrières (figure 1.9a).

Afin de simplifier la discussion, on utilise par la suite les appellations “polarisation directe” et “polarisation en inverse”. Celles-ci font référence à la différence de potentiel de la source de tension externe, contactée aux régions  $n$  et  $p$ . “Polarisation directe” signifie que le potentiel imposé à la région  $p$  de la diode est plus grand que celui imposé à la région  $n$ . Quand la polarisation directe est suffisamment grande, on crée un courant électronique : la jonction pn conduit. En “polarisation inverse”, la jonction ne conduit pas le courant.

Lorsque l'on polarise en inverse, on élargit la région de déplétion, ce qui fait

augmenter le champ électrique de déplétion. Comme les deux champs (déplétion et piézoélectrique) sont dirigés en sens inverse, on peut contrôler, dans une grande plage, le champ résultant dans les puits quantiques. Quand la polarisation inverse est suffisamment importante, on peut même annuler le champ résultant dans les puits quantiques (figure 1.9b). En polarisant plus encore le champ de puits augmente de nouveau, mais en sens inverse (figure 1.9c).

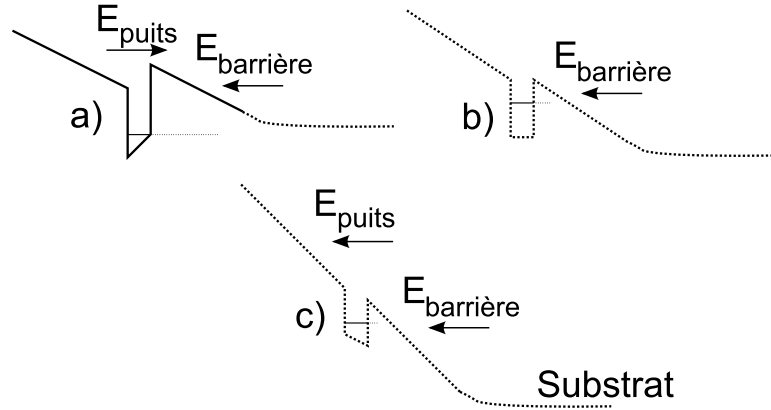


FIG. 1.9: Effet de la polarisation inverse sur le potentiel (électronique) d'un puits quantique. De a) à c) la polarisation inverse augmente. En a) (sans polarisation externe) le champ électrique dans le puits quantique est orienté en sens inverse de celui de la barrière. Ceci est causé par la présence, dans le puits quantique, d'un champ piézoélectrique dirigé en sens inverse du champ présent dans la barrière (déplétion). Lorsque le champ appliqué est suffisamment grand (b), il annule le champ total dans le puits quantique. À plus grande polarisation, le champ électrique (dans le puits quantique) s'inverse par rapport à la situation à l'équilibre (c).

### 1.9.1 Énergie d'émission

Le champ électrique dans le puits quantique est déterminant pour la fonction d'onde des états confinés. L'effet Stark à confinement quantique tend à faire diminuer l'énergie des états confinés dans le puits quantique (section 1.8). On s'attend donc à ce que l'énergie d'émission augmente quand on passe de (a) à (b), puis diminue de nouveau quand la polarisation est suffisamment grande pour passer vers (c). C'est ce qui est observé expérimentalement (figure 1.10).

### 1.9.2 Intensité de l'émission

Dans le puits quantique, le champ électrique a un effet non seulement sur l'énergie des états confinés, mais aussi sur les fonctions d'ondes des porteurs qui

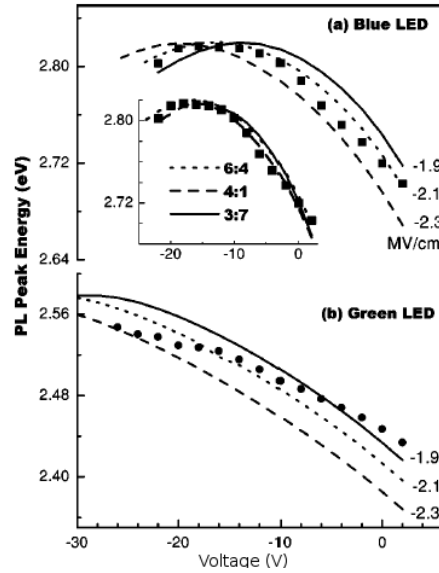


FIG. 1.10: Énergie d'émission de puits quantiques en fonction de la tension externe appliquée. La sous-figure représente l'effet du rapport de discontinuité des bandes sur l'énergie d'émission. Tiré de Jho et coll. [58].

y sont piégés. En (a), les électrons ont une plus grande probabilité de se trouver à la gauche du puits quantique. Les trous, eux, sont déplacés vers la droite (dans le puits quantique qui leur est associé et qui n'est pas montré sur la figure). La probabilité de passage à travers la barrière, par effet tunnel, est donc minimisée.

En présence d'un champ électrique dans le puits quantique, le recouvrement entre les électrons et les trous est donc diminué. Ceci se traduit par une réduction du taux de recombinaison, et ainsi une diminution de l'intensité du pic de photoluminescence associé. Lorsque le champ dans le puits quantique s'annule (b), l'intensité augmente.

Sur la figure 1.9, on voit que non seulement le puits quantique est modifié par l'application d'une polarisation externe, mais également la barrière. Le champ électrique dans celle-ci est de plus en plus fort au fur et à mesure que la polarisation inverse augmente. En passant de (a) à (c), on voit que la largeur effective de la barrière diminue progressivement. Les électrons peuvent donc sortir du puits quantique, par effet tunnel à travers la barrière, d'autant plus facilement que la polarisation inverse est grande. Cette fuite se traduit par une décroissance de l'intensité du pic associé à la recombinaison radiative dans le puits quantique.

Deux effets jouent sur la probabilité de recombinaison dans le puits quantique :

le recouvrement des fonctions d'onde et la fuite à travers la barrière. Ces deux effets jouent en sens inverse avec la polarisation. On s'attend donc à voir une augmentation puis une diminution de l'intensité d'émission avec l'augmentation de la polarisation inverse.

En étudiant l'évolution de l'énergie de recombinaison en fonction de la polarisation externe, il est possible de déterminer l'amplitude et la direction du champ électrique dans les puits quantiques. Ceci peut être fait en modélisant les champs électriques dans les structures ou directement en modifiant à la fois la polarisation externe et l'intensité de l'excitation optique.

### **1.10 Comparaison entre les effets de la localisation et des champs électriques**

Ce chapitre passe en revue les caractéristiques importantes relativement aux propriétés optiques des nitrures. Dans le InGaN, plus spécifiquement, la localisation et les champs électriques ont des effets importants sur la recombinaison radiative. Ces deux aspects ont en fait des effets similaires sur l'émission. Ils modifient à la fois le comportement face à la puissance de l'excitation, à la dynamique de recombinaison et l'énergie de l'excitation.

Ces deux aspects sont, en fait, probablement présents simultanément dans la plupart des échantillons. Cependant, on peut établir un critère simple pour distinguer deux régimes. Si la largeur des puits quantiques est plus petite que la taille de l'exciton libre du matériau massif,  $\approx 3$  nm, les champs électriques ont peu d'effet sur l'énergie et la dynamique de la recombinaison [59]. Dans ce cas, les effets de localisation sont dominants. Par contre, si la largeur des puits quantiques dépasse la taille de l'exciton, ce sont les champs électriques qui dominent la recombinaison.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre passe en revue l'ensemble des techniques expérimentales utilisées lors de cette étude ainsi que l'instrumentation servant à ces mesures. L'appareillage utilisé (sources lumineuses, spectromètres et détecteurs) est d'abord décrit en détail. Les corrections appliquées aux mesures sont également décrites. Ensuite, les techniques expérimentales utilisées (photoluminescence, photoluminescence excitée et photoluminescence résolue temporellement) sont expliquées en détail.

#### 2.1 Échantillons utilisés lors de cette étude

Les échantillons étudiés proviennent de Highlink Technology Corporation. Les échantillons sont nommés HL060896 (abrégié e96), HL060897 (e97) et HL060898 (e98).<sup>1,2</sup> Il s'agit de gaufres de 2 pouces de diamètre crues sur substrat saphir par MOCVD.

Les gaufres sont constituées de multi-puits quantiques (MPQ) insérés dans une jonction pn. La structure de l'échantillon est la suivante : p-GaN (100.0 nm) / p-AlGaN (10%Al, 20.0 nm) / MPQ InGaN/GaN / n-GaN (2  $\mu$ m) / saphir (figure 2.1). Les MPQ sont constitués de 5 puits quantiques InGaN (20% In, 2.0 nm)/GaN (14.0 nm).

Nous n'avons pas d'information précise sur la nature exacte de la structure au-

---

<sup>1</sup>Les échantillons disponibles ont des maximum d'émission variant de 400 nm (e96) à 550 nm (e97). On ne connaît cependant pas précisément les différences entre ceux-ci. Il se peut que la largeur des puits, que la température de croissance et/ou que la concentration des puits soit différente entre ceux-ci.

<sup>2</sup>La présente étude souffre d'une méconnaissance de la nature structurale des échantillons. Les principaux paramètres qu'il aurait été important de mieux connaître étant la largeur des puits ainsi que la composition et l'homogénéité du InGaN. Afin de pallier à ces lacunes, nous avons mené tout un éventail de tests, décrits dans les chapitres suivants, afin de déterminer dans quel régime ils se trouvent. On a pu montrer, par exemple, que la recombinaison des porteurs y est dominée, tel qu'attendu, par leur localisation. De plus, des mesures préliminaires sur des échantillons supplémentaires (puits InGaN/GaN, Highlink Technology Corporation) ont montré un comportement comparable à celui de nos échantillons et ce, tant en photoluminescence continue que résolue temporellement. C'est pourquoi nous estimons que les conclusions de ce travail sont représentatifs des puits InGaN/GaN en général et non liés à quelques échantillons particuliers.



dessus du dernier puits quantique (et sur les échantillons en général). On ne sait pas s'il y a ou non une couche de GaN entre le dernier puits et la couche AlGaN. L'information connue se résume au fait que la concentration d'électrons dans la partie n-GaN est  $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à 300K. Pour fabriquer des contacts électriques avec la partie n-GaN, il est nécessaire de faire une gravure d'au moins 800 nm afin de l'exposer. Le p-GaN est dopé au Mg.

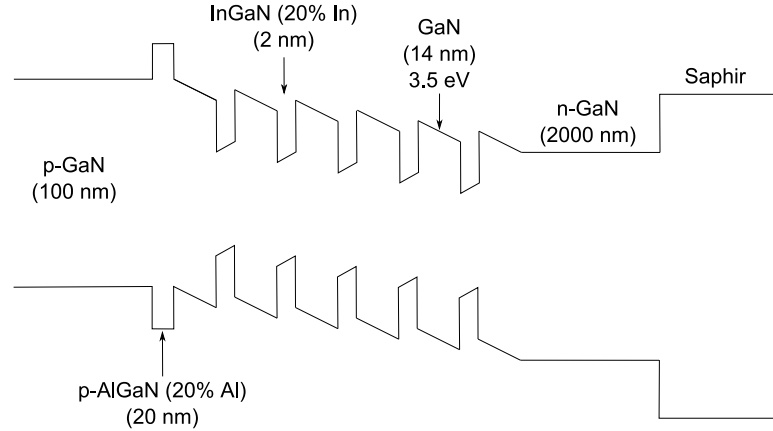


FIG. 2.1: Structure des échantillons étudiés

La gaufre e98 a été coupée en plusieurs morceaux. L'échantillon e98a est tiré du bord d'une gaufre complète. Au bord de celle-ci, des contacts électriques sont présents, ce qui permet de polariser la jonction de la diode. Étant donné que les régions dopées ont une grande densité de porteurs ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour le n-GaN), la différence de potentiel appliquée s'applique, en bonne partie, sur la région de déplétion (neutre) contenant les puits quantiques. De cette manière, il est possible de contrôler qualitativement le champ électrique effectif dans la direction perpendiculaire aux puits. On note une tension comme positive si la jonction pn est polarisée en direct.

Il est à noter qu'on présente indifféremment l'émission de plusieurs morceaux de la même gaufre, tous nommés e98. Les pics d'émission sont légèrement décalés entre les différents échantillons, mais leur comportement face aux conditions expérimentales est similaire. C'est pourquoi les comportements observés sont transférables entre eux, même si aucun échantillon (morceau) n'a été mesuré avec l'ensemble des techniques expérimentales utilisées.

### 2.1.1 Énergie de l'excitation

L'énergie de l'excitation  $E_{exc}$  a une importance particulière sur les pics d'émission. La bande interdite des barrières  $E_{GaN}$  est d'environ 3.5 eV à basse température. Lorsque  $E_{exc} > E_{GaN}$ , on est en *excitation par les barrières*. Par contre, si  $E_{exc} < E_{GaN}$ , les porteurs sont créés *sélectivement dans les puits quantiques*.

## 2.2 Sources d'excitation

Plusieurs sources lumineuses ont été utilisées pour exciter optiquement l'échantillon étudié. Cette section regroupe les principales caractéristiques de celles-ci.

### 2.2.1 Mesure de la puissance de l'excitation

Pour toutes les sources d'excitation utilisées, le même détecteur a été employé pour en mesurer l'intensité. Il s'agit d'une photodiode au silicium<sup>3</sup> couplée à une boîte de contrôle.<sup>4</sup> La sensibilité de la photodiode est calibrée par le fabricant pour les longueurs d'onde entre 400 et 1200 nm, figure 2.2. En dessous de 400 nm, la photodiode détecte encore la lumière, mais il n'y a pas de calibration disponible.

Des estimations portent à environ 0.3 la sensibilité relative à 350 nm par rapport à celle à 400 nm. Ceci implique que la puissance réelle de l'excitation laser est sous-estimée d'un facteur  $\approx 3.5$ . Ce facteur n'est pas pris en compte étant donné son caractère incertain. L'erreur induite par cette omission concerne seulement la valeur absolue de la puissance. Comme les mesures en fonction de la puissance sont faites en relatif, ceci n'affecte en rien la tendance des résultats.

### 2.2.2 Laser continu à 405 nm

La première source lumineuse utilisée pour l'excitation optique est un laser continu émettant à 405 nm. Il s'agit d'une diode laser à base de nitrure de gallium de marque Coherent dont la puissance maximale est d'environ 40 mW.

---

<sup>3</sup>Newport, 818-SL

<sup>4</sup>Newport 841 PE

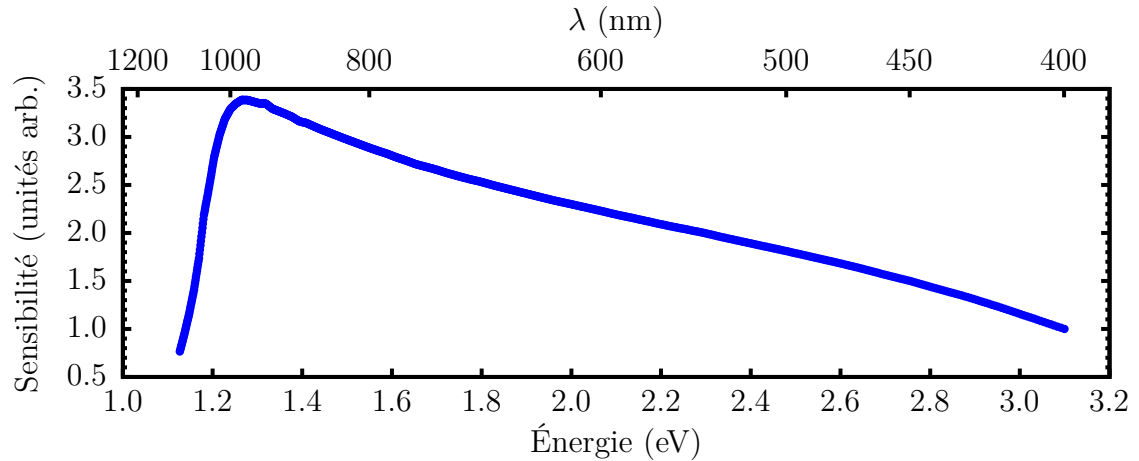


FIG. 2.2: Sensibilité du détecteur Newport 818-SL en fonction de l'énergie

### 2.2.3 Lampe au xénon

Une lampe au xénon<sup>5</sup> de 450 W, couplée à un monochromateur, a été utilisée comme source lumineuse émettant sur une large bande. En filtrant l'émission de la lampe par un monochromateur (voir à la section 2.3.1 pour les détails), on sélectionne une plage restreinte d'énergie.

On dispose ainsi d'une source lumineuse d'énergie variable. Voir la figure 2.3 pour un schéma de ce montage.

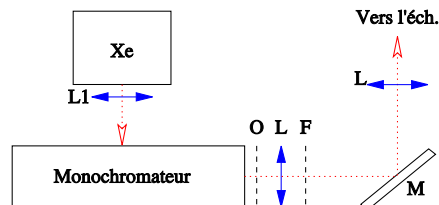


FIG. 2.3: Schémas de la source d'excitation à énergie variable basée sur la lampe au xénon. "Xe" représente la lampe au xénon, "L1" est une lentille UV de grand diamètre, "Monochromateur" l'étage 1 du spectromètre triple (section 2.3.1), "O" un obturateur optique, "L" une lentille de silice de 10 cm de focale, "F" un filtre de densité métallique, "M" un miroir aluminium.

La photodiode au silicium est utilisée pour mesurer l'intensité de cette source lumineuse. Lors de la mesure de l'intensité de la source au Xe, on ne peut pas corriger pour la sensibilité de ce détecteur en fonction de la longueur d'onde étant donné que celui-ci n'est pas calibré en dessous de 400 nm. Pour les mesures de

<sup>5</sup>Oriel, modèle XBO 450W/4

photoluminescence excitée, il n’y a pas de correction pour la sensibilité de la diode servant à déterminer la puissance de la source.

Étant donné que lumière émise par la lampe au Xe passe à travers divers éléments optiques avant d’atteindre l’échantillon, la puissance disponible est limitée à la fois par l’émission de la lampe et les pertes le long du trajet optique. En pratique, on peut atteindre une énergie d’excitation d’environ 3.9 eV (320 nm). Au-delà de cette énergie, l’absorption des lentilles optiques devient trop importante pour que l’on ait une puissance utilisable.

On voit à la figure 2.4 la puissance de la lumière parvenant à l’échantillon en fonction de l’énergie pour quelques configurations du monochromateur (section 2.3). Les pics vers 2.6 eV proviennent de raies atomiques du Xe. En comparant l’émission provenant des différentes configurations (ordres) du monochromateur, on constate que certaines fournissent une bonne puissance (ordre 2) alors que d’autres sont bonnes pour l’uniformité de la puissance sur une grande plage d’énergie (ordre 3). La section 2.3 discute de la problématique sur l’utilisation des réseaux dans les spectromètres.

La taille de l’excitation sur l’échantillon est d’environ 10 mm<sup>2</sup>.

#### 2.2.4 Laser Ti:saphir pulsé picoseconde

Un laser titane-saphir<sup>6</sup> est également utilisé comme source d’excitation. Il s’agit d’un laser pulsé (durée des impulsions de  $\approx 2$  ps) dont le taux de répétition est d’environ 76 MHz. La plage d’énergie accessible de ce laser (en mode pulsé) va de 750 à 880 nm (1.4 - 1.65 eV). Typiquement, ce laser fournit une puissance moyenne de  $\approx 1$  W en mode pulsé ce qui représente 13 nJ/impulsions,  $4 \cdot 10^{18}$  photons/s ou  $5 \cdot 10^{10}$  photons/impulsion (annexe IV). Ce laser est pompé optiquement par un laser solide continu<sup>7</sup> opéré à une puissance de 10 watts.

Les caractéristiques “natives” du laser titane-saphir (taux de répétition et énergie d’émission) ne sont pas compatibles avec l’étude des nitrures. D’une part, les photons fournis par ce laser ont trop peu d’énergie pour exciter les porteurs dans les nitrures et d’autre part le taux de répétition est trop grand pour suivre la dynamique lente caractéristique de ces matériaux. Nous devons donc ajuster les

---

<sup>6</sup>Coherent, Mira

<sup>7</sup>Coherent, Verdi V-10

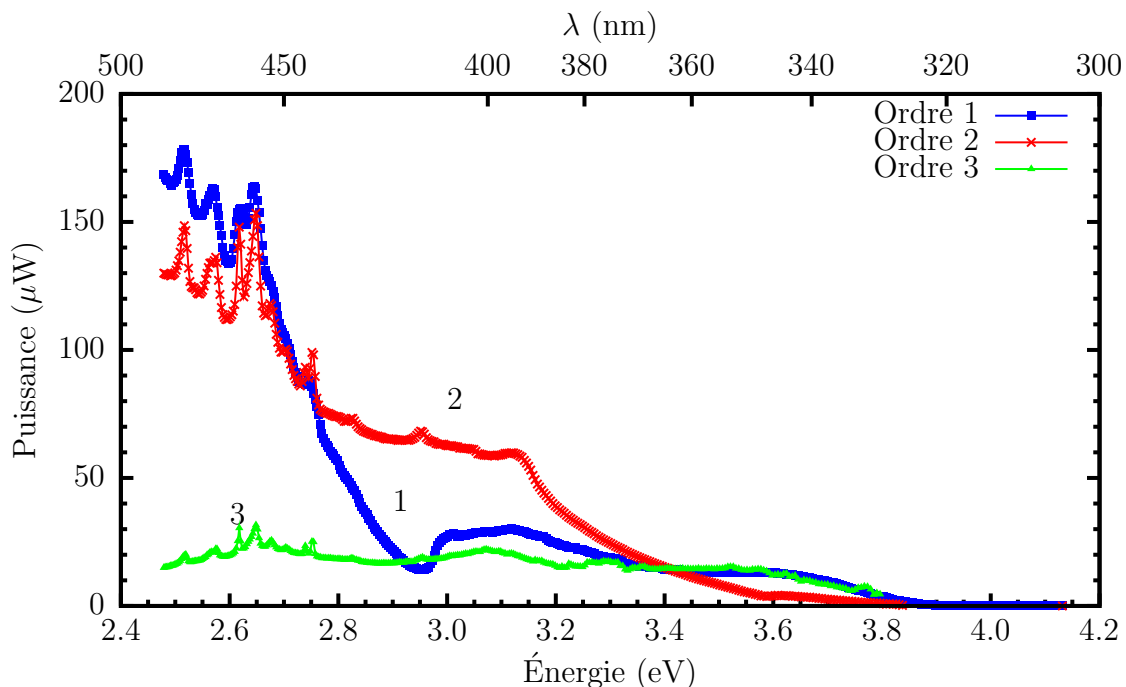


FIG. 2.4: Puissance disponible à la sortie de la source d'énergie variable constituée de la lampe au Xe et du monochromateur. Les courbes représentent la puissance pour diverses configurations du monochromateur. Ici, le réseau à 1100 traits/mm et blazé à 1600 nm est utilisé. *Ordre* représente l'ordre d'utilisation du réseau. Ouverture des fentes du monochromateur : 1 mm.

caractéristiques de l'excitation pour qu'elle soit compatible avec les échantillons étudiés.

### Doubleur de fréquence

En utilisant le Ti:saphir en conjonction avec un doubleur(tripleur) de fréquence<sup>8</sup> il est possible d'étendre la plage couverte par l'émission. Il est ainsi possible d'atteindre une énergie d'émission de 2.8 à 3.3 eV (doubleur de fréquences) et 4.2 à 4.95 eV (tripleur de fréquences). L'efficacité du doubleur de fréquence, lorsqu'utilisé conjointement avec le sélecteur d'impulsions, est d'environ 1%.

<sup>8</sup>Doubleur : Coherent, Mira 3000 (Inrad 5-050)

## Sélecteur d'impulsions

Il est possible de passer en dessous de la fréquence de répétition naturelle de la cavité laser (76 MHz) en utilisant un sélecteur d'impulsions.<sup>9</sup> Cet appareil isole une impulsion parmi un train d'impulsions incident. Il est donc possible de diminuer le taux de répétition du laser dans la gamme 10 kHz à 4.75 MHz.

Le sélecteur d'impulsions isole une impulsion par diffraction sur des ondes de densité dans un cristal excité par un modulateur piézoélectrique ultrasonore. L'efficacité pour cette impulsion (l'intensité de l'onde diffractée par rapport à son intensité à l'entrée de l'appareil) est d'au plus 50%.

On définit le facteur de rejet comme le rapport, à la sortie du sélecteur d'impulsions, de l'intensité de l'impulsion sélectionnée par rapport aux autres impulsions. Le facteur de rejet vaut, pour les impulsions immédiatement adjacentes à l'impulsion sélectionnée, approximativement 200. Étant donné que l'on fait ensuite passer les impulsions par le doubleur/tripleur de fréquence, le facteur de rejet effectif est le carré du facteur de rejet initial et augmente à  $\approx 4 \cdot 10^4$ . Cette augmentation est la conséquence du fait que le doubleur/tripleur de fréquence exploite des effets non linéaires.

On retrouve un schéma de cette source d'excitation avec ses compléments à la figure 2.5. En utilisant le doubleur de fréquences et optionnellement le sélecteur d'impulsions, on dispose d'impulsions d'énergie 2.8 - 3.3 eV, de taux de répétition 10 kHz - 4.75 MHz, 76 MHz et d'énergie par impulsion d'environ 10 pJ.

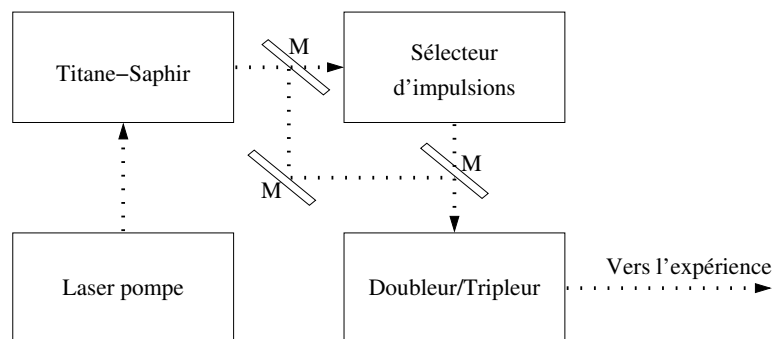


FIG. 2.5: Schéma de la source laser Ti:saphir picoseconde

<sup>9</sup>Coherent, 9200

## Taille du faisceau au point focal

La taille du faisceau au point focal (échantillon) est estimée<sup>10</sup>, pour cette source laser et en utilisant le doubleur de fréquence, à  $50 \mu m$  pour la demi-largeur à  $1/e$  (en intensité). L'aire du point focal est donc de  $7.9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ .

## Densité d'excitation

En considérant que le couple Ti:saphir doubleur de fréquence est utilisé à  $430 \text{ nm}$ , une puissance de  $1 \text{ pJ/impulsion}$  représente  $2.17 \cdot 10^6$  photons/impulsion (annexe IV). En utilisant une taille minimale sur l'échantillon telle que spécifiée au paragraphe précédent, ceci représente  $2.72 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion<sup>-1</sup>.

### 2.2.5 Laser Ti:saphir pulsé femtoseconde

Le système laser Ti:saphir femtoseconde est constitué d'un ensemble de modules ayant pour but de fournir des impulsions à la fois très brèves et très énergétiques. À la base, un oscillateur crée des impulsions d'environ  $20 \text{ fs}$ , de  $1.5 \text{ nJ}$  à un taux de répétition de  $90 \text{ MHz}$ . Ensuite, seules certaines d'entre-elles sont sélectionnées et sont amplifiées.<sup>11</sup> Les impulsions résultantes ont une énergie d'environ  $1 \text{ mJ}$  et une longueur d'onde de  $790 \text{ nm}$ .

### 2.2.6 Laser à excimères

Certaines mesures ont été faites à l'aide d'un laser conçu pour fonctionner aux excimères. Sa cavité ayant été remplie d'azote, la lumière issue de ce laser a une longueur d'onde de  $337 \text{ nm}$ . Son taux de répétition est de  $50 \text{ Hz}$ . Les impulsions, d'une durée d'environ  $2 \text{ ns}$ , sont focalisée sur l'échantillon sur une surface d'environ  $2 \text{ mm}^2$ . Chaque impulsion a une énergie d'environ  $1 \text{ mJ}$ .

---

<sup>10</sup>On utilise une lame de rasoir placée au point focal (échantillon) et montée sur une platine de translation micrométrique. En mesurant la puissance intégrée spatialement qui passe de l'autre côté de la lame en fonction de sa position, on peut, en supposant que le profil d'intensité du faisceau est gaussien et à symétrie cylindrique.

<sup>11</sup>Dragon de KM Labs

## 2.3 Spectromètres

Les spectromètres sont utilisés pour sélectionner une énergie du spectre d'émission de l'échantillon et, dans le cas de la photoluminescence excitée, l'énergie de l'excitation. Deux spectromètres sont disponibles, un spectromètre triple et un spectromètre simple ; tous deux fabriqués par Acton Research.

### 2.3.1 Spectromètre triple

Les mesures de photoluminescence continue, moyennée temporellement, résolue temporellement (excitation picoseconde) et excitée sont faites à l'aide d'un spectromètre triple. Celui-ci<sup>12</sup> est composé de trois étages qui peuvent être utilisés indépendamment ou combinés. Chaque étage possédant deux entrées et deux sorties, soit vers l'extérieur, soit vers l'étage voisin, on peut ainsi former un spectromètre double, voire triple. Les étages sont numérotés de 1 à 3. Ce spectromètre est couplé à un photomultiplicateur (PMT, section 2.4.1) et à une caméra CCD (section 2.4.2).

Pour toutes les mesures effectuées avec ce spectromètre, la détection est faite en utilisant les étages 2 et 3 comme spectromètre double (PMT) ou l'étage 2 seul (CCD). Les mesures de photoluminescence excitée sont faites en utilisant, en plus, l'étage 1 comme monochromateur.

Chaque étage de ce spectromètre possède trois réseaux. Ceux-ci ont diverses densités de traits et plages spectrales utiles. Le tableau 2.1 regroupe toutes les caractéristiques des réseaux disponibles. On constate que tous les réseaux sont conçus pour être efficaces dans le proche infrarouge ou 1600 nm.

Les mesures effectuées sur les nitrures impliquent l'utilisation des spectromètres à des longueurs d'onde allant de 320 nm à 500 nm environ. La discordance entre la plage d'efficacité des réseaux et celle utilisée pour les mesures nous a poussé à optimiser l'usage des spectromètres. Nous avons trouvé que les réseaux sont plus efficaces lorsqu'utilisés à un ordre de diffraction supérieur à un. L'ordre optimal est donné, approximativement, par le rapport de la longueur d'onde mesurée sur la longueur d'onde de miroitement. La configuration utilisée lors des mesures est notée au tableau 2.1.

---

<sup>12</sup>Princeton Instruments, Trivista, focale de 50 cm



Étage	Réseau	Tr/mm	Blaze (nm)	Ordre
1	1	600	1600	1 à 3
	2	1100	HNIR	
	1*	600*	1600*	
2	2	600	1600	3
	3	1100	HNIR	
3	1	600	1000	2
	2	900	HNIR	
	3	1200	HNIR	

TAB. 2.1: Réseaux installés dans le spectromètre triple Trivista.  $Tr/mm$  représente le nombre de traits par millimètre alors que  $Blaze$  est la longueur d'onde de miroitement du réseau.  $HNIR$  signifie que le réseau est de type holographique et conçu pour le proche infrarouge.  $Ordre$  représente l'ordre d'utilisation pour les mesures (voir texte). Il est à noter que le réseau 1 de l'étage 2 est monté de façon à utiliser les ordres négatifs. Ce réseau n'est pas utilisé par cette étude.

L'utilisation des réseaux du spectromètre à un ordre supérieur à un a pour avantage d'augmenter leur efficacité en même temps que la résolution du spectromètre. Les ordres supérieurs peuvent néanmoins causer des difficultés en admettant de la lumière à d'autres longueurs d'onde. Si, par exemple, on tourne le réseau d'un étage pour être à 500 nm à l'ordre 3, l'étage est en fait à 1500 nm, ce qui signifie qu'il laisse passer les faisceaux à 1500 nm (ordre 1), 750 nm (ordre 2), 500 nm (ordre 2), 375 nm ordre 4, etc. L'utilisation des réseaux aux ordres supérieurs introduit donc des contributions supplémentaires à ce qui passe au travers des spectromètres. Dans notre cas, étant donné que l'on utilise deux étages pour la détection et que ceux-ci sont utilisés à des ordres différents, on limite beaucoup le nombre d'ordres différents qui passent au travers du spectromètre.

En plus de la longueur d'onde sélectionnée par le spectromètre ( $\lambda_{mesure}$ ), celui-ci laisse également passer la longueur d'onde  $\lambda_{mesure} \frac{Ordre_{etage2}}{Ordre_{etage3}}$  du fait des ordres supérieurs.<sup>13</sup> Étant donné les plages d'émission relativement restreintes des échantillons, ce signal est en général négligeable.

Cependant, l'excitation de l'échantillon dans l'ultraviolet peut devenir problématique. Par exemple, une excitation à 350 nm produit un signal sur une mesure de photoluminescence à 525 nm. Dans ce cas, la luminescence est complètement

<sup>13</sup>Ceci est valide pour les mesures faites avec les étages 2 et 3 combinés. Dans ce cas, la longueur d'onde supplémentaire vaut  $1.5 \lambda_{mesure}$

masquée par l'excitation. Il est possible de s'affranchir de ce phénomène en utilisant des filtres passe-bas, qui laissent passer les longueurs d'onde au-dessus d'un certain seuil.

L'utilisation du spectromètre à des ordres élevés comme monochromateur pour la photoluminescence excitée peut être problématique. Étant donné qu'il s'agit d'un monochromateur à un seul étage, il devient impératif de filtrer, le cas échéant, le faisceau d'excitation à l'aide de filtres passe-bande.

### 2.3.2 Spectromètre simple

Les mesures de photoluminescence résolues temporellement en excitation femtoseconde sont faites à l'aide d'un spectromètre simple.<sup>14</sup> Celui-ci possède deux réseaux, de 600 tr/mm, dont les longueurs d'onde de miroitement sont de 300 et 500 nm. Il est couplé à une caméra ICCD.

## 2.4 Détection

Cette section décrit les instruments utilisés pour détecter la luminescence des échantillons. Suivant les montages expérimentaux, il s'agit soit d'un photomultiplicateur soit d'une caméra CCD. Les caractéristiques de ceux-ci ainsi que les corrections à appliquer sur les mesures sont décrites dans cette section.

### 2.4.1 Photomultiplicateur (PMT)

Une bonne partie des mesures, excepté celles effectuées en excitant avec des impulsions femtoseconde, sont faites en utilisant un photomultiplicateur (PMT).<sup>15</sup> Il s'agit d'un détecteur dont le maximum de sensibilité va de 300 à 850 nm, ce qui en fait un instrument bien adapté pour l'émission dans tout le visible.

Le photomultiplicateur est soumis à une tension d'accélération de -2000 volts par la source de haute tension.<sup>16</sup> Il est également placé dans un boîtier refroidi par élément à effet Peltier, lui-même refroidi à l'eau.

<sup>14</sup>Acton Research, SpectraPro SP2150i, focale : 15 cm

<sup>15</sup>Hamamatsu, R943-02

<sup>16</sup>Standford Research Systems, PS 350

La sortie du photomultiplicateur est amplifiée<sup>17</sup> puis traitée par un compteur de photons.<sup>18</sup> Le niveau du discriminateur de ce dernier est ajusté de façon à maximiser le rapport signal/bruit. Pour toutes les mesures effectuées avec le photomultiplicateur, le niveau du discriminateur a été fixé à -8 mV. Dans cette configuration, le bruit noir du photomultiplicateur (signal détecté sans excitation optique) est d'environ 10 comptes par secondes (CPS). Pour préserver la durée de vie du détecteur, on limite au besoin l'intensité lumineuse afin de ne pas dépasser  $10^6$  CPS.

### Correction pour la sensibilité spectrale

L'ensemble du système de détection (figure 2.6), soit les lentilles de détection, les deux étages du spectromètre et le photomultiplicateur, a été calibré spectralement à l'aide d'une lampe incandescente. La température de la lampe a d'abord été déterminée à l'aide d'un pyromètre.<sup>19</sup> Nous avons tenu compte de l'émissivité du filament de tungstène. La sensibilité du système de détection en fonction de l'énergie est tracée à la figure 2.7.

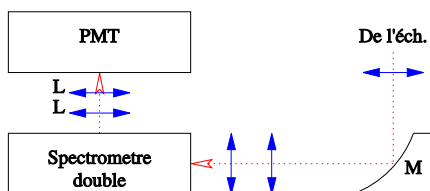


FIG. 2.6: Système de détection basé sur le photomultiplicateur. Les étages 2 (réseau à l'ordre 3) et 3 (réseau à l'ordre 2) du spectromètre triple ont été utilisés.

Il est à noter que la dispersion du spectromètre peut varier légèrement en fonction de la longueur d'onde (énergie) de détection. Il s'en suit que la résolution du spectromètre varie légèrement. Cet effet est inclus dans la courbe de correction de sensibilité en fonction de l'énergie, ce qui fait que l'application de cette correction annule l'effet de la variation de la dispersion du spectromètre.

<sup>17</sup>Stanford Research Systems, SR445

<sup>18</sup>Stanford Research Systems, SR400

<sup>19</sup>Yokogama Electric Works, 2674

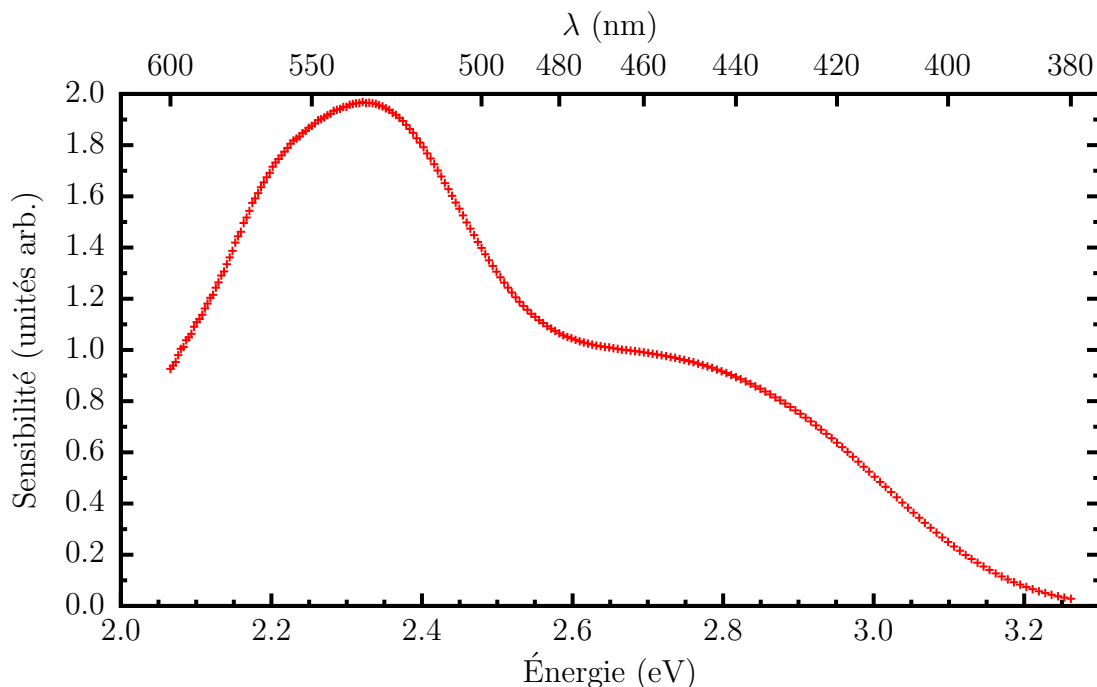


FIG. 2.7: Sensibilité relative du système de détection basé sur le photomultiplicateur illustré à la figure 2.6.

### 2.4.2 Caméra CCD

En plus du photomultiplicateur, nous avons utilisé une caméra CCD<sup>20</sup> pour mesurer le spectre d'émission de nos échantillons. Celle-ci, couplée à un étage du spectromètre triple, permet la mesure complète du spectre d'émission en une seule fois. Elle possède une très grande sensibilité. Il est à noter toutefois que, contrairement aux mesures effectuées avec le photomultiplicateur, la correction spectrale n'a pas été faite pour cet appareil.

### 2.4.3 Caméra CCD intensifiée (ICCD)

La caméra intensifiée (ICCD) a été utilisée pour résoudre temporellement la photoluminescence. Il s'agit d'une caméra CCD (charge Coupled Device) placée derrière un intensificateur. Ce dernier sert à convertir les photons en électrons et on peut moduler temporellement son gain. On dispose donc d'un détecteur capable de mesurer un spectre sur une plage temporelle choisie.

La caméra utilisée<sup>21</sup> permet une résolution de 2 ns. Elle est synchronisée avec

<sup>20</sup>Princeton Instrument, Pixis

<sup>21</sup>Princeton Instrument, Pi-Max

la source d'excitation (1 kHz), ce qui détermine la plage de temps maximale accessible soit 1 ms.

## 2.5 Cryogénie

Hormis celles faites utilisant le laser pulsé femtoseconde, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un système de refroidissement constitué d'un cryostat à cycle fermé à gaz d'échange (He). Dans ce cas, les échanges thermiques sont assurés par le gaz ambiant. Il n'y a donc pas de contraintes mécaniques appliquées sur les échantillons.

Pour les mesures temporelles sous excitation femtoseconde, le cryostat utilise un doigt froid refroidi par flux d'hélium.

## 2.6 Contrôle du champ électrique dans les puits quantiques

Certains échantillons possédant des contacts électriques, il est possible, de manière similaire à l'électroluminescence, de mesurer la photoluminescence sous application d'une différence de potentiel sur ceux-ci. L'expérience consiste donc à mesurer la photoluminescence des puits quantiques en polarisant la diode. Évidemment, en polarisation directe, on ne peut appliquer une tension trop importante afin d'éviter l'électroluminescence. Il est à noter que l'échantillon n'est pas contacté par une mesure à quatre fils. La résistance des fils réduit donc la tension réelle appliquée aux bornes du dispositif. Cependant, étant donné que l'on fonctionne principalement en polarisation inverse, il n'y a pas de courant électrique, le filage électrique diminue donc marginalement la tension. La photoluminescence est mesurée de façon conventionnelle.

## 2.7 Photoluminescence résolue temporellement par comptage de photons corrélés

Une partie des mesures de photoluminescence résolue temporellement a été réalisée à l'aide de la technique de comptage de photons corrélés (CPC). Cette technique, détaillée à l'annexe III, permet d'obtenir l'évolution temporelle de la luminescence avec une résolution brute d'environ 600 ps. Il est possible d'améliorer

la résolution par déconvolution. Cependant, étant donné que les temps caractéristiques des échantillons sont beaucoup plus grands que la résolution de ce système de mesures, un tel traitement n'a pas été utilisé lors de cette étude .

Ces mesures utilisent le laser Ti:saphir picoseconde comme source d'excitation. Comme la détection est faite à l'aide du photomultiplicateur couplé au spectromètre triple, cette technique permet de mesurer la dynamique à une seule énergie à la fois (détecteur multicanal).

### Taux de répétition de l'excitation

En combinant la sortie directe du laser Ti:saphir et du sélecteur d'impulsions, il est possible d'ajuster le taux de répétition dans la gamme allant de 10 kHz à 76 MHz. Il est important d'étudier l'effet du taux de répétition sur la mesure de la dynamique temporelle de la luminescence. Soient  $P$  le temps entre deux impulsions successives de la *Référence* et  $t_{emi}$  le temps nécessaire à l'émission après l'excitation. Si le temps de vie de l'émission est très grand par rapport à  $T$ , il se peut que  $t_{emi} > P$ . Dans ce cas, étant donné la conception de la technique de CPC,  $t_{TAC}$  (le temps de l'émission du point de vue du TAC) est nécessairement plus petit ou égal à  $P$ . Il se produit donc un *enroulement* du signal avec la périodicité de l'excitation dans la mesure, car le TAC ne conserve que la partie fractionnaire du nombre de périodes de la *Référence*. La mesure de dynamiques lentes en excitant à trop haut taux de répétition induit donc un biais expérimental.

## 2.8 Photoluminescence résolue temporellement par “porte temporelle”

Une méthode simple pour résoudre temporellement la photoluminescence est d'utiliser un système de détection qui n'est sensible à l'émission que pendant une fenêtre temporelle choisie. La durée ( $\delta t_{porte}$ ) de celle-ci ainsi que le moment où elle s'ouvre ( $t_{porte}$ ), par rapport à l'impulsion d'excitation, représente donc l'émission moyennée dans cet intervalle choisi. En balayant  $t_{porte}$ , on peut reconstruire l'évolution temporelle du signal émis.

Pour assurer des mesures utiles à l'aide de cette technique de mesure, le premier paramètre à déterminer est la durée d'ouverture de la porte,  $\delta t_{porte}$ . Une porte étroite assure une meilleure résolution temporelle, mais limite l'intensité

mesurée étant donné que l'acquisition se fait effectivement sur une plus courte période. À l'inverse, une porte large permet à une plus grande partie de l'émission d'être détectée, mais est limitée dans sa possibilité de résoudre une évolution rapide.

Le système utilisé pour ces mesures est basé sur l'émission d'un laser titane-saphir pulsé et amplifié. L'émission est fixée à environ 790 nm et les impulsions, qui ont une durée de l'ordre de 50 fs, ont un taux de répétition d'environ 1 kHz. L'énergie de cette source laser est de l'ordre de 1 mJ/impulsion.

Comme il s'agit d'impulsions amplifiées et donc très énergétiques, une faible fraction (de l'ordre de 1%) est utilisée pour la mesure. Les impulsions à 790 nm passent dans un cristal non linéaire (BBO) qui double leur fréquence. Nous disposons donc d'impulsions à 385 nm, 3.22 eV, ayant un taux de répétition de 1 kHz pour exciter les échantillons.

La mesure se fait par un détecteur ICCD (*Intensified CCD*) couplé à un spectromètre. Le détecteur permet à la fois une mesure multicanaux (mesure sur une gamme de longueur d'onde en simultané) et une résolution temporelle. L'aspect multicanal du détecteur est assuré par le fait que la ICCD est sensible à la position. Autrement dit, ce détecteur est constitué d'une matrice bidimensionnelle de *pixels* photosensible. L'axe vertical ne contient aucune information pertinente, mais l'axe horizontal représente la longueur d'onde étant donnée la dispersion induite par le spectromètre.

Fonctionnellement, une ICCD est une CCD à laquelle on a ajouté un élément d'amplification : une galette de microcanaux. La ICCD permet une résolution temporelle par le biais de cet élément d'amplification. Ceci est possible en modulant temporellement l'amplification. L'utilisation la plus simple est une porte qui s'ouvre puis se ferme à un temps choisi.

Cette technique de mesure a l'avantage de pouvoir mesurer simultanément, sur une grande plage d'énergie, l'émission de l'échantillon. Le taux de répétition, relativement bas, permet également de s'affranchir de problèmes liés aux échantillons dont la relaxation est lente. Par contre, il ne fonctionne bien que sur des systèmes qui ont un bon rendement quantique d'émission. Cette limitation est liée à la fois au faible taux de répétition et à la porte temporelle elle-même. En

effet, comme on veut une résolution temporelle acceptable, on limite la largeur de la porte, ce qui est équivalent à dire que l'on mesure plusieurs points (délai donné par rapport à l'excitation) sur la décroissance. En parcourant séquentiellement chacun de ces points, on reconstruit l'évolution complète, mais à chaque point, tous les photons qui proviennent des autres points sont perdus. Par contre, cette "perte" de données est compensée par le caractère multicanal de la mesure.

Une autre limitation importante de ce système de mesures est la résolution temporelle accessible. Celle-ci est d'au minimum 2 ns. Tous les phénomènes plus rapides ne sont pas mesurables.

## 2.9 Bruit de fond et sources d'émission externes

Étant donné que l'émission des puits quantiques est située dans le visible, une attention particulière a été portée pour éviter la mesure de lumière parasite extérieure à l'échantillon étudié. Celle-ci pouvant provenir de sources externes (voyants lumineux de toutes sortes) ou de la réémission de lumière par des pièces optiques suite à l'exposition au rayonnement ultraviolet de l'excitation lumineuse.

Il est possible, lorsque la source lumineuse est située dans l'ultraviolet, que le verre des lentilles absorbe une partie de l'excitation pour réémettre dans le visible. Cette possibilité est écartée, car les mesures de photoluminescence en fonction de la température, de l'échantillon, montrent que les pics d'émission se déplacent en énergie et changent d'intensité avec la température. La réémission des lentilles, si elle existe, n'influence pas les mesures de photoluminescence.

Une bonne partie des mesures de photoluminescence est faite à très faible flux, ce qui implique une émission très faible, en utilisant une lampe au Xe comme source d'excitation primaire. Cette source lumineuse possède plusieurs raies d'émission étroites que l'on pourrait confondre avec les pics d'émission de l'échantillon, car ils sont à des énergies voisines.

Il est possible d'éliminer la possibilité de pollution de la mesure par une source lumineuse externe en considérant les mesures de photoluminescence excitée. Ces mesures montrent de fortes résonances sur l'énergie des excitons du GaN. Ceci indique que l'émission est liée au GaN constituant l'échantillon, excluant donc toute possibilité de confusion l'émission d'une source lumineuse externe.



La façon la plus convaincante de déterminer si la mesure est polluée par des sources externes est d'utiliser un échantillon complètement différent. C'est ce qui a été fait à l'aide de lamelles de verre dépoli. Dans ce cas, aucune émission n'a pu être détectée.

Les vérifications précédentes montrent que les pics proviennent bien de l'échantillon et non d'une source autre.

## CHAPITRE 3

### PHOTOLUMINESCENCE

Ce chapitre pose les bases nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux, présentés aux chapitres suivants. Après avoir présenté très brièvement l'allure de l'émission et la notation utilisée par la suite, on y expose les éléments qui nous portent à attribuer l'émission observée aux puits quantiques ainsi que les méthodes d'analyse des spectres.

Nous étudions, indépendamment, l'émission à haute et basse densité d'excitation (chapitres 4 et 7), ainsi que les conditions expérimentales liées à la transition entre celles-ci (chapitre 8).<sup>1</sup> Enfin, la dynamique d'évolution temporelle de l'émission est reliée à un modèle de localisation des porteurs (chapitre 5).

#### 3.1 Échantillons

La figure 3.1 montre l'émission typique des échantillons de cette étude. Hormis pour leur énergie respective, l'émission des échantillons e96 et e98 sont similaires : elles sont *relativement* étroite et possèdent un pic satellite en dessous du pic principal. Leur comportement, face aux conditions expérimentales, sont similaires. L'échantillon e97, de son côté, a une émission beaucoup plus large et non structurée. Par la suite, on se concentre sur l'échantillon e98. Ce choix a d'abord été fait par simplicité expérimentale et par la méconnaissance des différences entre ces échantillons. Nous avons cependant vérifié que le comportement des échantillons e96 et e97 est similaire à celui de e98, notamment en ce qui a trait aux mesures résolues temporellement.

#### 3.2 Bande bleue

La figure 3.2 montre l'allure générale de la photoluminescence de l'échantillon e98. En comparant l'émission en excitation sélective des puits quantiques

---

<sup>1</sup>Les chapitres 7 et 8, portant sur l'émission à bas flux et la transition entre les phases, sont laissées à la fin de ce document afin d'alléger la lecture. Les sujets qu'ils abordent sont connexes, mais non nécessaires au propos principal.

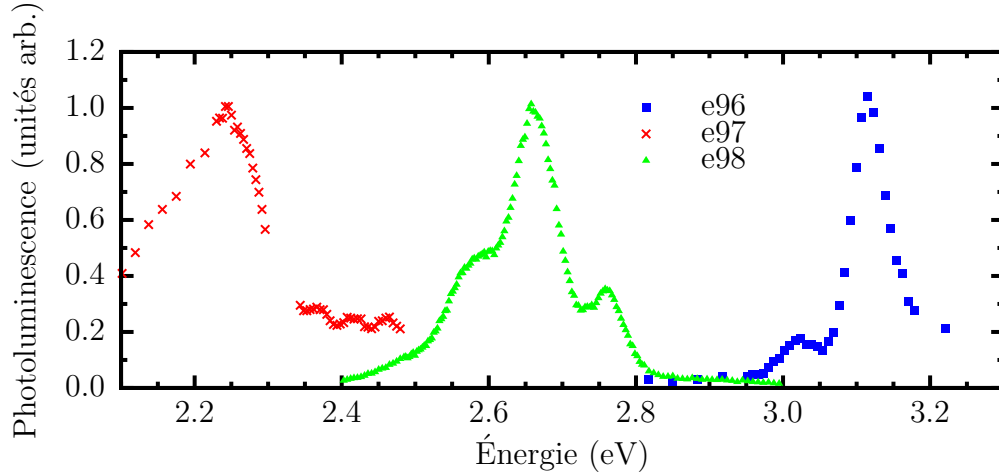


FIG. 3.1: Photoluminescence des échantillons.  $T = 15$  K.

(3.416 eV) et via la barrière (3.493 eV), on distingue deux bandes.

La bande verte (BV) est située à basse énergie (moins de 2.4 eV), est très large et sans structure. Elle est attribuée à la présence de défauts dans le GaN (annexe II).

La bande bleue (BB) émet autour de 2.7 eV et possède une structure interne. C'est sur cette bande que la présente étude se concentre.

### 3.2.1 Phases

Le chapitre 8 montre que l'émission de la bande bleue est très différente suivant que le flux est petit ou grand. La transition se produit soudainement, sous de petites variations des conditions expérimentales. L'émission possède donc deux "phases" : la phase I et la phase II. La transition entre celles-ci se fait à un certain flux critique (seuil).

### 3.2.2 Notation

Divers pics d'émission étant observés, une notation a été adoptée tout au long de ce document afin de simplifier le discours et éviter des confusions. Les divers pics sont désignés par une lettre (latine ou grecque). Afin d'éviter une éventuelle confusion quant à la phase respective dans laquelle on retrouve chacun des pics, la notation suivante est adoptée :  $PiC_{Phase}$ . On saura donc que le pic  $A_{II}$ , par exemple, fait référence au pic  $A$  dans la phase II.

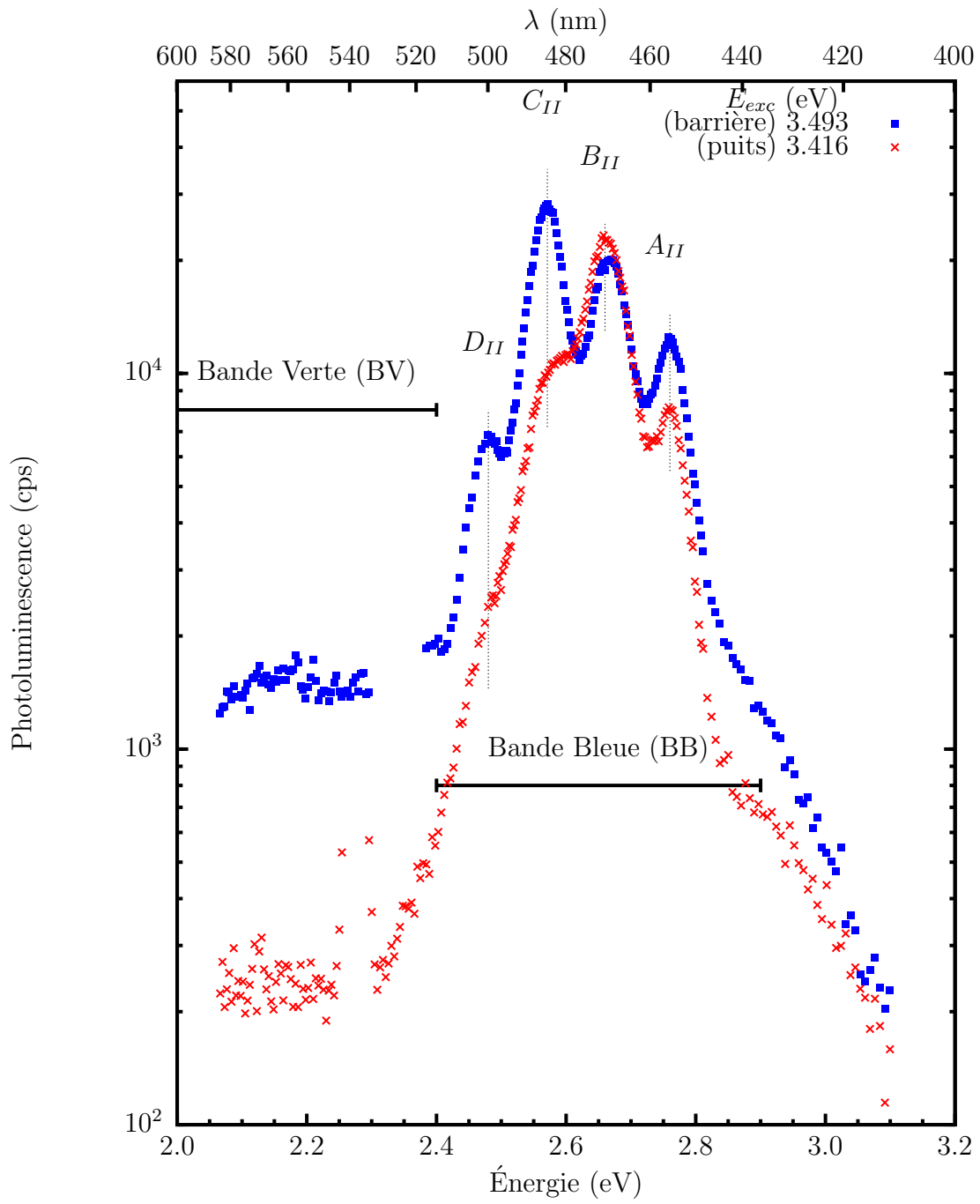


FIG. 3.2: Bandes d'émission de l'échantillon e98.  $P_{excitation} = 1.02 \cdot 10^{14}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .  $T = 50$  K.

À bas flux, l'émission est dans la "phase I". Celle-ci est constituée des pics  $A_I$ ,  $\Delta_I$  et  $\Delta 2_I$ . Cette phase est traitée en détail au chapitre 7.

À haut flux, la "phase II" est constituée des pics  $A_{II}$ ,  $B_{II}$ ,  $C_{II}$  et  $D_{II}$ .<sup>2</sup> Le chapitre 4 décrit en détail l'émission de celle-ci.

### 3.3 Provenance de l'émission mesurée

Étant données les conditions expérimentales particulières à cette étude (émission dans le visible, sources émettant dans l'UV et possédant des pics intenses dans le visible, faibles niveaux de détection, etc.), une attention particulière doit être portée afin de s'assurer que la lumière détectée soit bien liée à l'échantillon et non à un quelconque signal parasite. Les divers tests menés pour répondre à cette question ont été évoqués à la section 2.9 et les résultats indiquent que les spectres de luminescence obtenus sont bel et bien attribuables aux échantillons.

#### 3.3.1 Impuretés du GaN ?

La section précédente montre que l'émission observée est propre aux échantillons et non d'une source externe. La prochaine étape est naturellement de déterminer quelle partie de l'échantillon est optiquement active. Étant donné le profil de potentiel associé aux puits quantiques, on s'attend à ce que les porteurs photogénérés soient capturés rapidement par les puits et que ce soit de là que la recombinaison radiative ait lieu. Quelques vérifications sont cependant nécessaires pour s'assurer que la barrière, constituée de GaN n'est pas impliquée directement dans la recombinaison.

Le GaN possède plusieurs états d'impuretés en dessous de sa bande interdite. Celles-ci sont associées aux impuretés résiduelles, mais également à celles liées au dopage nécessaire à la fabrication d'une jonction pn (annexe II). Les échantillons étudiés étant des structures complètes (c'est-à-dire incorporant les régions dopées p et n), il est pertinent d'évaluer la possibilité que certains des pics d'émission de la bande bleue soient le fait d'impuretés dans le GaN.

---

<sup>2</sup>On remarque qu'il existe un pic nommé  $A$  dans chaque phase. En fait, c'est seulement parce que ce pic est présent dans l'émission, peu importe la phase (section 8.1). Il n'y a pas de phase pour celui-ci.

Nous avons utilisé les autres échantillons, e96 et e97, pour confirmer que l'émission ne provient pas d'impuretés du GaN. Les conditions de croissance de ceux-ci sont légèrement différentes de celles de e98 afin de modifier la composition et/ou la largeur des puits quantiques sans affecter notablement le GaN. Ils sont donc très similaires à e98 tout en ayant des énergies d'émission très différentes. Nous disposons donc de trois échantillons possédant des barrières de GaN que l'on considère identiques. C'est sur cette base que l'on peut juger de l'émission de la barrière. Or ceux-ci ne présentent aucune émission correspondant à la bande bleue de l'échantillon e98. Donc les pics étudiés dans la bande bleue de l'échantillon e98 ne peuvent provenir d'impuretés dans le GaN. L'émission observée provient des puits quantiques.

### 3.4 Modélisation

Étant constituée d'une série de pics suffisamment distinguables, la luminescence a été modélisée par une série de gaussiennes afin de pouvoir suivre l'évolution des pics sous modification des diverses conditions expérimentales. Dans tous les cas, le nombre de paramètres (gaussiennes) utilisés a été gardé au minimum. La procédure utilisée est décrite à l'annexe V. Il est à noter que le choix de la gaussienne, comme fonction de base, a été fait par simplicité et à cause du caractère symétrique de chaque pic. Les données expérimentales ne justifient pas l'utilisation d'une fonction adaptée à une signification physique particulière, comme une lorentzienne par exemple.

Les figures 7.1 et 4.1 montrent un exemple de cette modélisation pour les phases I et II. Ces figures montrent que la phase I est très bien décrite par 3 pics, alors que la phase II comporte 4 pics. Il n'est donc pas justifié d'utiliser de pic supplémentaire, que ceux mentionnés, pour chaque phase.

Tel que décrit dans l'annexe, les pics  $C_{II}$  et  $D_{II}$  sont liés par une différence d'énergie et une largeur constante. Seule leur amplitude respective est indépendante. Ceci est lié au fait que le pic  $D_{II}$  est attribué à la réplique phononique du pic  $C_{II}$  (voir chapitre 4).

De leur côté, les pics de la phase I sont tous considérés indépendants dans la modélisation.

### 3.5 Modes Fabry-Pérot

Étant donnée la structure typique des échantillons de puits quantiques In-GaN/GaN, il est fréquent d'observer une modulation périodique dans l'émission de ces échantillons. Celle-ci est causée par les modes Fabry-Pérot de la cavité optique formée par le GaN (bordée d'un coté par l'air et de l'autre par le saphir), l'épaisseur de cette couche étant typiquement de l'ordre de 1-2  $\mu\text{m}$ . Compte tenu de l'indice de réfraction de ce matériau dans le visible, la période typique de ces modulations est autour de 50-150 meV.

Des mesures de transmittance ont été faites sur l'échantillon étudié. La figure 3.3 montre que cet effet est bel et bien présent dans notre cas. Étant donnée la période caractéristique observée,  $\approx 41$  meV, les différents pics observés en photoluminescence ne sont pas attribuables à cet effet. Ceci signifie que les différents pics identifiés sont distincts et non issus d'une modulation d'une bande d'émission large.

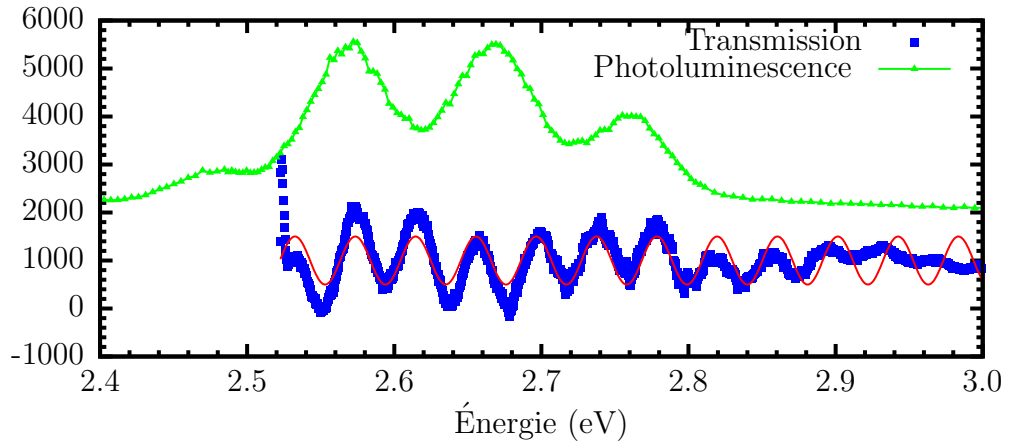


FIG. 3.3: Coefficient de transmission dans l'échantillon e98. Les données ont été ajustées avec une fonction oscillatoire de période  $41 \pm 1$  meV. Un spectre de photoluminescence a été tracé pour fin de comparaison.  $T = 300$  K.

### 3.6 Calcul de l'absorbance dans l'échantillon

Afin d'avoir une idée de la répartition spatiale des porteurs par photo-injection, il faut évaluer le coefficient d'absorption de l'excitation de toutes les parties des échantillons. On distingue deux cas : l'excitation par la barrière, où les photons de

l'excitation sont principalement absorbés dans les barrières (GaN), et l'excitation sélective, où les photons sont absorbés exclusivement dans les puits quantiques.

### 3.6.1 Excitation par les barrières

Lorsque l'on excite au-dessus de la bande interdite de la couche chapeau ( $E_G^{\text{barrière}}$ ), cette dernière absorbe une partie de l'intensité lumineuse. Le flux de l'excitation parvenant aux puits quantiques est donc réduite. Soit  $d_{\text{chapeau}}$  l'épaisseur de la couche chapeau,  $\alpha_{\text{chapeau}}$  son coefficient d'absorption. La fraction de l'excitation absorbée dans cette couche est donc  $e^{-\alpha_{\text{chapeau}} \cdot d_{\text{chapeau}}}$ . Pour les échantillons étudiés,  $\alpha_{\text{chapeau}} \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de la bande interdite (section 1.2) et  $d_{\text{chapeau}} = 100 \text{ nm}$  (section 2.1). La couche chapeau absorbe donc environ 65% de l'intensité lumineuse lorsque l'on excite au-dessus de  $E_G^{\text{barrière}}$  (3.5 eV).<sup>3</sup>

En excitation par les barrières, environ 5 % des photons incidents sont convertis en porteurs dans chaque barrière et 0.7 % dans les puits.

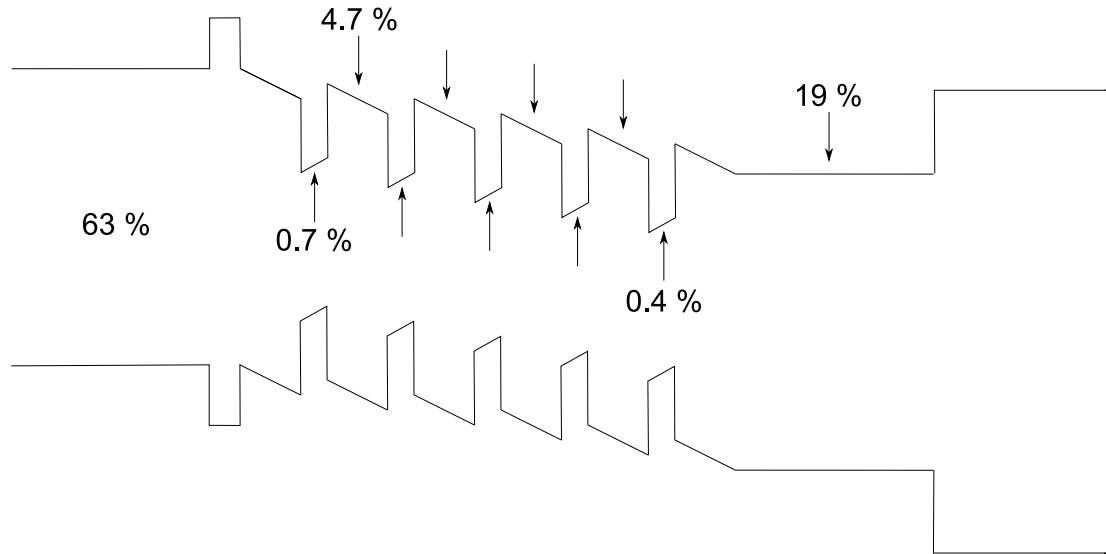


FIG. 3.4: Coefficient d'absorption de l'échantillon e98 lorsque l'excitation est plus énergétique que la bande interdite de la barrière. On suppose  $\alpha^{GaN} = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>3</sup>On suppose que la couche d' $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  n'absorbe pas.



### 3.6.2 Excitation sélective des puits quantiques

En excitation sélective les barrières deviennent transparentes. Les porteurs ne sont donc générés que dans les puits quantiques. Les puits quantiques faisant eux-mêmes une largeur de 2.0 nm, ont trouve, en supposant le même coefficient d'absorption que la barrière, que chacun d'entre eux absorbe environ 2% des photons incidents.

### 3.7 Résumé

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent que l'émission observée provient des puits quantiques des échantillons étudiés. Les différents pics observés ne sont pas le fait d'oscillations liées aux modes Fabry-Pérot des échantillons.

## CHAPITRE 4

### PHOTOLUMINESCENCE À HAUT FLUX

La phase II correspond aux conditions expérimentales où l'émission de la bande bleue (BB) est caractérisée par quatre pics. Bien que les conditions expérimentales nécessaires à sa présence soient dépendantes les unes des autres (existence d'un "diagramme de phase"), cette phase est présente à haut flux. En diminuant suffisamment le flux, l'émission change qualitativement (vers la phase I, chapitre 7). Ce chapitre explore exclusivement les caractéristiques de l'émission dans la phase II.

#### 4.1 Identification des pics d'émission

L'émission de la BB dans la phase II est illustrée à la figure 4.1. On constate qu'elle possède quatre pics distincts. Le tableau 4.1 établit la dénomination de ces pics. Il est à noter qu'un pic supplémentaire (NP) apparaît à 2.81 eV lors d'une forte photo-injection (section 4.2.2).

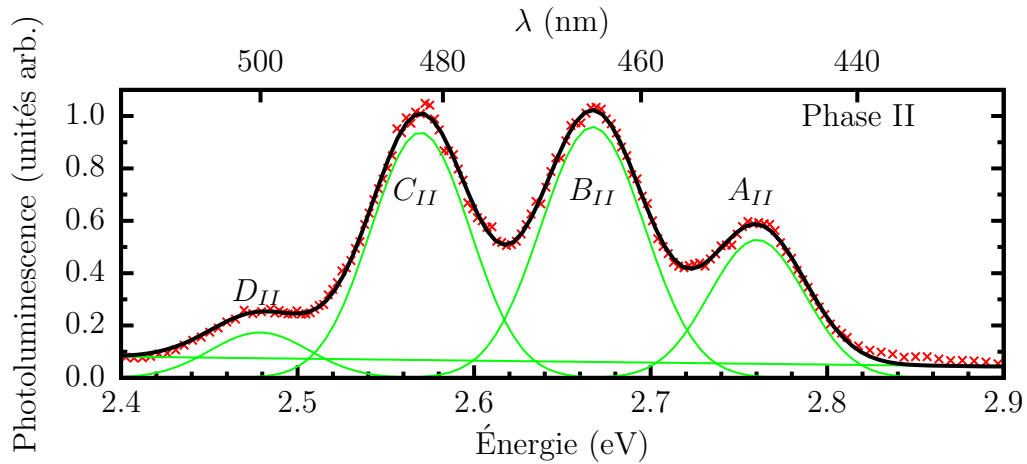


FIG. 4.1: Modélisation de l'émission dans la phase II avec une série de gaussiennes. Échantillon : e98a.  $E_{exc} = 3.542$  eV(barrière),  $1.00 \cdot 10^{14}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .  $T = 50$  K.

Les sections suivantes explorent l'évolution de la photoluminescence, sous modification des conditions expérimentales, afin de mieux cerner la nature des processus de recombinaison sous-jacents aux pics observés. La modélisation des pics

Pic	Énergie d'émission (eV)
$A_{II}$	2.78
$B_{II}$	2.72
$C_{II}$	2.64
$D_{II}$	2.55

TAB. 4.1: Pics d'émission de la bande bleue de l'échantillon e98 à "haut flux"

d'émission a été faite telle que décrite à l'annexe V.

## 4.2 Flux

La figure 4.2 illustre l'évolution de la photoluminescence en fonction du flux.<sup>1,2</sup> On constate que le pic  $A_{II}$  n'est pas affecté (dans la plage sondée) par le flux : sa position et sa forme demeurent inchangées. Par contre, les pics  $B_{II}$ ,  $C_{II}$  et  $D_{II}$  sont, modifiés par le flux. Ils se décalent visiblement vers les hautes énergies lorsque le flux augmente. Leur largeur, par contre, ne change pas significativement.

L'énergie des pics  $A_{II}$ ,  $B_{II}$  et  $C_{II}$  en fonction du flux est reportée à la figure 4.3. On y présente une compilation pour deux échantillons mesurés à plusieurs reprises.<sup>3</sup> Comme remarqué précédemment, les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  des deux échantillons ont des énergies différentes, mais leur comportement, sous modification du flux, est identique d'un échantillon à l'autre. La principale source d'incertitude, dans ces résultats, est liée à la mesure précise du flux dans chaque série de mesures. C'est ce qui donne une impression de dispersion dans les données. Toutes les mesures d'une même série suivent la même tendance.

La figure montre que le pic  $B_{II}$  se déplace de  $7 \pm 1$  meV par ordre de grandeur du flux. De son côté, le pic  $C_{II}$  se déplace de  $14 \pm 2$  meV par ordre de grandeur.

La figure 4.4 montre l'évolution de l'intensité de chaque pic en fonction du flux. Sur une échelle log-log, les données montrent une droite, ce qui signifie que la relation est une loi de puissance. L'intensité de chaque pic ( $I_{pic}$ ) peut donc être décrite, en fonction du flux  $f$  par :  $I_{pic} = f^{\gamma_{pic}}$ . La valeur du coefficient  $\gamma$  pour les pics vaut :  $\gamma_A = 1.14 \pm 0.02$ ,  $\gamma_B = 1.19 \pm 0.02$ ,  $\gamma_C = 1.11 \pm 0.02$ ,  $\gamma_D = 1.11 \pm 0.02$ .

<sup>1</sup>Le "flux" est la densité surfacique de photons par unité de temps (une seconde).

<sup>2</sup>Les flux utilisés ne sont pas suffisamment grands pour modifier significativement la température de l'échantillon.

<sup>3</sup>Mesures à diverses occasions, séries.

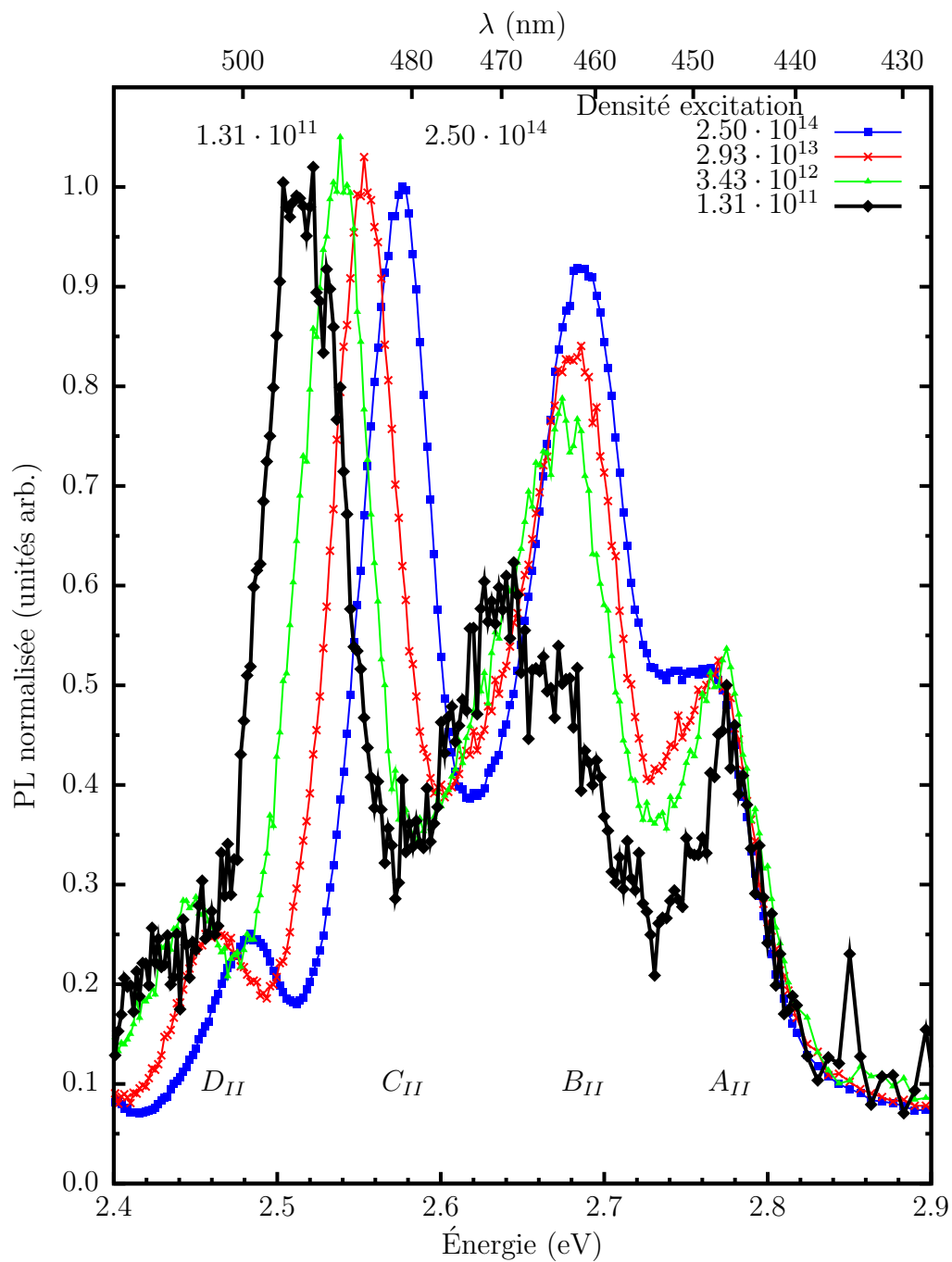


FIG. 4.2: Évolution de la photoluminescence (normalisée) en fonction du flux (photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).  $E_{exc} = 3.492 \text{ eV}$ (barrière). Échantillon : e98a.  $T = 15 \text{ K}$ .

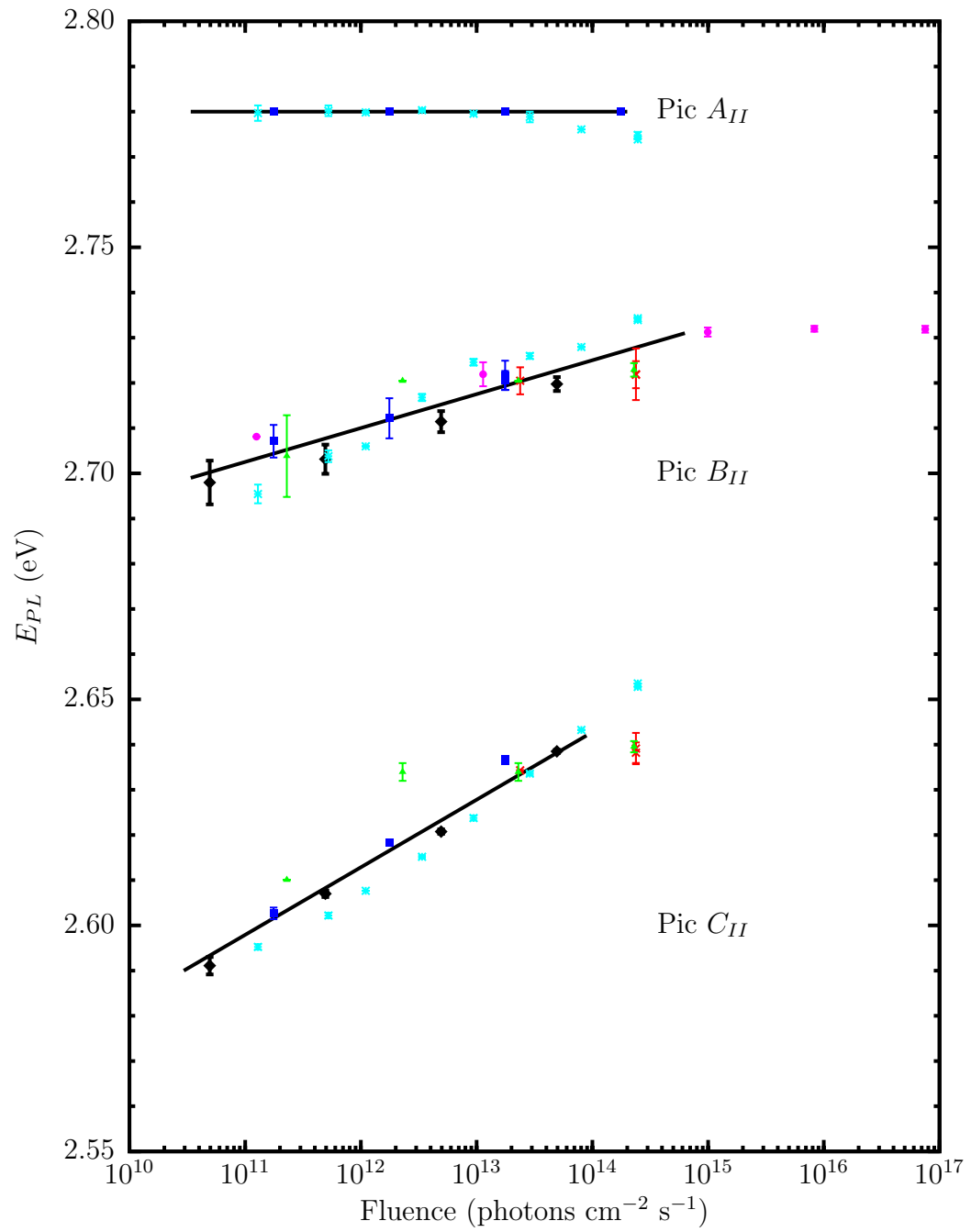


FIG. 4.3: Énergie des pics  $A_{II}$ ,  $B_{II}$  et  $C_{II}$  en fonction du flux. Chaque type de point représente une série de mesure cohérente (énergie d'excitation, date de la mesure, source d'excitation, etc.). Les droites servent qu'à illustrer les tendances. Excitation continue.  $T = 15$  K.

Étant donné que la gamme de flux exploré s'étend sur trois ordres de grandeur, il est possible que l'instrument, qui sert à mesurer le flux de la source, n'ait pas une réponse parfaitement linéaire sur une si grande plage. Une variation de sensibilité d'un facteur deux seulement sur cette plage se traduit par une distorsion qui reproduit  $I = f^{1.1}$ . On considère donc que l'intensité des pics dépend linéairement du flux de l'excitation.

À défaut de différences marquées comparativement à un comportement linéaire et étant donné l'effet discuté au chapitre précédent, on considère que l'intensité de la photoluminescence évolue linéairement avec le flux de l'excitation. On peut, par contre, comparer le comportement des pics entre eux. Les pics  $C_{II}$  et  $D_{II}$  ont le même comportement face au changement de flux : l'intensité de ces deux pics est liée par un facteur constant :

$$\boxed{\frac{I_D}{I_C} = 0.19 \pm 0.01}. \quad (4.1)$$

Cet aspect sera traité en détail à la section 4.6.3. Par la suite, on ne traite donc plus explicitement du pic  $D_{II}$ , car il a les mêmes caractéristiques que le pic  $C_{II}$ .

La dépendance linéaire entre l'intensité des pics d'émission et le flux de l'excitation permet d'exclure la possibilité que l'émission soit liée à une recombinaison bimoléculaire.

#### 4.2.1 Répliques phononiques

Les répliques phononiques sont des échos, régulièrement espacés, d'un pic d'émission principal. Celles-ci sont observées quand le couplage entre excitons (ou une paire électron-trou) et phonons est suffisant pour permettre l'émission de phonons, en plus d'un photon, lors de la recombinaison des porteurs.

La force de couplage entre les porteurs et phonons se reflète directement dans l'intensité relative des répliques par rapport au pic principal. On décrit ce couplage par le facteur de Huang-Rhys,  $S$  [60]. L'intensité d'un pic impliquant l'émission de  $n$  phonons est donnée par

$$I_n = I_0 \frac{S^n}{n!}. \quad (4.2)$$

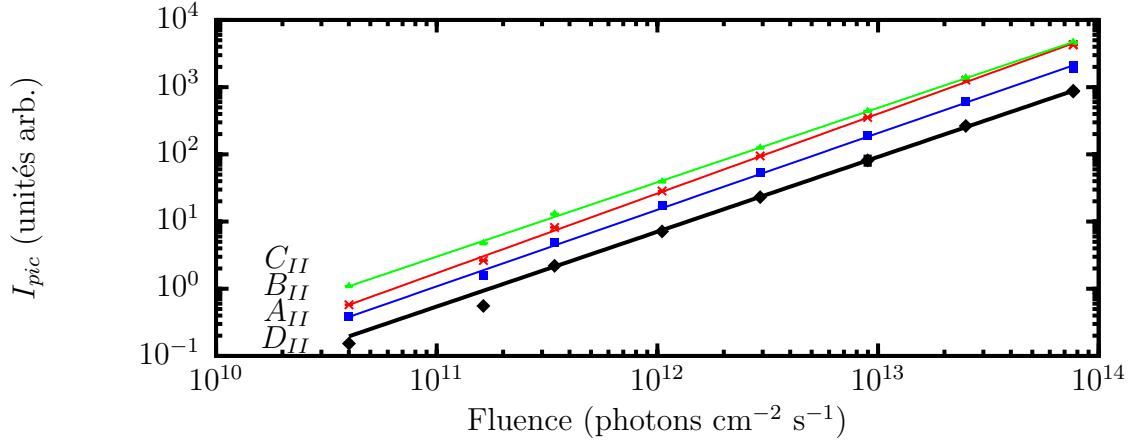


FIG. 4.4: Intensité intégrée des pics d'émission ( $I$ ) en fonction du flux. Les droites représentent un ajustement de la forme  $I = flux^\gamma$ . Les paramètres optimisés sont :  $\gamma_A = 1.14 \pm 0.02$ ,  $\gamma_B = 1.19 \pm 0.02$ ,  $\gamma_C = 1.11 \pm 0.02$ ,  $\gamma_D = 1.11 \pm 0.02$ .  $E_{exc} = 3.492$  eV (barrière).  $T = 15$  K.

Le pic principal, d'amplitude  $I_0$ , est lié à la recombinaison sans émission de phonons. On peut donc évaluer le facteur de Huang-Rhys en comparant l'intensité des différentes répliques avec celle du pic principal. Dans les nitrures, l'interaction avec les phonons LO domine sur celle des autres phonons étant donné le caractère ionique de ces matériaux [61, 62].

### Influence de l'énergie d'émission

Des études ont mesuré le facteur de Huang-Rhys en faisant varier systématiquement l'énergie de puits (points) quantiques InGaN/GaN en changeant la taille ce ceux-ci [8, 46, 47, 63–65]. La figure 4.5 montre l'évolution du facteur de Huang-Rhys en fonction de l'énergie d'émission du pic principal.  $S$  diminue linéairement avec l'augmentation de l'énergie de la photoluminescence.

### Énergie des phonons impliqués

Dans la majorité des études où des résonances phononiques ont été observées, l'énergie des phonons impliqués est de  $\approx 91$  meV [8, 46, 61, 62, 64–66] indépendamment de la concentration en indium. Ceci correspond à l'énergie des phonons LO dans le GaN (section 1.2) ;

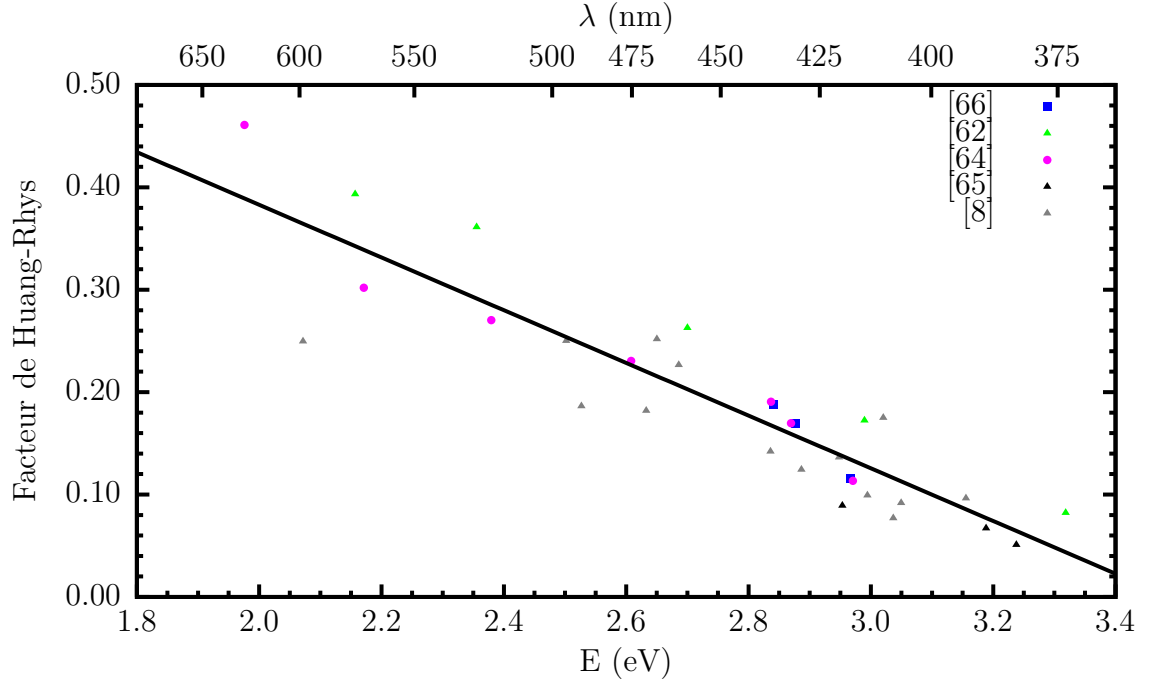


FIG. 4.5: Facteur de Huang-Rhys en fonction de l'énergie du pic principal. Compilation de [8, 62, 64–66].

### Évidences de répliques dans l'émission de nos échantillons

La figure 4.6 montre la photoluminescence intégrée (temporellement) long-temps après l'excitation (afin de faire ressortir le pic  $C_{II}$  au détriment du pic  $B_{II}$ ). La mesure a été effectuée à l'aide du système laser Ti:saphir femtoseconde et la caméra ICCD.

De nombreux indices montrent que les pics à plus basse énergie que  $C_{II}$  sont des répliques phononiques. Sur la figure, le maximum de l'émission (pic  $C_{II}$ ) a été reproduit à différentes positions or on constate que le décalage en énergie entre chaque réplique est de 91 meV, ce qui correspond à l'énergie du phonon LO dans le GaN. De plus, cette différence d'énergie est constante, indépendamment des conditions expérimentales. Alors que les pics  $A_{II}$ ,  $B_{II}$  et  $C_{II}$  se déplacent (en énergie) de façon indépendante en fonction du temps (mesures du spectre d'émission en fonction du temps, non montrées ici), le pic  $C_{II}$  et ses répliques sont constamment séparés de 91 meV. Enfin, on constate que le rapport d'intensité entre les pics  $C_{II}$  et  $D_{II}$  (ou  $C_{II}-E_{LO}$ ) est de  $0.19 \pm 0.01$  indépendamment des conditions expérimentales ou temporelles. D'ailleurs, ce rapport correspond aux



valeurs rapportées dans la littérature (figure 4.5).

L'intensité des répliques est calculée avec la relation de Huang-Rhys (4.2). Contrairement au décalage en énergie, l'intensité calculée théoriquement ne correspond pas aux mesures expérimentales. À basse énergie, les pics ont une intensité trop grande par rapport à celle prédite par le modèle de Huang-Rhys. L'écart augmente au fur et à mesure que l'énergie de détection diminue. On pourrait donc croire que les pics situés à plus basse énergie ne sont pas des répliques phononiques du pic principal. Il faut, cependant, tenir compte d'au moins deux facteurs qui pourraient expliquer l'écart observé d'avec la théorie.

D'abord, les données présentées ne sont pas calibrées en intensité. En effet, la sensibilité du système de mesures n'est pas caractérisée en fonction de l'énergie de détection. On peut s'attendre à une sensibilité accrue autour de 500 nm (2.48 eV) étant donné la longueur d'onde de miroitement du réseau utilisé dans le spectromètre. Cet effet est probablement petit étant donnée la plage relativement faible, en énergie, des mesures.

Enfin, l'autre cause possible de l'écart observé pourrait venir d'une émission supplémentaire dont le modèle ne tient pas compte. L'échantillon possède en effet une bande d'émission (verte) vers 2.25 eV. Étant donnée la largeur de celle-ci, elle pourrait contribuer de manière significative à l'émission détectée aux basses énergies.

Bien que l'intensité prédite par la relation de Huang-Rhys pour les répliques phononiques ne corresponde pas parfaitement aux mesures, le décalage entre les pics et leur comportement indiquent qu'ils sont des répliques phononiques du pic principal. En bref, même si on ne peut expliquer parfaitement l'intensité relative des différents pics étant donné des artefacts, il est clair que ceux-ci sont liés à des répliques phononiques.

#### 4.2.2 Forte injection

La figure 4.7 illustre le comportement de la photoluminescence lorsque l'on excite fortement les puits quantiques. Les mesures étant faites en excitation pulsée, la photoluminescence est moyennée temporellement. La durée des impulsions

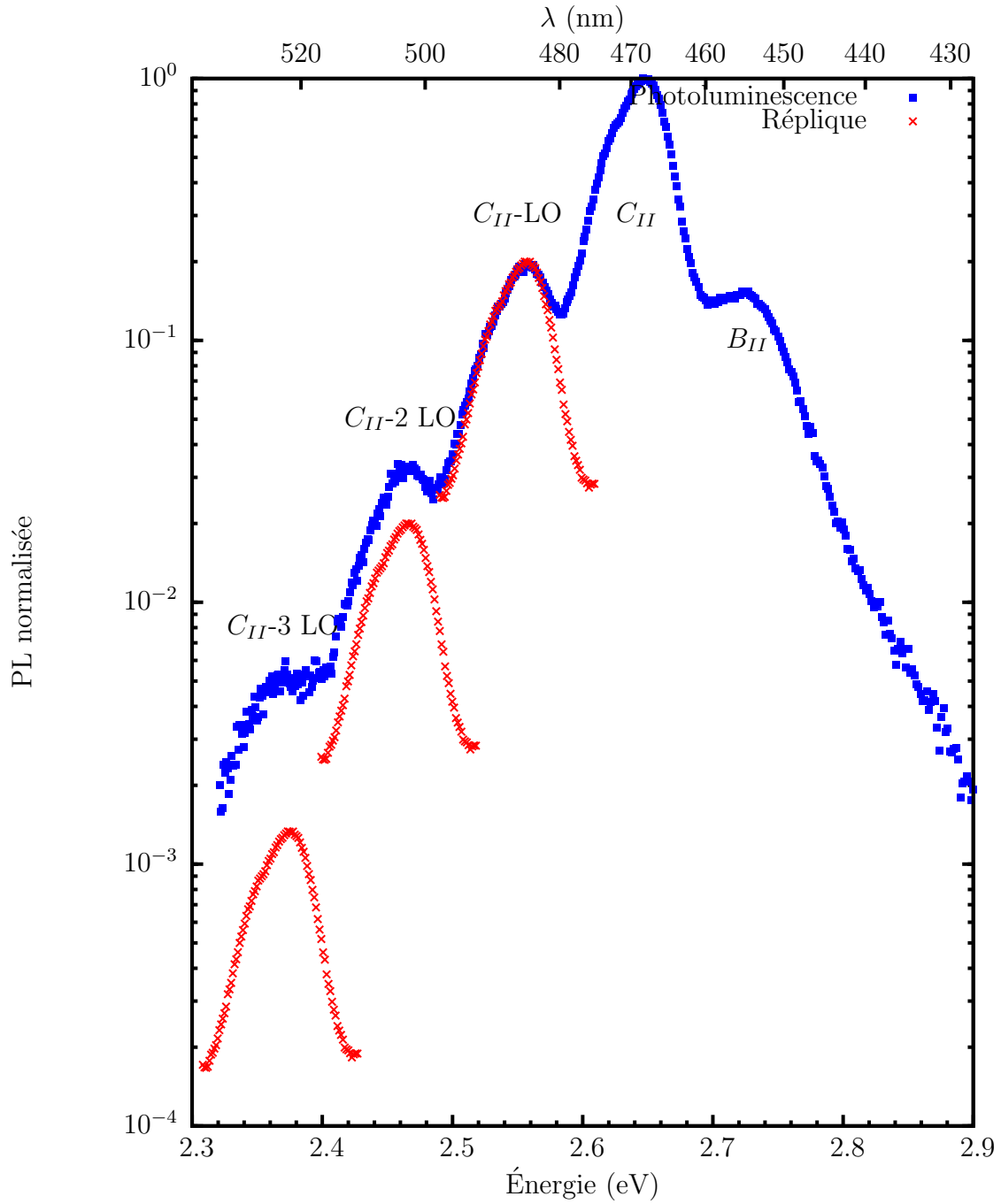


FIG. 4.6: Photoluminescence à long temps (600-900  $\mu$ s après l'excitation). Les courbes en rouge (Réplique) représentent le pic  $C_{II}$  décalé d'un nombre entier de l'énergie du phonon LO dans le GaN (91 meV). L'intensité de chaque réplique est calculée à l'aide de la relation de Huang-Rhys (équation 4.2) en utilisant  $S = 0.2$ . Échantillon e98. Excitation (femtoseconde) :  $6.28 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion<sup>-1</sup>,  $E_{exc} = 3.179$  eV (puits). T = 9 K.

est d'environ 2-3 ns. Dans cette gamme de fluence<sup>4</sup>, l'émission à basse énergie (pic  $B_{II}$ ) sature. Son intensité n'augmente plus linéairement, mais approximativement comme la racine carrée de la fluence.

Au fur et à mesure que la fluence augmente, la partie à haute énergie prend de plus en plus d'importance. Au-dessus d'un certain fluence seuil ( $1-2 \cdot 10^{16}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion<sup>-1</sup>), un nouveau pic (NP) apparaît. L'intensité de celui-ci varie linéairement. On remarque aussi que sa position change légèrement avec la fluence. Au seuil il est large mais se déplace rapidement d'environ 20 meV vers les basses énergies, à l'intérieur d'une petite plage de fluence. À plus grande fluence, sa largeur décroît mais sa position demeure stable. Le pic étroit (NP) est situé à environ 10 meV au-dessus du pic A. Ce pic est causé par de l'émission stimulée dans l'échantillon.

## Discussion

Les résultats de cette section montrent qu'il n'y a pas de seuil minimal de flux associé aux pics de photoluminescence  $B_{II}$  et  $C_{II}$ . Ceci signifie que ces pics ne sont pas reliés à des processus de recombinaison dépendant de manière critique de la densité de porteurs.

Le résultat le plus intéressant de cette section est le fait que les pics ( $B_{II}$  et  $C_{II}$ ) se déplacent vers les hautes énergies lorsque le flux augmente, et ce, sans variation de leur largeur. Une première interprétation fait appel à des états localisés. Ceux-ci ont, en général, une densité d'état limitée et des taux de recombinaison (radiative) qui augmentent avec l'énergie d'émission. Il en résulte que les états les plus profonds, ceux qui émettent aux énergies les plus faibles donc, saturent facilement. Une augmentation de l'injection de porteurs (via le flux) se traduit donc par le peuplement d'états à plus haute énergie et par conséquent le décalage de l'émission vers les hautes énergies.

---

<sup>4</sup>En excitation pulsée, on utilise le terme "fluence" pour désigner la quantité de photons par unité de surface et par impulsion. En excitation continue, on utilise plutôt le terme "flux" pour désigner la quantité de photons par unité de surface et par unité de temps.

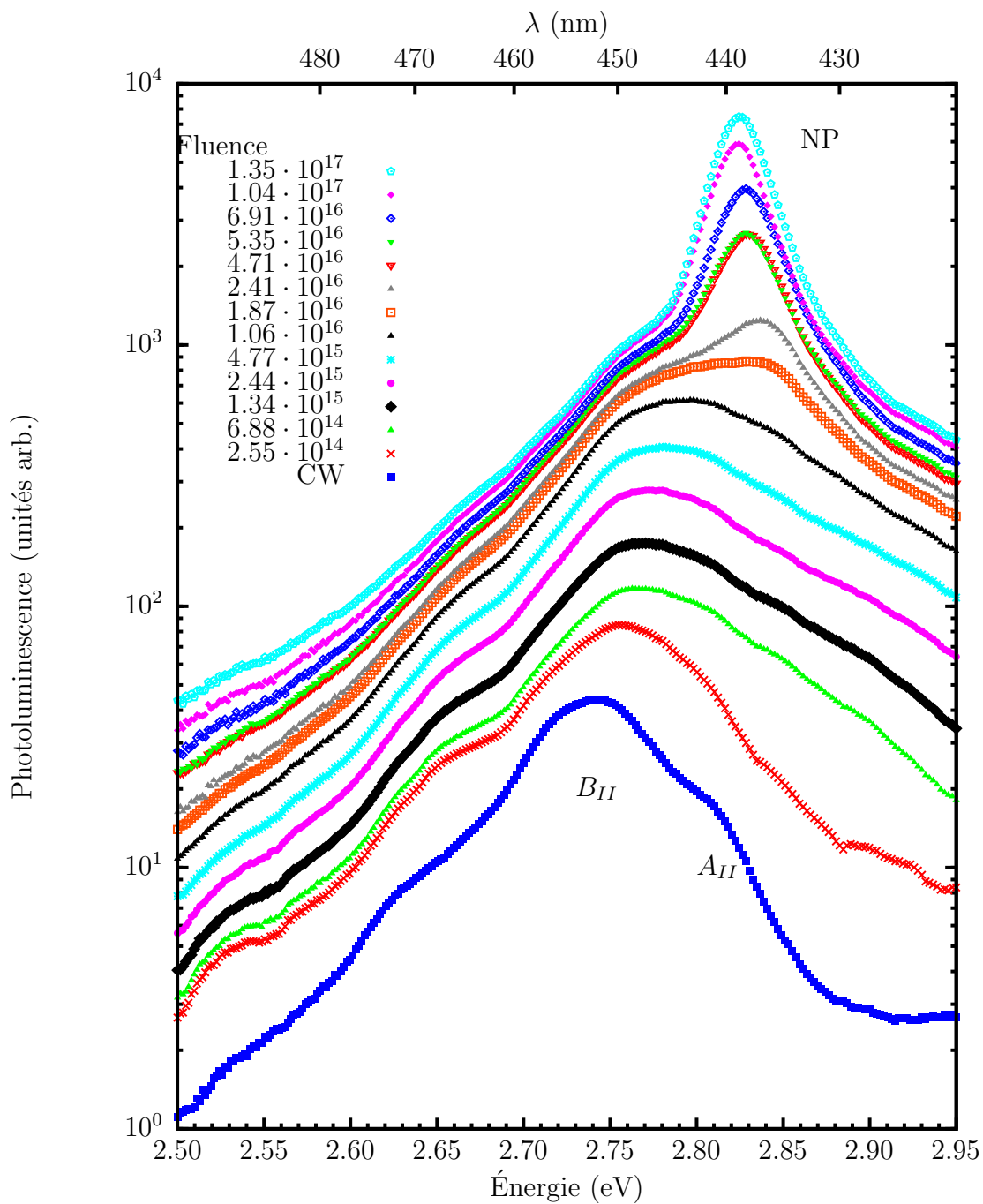


FIG. 4.7: Photoluminescence (moyennée temporellement) en fonction de la fluence sous excitation pulsée. Le pic noté NP est lié à de l'émission stimulée. La fluence indiquée est en photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion $^{-1}$ . La fluence "CW" désigne une excitation continue à faible puissance à 3.06 eV. Échantillon : e98. Excitation : laser  $N_2$  pulsé à 50 Hz,  $E_{exc} = 3.679$  eV(barrière). T = 14 K.

## 4.3 Énergie de l'excitation

### 4.3.1 Influence de la barrière

Cette section évoque sommairement l'incidence de l'énergie de l'excitation sur la photoluminescence. La figure 3.2 montre la photoluminescence de l'échantillon e98 pour deux énergies d'excitation. L'énergie d'excitation la plus faible, 3.416 eV, génère les porteurs directement dans les puits quantiques (excitation sélective). Pour l'énergie supérieure, 3.493 eV, les porteurs sont générés dans les barrières (excitation des barrières). Il ressort clairement que l'intensité des pics  $A_{II}$ ,  $C_{II}$  et  $D_{II}$  augmente quand on excite à une énergie supérieure à la bande interdite de la barrière. Pour sa part, le pic  $B_{II}$  est peu influencé par l'énergie de l'excitation.

Il est important de toujours connaître précisément quelles sont les conditions de l'excitation pour juger de l'émission. C'est pourquoi, dans les sections suivantes, les deux cas (excitation sélective des puits et excitation de la barrière) sont présentés séparément lorsque cela est nécessaire.

## 4.4 Température

Cette section décrit l'effet de la température sur le spectre d'émission de l'échantillon e98. La lampe au Xe a été utilisée afin d'exciter sélectivement les puits quantiques ou les barrières. Le flux a été ajusté au maximum atteignable avec la lampe utilisée, soit environ  $10^{-4}$  W/cm<sup>2</sup> ou  $10^{14}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Étant donnée la forte dépendance de l'émission à l'énergie de l'excitation, l'influence de la température est traitée à deux énergies d'excitation. On désigne par  $E_{pic}$  l'énergie du maximum d'un pic et  $E_{GaN}$  l'énergie de la bande interdite du GaN (barrière).

### 4.4.1 Excitation sélective des puits quantiques

La figure 4.8 montre l'évolution de la PL avec la température en excitant sélectivement les puits quantiques. Afin de faciliter la visualisation, l'amplitude de chaque courbe est normalisée par sa valeur maximale. Sur la figure, la variation relative de la bande interdite du GaN est représentée et est ajustée sur le maximum du pic  $B_{II}$  à basse température.

Le pic  $A_{II}$  étant situé dans l'épaule du pic  $B_{II}$ , il est difficile de juger de son comportement face au changement de température. Son énergie suit celle de la bande interdite du GaN.

Le pic  $B_{II}$  suit le comportement attendu en température : son énergie d'émission diminue quand la température augmente. Jusqu'à environ 40 K,  $E_B$  suit  $E_{GaN}$ . À plus haute température cependant, il se décale vers les basses énergies plus rapidement que  $E_{GaN}$ . Ce comportement est typique des états localisés (section 1.6.1).

Étant donné la faible amplitude et le déplacement en énergie avec la variation de température du pic  $C_{II}$ , il est difficile de juger de celui-ci sur cette figure. À la température la plus élevée, seul le pic  $A_{II}$  est présent dans l'émission.

Les résultats bruts de ces mesures ont été reportés à la figure 4.9. On y montre l'évolution de la PL en fonction de la température, en prenant le maximum du pic  $B_{II}$  comme référence d'énergie. L'amplitude de chaque courbe est telle que mesurée expérimentalement. L'intensité des pics diminue aussitôt que la température commence à augmenter.

#### 4.4.2 Excitation par la barrière

Les résultats précédents montrent l'évolution en température des pics  $A_{II}$  et  $B_{II}$ , ceux-ci étant facilement distinguables. Ils ne mettent cependant pas le pic  $C_{II}$  en évidence. Cette section étudie l'évolution de la photoluminescence en fonction de la température, en excitant dans les barrières. Ceci favorise l'observation du pic  $C_{II}$ , mais complique l'analyse, étant donné le chevauchement des différents pics. On utilise les conclusions de la section précédente (comportement de  $E_B$  en température) pour "déconvoluer" la contribution du pic  $C_{II}$ .

L'évolution en température de l'émission est montrée à la figure 4.10. Comme constaté précédemment, l'énergie du pic  $A_{II}$  ne varie pas sensiblement lorsque la température varie et celui-ci est le seul observé à la plus haute température. Le comportement du pic  $B_{II}$ , en température, est sensiblement le même qu'en excitation sélective des puits quantiques.

La principale différence (comparé à l'excitation sélective des puits) est observée sur l'énergie du pic  $C_{II}$ . Au-dessus de 40 K, l'énergie d'émission du pic  $C_{II}$

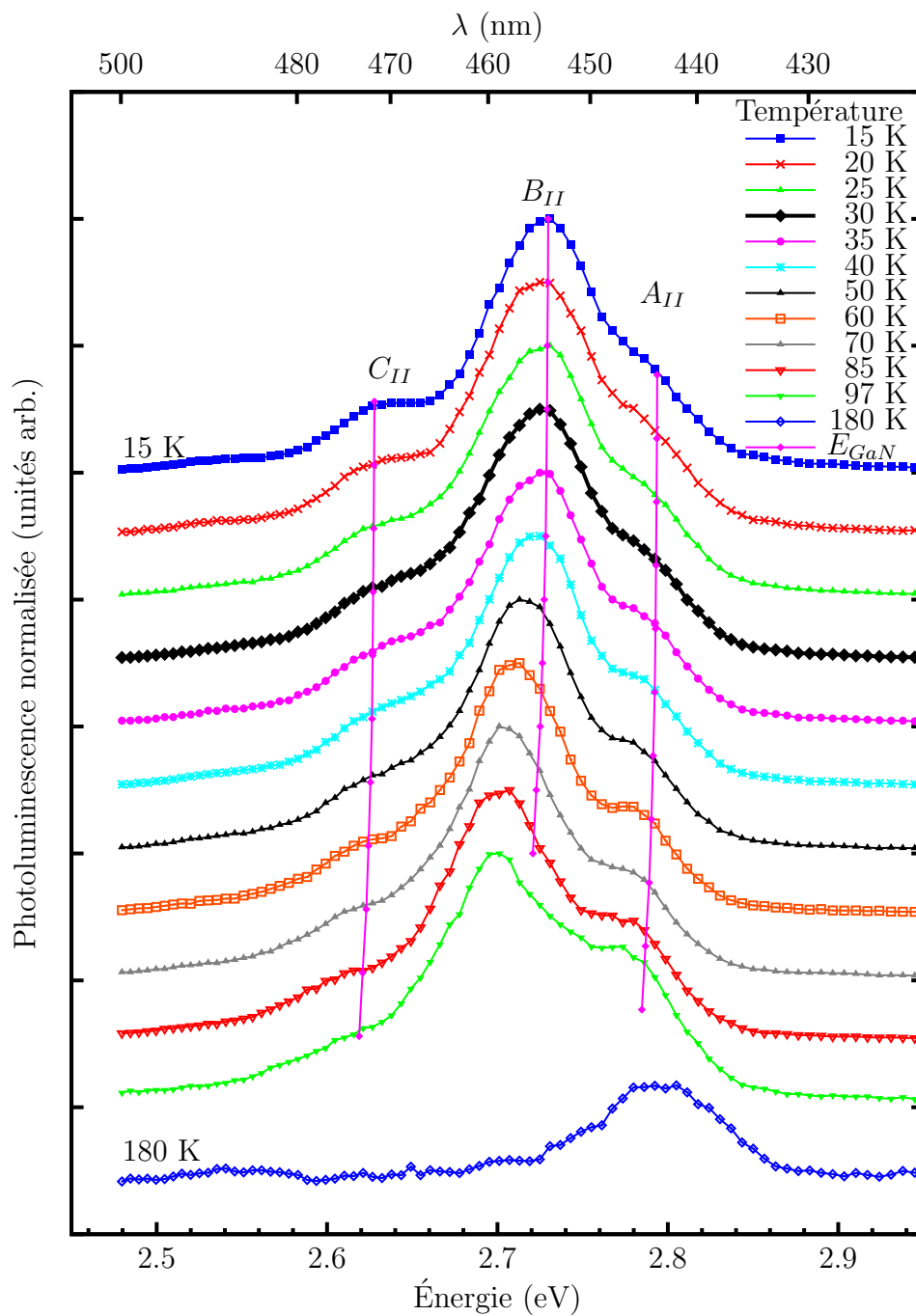


FIG. 4.8: Évolution de la photoluminescence (normalisée) en fonction de la température.  $E_{exc} = 3.10$  eV (puits). “ $E_{GaN}$ ” représente l’évolution relative de la bande interdite du GaN.

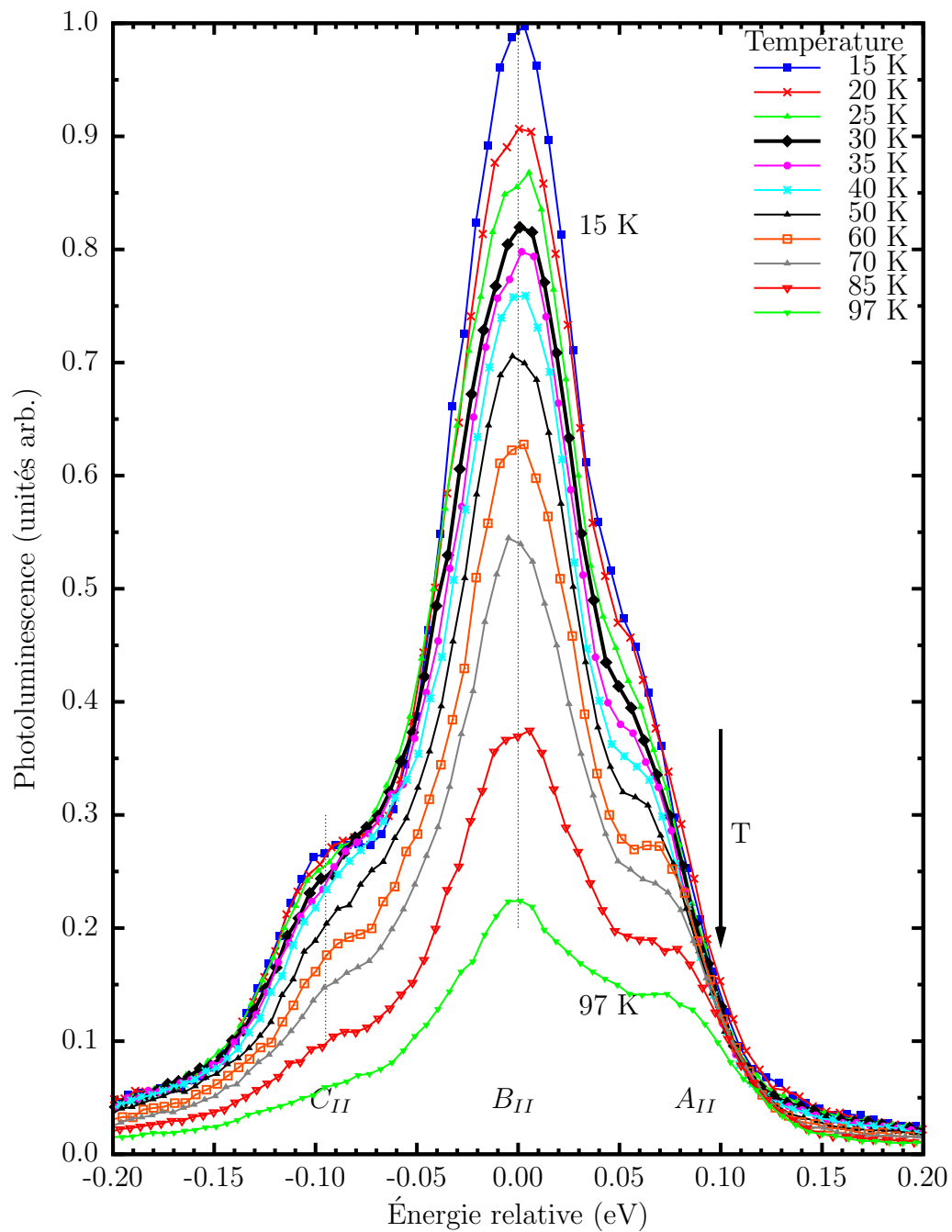


FIG. 4.9: Position relative des pics de l'émission par rapport au pic  $B_{II}$ .  $E_{exc} = 3.10$  eV (puits).



augmente quand la température augmente. C'est le comportement inverse de ce qui est observé en excitant sélectivement les puits quantiques. Cette augmentation en température (pic  $C_{II}$ ) couplée à la diminution en température du pic  $B_{II}$  fait en sorte que ces deux pics se rapprochent de plus en plus lorsque la température augmente. Entre 50 et 70 K, ces deux pics passent de "facilement distinguables" à confondus. Pour cette raison, on ne peut déterminer l'énergie de ces pics au-delà de 60 K dans cette configuration d'excitation.

On remarque que dans les deux conditions d'excitation utilisées (excitation sélective des puits ou via les barrières), le comportement du pic  $C_{II}$  est très différent. Dans le premier cas, son énergie diminue lorsque la température augmente alors que dans le second, c'est l'inverse qui est observé. Ceci constitue le signe qu'il ne s'agit pas, en fait, du même état radiatif. Ce point est discuté à la section 4.6.3.

En combinant les données expérimentales obtenues en excitation sélective des puits quantiques (pour le pic  $B_{II}$ ) et en excitation de la barrière (pour le pic  $C_{II}$ ), on obtient (figure 4.11) l'évolution de  $E_B$  et  $E_C$  avec la température. Comme observé précédemment, en dessous de 40 K les deux pics ont un comportement normal ( $E_{GaN}$ ), mais dès que la température passe au-dessus de cette température leur énergie dévie. Le comportement de  $E_C$  est attribuable, au transfert de porteurs vers des états plus énergétiques par excitation thermique (section 1.6.1). Le pic  $C_{II}$  est donc associé à des états localisés.

#### 4.4.3 Énergie d'activation thermique

La figure 4.12 montre l'évolution de l'intensité des pics d'émission en fonction de la température (graphique d'Arrhenius). Les données ont été ajustées avec une seule énergie d'activation ( $E_a$ ) :

$$I_{PL}(T) = (1 + C_1 e^{-E_{a1}/kT})^{-1} \quad (4.3)$$

et deux énergies d'activation ( $E_{a1}$  et  $E_{a2}$ ) :

$$I_{PL}(T) = (1 + C_1 e^{-E_{a1}/kT} + C_2 e^{-E_{a2}/kT})^{-1} \quad (4.4)$$

Les coefficients  $C$  donnent l'importance relative de chaque processus.

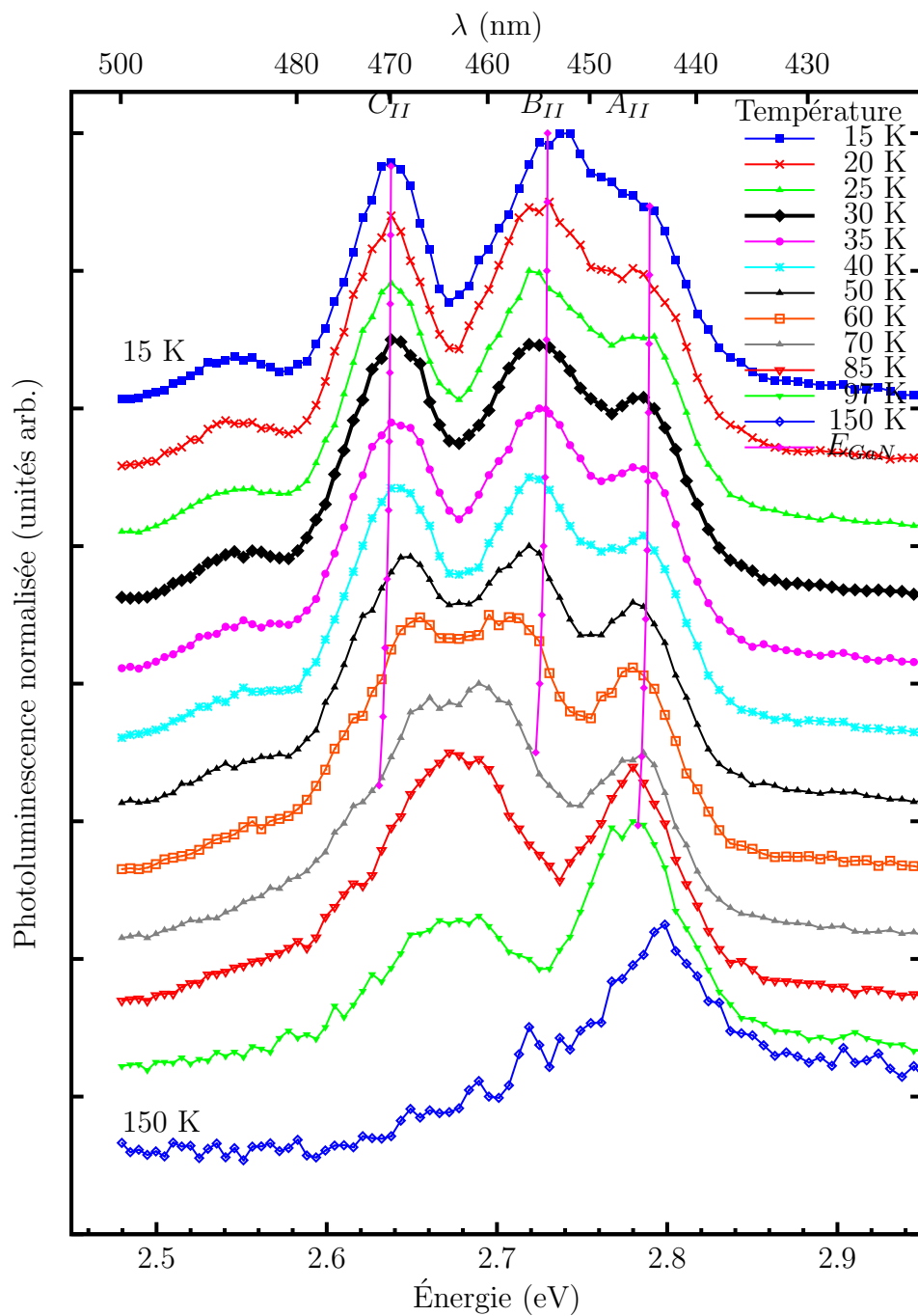


FIG. 4.10: Évolution de la photoluminescence (normalisée) en fonction de la température.  $E_{exc} = 3.63$  eV (barrière). “ $E_{GaN}$ ” représente l’évolution relative de la bande interdite du GaN en l’ajustant sur le pic  $B_{II}$  à basse température.

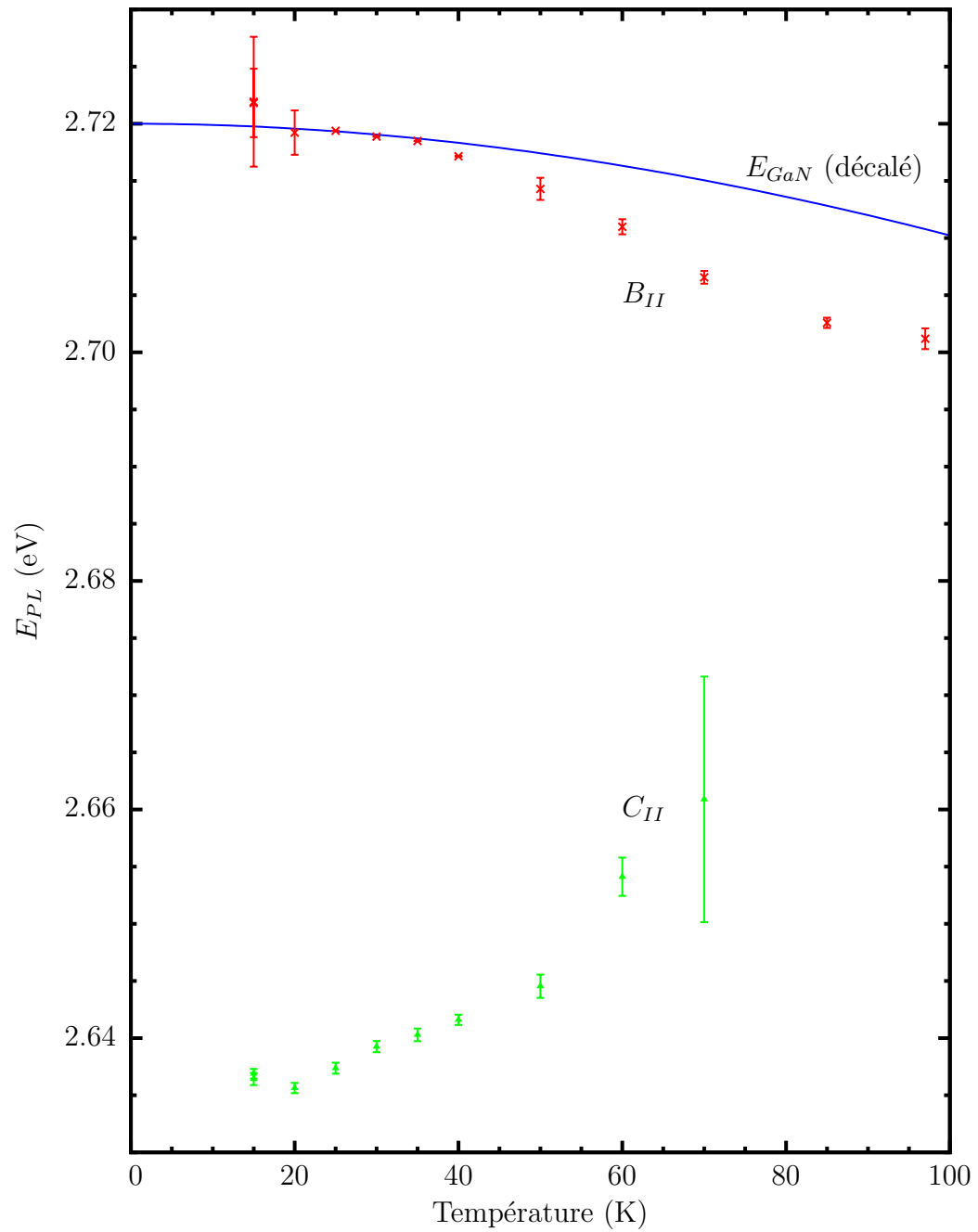


FIG. 4.11: Énergie des pics d'émission  $B_{II}$  et  $C_{II}$  en fonction de la température. L'énergie du pic  $B_{II}$  a été déterminée en excitant sélectivement les puits quantiques à 3.10 eV alors que celle du pic  $C_{II}$  a été déterminée en excitation par la barrière (3.63 eV).  $E_{GaN}$  représente l'énergie (décalée) de la bande interdite du GaN.

Pic	$C_1$	$E_{a1}$ (meV)	$C_2$	$E_{a2}$ (meV)
$A_{II}$	50	24	-	-
	164	37	2.5	6
$B_{II}$	14	16	-	-
	440	42	1.3	5
$C_{II}$	796	46	-	-
	16500	69	0.8	7

TAB. 4.2: Énergies d’activation thermique ( $E_a$ ) des pics d’émission. Les données de la figure 4.12 ont été ajustées avec équations 4.3 et 4.4.

Sur la gamme des températures couvertes, l’intensité varie tout au plus d’un ordre de grandeur. Cette plage dynamique n’est pas suffisamment grande pour pouvoir établir une énergie d’activation thermique précise. On constate que les données expérimentales ne sont pas bien reproduites (sauf pour le pic  $C_{II}$ ) par une seule énergie d’activation. En comparant la modélisation avec une ou deux énergies d’activation, on peut estimer l’énergie d’activation des pics de la phase II :  $E_{a1,A_{II}} = 40 \pm 50\%$  meV,  $E_{a1,B_{II}} = 40 \pm 50\%$  meV,  $E_{a1,C_{II}} = 70 \pm 50\%$  meV. L’estimation des incertitudes est faite, lors de l’optimisation de  $I_{PL}$  sur les données expérimentales, en fixant l’énergie d’activation principale et en estimant la qualité de l’ajustement.

Il est évident que les résultats expérimentaux sont bien mieux ajustés lorsque l’on utilise deux énergies d’activation. Pour tous les pics, la deuxième énergie d’activation vaut  $E_{a2} = 6 \pm 1$  meV, ce qui correspond à une température de  $60 \pm 10$  K. On remarque que c’est à cette température que les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  “fusionnent” en un seul pic (figure 4.10).

#### 4.5 Tension externe

Les structures quantiques basées sur le GaN sont typiquement soumises à de forts champs électriques. La recombinaison des régions actives de ces dispositifs est donc susceptible d’en être influencée. La valeur du champ électrique dans l’échantillon étudié n’étant pas connue, il est difficile d’en calculer l’impact exact sur l’émission radiative. Il serait possible d’évaluer le champ en comparant l’évolution temporelle de la photoluminescence avec un modèle approprié (section 1.8).

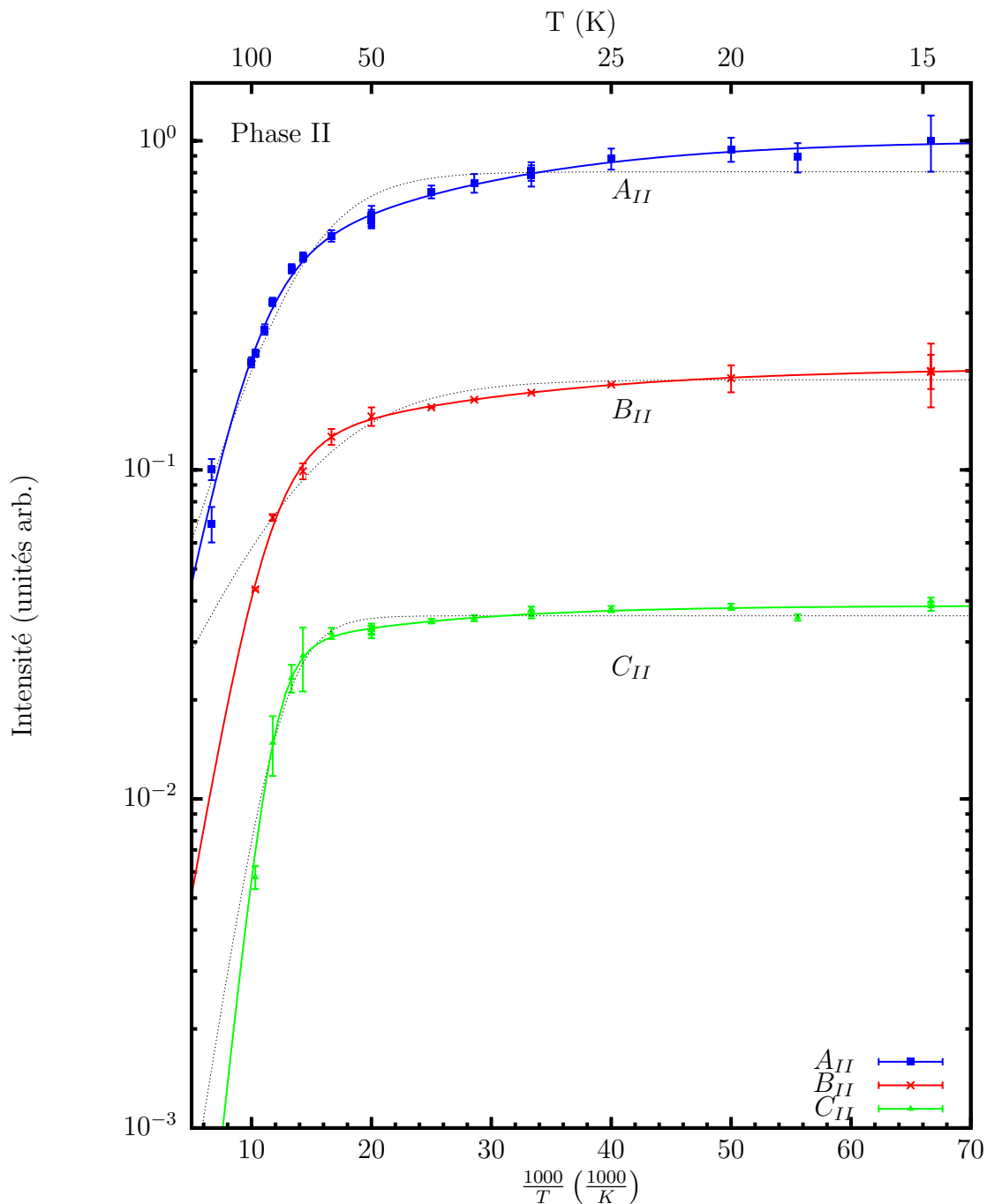


FIG. 4.12: Intensité des pics d'émission en fonction de la température (graphique d'Arrhenius). Les lignes pleines représentent l'ajustement en utilisant deux énergies d'activation thermique (équation 4.4). Les lignes pointillées utilisent une seule énergie d'activation thermique (équation 4.3).

Une première étape est d'évaluer qualitativement les effets du champ électrique en le modifiant. Ceci est fait en polarisant l'échantillon contacté (e98a, section 2.1) au moyen d'une source de tension externe. Le champ électrique effectif dans les puits quantiques peut ainsi être modifié (section 1.9). En tenant compte de la largeur des puits et des barrières, une polarisation inverse d'une dizaine de volts provoque un champ électrique de l'ordre du MV/cm.

La figure 4.13 montre la photoluminescence de l'échantillon e98a en fonction de la tension directe appliquée aux bornes du dispositif.<sup>5</sup> On constate que la position des pics d'émission n'est pas affectée par la polarisation.<sup>6</sup> En faible polarisation directe, l'émission est la même que lorsqu'il n'y a pas de polarisation. En polarisation inverse, l'intensité des pics d'émission diminue d'environ 20%.<sup>7</sup>

---

<sup>5</sup>Une attention particulière a été portée pour qu'il n'y ait pas de porteurs injectés électriquement. L'émission observée est le seul fait d'une photo injection de porteurs.

<sup>6</sup>La position des pics change d'environ 3-4 meV pour les tensions utilisées. Ce changement est négligeable étant donné la largeur des pics et l'échantillonnage en énergie de la luminescence. C'est pourquoi on considère qu'il n'y a pas de décalage en énergie des pics.

<sup>7</sup>Lors de la polarisation en inverse, la température de l'échantillon augmente. Cependant, cet effet n'est pas suffisant pour expliquer cette diminution. En effet, ici tous les pics diminuent de la même manière (pas de déplacement en énergie) alors que les mesures en fonction de la température ne montrent pas ce comportement (section 4.4).

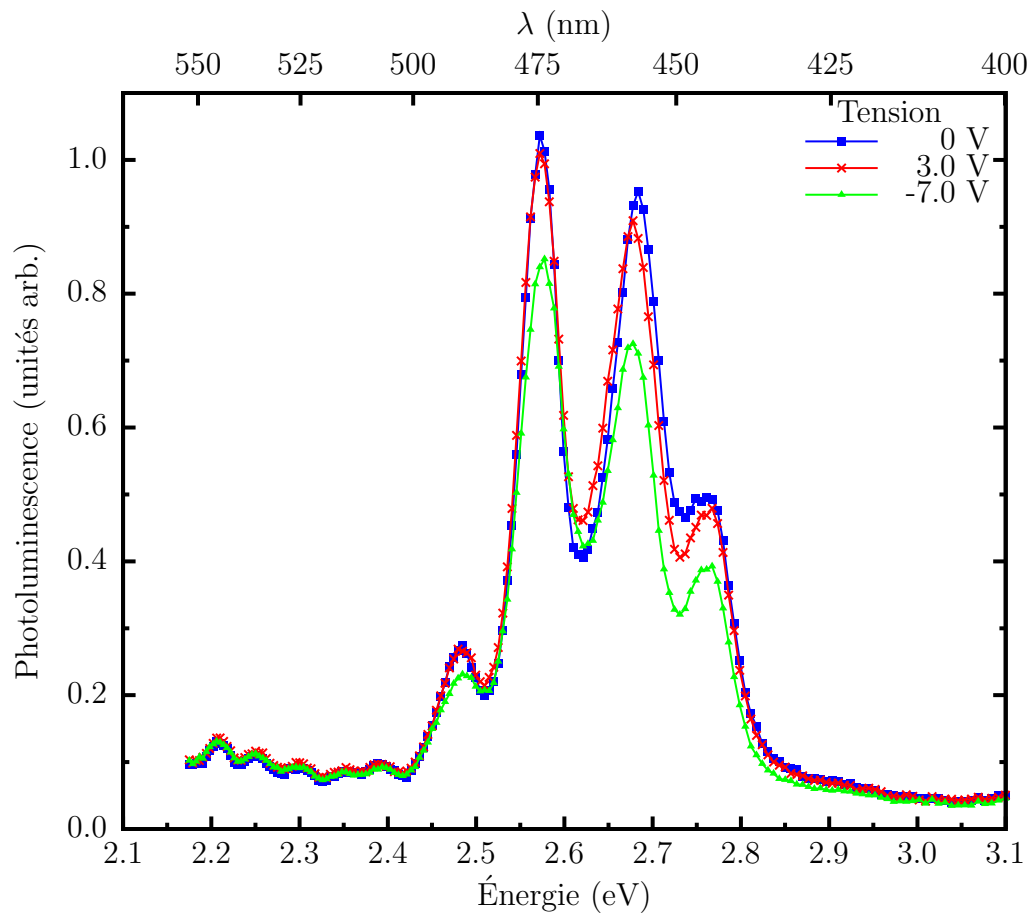


FIG. 4.13: Photoluminescence de l'échantillon e98a en fonction de la tension directe appliquée aux bornes du dispositif dans la phase II. Excitation :  $7.66 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.492$  eV (barrière).  $T = 15$  K.

		Pic	
	$A_{II}$	$B_{II}$	$C_{II}$
Flux	Dépendance linéaire entre l'intensité des pics et le flux		
	$E_A$ fixe	$E_B$ décale vers les hautes énergies	$E_C$ décalage vers les hautes énergies
	Émission stimulée (NP) à haut flux	flux x 10 : $\rightarrow E_B + 8$ meV	flux x 10 : $\rightarrow E_C + 15$ meV
	$E_{NP} - E_A = 10-20$ meV		
Énergie de l'excitation ( $E_{exc}$ )	faible augmentation au-dessus de $E_{GaN}$	aucune influence	forte augmentation au-dessus de $E_{GaN}$
	$E_{act}^A = 40 \pm 20$ meV	$E_{act}^B = 40 \pm 20$ meV	$E_{act}^C = 70 \pm 35$ meV
Température	$E_A$ suit $E_{GaN}$	$E_B$ suit $E_{GaN}$ jusqu'à 40 K. Ensuite redshift	$E_C$ même comportement que $E_B$
	$\overline{E_{exc} < E_{GaN}}$		décalage vers les hautes énergies
	$\overline{E_{exc} > E_{GaN}}$		
Tension externe	Énergie des pics indépendante de la tension		
		$E_{exc} < E_{GaN} : E_B - E_C = 90-100$ meV, $I_C/I_B = 0.2 - 0.3$	$E_C - E_D = 91$ meV, $I_D/I_C = 0.19 \pm 0.01$

TAB. 4.3: Résumé des résultats de la photoluminescence à haut flux.  $E_{pic}$  est l'énergie des pics.  $I_{pic}$  est l'intensité des pics.  $E_{GaN}$  représente l'énergie de la bande interdite du GaN.  $E_{act}^{pic}$  est énergie d'activation thermique des pics.



## 4.6 Discussion

Les pics observés dans la luminescence ont tous des comportements différents face aux conditions expérimentales. Le tableau 4.3 en fait la synthèse.

### 4.6.1 Effet du champ électrique dans les puits quantiques

L'expérience montre que la tension appliquée, de façon externe, n'influence pas l'énergie d'émission de la photoluminescence des puits quantiques. Une possibilité serait que les champs induits, de cette manière, soient négligeables par rapport aux champs déjà présents (comme le champ piézoélectrique, entre autres). Cependant, d'autres expériences de ce type rapportent des effets significatifs (section 1.9). On s'attendrait, en comparant avec la littérature, à un décalage de plusieurs dizaines de meV sur la plage des tensions explorées.

Un simple calcul permet d'estimer grossièrement l'ordre de grandeur des champs électriques induits par l'application d'une différence de potentiel. En supposant que l'épaisseur totale de la région non dopée est de 100 nm, chaque volt appliqué crée un champ de 0.1 MV/cm. En polarisation inverse et avec les tensions utilisées, le champ induit est donc de l'ordre de 0.7 MV/cm, ce qui est comparable aux champs estimés dans ce type de structures (section 1.7). Bien que les champs électriques induits soient du même ordre de grandeur que ceux présents naturellement dans les puits quantiques, ils n'ont pas d'effet notable. Les mécanismes de recombinaisons, à l'origine de l'émission observée, ne sont donc pas sensibles aux variations de champ électrique. Ceci ne signifie pas que le champ électrique n'a aucun effet. Cela implique que la valeur précise du champ importe peu.

Pour les recombinaisons intra-puits, c'est-à-dire où l'électron et le trou se trouvent dans le même puits quantique, l'incidence du champ électrique dépend de la largeur de puits. Le champ électrique introduit un potentiel qui varie linéairement dans une direction ; ce qui "incline" le puits quantique. Celui-ci passe donc d'une forme rectangulaire à une forme triangulaire ; ce qui a pour effet de diminuer l'énergie des niveaux du puits et donc l'énergie de l'émission. Cet effet est d'autant plus important que le puits est large. Pour les puits de largeur inférieure à environ 3 nm, les champs électriques, présents dans les nitrures, n'ont pas un effet dominant sur la recombinaison radiative (section 1.10). Comme les puits

étudiés ici sont d'une largeur de 2 nm, on ne s'attend pas à ce que ces champs aient un effet majeur sur la photoluminescence de puits quantiques.

Les résultats (indépendance de l'émission envers la tension externe) n'impliquent pas qu'il n'y a pas de recombinaison liée au puits quantique. Ils indiquent que le QCSE ne joue pas sur la nature de la recombinaison. En bref, les puits sont suffisamment étroits pour que le recouvrement des fonctions d'onde électronique et de trous ne dépende pas de la densité de porteurs. Les porteurs ne modifient pas le potentiel des puits quantiques.

L'observation d'un pic d'émission stimulée (NP) à forte injection implique une grande densité de porteurs et donc l'écrantage des champs électriques dans les puits quantiques. La différence d'énergie entre NP et  $A_{II}$  donne donc une borne maximale pour l'effet des champs électriques sur l'énergie dans les puits quantiques soit 10 à 20 meV.

Étant donné que le QCSE ne joue pas sur la dynamique de recombinaison, le décalage vers le bleu des pics  $B_{II}$ ,  $C_{II}$  et  $D_{II}$  par l'augmentation du flux n'est pas le fait d'une modulation de champ électrique dans les QW. Le décalage vers les hautes énergies est donc causé par un remplissage d'états localisés.

On doit envisager la possibilité de recombinaisons inter-puits, où l'électron et le trou occupent initialement deux puits quantiques adjacents. Ce type de recombinaison est beaucoup plus sujette au champ électrique, étant donné que la distance entre les deux particules est plus importante. En effet, la modification du champ électrique appliqué sur l'épaisseur de la barrière change l'énergie relative des deux QW. L'indépendance de l'énergie d'émission, face à la tension appliquée, semble donc discréditer la possibilité de ce type de recombinaison.

Il existe une autre possibilité de recombinaison soit celle impliquant un électron et un trou localisés séparément dans le plan d'un même puits quantique. Ce processus, s'apparentant à une recombinaison de type donneur-accepteur, est peu influencé par le champ électrique dans les puits quantiques étant donné que ce dernier est orienté perpendiculairement à la séparation électron-trou. La présente mesure ne permet donc pas de déterminer si ce mécanisme de recombinaison est présent dans l'échantillon.

### 4.6.2 Localisation

Le comportement en température adopté par les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  ne peut pas être expliqué par le QCSE. On pourrait penser que le champ électrique des QW est modifié avec la température étant donné le changement de paramètres de maille et donc des contraintes. Si c'était le cas, l'effet se ferait sentir en augmentant ou en diminuant la température, de la même manière sur les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$ . Or, ce n'est pas le cas : le premier diminue en énergie alors que le second augmente. Par contre, les centres de localisation peuvent, contrairement au QCSE, expliquer le comportement observé en température (courbe en S). En bref, l'évolution du spectre d'émission en fonction de la température indique que la localisation contrôle la recombinaison.

### 4.6.3 Répliques phononiques

#### Pic $B_{II}$

L'intensité du pic  $C_{II}$  étant fortement dépendante de l'énergie de l'excitation, l'observation de sa réplique phononique a été possible seulement en excitant les barrières. D'une part, en excitant sélectivement les puits quantiques, l'intensité de ce pic est fortement diminuée. D'autre part, l'évolution en température du pic  $C_{II}$  montre un comportement totalement différent selon l'énergie de l'excitation. Ceci pourrait être expliqué en introduisant une réplique phononique au pic  $B_{II}$  (appelons ce pic  $B_{II}$ -LO).

On discute ici de l'émission en excitation sélective, où on désigne par  $B_{II}$ -LO le pic présent à l'énergie du pic  $C_{II}$ . Dans ces conditions, le pic  $B_{II}$ -LO est séparé du pic  $B_{II}$  par l'énergie du phonon LO (à l'intérieur des incertitudes expérimentales). De plus, le rapport d'intensité de ces pics vaut

$$\boxed{\frac{I_c}{I_b} = 0.2 - 0.3}. \quad (4.5)$$

Ceci est similaire à celle de la réplique du pic  $C_{II}$  :  $I_{C_{II}-LO}/I_{C_{II}} = 0.19 \pm 0.01$ .<sup>8</sup> Cette réplique du pic  $B_{II}$  pourrait expliquer le fait que le "pic  $C_{II}$ " a un compor-

<sup>8</sup>Il est à noter cependant que l'évaluation du facteur de Huang-Rhys pour le pic  $C_{II}$  est approximative étant donné les artefacts expérimentaux (section 4.2.1).

tement très différent en température selon l'énergie de l'excitation.

La figure 4.14 reprend les données présentées à la figure 4.8 (15 K). Sur cette figure, une copie de la région autour du pic principal ( $B_{II}$ ) a été décalée pour correspondre aux deux pics secondaires à plus basse énergie. Le décalage utilisé est de  $E_{LO}$  et on retrouve des résultats satisfaisants en utilisant des énergies dans la gamme 87 - 94 meV. Les facteurs nécessaires à l'ajustement des répliques sur la courbe expérimentale sont, pour les deux premières répliques, de 0.26 et 0.05. Ces valeurs sont cohérentes avec ce que l'on trouve dans la littérature (figure 4.5). Cette figure démontre que le pic  $B_{II}$  possède des résonances phononiques.

L'existence simultanée des pics  $C_{II}$  et  $B_{II}$ -LO est susceptible de compliquer le traitement des mesures expérimentales étant donné qu'ils sont situés à des énergies très proches. En pratique, lorsque l'on excite dans la barrière les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  ont des intensités comparables, ce qui fait que seulement environ 20 % du pic mesuré à l'énergie du  $C_{II}$  est attribuable, en fait, au pic  $B_{II}$ . En excitation sélective, la situation est toute autre et on peut penser que la contribution réelle du pic  $C_{II}$  est en fait négligeable.

L'observation de répliques phononiques pour les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  est compatible avec la nature localisée de la recombinaison [67].

### **Pic $A_{II}$**

Il est très difficile de déterminer l'existence de répliques phononiques pour le pic A. Ceci tient au fait que la position de sa première réplique correspond au pic  $B_{II}$  et que celui-ci est présent quelles que soient les conditions expérimentales. On peut, cependant, s'attendre à ce que ce pic n'ait peu ou pas de réplique. Ceci tient au fait que le mécanisme de recombinaison de ce pic est lié au caractère puits quantique. Les répliques phononiques étant, en effet, négligeables dans les puits quantiques (états délocalisés) par rapport à ce qu'elles sont pour des états localisés [67].

En résumé, les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  ont des répliques phononiques importantes. La position de la première réplique du pic  $B_{II}$  correspond à la position du pic  $C_{II}$ . Ceci implique qu'en excitation sélective des puits quantiques le pic  $C_{II}$  n'est pratiquement pas présent.

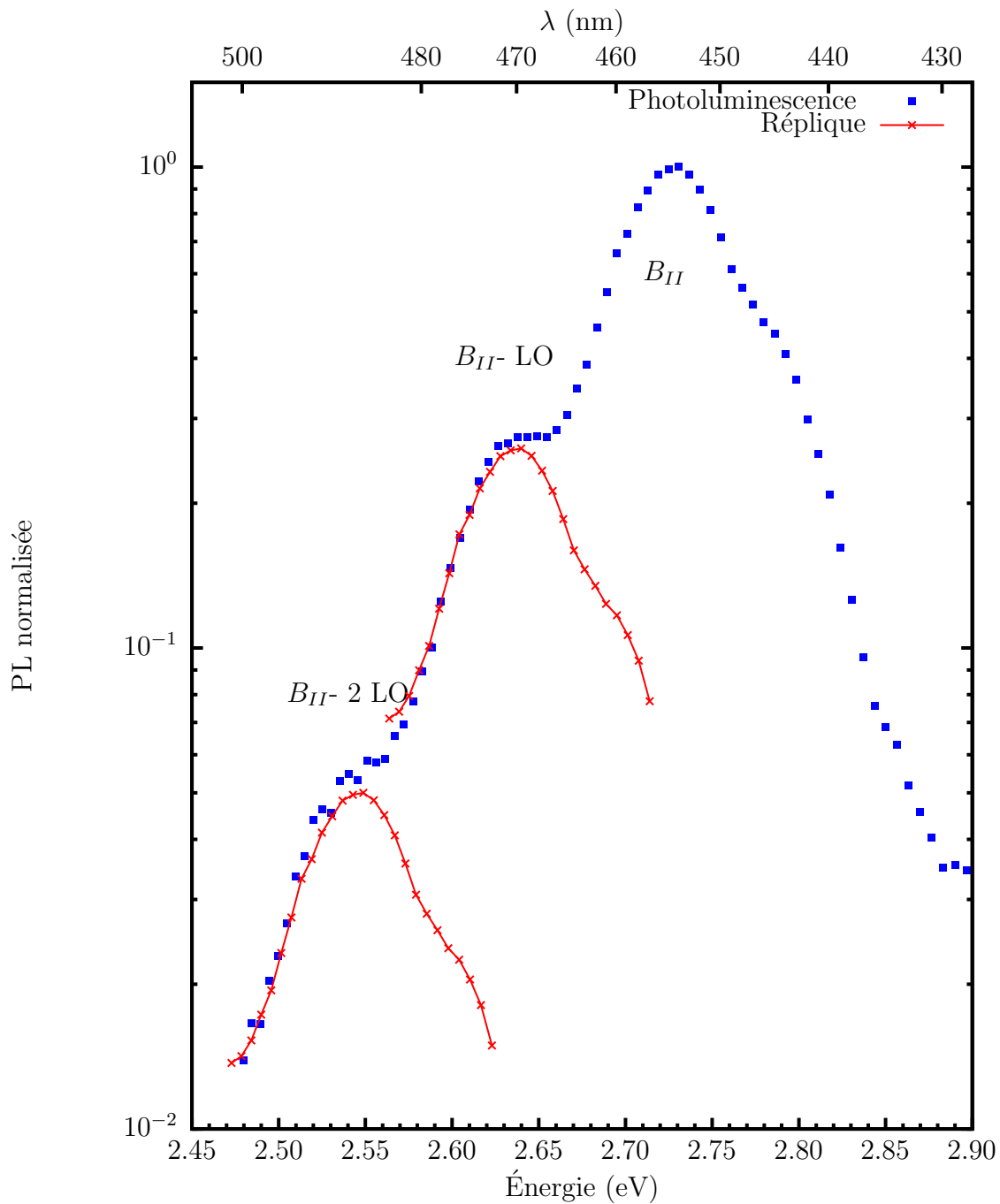


FIG. 4.14: Photoluminescence à basse température. Les courbes en rouge (Réplique) représentent le pic principal décalé d'un nombre entier de l'énergie du phonon LO dans le GaN (91 meV). L'amplitude des deux premières répliques est, respectivement 0.26 et 0.05. Échantillon e98. Excitation (continue) :  $\approx 10^{14}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.10$  eV (puits).  $T = 15$  K.

## 4.7 Conclusion

Les mesures de photoluminescence en polarisant le dispositif ont montré que les champs électriques ont peu d'influence sur la recombinaison. Ceci indique que la recombinaison inter-puits est improbable dans l'échantillon étudié. L'effet Stark à confinement quantique est limité dans les puits quantiques. Finalement, on ne peut exclure une recombinaison pseudo donneur-accepteur entre des états localisés dans le plan d'un même puits quantique.

La présence de répliques phononiques ainsi que le comportement particulier en température des pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  indiquent que ces pics sont liés à des états localisés dans le puits quantique. Le pic  $A_{II}$  est lié à la recombinaison dans le puits quantique, mais le QCSE a peu d'effet sur sa dynamique de recombinaison.

## CHAPITRE 5

### PHOTOLUMINESCENCE RÉVOLUE TEMPORELLEMENT

#### Introduction

Les chapitres précédents traitent de l'émission dans les puits quantiques In-GaN/GaN sous excitation continue. Le comportement des différents pics sous modification de la fluence, de la température, de l'énergie de l'excitation et de la tension a permis de clarifier la nature de la recombinaison associée. Ce chapitre étudie la dynamique (temporelle) de recombinaison des pics observés précédemment. Nous trouvons que la dynamique de nos échantillons n'est pas contrôlé par les champs électriques mais plutôt par la localisation des porteurs. De plus, cette dynamique n'est ni décrite par une exponentielle étirée ni par un modèle de type donneur-accepteur. C'est pourquoi on développe, au chapitre suivant, un modèle à trois niveaux, basé sur le transfert par effet tunnel, pour expliquer la dynamique observée.

Une grande partie des résultats publiés relativement à la dynamique de recombinaison dans le InGaN ont été obtenus en utilisant des lasers Ti:saphir comme source d'excitation. Par conception, ces sources ont des taux de répétition de l'ordre de 80 MHz, ce qui correspond à un délai d'environ 12 ns entre les impulsions. Cette période détermine la plage maximale de temps accessible expérimentalement. En comparant cette période au temps de vie typique de la luminescence dans le InGaN (5-15 ns), on constate que l'intensité varie sur une plage dynamique d'au plus un ordre de grandeur. Autrement dit, entre deux impulsions laser l'intensité détectée de la luminescence ne varie pas plus d'un facteur dix.

La contrainte évoquée au paragraphe précédent limite la possibilité de "suivre" l'émission sur une grande plage temporelle. Les mesures préliminaires de cette étude ont été faites avec ce taux de répétition. Nous avons constaté qu'il existe un fort caractère d'*enroulement* dans la dynamique mesurée (section 5.1) Ceci signifie que ce taux de répétition est tel que la plage dynamique accessible (en intensité) n'est pas suffisante pour pouvoir discriminer différents mécanismes de recombinaison.

Il existe un autre problème lié au taux de répétition. L'absorption d'une impulsion laser par l'échantillon fait augmenter rapidement l'émission qui diminue ensuite avec le temps. Si le temps entre les impulsions n'est pas suffisamment grand, l'émission n'a pas le temps de diminuer suffisamment avant l'arrivée de l'impulsion suivante. La dynamique est ainsi sujette à une distorsion nommée *enroulement* (section 2.7).

Par la suite, on nomme “plage dynamique” l'amplitude de la variation d'intensité de l'émission sur la plage temporelle disponible. De son côté, la “dynamique” désigne l'évolution temporelle de l'émission.

Afin d'augmenter la plage dynamique accessible et d'évaluer l'effet de l'*enroulement*, nous avons effectué une étude de dynamique de l'émission en fonction du taux de répétition de l'excitation (laser) (section 5.1.1).

Une grande quantité de publications décrit la dynamique de recombinaison dans le InGaN comme étant une exponentielle étirée [18, 22–28, 56, 68, 69]. Nous affirmons que les conditions expérimentales (liées au taux de répétition de l'excitation) de ces mesures ne sont pas suffisantes pour exclure d'autres formes de recombinaison. Nous montrons que la dynamique de la recombinaison dans le InGaN n'est pas bien décrite par une exponentielle étirée (section 5.1.2).

Une des seules publications présentant des mesures résolues temporellement sur une plus grande plage temporelle (que 10-15 ns) montre, qu'en fait, si le début de la recombinaison ressemble à une exponentielle étirée, l'évolution ultérieure n'a rien à voir avec cette forme [44]. Les résultats de ces auteurs montrent que la dynamique à long temps (après l'excitation) a la forme d'une loi de puissance. Nos mesures sont cohérentes avec cette observation (section 5.2.3). Cependant, nous avons étendu davantage la plage dynamique (mesures sur des plages temporelles plus grandes) et nos résultats montrent que l'interprétation de ces auteurs doit être modifiée. Nos résultats sont cohérents avec le modèle à 3 niveaux présenté au chapitre 6. La conclusion principale des mesures résolues temporellement est donc que l'émission est liée à une recombinaison de type donneur-accepteur modifiée (section 6.3.1).



## Notation

Il est implicite, lorsque l'on discute de temps, qu'il s'agit du temps écoulé depuis la dernière impulsion. Les “petits temps” font référence aux temps où l'évolution de la luminescence est rapide (0 à 50 ns environ). De la même manière, les “moyens temps” font la transition entre les “courts” et “longs temps” (50 ns à 2  $\mu$ s environ). Enfin, les “longs temps” sont caractérisés par une évolution lente (plus de 2  $\mu$ s).

### 5.1 Comptage de photons corrélés

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus en utilisant la source laser picoseconde, le sélecteur d'impulsion et le doubleur de fréquences (section 2.2.4). La résolution temporelle est faite par comptage de photons corrélés (section 2.7). Typiquement, l'excitation se fait à 2.87 eV à 5 pJ/impulsion ( $1.4 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion $^{-1}$ ). L'énergie de détection est de 2.65 eV (pic  $C_{II}$ ) et on sonde sur une largeur d'environ 1 meV. Les mesures sont faites à basse température (13 K).

#### 5.1.1 Effet du taux de répétition sur la dynamique mesurée

La dynamique de recombinaison des porteurs dans le InGaN est connue pour être “lente” et non exponentielle, contrairement à ce que l'on peut observer dans le GaN. Afin de s'affranchir d'éventuels artefacts expérimentaux, il convient d'évaluer l'effet du taux de répétition de l'excitation optique. On a pu varier le taux de répétition ( $f_{exc}$ ) à l'aide du sélecteur d'impulsions (section 2.2.4).

La figure 5.1 illustre l'effet de  $f_{exc}$  sur l'évolution *mesurée* de l'émission de photoluminescence. La durée de chaque courbe est limitée par le taux de répétition correspondant. À court temps,  $t < 2\text{-}3$  ns, le résultat des mesures est indépendant de  $f_{exc}$ . Cependant, on constate qu'à la fin de la plage temporelle accessible le taux de décroissance de l'émission diminue progressivement. À mesure que  $f_{exc}$  diminue, l'évolution *mesurée* tend asymptotiquement vers l'évolution *réelle*. Par exemple, la dynamique *mesurée* à 10 ns est fortement biaisée lorsque  $f_{exc} = 76$  MHz, mais devient indépendante du taux de répétition de l'excitation

lorsque  $f_{exc} \leq 5$  MHz. Au fur et à mesure que  $f_{exc}$  diminue, la plage temporelle où la mesure est exempte de l'*enroulement* s'allonge.

On peut simuler l'effet de l'*enroulement* (section 2.7) pour une excitation de période  $P = 1/f_{exc}$ . Dans ce cas,

$$I_{\text{mesure}}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} I_{\text{réel}}(t + nP) \quad 0 \leq t < P \quad (5.1)$$

où  $I_{\text{réel}}$  est l'intensité réellement émise par l'échantillon alors que  $I_{\text{mesure}}$  est l'intensité mesurée.

À la figure 5.2 on utilise la dynamique mesurée à  $f_{exc} = 0.63$  MHz comme référence ( $I_{\text{réel}}$ ). La courbe "634 kHz + enroulement" représente  $I_{\text{mesure}}$  en utilisant  $f_{exc} = 76$  MHz. On simule donc l'effet de l'*enroulement* à ce taux de répétition en supposant que la mesure à 0.63 MHz n'est sujette à aucun artefact. On constate que la simulation reproduit fidèlement la dynamique mesurée à 76 MHz. Nous en concluons que l'*enroulement* est important pour nos échantillons et que pour s'en affranchir, c'est-à-dire mesurer l'évolution réelle dans le temps de la luminescence, il faut exciter les échantillons à faible taux de répétition.

On conclut de ce test que le taux de répétition a une grande influence sur les mesures de dynamique de recombinaison. Les mesures à temps suffisamment petit représentent toujours la dynamique réelle de l'échantillon. Par contre, à plus long temps la mesure subit une déformation importante ce qui la rend inutilisable.

Au taux de répétition le plus élevé (76 MHz) la dynamique mesurée n'est correcte que pour les temps plus petits que 2 ns. Une diminution du taux de répétition à 1 MHz est suffisante pour mesurer la dynamique jusqu'à 100 ns. En général, indépendamment du taux de répétition de l'excitation, la plage temporelle où l'effet de l'*enroulement* est négligeable vaut environ 10 à 20% de la période  $P = 1/f_{exc}$  (figure 5.1).

Même si la dynamique mesurée est soumise à l'artefact de l'*enroulement*, il est toujours possible de déconvoluer l'effet de l'*enroulement* pour tenter d'augmenter la plage temporelle accessible. On peut déconvoluer directement les résultats expérimentaux en utilisant les propriétés de la transformée de Fourier. Une telle approche est possible seulement pour des résultats de très bonne qualité c'est-à-

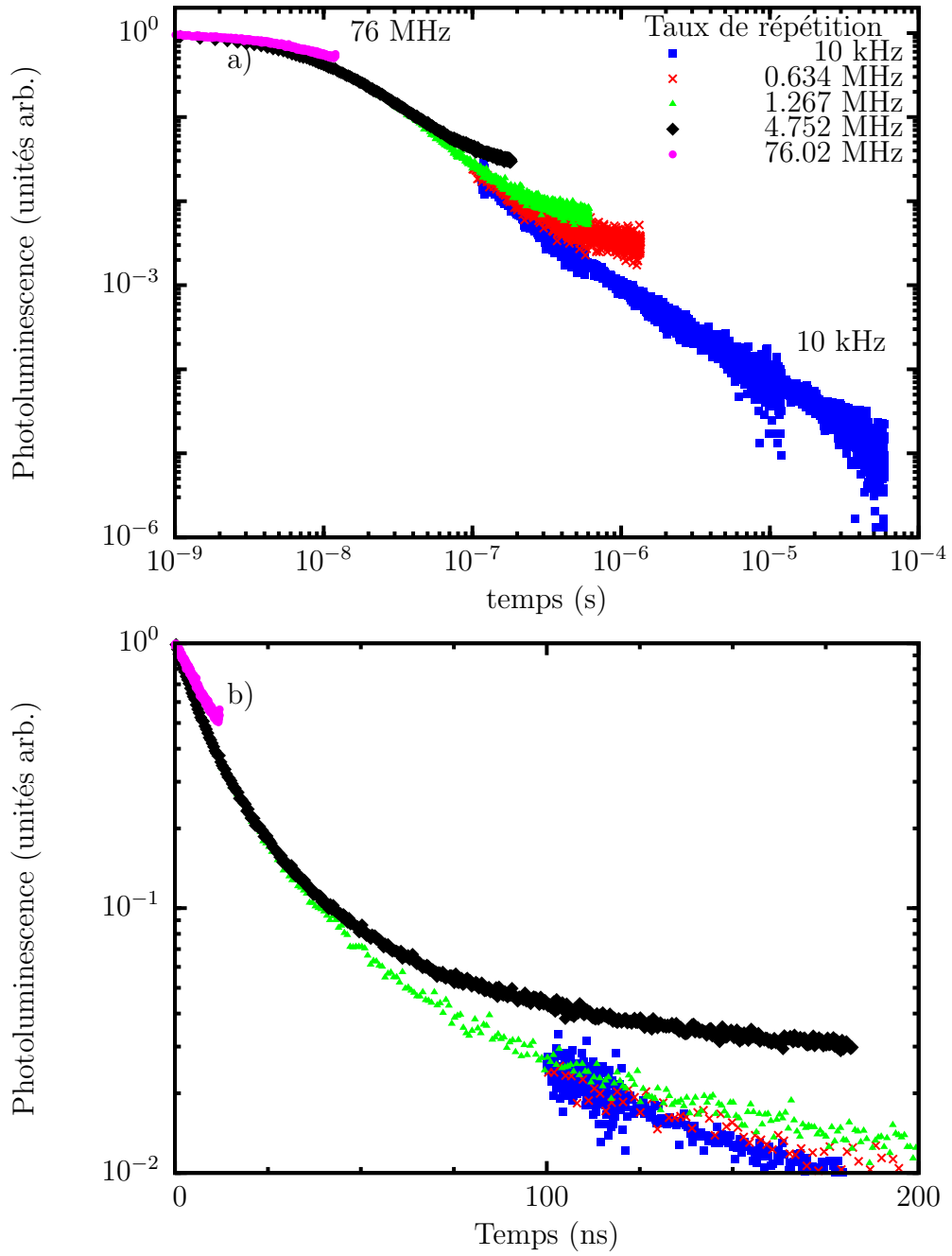


FIG. 5.1: Photoluminescence du pic  $C_{II}$  résolue temporellement en fonction du taux de répétition de l'excitation ( $f_{exc}$ ).  $E_{exc} = 2.87$  eV (puits),  $E_{det} = 2.65$  eV. Pour plus de clarté, les données expérimentales où  $f_{exc} < 1$  MHz ne sont pas montrées en dessous de 100 ns.

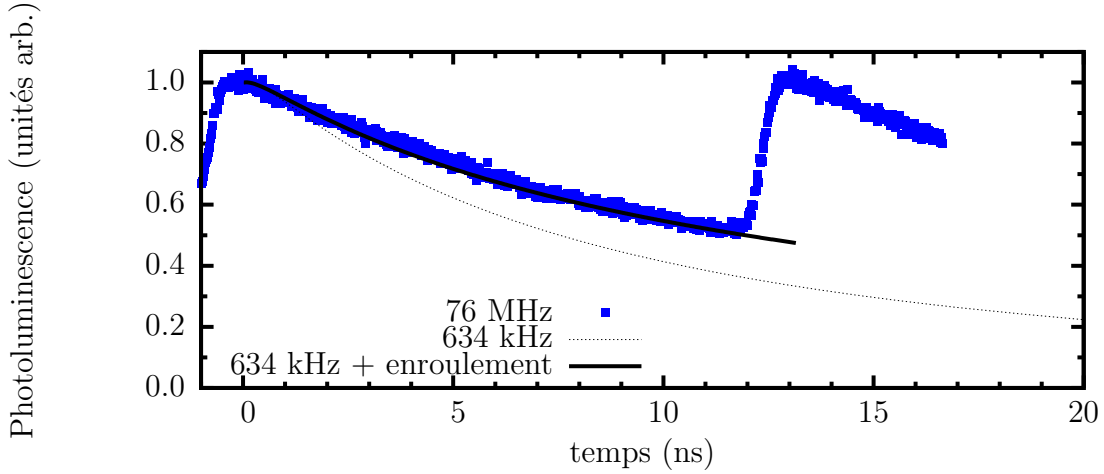


FIG. 5.2: Illustration de l’effet de l’*enroulement* sur la dynamique *mesurée*. La courbe notée “634 kHz + enroulement” correspond à l’enroulement de la courbe mesurée à 634 kHz en utilisant la période de la courbe à 76 MHz (équation 5.1).  $E_{exc} = 2.87$  eV (puits),  $E_{det} = 2.65$  eV.

dire avec très peu de bruit. La deuxième possibilité est la déconvolution par modèle. Il s’agit d’abord de “deviner” la forme de l’émission et ensuite de convoluer celle-ci avec l’excitation périodique. Par essais successifs on peut, en comparant la dynamique mesurée avec la dynamique présumée convoluée, avoir une bonne idée de la dynamique réelle.

Ayant la possibilité d’utiliser des sources ayant des taux de répétition très faibles, nous n’avons pas déconvolué les données expérimentales. Par contre, nous avons tenu compte seulement des données expérimentales à des temps suffisamment faibles pour ne pas être influencé par l’*enroulement*.

### 5.1.2 Exponentielle étirée ?

Étant donné qu’un grand nombre de publications décrivent la dynamique de recombinaison dans le InGaN par une exponentielle étirée, nous avons d’abord testé cette forme. Si l’intensité de la photoluminescence est décrite par  $I_{PL}(t) = e^{-(t/\tau)^\beta}$  alors  $\log(-\log I_{PL}(t)) = \beta \log t - \beta \log \tau$ . En traçant  $\log(-\log I_{PL}(t))$  en fonction de  $\log t$  l’exponentielle étirée apparaît donc comme une droite de pente  $\beta$ . C’est ce qui a été fait dans bon nombre de publications précédentes pour présenter les données expérimentales. Une observation attentive de ces graphiques montre que dans cette représentation la dynamique ressemble à une exponentielle étirée (par exemple figure 1.2(b) p. 11). Cependant, demeure une légère “courbure” qui per-

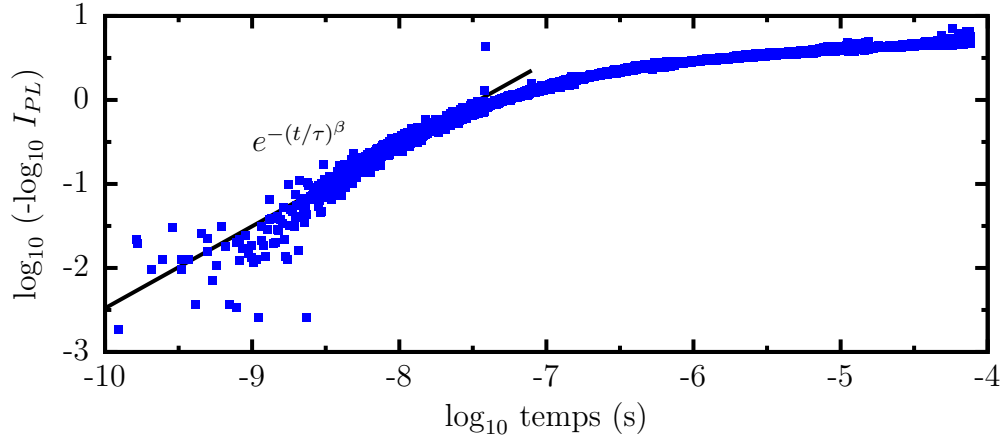


FIG. 5.3: Photoluminescence résolue temporellement. Dans cette représentation,  $\log(-\log I_{PL})$  en fonction de  $\log(t)$ , une exponentielle étirée,  $\exp(-(t/\tau)^\beta)$ , apparaît comme une droite de pente  $\beta$ . Les données expérimentales sont les mêmes que celles tracées à la figure 5.1 pour  $f_{exc} = 10$  kHz.

met de douter de cette interprétation (voir par exemple [69]). On note également que la plage dynamique  $y$  est relativement limitée.

Nous avons tracé l'évolution temporelle de la photoluminescence dans la représentation présentée au paragraphe précédent (figure 5.3). Nous constatons qu'une droite décrit bien les données jusqu'à environ -7.5 (30 ns). Par contre, globalement on ne peut utiliser une droite pour décrire ce graphique. Ceci signifie que la dynamique de la recombinaison dans le InGaN n'est pas une exponentielle étirée.

## 5.2 Excitation femtoseconde

La section précédente montre que le taux de répétition de l'excitation ( $f_{exc}$ ) a un effet sur la mesure de la dynamique de recombinaison à long temps (après l'excitation). Il convient donc d'utiliser une source dont  $f_{exc}$  est le plus faible possible afin de réduire au maximum l'effet de l'*enroulement*. Ceci est particulièrement important, car l'étude de la photoluminescence résolue temporellement sur ce type de matériaux implique une grande plage dynamique en intensité et qu'un artefact, même petit, déforme la dynamique à grand temps. Nous avons également montré que la dynamique de la recombinaison dans le InGaN n'est pas bien décrite par une exponentielle étirée.

Dans cette section nous présentons des résultats relatifs à des mesures de photoluminescence résolue temporellement obtenues en excitant avec un train d'impulsions à 1 kHz (section 2.2.5). L'excitation est faite à 3.18 eV et la durée des impulsions est d'environ 70 fs. Toutes les mesures sont faites à basse température (9 K). Dans ces conditions, on s'assure de minimiser l'effet de l'*enroulement* tout en excitant sélectivement les puits quantiques. En principe, la dynamique ne devrait donc pas impliquer de transfert de charges des barrières vers les puits quantiques. La détection est assurée par la caméra ICCD (section 2.4.2). Ceci rend possible la mesure du spectre d'émission en fonction du temps.

### 5.2.1 Évolution du spectre d'émission en fonction du temps

L'évolution du spectre d'émission en fonction du temps est illustrée à la figure 5.4. On distingue les pics d'émission de la phase II ( $A_{II}$ ,  $B_{II}$  et  $C_{II}$ ) ainsi que des répliques phononiques. Si le pic  $B_{II}$  domine l'émission aux plus petits temps, aux temps les plus longs le pic  $C_{II}$  est le plus intense. La dynamique du pic  $B_{II}$  est donc plus rapide (du moins à grand temps) que celle du pic  $C_{II}$ . On peut voir que le croisement (moment où ces deux pics ont la même amplitude) est à environ 20  $\mu s$  (figure 5.8).

On note qu'il n'y a aucune évidence de la présence du pic  $\Delta_I$ , même lorsque la densité de porteurs est minimale (long temps) (voir discussion à ce sujet à la section 8.6.2). Il n'a donc pas été possible de caractériser la dynamique de recombinaison dans la phase I.

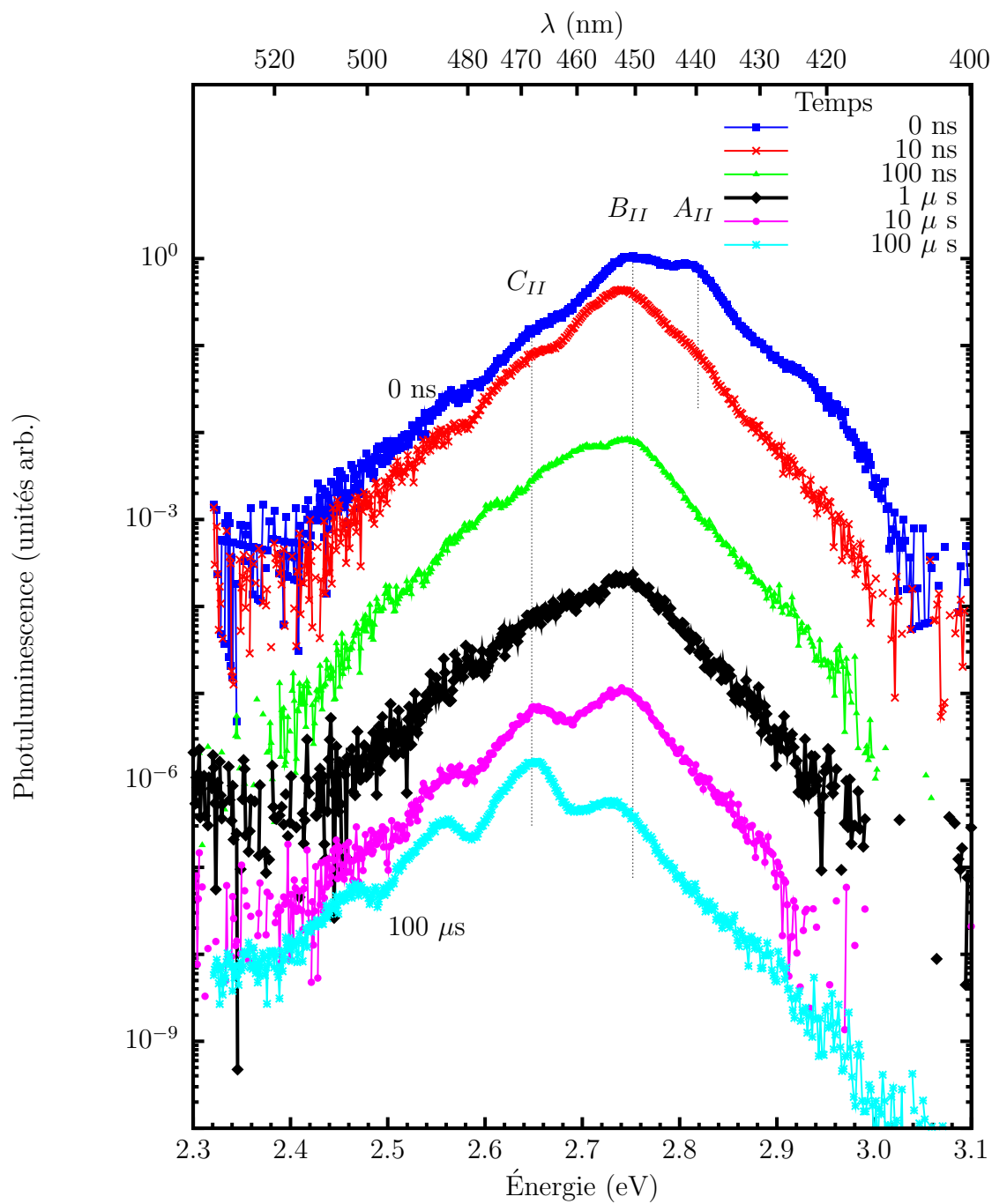


FIG. 5.4: Photoluminescence en fonction du temps. Échantillon e98. Excitation (femto-seconde) :  $6.28 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion<sup>-1</sup>,  $E_{exc} = 3.179$  eV (puits).  $T = 9$  K.

Les figures 5.5 à 5.7 montrent l'évolution du spectre d'émission en fonction du temps à court, moyen et grand temps. Les courbes présentées sont normalisées et décalées verticalement.

L'émission ne se modifie pas significativement à court temps (figure 5.5).<sup>1</sup> Le pic  $B_{II}$  se déplace légèrement vers les basses énergies, mais sa forme ne change pas. Le pic  $A_{II}$  est visible seulement à très court temps (0 à 5 ns). Son temps de vie est de 2-3 ns.

À moyen temps le pic  $B_{II}$  s'affine progressivement avec le temps permettant de distinguer clairement le pic  $C_{II}$  au-delà de 1  $\mu$ s (figure 5.6). Les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  évoluent indépendamment à grand temps et se déplacent lentement vers les basses énergies avec le temps (figure 5.7).

Étant donné que les pics d'émission ne se déplacent pas significativement avec le temps, on caractérise la dynamique d'un pic par son intensité intégrée (en énergie). Par la suite, on présente l'évolution temporelle de l'intensité des pics en intégrant sur une plage d'environ 40 meV. Cette plage est suffisante pour s'affranchir d'éventuels artéfacts liés au déplacement du maximum d'émission, mais assez petite pour éviter la "queue" de l'émission des pics voisins.

---

<sup>1</sup>On note cependant l'apparition d'un épaulement entre les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  entre 15 et 1000 ns. Ce "pic" n'a pas été étudié par la suite. Cependant, nous nous sommes assuré qu'il n'influence pas la dynamique temporelle présentée des pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$ .



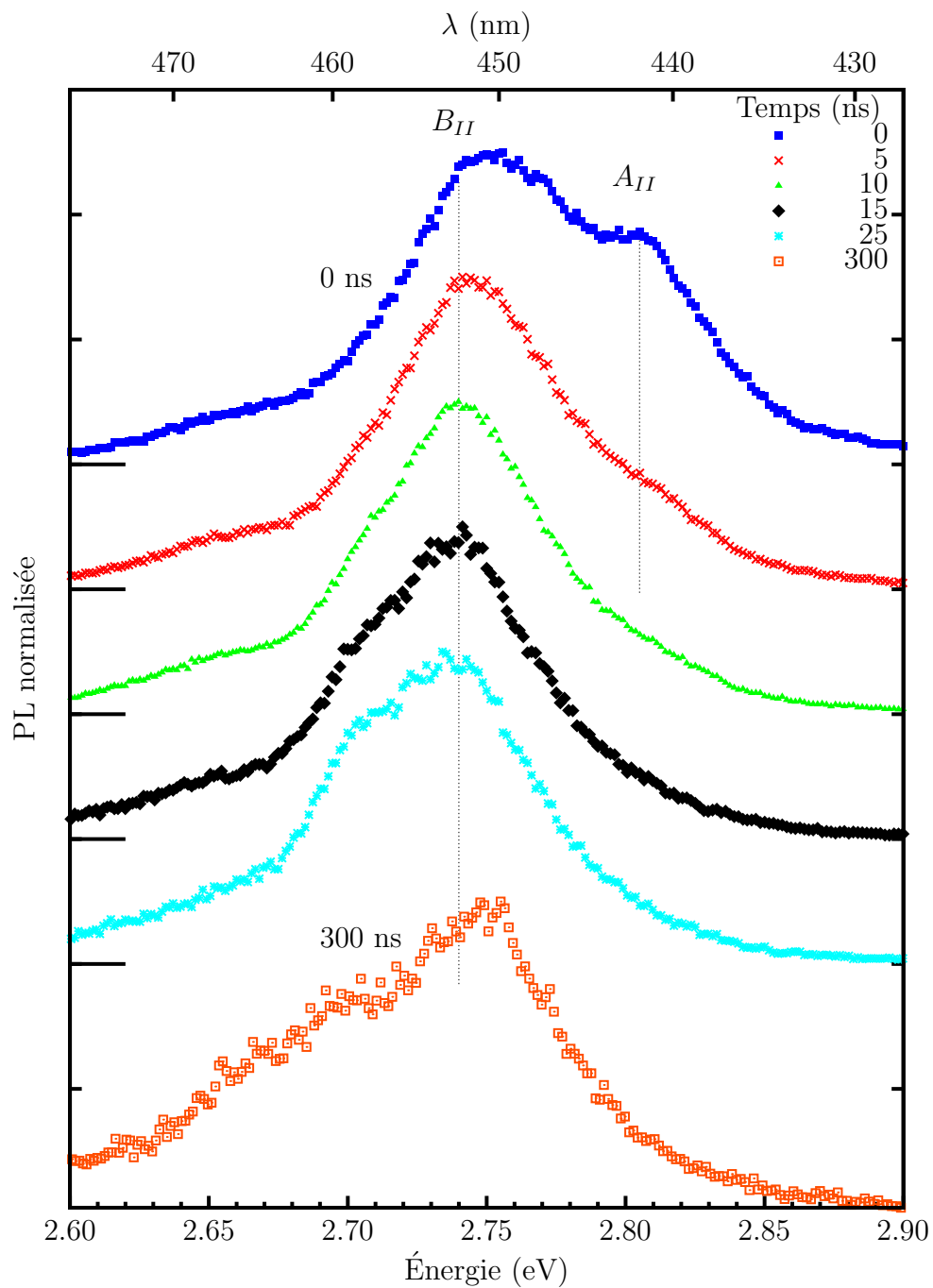


FIG. 5.5: Photoluminescence normalisée en fonction du temps à court temps. Échantillon e98. Excitation (femtoseconde) :  $6.28 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion $^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.179$  eV (puits). T = 9 K.

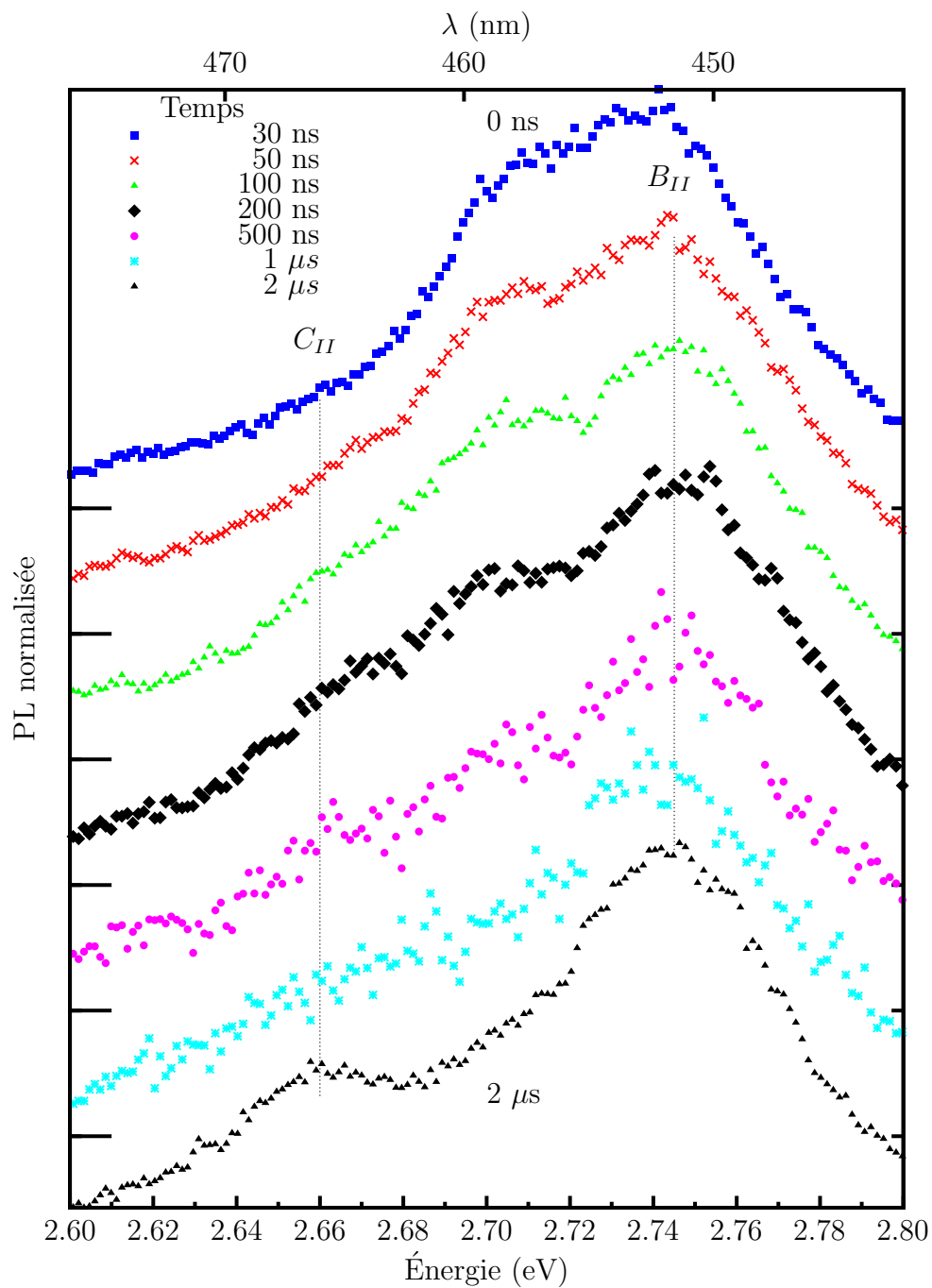


FIG. 5.6: Photoluminescence normalisée en fonction du temps à moyen temps. Échantillon e98. Excitation (femtoseconde) :  $6.28 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion $^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.179$  eV (puits).  $T = 9$  K.

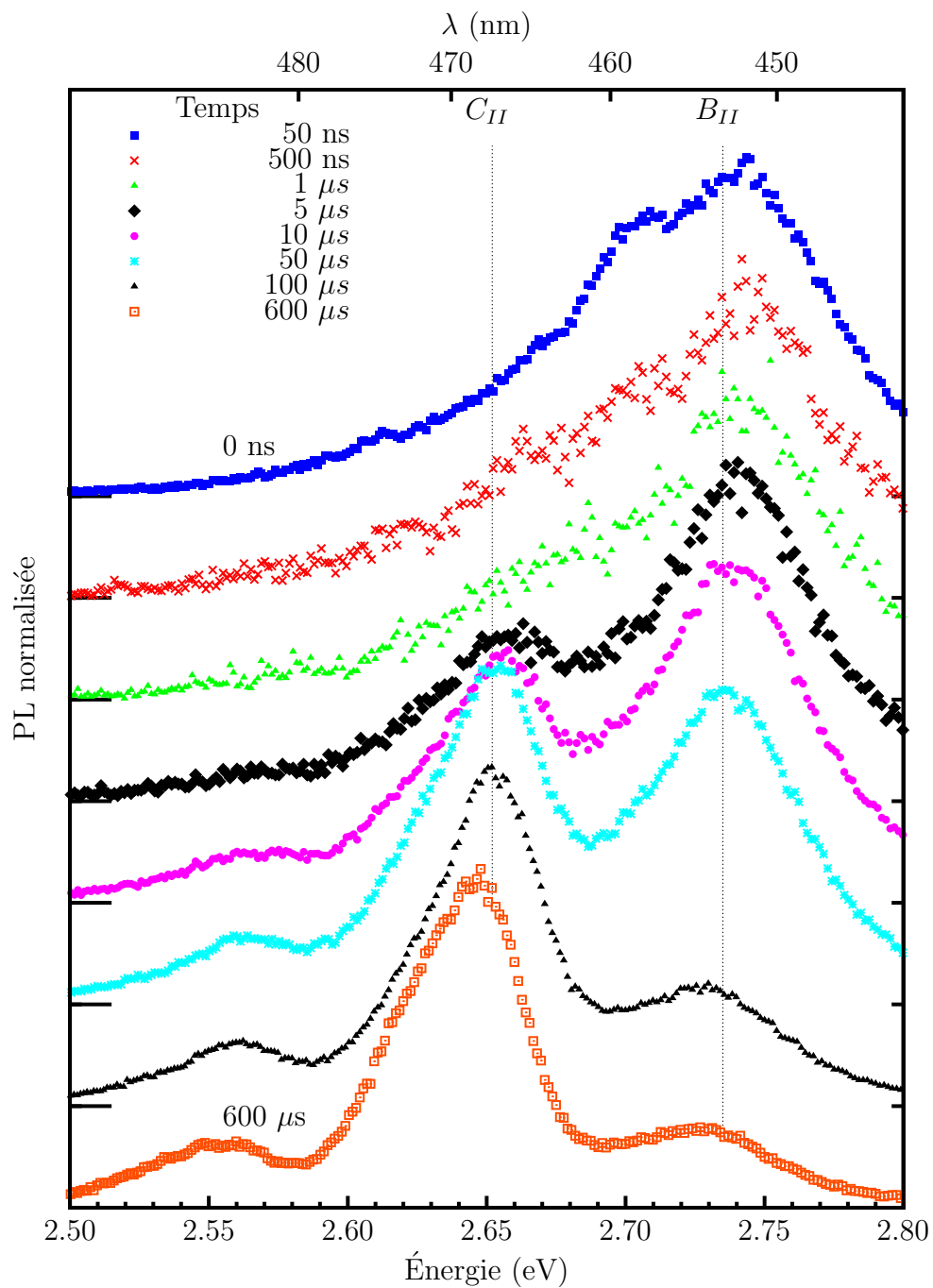


FIG. 5.7: Photoluminescence normalisée en fonction du temps à long temps. Échantillon e98. Excitation (femtoseconde) :  $6.28 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion $^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.179$  eV (puits).  $T = 9$  K.

### 5.2.2 Dynamique de recombinaison des pics $B_{II}$ et $C_{II}$

La figure 5.8 présente la photoluminescence résolue temporellement des pics  $A_{II}$ ,  $B_{II}$  et  $C_{II}$ .<sup>2,3</sup> On constate d'une part que le comportement des pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  sont similaires entre eux : l'émission est d'abord exponentielle à court temps (5.8a) puis évolue en loi de puissance à grand temps (5.8b). Entre ces deux régimes, l'évolution est plus rapide ; on observe donc un "coude" vers 200 ns. Le coude occupe une place importante dans la suite de notre étude. Il marque un "ralentissement" de la dynamique de recombinaison.

Le taux de répétition utilisé permet de mesurer l'évolution temporelle de la luminescence sur près de six ordres de grandeur en intensité. Les courbes présentées sont le résultat de l'assemblage de plusieurs mesures sur diverses plages temporelles. Un soin particulier a été apporté afin d'assurer une cohérence entre celles-ci. Il serait cependant possible qu'un biais systématique (lié à l'instrument de mesure, la caméra ICCD) entache la dynamique mesurée. On peut s'assurer que ce n'est pas le cas en comparant la dynamique obtenue avec un système de mesures de nature totalement différente : le CPC. Qualitativement, la dynamique mesurée en excitant avec les impulsions femtoseconde est très similaire à celle obtenue par CPC et excitation picoseconde (comparer les figures 5.1 et 5.8). On s'assure ainsi que la dynamique présentée représente bien la nature réelle des échantillons. Ceci signifie également que les deux types d'excitation placent l'échantillon dans le même régime de densité de porteurs.

Les données montrent un changement de pente au-delà de  $10 \mu\text{s}$ . Ce comportement est particulièrement marqué pour le pic  $C_{II}$ . Ceci est probablement un artefact de la mesure ayant deux causes. D'abord, on peut suspecter que l'*enroulement* ait un effet important aux longs temps comme discuté précédem-

---

<sup>2</sup>Nous avons utilisé une méthode très simple pour caractériser l'amplitude des pics soit l'intégration sur une plage d'énergie fixe. Deux raisons nous poussent à traiter les données ainsi. D'abord, la position et la forme des pics ne changent pas beaucoup avec le temps. Ceci implique que la méthode utilisée n'introduit pas trop d'artefacts. Ensuite, nous avons écarté une modélisation des pics, car le pic  $C_{II}$  n'est pas facilement distinguable à court temps et qu'à moyen temps (figure 5.6) la forme de l'émission change légèrement.

<sup>3</sup>La courbe relative au pic  $A_{II}$  a volontairement été limitée dans le temps. Étant donnée la méthode utilisée pour déterminer l'intensité de l'émission de chaque pic (intégration sur une plage d'énergie), la queue du pic  $B_{II}$  contribue significativement (à grand temps) à l'émission à la position du pic  $A_{II}$ . De plus, la caméra ICCD n'a pas la résolution temporelle nécessaire à l'étude du pic  $A_{II}$ . On ne considère donc pas la dynamique de ce pic dans ce document.

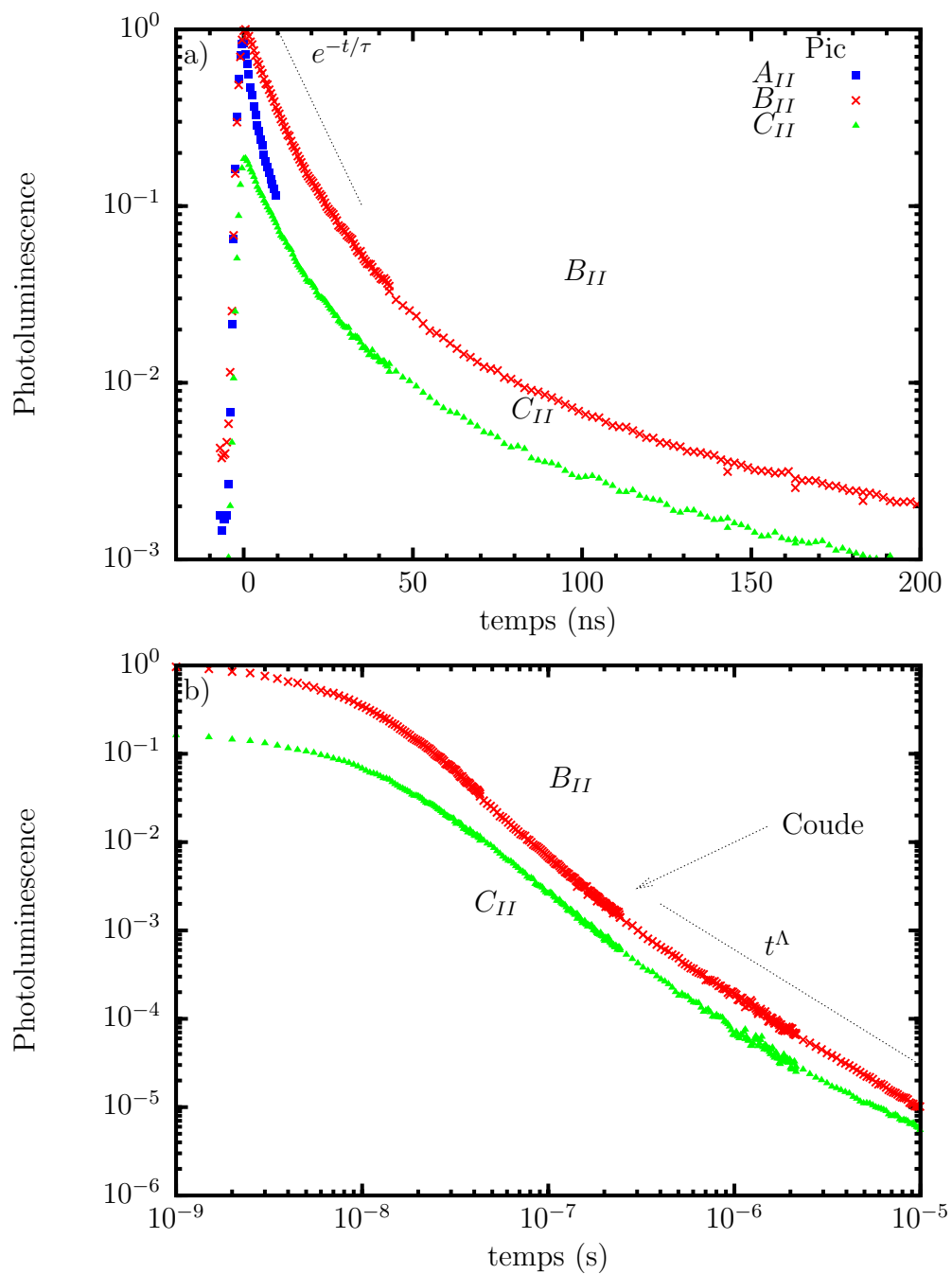


FIG. 5.8: Photoluminescence résolue temporellement pour les pics de la phase II. Les conditions expérimentales sont identiques que celles décrites à la figure 5.4.

ment. Ensuite, l'appareil de mesure lui-même (la caméra ICCD) se comporte différemment selon que l'on mesure avant ou après  $10 \mu s$ . Ceci serait causé par un changement dans le type de délai (électronique) employé par l'appareil. Pour ces raisons, nous n'utilisons pas les données correspondant aux temps supérieurs à  $10 \mu s$  pour l'étude de la dynamique de recombinaison des porteurs.

Par la suite, on s'intéresse exclusivement à la dynamique temporelle du pic  $B_{II}$ . Le pic  $C_{II}$  n'est pas traité parce qu'à cette énergie se superposent l'émission du pic  $C_{II}$  et la réplique du pic  $B_{II}$ .

Il serait pertinent d'en savoir plus sur le comportement de la caméra ICCD pour pouvoir établir une dynamique de recombinaison s'étendant à plus long temps. On pourrait espérer gagner un ordre de grandeur en temps (aller jusqu'à  $100 \mu s$ ) sans trop se soucier de l'*enroulement* voire plus si on tient compte de ce dernier. Disposer de la dynamique sur une plus grande plage temporelle permettrait de mieux discriminer parmi les modèles de recombinaison possibles.

### 5.2.3 Modèle de recombinaison donneur-accepteur

Morel et coll. [44] ont montré que la dynamique de recombinaison dans les puits et points quantiques InGaN/GaN suit une loi d'échelle (annexe I). On s'en rend compte en traçant l'intensité de l'émission en fonction d'un temps réduit. Le temps réduit est le temps réel normalisé par un temps référence  $\tau_{10}$ . Ce dernier correspond au temps nécessaire pour que l'intensité de l'émission atteigne 10% de sa valeur initiale (le 10% est arbitraire, on aurait pu utiliser une fraction quelconque). La dynamique de l'émission en fonction du temps réduit est la même pour une variété d'échantillons dont l'énergie d'émission va de 2.0 eV à 3.0 eV et ce, même si la différence de temps de vie entre ceux-ci couvre quatre ordres de grandeur !

La figure 5.9 a) montre la dynamique du pic  $B_{II}$  et les résultats expérimentaux obtenus par Morel et coll. en temps réduit.<sup>4</sup> Il est manifeste que nos résultats en sont très proches. La dynamique d'émission de nos échantillons obéit non seulement à une loi d'échelle, mais à la *même* loi d'échelle que les auteurs. Cette correspondance est remarquable et semble suggérer un mécanisme de recombinaison

---

<sup>4</sup>Pour nos échantillons,  $\tau_{10}$  vaut environ 11 ns (pic  $A_{II}$ ), 21 ns ( $B_{II}$ ) et 27 ns ( $C_{II}$ ).

“universel” pour les porteurs dans le InGaN.

Les auteurs proposent que la recombinaison dans le InGaN est de type donneur-accepteur (DAP). Ce type de recombinaison donne une dynamique en loi de puissance à grand temps d'où la loi d'échelle. Nous avons donc ajusté nos données avec l'équation I.10.<sup>5</sup> On voit à la figure 5.9 a) que la concordance est très bonne jusqu'à un temps réduit d'environ 15 (300 ns). Nous trouvons  $W_{max} = 0.12$  et  $\eta = 0.29$ . Les auteurs du modèle ajustent leurs données avec  $\eta = 0.3$ . Cependant, plus le temps augmente plus la prédiction du modèle DAP s'écarte des résultats expérimentaux.

On trace à la figure 5.9 b) l'évolution complète du pic  $B_{II}$  ainsi que l'ajustement avec le modèle DAP<sup>6</sup> avec l'axe temporel réel. De toute évidence, le modèle ne réussit pas à reproduire les données expérimentales à grand temps.

Étant donné que tant l'évolution d'une recombinaison DAP que l'émission du pic  $B_{II}$  sont des lois de puissance à grand temps, on pourrait penser que le modèle décrit donc les grands temps. Pourtant, nous avons limité l'ajustement du modèle sur les données à court temps. La raison en est que l'on ne peut pas ajuster simultanément l'émission à court et à grand temps. Si on ajuste la loi de puissance de la recombinaison DAP sur la partie à grand temps (de la dynamique du pic  $B_{II}$ ), la partie à petit temps est très mal décrite. La raison fondamentale à cela est que la dynamique du pic  $B_{II}$  possède un “coude” vers 200 ns qu'un modèle DAP ne pourra jamais reproduire.

Les premières mesures de dynamique de recombinaison dans le InGaN montraient un comportement en exponentielle étirée. On a pu montrer qu'en mesurant la dynamique sur une plus grande plage cette forme n'était qu'une approximation valide à court temps. De la même manière, en mesurant la recombinaison sur une plage temps plus grande que celle utilisée par Morel et coll. on montre que le modèle DAP proposé doit à son tour être revu.

---

<sup>5</sup>Nous n'avons utilisé que les temps réduits inférieurs à 10 pour cet ajustement. Il est impossible d'ajuster l'ensemble de la dynamique si on tient compte des temps ultérieurs.

<sup>6</sup>Il s'agit donc des mêmes informations que la figure 5.9 a) présentées différemment.

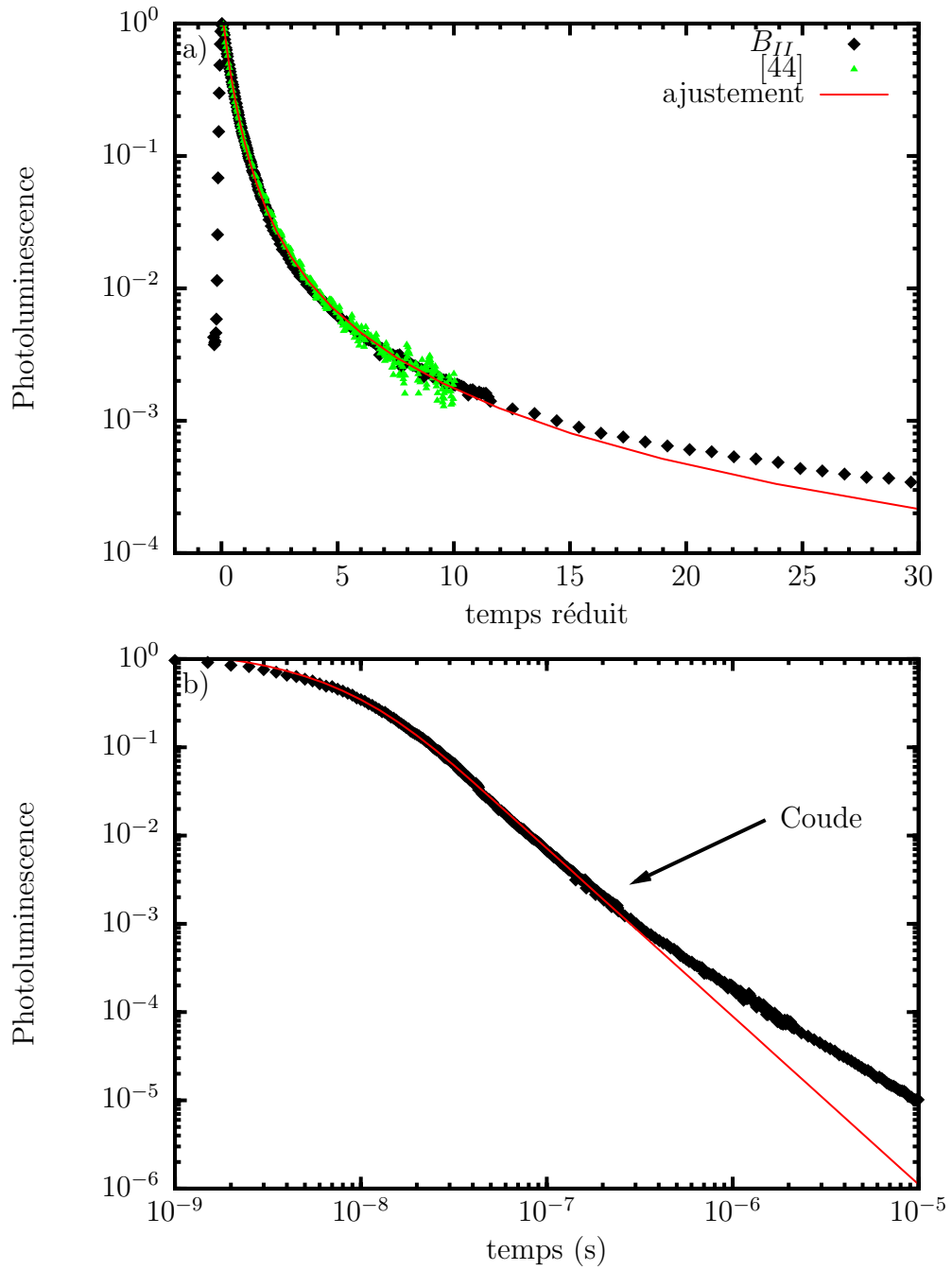


FIG. 5.9: Photoluminescence résolue temporellement. En a) l'axe temporel est présenté en temps réduit (voir texte). Les données du pic  $B_{II}$  ont été ajustées (ajustement) avec un modèle donneur-accepteur en 2D (annexe I). Nous trouvons  $W_{max} = 0.12$  et  $\eta = 0.29$ . Les données tirées de [44] sont une compilation de 5 échantillons.



### 5.2.4 Probabilité de survie des porteurs

L'intensité de l'émission est directement proportionnelle à la variation de la densité de porteurs présents dans l'échantillon :  $I_{PL} = -a d\rho(t)/dt$  où  $a$  est l'efficacité quantique externe. En normalisant la densité à l'origine,  $\rho(0) = 1$ , si  $\rho(P) = \alpha$  où  $P$  est la période de l'excitation on peut écrire la densité en fonction du temps comme  $\rho(t) = 1 - \frac{1}{(1 - \alpha) \int_0^P dt' I_{PL}(t')} \int_0^t dt' I_{PL}(t')$ .

Afin d'avoir un portrait d'ensemble, on utilise l'intensité totale émise par l'échantillon (intégration en énergie). La figure 5.10 montre la probabilité de survie des porteurs en supposant que  $\alpha = 0$ .

L'hypothèse  $\alpha = 0$  est peu vraisemblable étant donné que l'on observe encore l'émission aux temps les plus grands accessibles. Elle permet cependant de se donner une idée de la densité relative de porteurs en fonction du temps.

On utilise la figure pour évaluer la variation de la densité de porteurs en fonction du temps. On constate qu'à 200 ns ("coude"), au minimum 10% des porteurs ne se sont toujours pas recombines. La différence que l'on observe d'avec le modèle proposé par Morel et coll. est donc significative : un modèle de type donneur-accepteur est incapable d'expliquer la recombinaison d'au moins 10% des porteurs. Le modèle que nous proposons, lié au modèle à trois niveaux du chapitre 6, permet de décrire de manière cohérente la dynamique de recombinaison de part et d'autre du "coude".

### 5.2.5 Un seul mécanisme de recombinaison

La recombinaison a deux comportements limite, exponentielle à court temps et loi de puissance à grand temps (figure 5.8). On pourrait donc penser que l'émission est le résultat de deux processus, indépendants, ayant l'un un comportement exponentiel et l'autre un comportement en loi de puissance. Plusieurs raisons nous poussent à écarter une telle hypothèse.

La première raison est que la forme de l'émission ne change pas beaucoup au court du temps. À part pour le pic  $A_{II}$ , les pics ne se déforment pas au court du temps. Ils se décalent légèrement vers les basses énergies mais conservent leur forme. Les pics d'émission à court temps (où la dynamique exponentielle domine) sont donc très semblables aux pics à long temps (dynamique en loi de puissance).

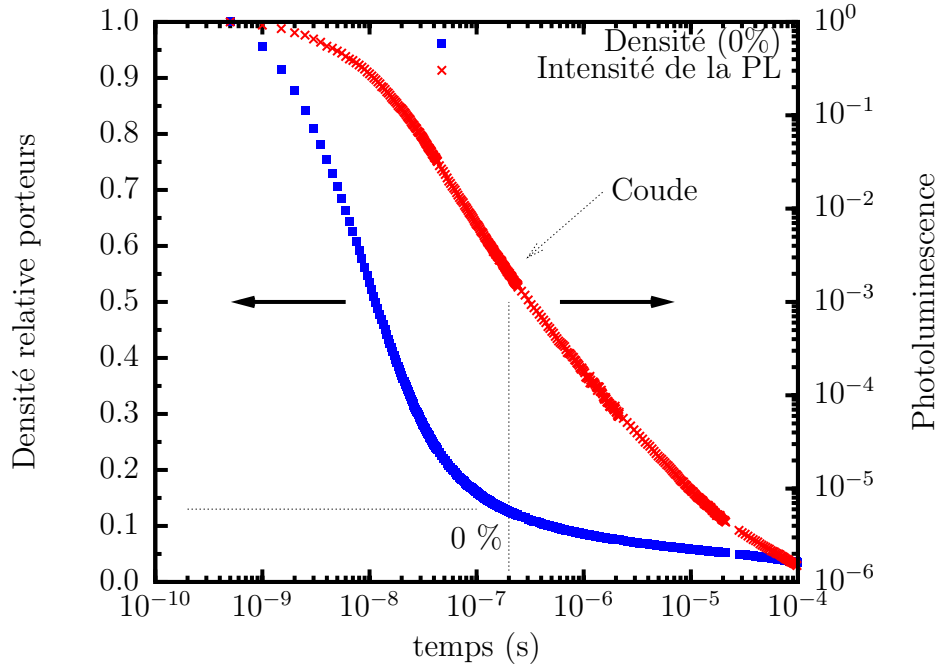


FIG. 5.10: Densité relative de porteurs en fonction du temps. On suppose qu'à la fin de la période de l'excitation (1 ms) il reste 0% des porteurs photo-générés initialement. Échantillon : e98. Excitation :  $6.28 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2}$   $\text{impulsion}^{-1}$ , 3.179 eV (barrière).  $T = 9$  K.

Invoquer l'existence de deux mécanismes de recombinaison différents pour expliquer la dynamique observée revient donc à proposer l'existence de deux bandes d'émission superposées ayant le même profil. Une telle superposition représenterait un hasard d'autant plus grand que deux pics différents ( $B_{II}$  et  $C_{II}$ ) ont le même comportement.

Ensuite, on remarque que la dynamique de recombinaison est qualitativement la même quelle que soit l'énergie d'émission. Ceci est non seulement vrai à l'intérieur d'un même pic, mais également pour les pics entre eux. Ceci indique qu'à chaque énergie d'émission correspond un mécanisme de recombinaison indépendant (des autres énergies) et que peu importe l'énergie toutes les recombinaisons se font selon le même mécanisme. Autrement dit, il existe un seul mécanisme de recombinaison quelle que soit l'énergie; seuls changent les paramètres "fins" qui font varier légèrement la dynamique en fonction de l'énergie.

Pour ces raisons, la dynamique de recombinaison mesurée doit être interprétée comme résultant d'un seul mécanisme simple. L'émission à court temps est donc reliée à celle à grand temps.

### 5.2.6 Énergie de l'émission et dynamique en fonction de la fluence

Des mesures de photoluminescence résolues temporellement (spectre complet) ont été faites pour plusieurs fluences s'étendant sur trois ordres de grandeur (de  $4 \cdot 10^{10}$  à  $6 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2}$   $\text{impulsion}^{-1}$ ). Nous trouvons que l'évolution temporelle du spectre et la dynamique des pics ne sont pas affectées significativement par la fluence dans la plage utilisée.

### 5.2.7 Énergie de l'émission en fonction du temps

L'évolution de l'énergie d'émission en fonction du temps donne des indications sur l'influence de la densité des porteurs sur la recombinaison. On peut voir qu'entre 0 et 300 ns l'énergie du pic  $B_{II}$  ( $E_{\text{pic B}}$ ) ne change pratiquement pas (figure 5.5). Pourtant, à 300 ns 75-90% des porteurs se sont déjà recombines (figure 5.10). C'est donc que le changement d'un ordre de grandeur dans la densité de porteurs n'a pas d'influence sur  $E_{\text{pic B}}$ .

Le déplacement du pic B se fait surtout entre 10  $\mu\text{s}$  et 1 ms et est de l'ordre de 20 meV. Sous excitation pulsée, l'émission se déplace donc à grand temps, lorsque la densité de porteurs varie lentement.

Sous excitation continue, la situation est toute autre : l'augmentation de la densité de porteurs d'un facteur 10 fait augmenter  $E_{\text{pic B}}$  d'environ 8-12 meV (figure 4.3). Sur toute la plage de fluence explorée, nous avons observé un décalage jusqu'à 35-40 meV.<sup>7</sup>

La dépendance de l'énergie du pic  $B_{II}$  envers la densité des porteurs se comporte donc différemment suivant que l'excitation est continue ou pulsée.

Le premier point ( $E_{\text{pic B}}$  indépendante entre 0 et 300 ns) indique que l'écrantage dynamique des champs électriques par les charges dans les puits quantiques n'est pas la cause de la dynamique de recombinaison atypique de nos échantillons (section 1.8). Selon ce modèle, l'énergie d'émission diminue d'abord rapidement (juste après l'excitation) puis se stabilise à grand temps (figure 1.7(a)). Ceci ne correspond pas du tout à nos observations. La dynamique de recombinaison dans nos échantillons est donc contrôlée par les effets de localisation et non par les

---

<sup>7</sup>Le déplacement du pic  $B_{II}$  sous modification du flux en excitation continue ne semble pas "saturer". Le déplacement indiqué ici est limité par la plage de flux accessible expérimentalement.

champs électriques.

### 5.3 Conclusion

Les sections précédentes étudient la dynamique de recombinaison dans les puits quantiques InGaN/GaN. Nous avons d'abord caractérisé l'effet du taux de répétition de l'excitation sur la dynamique mesurée. Étant donnée la forme caractéristique de la dynamique dans ces échantillons, il existe un *enroulement* important de l'émission sur la période de l'excitation. Nous avons évalué que la plage temporelle excepte de l'*enroulement* vaut environ 20 % de la période de l'excitation. En utilisant un taux de répétition très bas (1 kHz) nous avons pu mesurer la dynamique de l'émission jusqu'à environ 10  $\mu$ s. Il n'y a aucune évidence d'exponentielle étirée dans la dynamique. Nous estimons que cette forme, mesurée précédemment, est le résultat d'un biais expérimental causé par l'*enroulement*.

Nous avons ensuite mesuré l'évolution temporelle de la photoluminescence. Les principaux pics d'émission observés sous excitation continue sont également visibles sous excitation pulsée. Le pic  $A_{II}$  a une dynamique très rapide et n'est plus distinguable à 10 ns. Les pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  sont visibles pour toute la plage temporelle accessible soit entre 1 ns et 1 ms. Leur forme ne change pas significativement au cours du temps. Nous concluons de cette observation que l'émission observée à l'énergie de chaque pic est le résultat d'un seul processus de recombinaison.

La dynamique de recombinaison des pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  montre deux régimes. À court temps l'émission est décrite par une exponentielle,  $\tau \approx 10$  ns. À long temps elle suit plutôt une loi de puissance,  $t^{-1.3}$ . Entre ces deux extrêmes, une zone de transition en "coude" est observée.

La dynamique observée n'est pas attribuée à l'écrantage dynamique des champs électriques dans les puits quantiques. Il n'est pas possible de la décrire par une recombinaison de type donneur-accepteur simple.

Dans le chapitre suivant, nous développons un modèle de recombinaison à trois niveaux permettant d'expliquer la dynamique de recombinaison observée.

## CHAPITRE 6

### DYNAMIQUE DE RECOMBINAISON EN LOI DE PUISSANCE DANS LES SEMICONDUCTEURS

Dans ce chapitre, nous développons un modèle de recombinaison permettant d'expliquer la dynamique temporelle particulière observée dans nos échantillons. En se rappelant que celle-ci comporte une partie en loi de puissance, on part des éléments nécessaires à cette dynamique particulière (section 1.5) pour construire le modèle. On rappelle que ces éléments sont : la présence de centres de localisation sur lesquels les charges peuvent se localiser de manière indépendante, la possibilité de transfert entre ces centres par saut tunnel et une distribution de distances inter-centres.

La section 6.1 explore l'effet de la forme de la distribution spatiale des centres. Pour se faire, on y développe un modèle très simple, impliquant seulement deux niveaux (centres). Par la suite, on utilise les conclusions du modèle à deux niveaux pour caractériser un modèle à trois niveaux (section 6.2). Enfin, on utilise ce dernier modèle pour caractériser la dynamique observée dans nos échantillons (section 6.3).

#### 6.1 Modèle de recombinaison à deux niveaux

Cette section étudie l'influence de la distribution spatiale des centres sur la dynamique de recombinaison d'un système à deux niveaux. On utilise un modèle simplifié, pour mettre en valeur l'effet de  $f(r)$  sans entrer dans la complexité d'un modèle à trois niveaux. La figure 6.1 représente la transition d'un état excité (2) vers un état fondamental (1). Dans ce cas-ci, l'état 1 est confondu avec un centre particulier. L'état 2 représente un autre centre. Le modèle décrit donc le transfert entre deux centres différents. Comme on considère un ensemble de centres de départ, à l'état 2 correspond, en fait, un ensemble de transitions possibles.

Soit  $x(t)$  la population de l'état 2 et  $I(t)$  le taux de transfert de l'état 2 vers

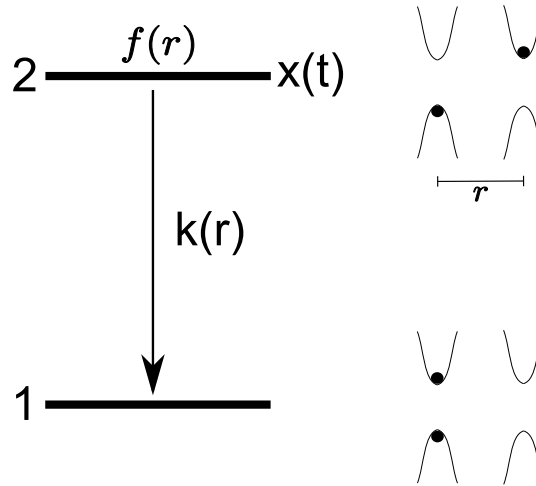


FIG. 6.1: Modèle de recombinaison à deux niveaux. La recombinaison se fait entre une distribution de centres (2) et un centre (1). La distribution des distances entre les centres,  $r$ , est  $f(r)$ .  $x(t)$  représente la population de l'état 2 en fonction du temps.  $k(r)$  est le taux de transition en fonction de  $r$ .

l'état 1 (expérimentalement l'intensité de l'émission radiative) à l'instant  $t$

$$x(t) = \int_0^{\infty} dr f(r) e^{-k(r)t} \quad (6.1)$$

$$I(t) \propto -\frac{dx}{dt} \quad (6.2)$$

$$\propto \int_0^{\infty} dr f(r) k(r) e^{-k(r)t} \quad (6.3)$$

On vérifie que pour  $f(r) = \delta(r - r_0)$  seul le taux  $k(r_0)$  contribue à la transition et que  $I(t) \propto e^{-k(r_0)t}$ . Comme attendu, la participation d'un seul centre dans la transition implique un seul taux de transfert et donc une évolution exponentielle en fonction du temps.

Comme les états 1 et 2 sont séparés spatialement et que la transition se fait par effet tunnel, le taux de transition entre sites s'exprime comme

$$k(r) = \nu e^{-\eta r}$$

La fréquence d'essai  $\nu$  représente le nombre de transitions possibles par unité de temps. Ce paramètre donne le facteur d'échelle temporelle.  $\eta$  donne le facteur d'échelle spatiale et correspond à la barrière d'énergie entre les deux états. Étant

donnés ces deux facteurs d'échelle, on peut réécrire les relations précédentes ainsi

$$r \rightarrow r/\eta \quad (6.4)$$

$$t \rightarrow \nu t \quad (6.5)$$

$$k(r) = e^{-r} \quad (6.6)$$

$$f(r) \rightarrow f(r/\eta) \quad (6.7)$$

$$I(t) = I_0 \int_0^\infty dr f(r/\eta) e^{-r} e^{-e^{-r} t} \quad (6.8)$$

Le paramètre  $I_0 = [\int_0^\infty dr f(r/\eta) e^{-r}]^{-1}$  sert à normaliser : ainsi  $I(0) = 1$ . La dynamique de la recombinaison est donc dépendante seulement de  $f(r/\eta)$ . Les sections suivantes évaluent  $I(t)$  pour diverses formes de  $f(r)$ .

Les échelles des axes utilisées pour les figures suivantes permettent de déterminer facilement le type de dynamique pour  $I(t)$ . L'échelle  $\log(-\log(I(\nu t)))$  vs  $\log(\nu t)$ , est telle qu'une fonction de la forme  $\exp(-(t/\tau)^\beta)$  apparaît comme une droite dont la pente est  $\beta$ . La représentation  $\log I(\nu t)$  vs  $\log \nu t$  montre une droite de pente  $\Lambda$  pour une évolution en loi de puissance  $t^\Lambda$ .

### 6.1.1 $f(r)$ constante

La figure 6.2 montre l'évolution temporelle de l'émission pour  $f(r)$  défini par une constante :

$$f(r) = \begin{cases} \frac{1}{r_2 - r_1} & \text{si } r_1 \leq r/\eta \leq r_2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Comme attendu pour une fonction  $f(r)$  très étroite ( $r_1 = 9.9$ ,  $r_2 = 10.1$ ) tendant vers un delta de Dirac, l'évolution  $I(\nu t)$  est exponentielle ( $\beta = 1$ ) (figure 6.2a). Pour  $f(r)$  de largeur finie, il existe une plage temporelle où  $I(\nu t)$  n'est plus exponentiel. Au fur et à mesure que la distribution  $f(r)$  s'élargit, une partie de plus en plus importante de  $I(\nu t)$  suit une loi de puissance avec  $\Lambda = -1$  (figure 6.2b). L'évolution temporelle de l'émission est décrite par

$$I(t) = \begin{cases} e^{-k_1 \nu t} & \text{si } \nu t < 1/k_1 \\ e^{-k_2 \nu t} & \text{si } 1/k_2 < \nu t \end{cases}$$

$k_1 \approx k(r_1)$  et  $k_2 \approx k(r_2)$ . Étant donné la décroissance très rapide de  $k(r)$  en fonction de la distance, le centre le plus près est celui qui contribue le plus à l'intégrale 6.8 à petit temps. C'est pourquoi l'évolution initiale est exponentielle avec un taux proche du taux de transition avec le centre le plus près.

À temps intermédiaire, une grande variété de centres (distances) contribuent à la transition, ce qui fait que la dynamique n'est plus exponentielle.

À grand temps, l'évolution est dominée par le taux le plus lent, c'est-à-dire par le centre le plus éloigné. C'est ce qui explique le retour à une dynamique exponentielle.

### 6.1.2 $f(r)$ gaussienne

La figure 6.3 illustre l'évolution de  $I(t)$  pour une distribution  $f(r)$  gaussienne. L'évolution de  $I(t)$  est qualitativement la même que pour une distribution  $f(r)$  constante.

Plus la largeur de la distribution  $f(r)$  augmente plus  $I(t)$  tend vers  $t^{-1}$ .<sup>1</sup> La différence d'avec le cas précédent est que  $I(t)$  ne retourne pas à une exponentielle aux grands temps. Ceci est causé par le fait qu'il n'y a pas de limite maximale de distance entre les états 2 et 1 et donc pas de limite minimale des taux de transfert.

### 6.1.3 $f(r)$ en loi de puissance

La figure 6.4 montre  $I(t)$  pour une distribution spatiale obéissant à une loi de puissance  $f(t) \propto r^{\epsilon/\eta}$ . Comme observé précédemment,  $I(t)$  possède deux composantes : exponentielle à court temps et loi de puissance à grand temps. La

---

<sup>1</sup>Sur la figure 6.3b les courbes s'éloignent visiblement d'une loi de puissance à très grand temps. Cependant, cette dynamique a été calculée sur près de 20 ordres de grandeur en intensité. Expérimentalement, cette plage est beaucoup plus restreinte ce qui fait que les petites différences entre une gaussienne et une constante, par exemple, peuvent ne pas être distinguables expérimentalement.



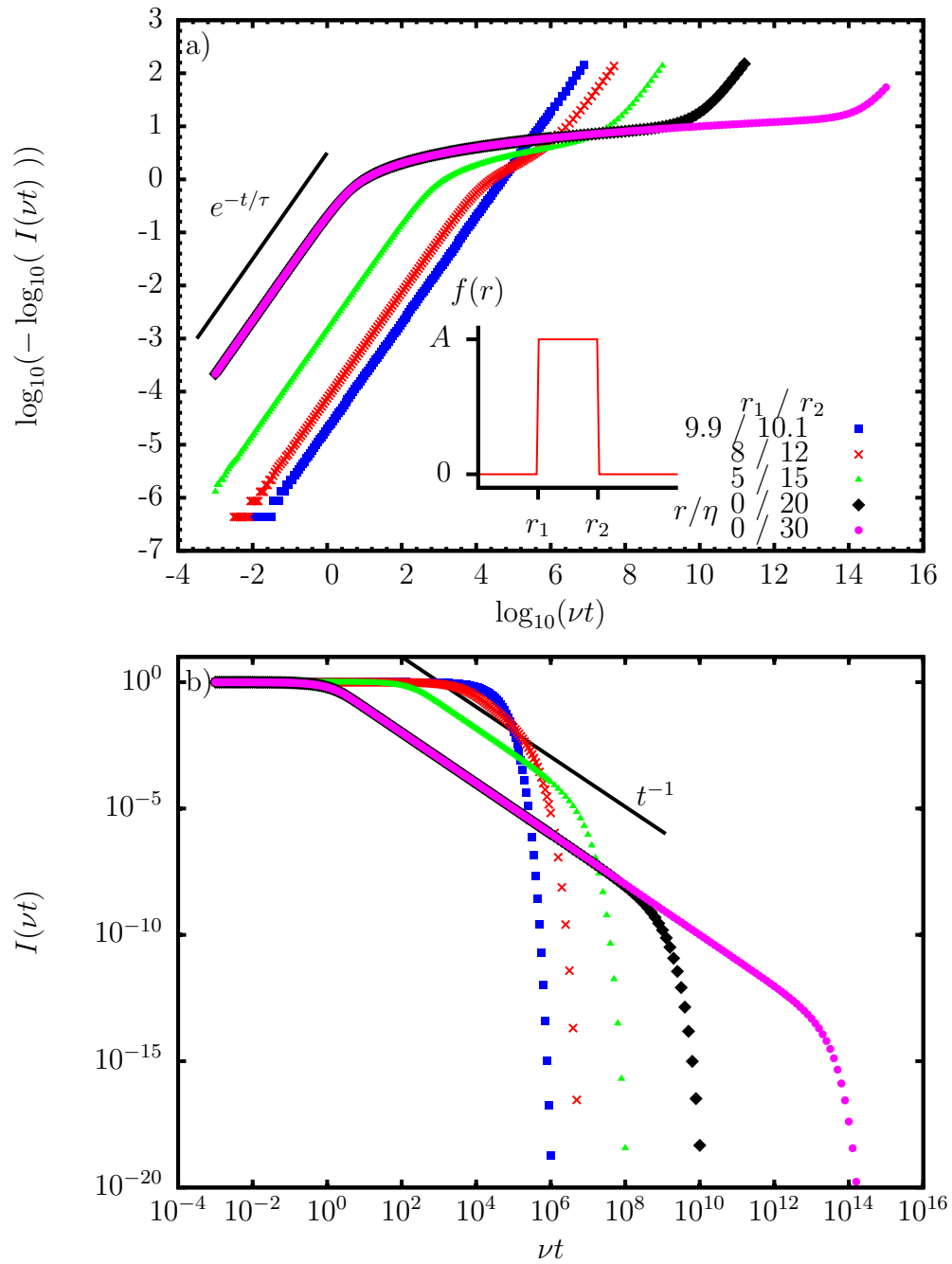


FIG. 6.2: Dynamique de recombinaison du modèle à deux niveaux illustré à la figure 6.1.  $k(r) = e^{-r}$ ,  $f(r) = A$  si  $r_1 \leq r/\eta \leq r_2$ . Où  $A = (r_2 - r_1)^{-1}$ .

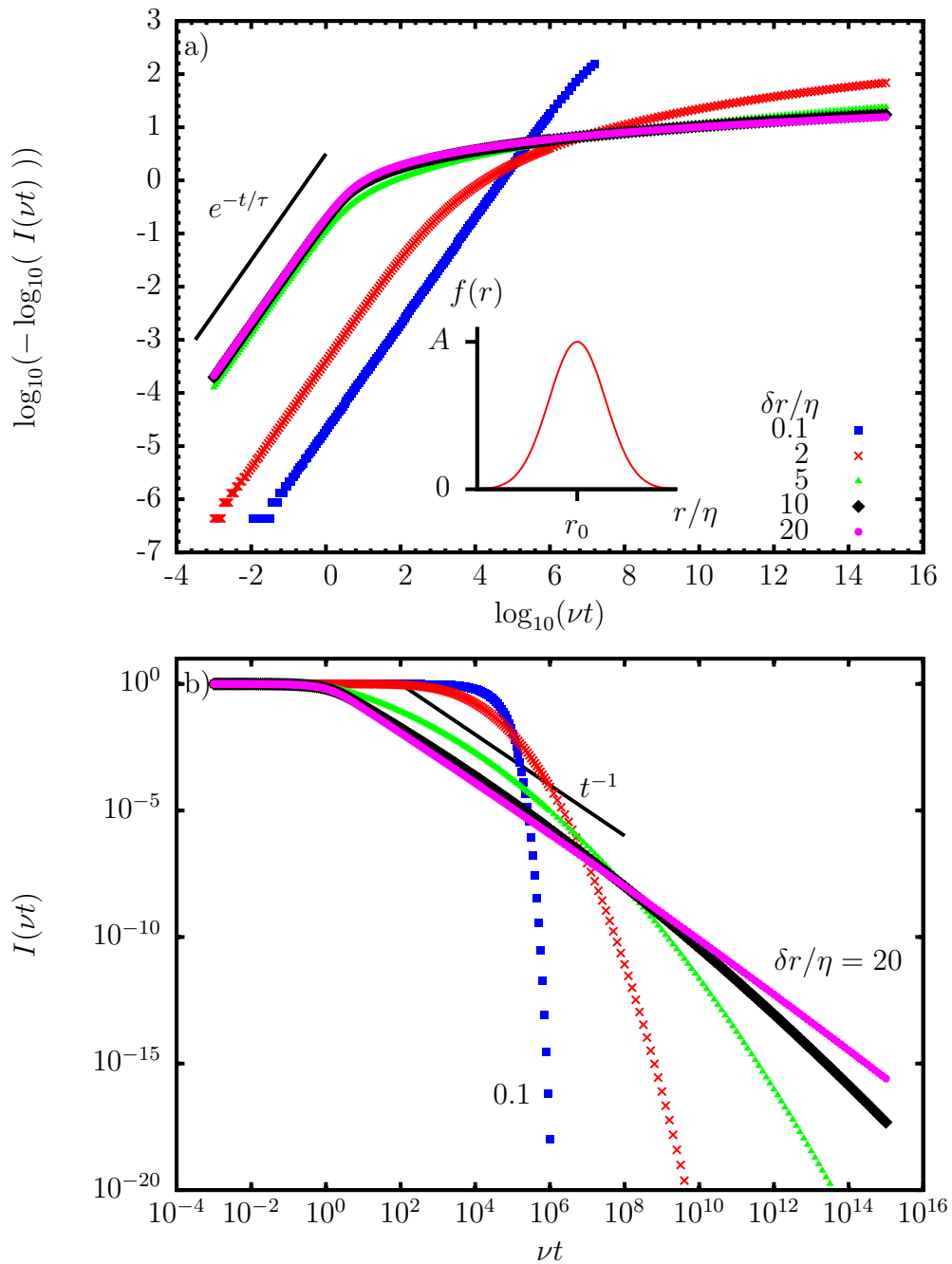


FIG. 6.3: Dynamique de recombinaison du modèle à deux niveaux illustré à la figure 6.1.

$$k(r) = e^{-r}, f(r) = A \exp\left(-\left(\frac{r-r_0}{\eta\delta r}\right)^2\right) \text{ où } r_0/\eta = 10.$$

figure 6.4c montre l'exposant de la loi de puissance en fonction du temps  $\Lambda(t)$  tel que défini par la relation 1.4. Comme pour les cas présentés précédemment,  $\Lambda \rightarrow -1$  quand  $t \rightarrow \infty$ .

La valeur de  $\epsilon/\eta$  détermine la façon dont  $I(t)$  atteint le cas limite  $t^{-1}$ . Le temps nécessaire à l'atteinte de cette limite est d'autant plus grand que  $|\epsilon/\eta|$  est grand. Si  $\epsilon/\eta > 0$  (la fonction  $f(r)$  augmente avec la distance),  $\Lambda(t)$  diminue de façon monotone de 0 à -1. La loi de puissance effective à chaque instant est toujours plus lente ou égale à  $t^{-1}$ .

Au contraire, si  $\epsilon/\eta < 0$  il existe une plage temporelle où  $\Lambda \leq -1$ . Ceci se manifeste par un creux dans la figure 6.4c et par une courbure positive ( $d^2I(t)/dt^2 > 0$ ) à la figure 6.4b. Cette forme particulière est présente vers la fin de la zone de transition entre les deux composantes (exponentielle et loi de puissance).

Le signe de  $\epsilon/\eta$  a donc une grande importance dans le comportement qualitatif de  $I(t)$  et joue sur l'amplitude relative des deux composantes. Plus la valeur de  $\epsilon/\eta$  est négative, plus l'amplitude de la loi de puissance diminue (par rapport à celle de l'exponentielle).

#### 6.1.4 $f(r)$ exponentielle

La figure 6.5 montre  $I(t)$  pour une distribution  $f(t)$  exponentielle. Comme constaté précédemment, le comportement à court temps est exponentiel. À long temps,  $I(t) \propto t^{-(1+\epsilon/\eta)}$  [34].

L'exposant caractéristique de cette loi de puissance,  $\Lambda \rightarrow -1$  lorsque  $\epsilon/\eta \rightarrow 0$ . Ceci correspond aux cas précédents où la largeur caractéristique de  $f(r)$  est beaucoup plus grande que celle de  $k(r)$ . À la différence des autres distributions  $f(r)$  considérées précédemment,  $\Lambda$  peut avoir ici une valeur quelconque inférieure ou égale à -1.

#### 6.1.5 Modèle à deux niveaux : résumé

Ce modèle étudie la dynamique de recombinaison entre deux centres séparés spatialement. On suppose que le transfert entre les centres se fait par saut tunnel avec un taux diminuant exponentiellement avec la distance. Seul le rapport des distances caractéristiques de  $f(r)$  et  $k(r)$ , est déterminant pour la dynamique de

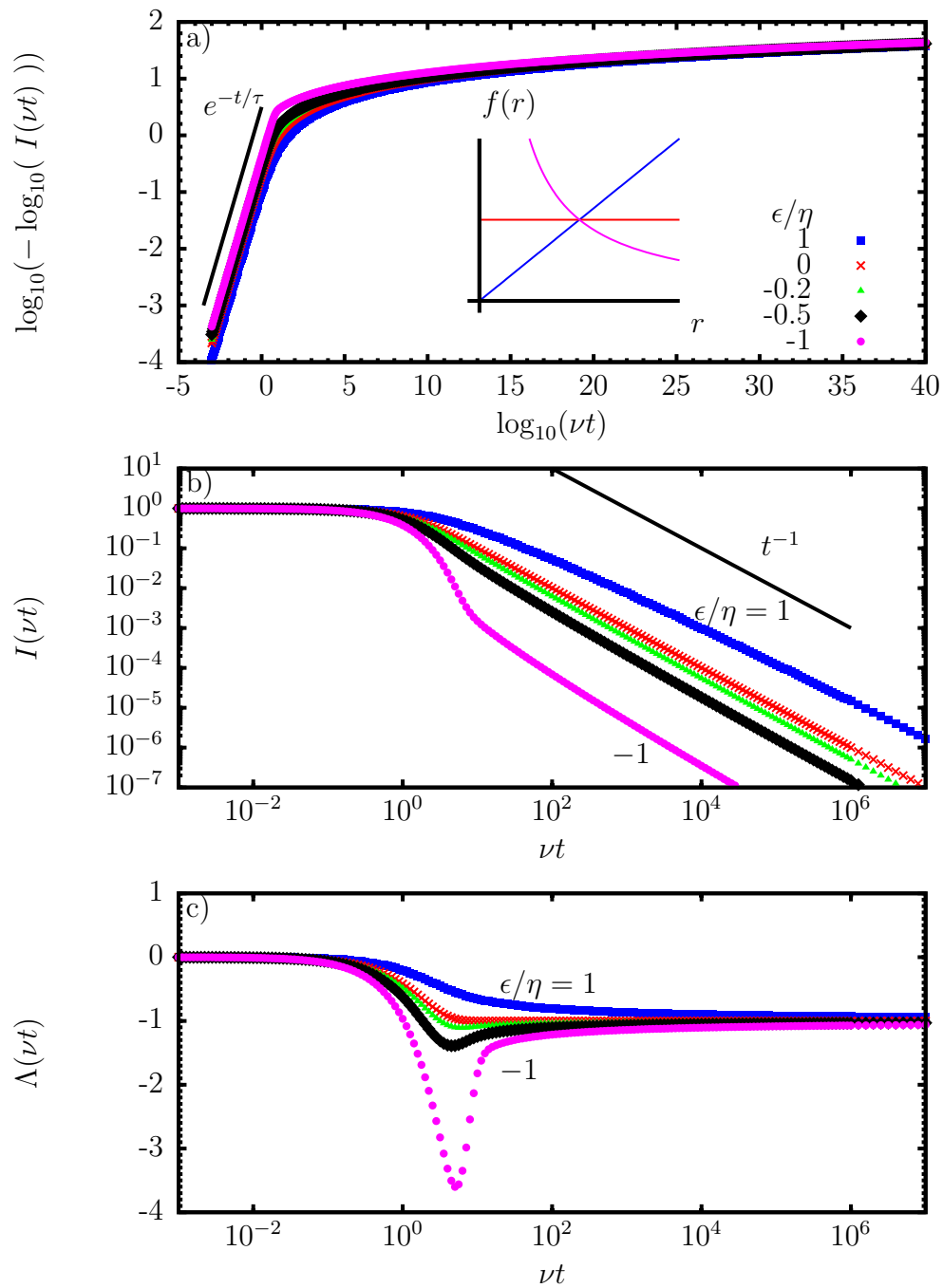


FIG. 6.4: Dynamique de recombinaison du modèle à deux niveaux illustré à la figure 6.1.  $k(r) = e^{-r}$ ,  $f(r) = Ar^{\epsilon/\eta}$ . Le coefficient effectif de la loi de puissance en fonction du temps  $\Lambda$  définissant  $I(t) \propto t^\Lambda$  est tracé en c).

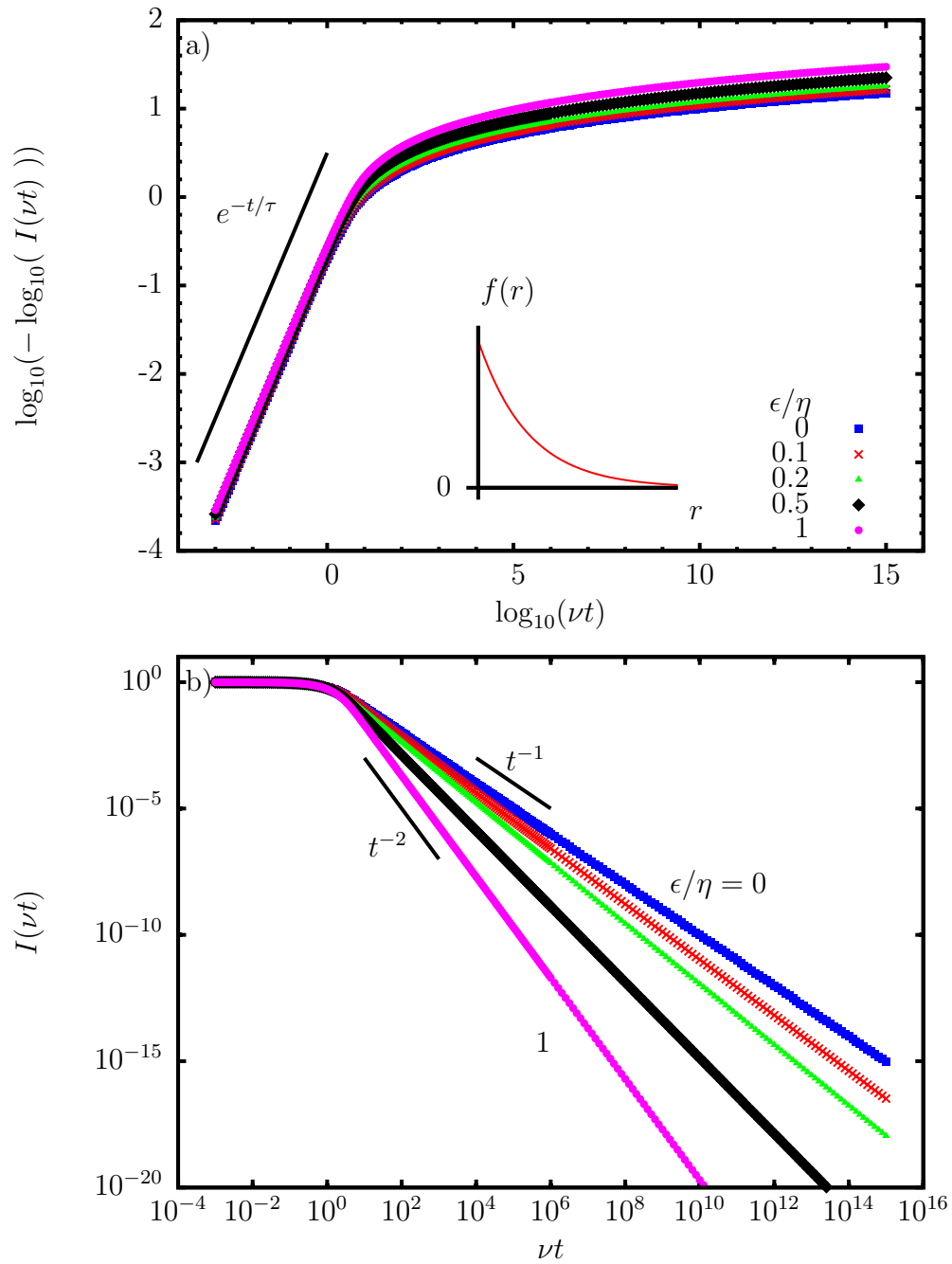


FIG. 6.5: Dynamique de recombinaison du modèle à deux niveaux illustré à la figure 6.1.  $k(r) = e^{-r}$ ,  $f(r) = Ae^{-\epsilon/\eta r}$ .

recombinaison.

Les figures précédentes montrent que  $I(t)$  tend naturellement, à long temps, vers soit une exponentielle simple, soit une loi de puissance. L'exponentielle apparaît lorsque la largeur de la distribution  $f(r)$  est étroite devant  $\eta$  (soit la largeur caractéristique de  $k(r)$ ).

Lorsque la largeur de  $f(r)$  est beaucoup plus grande que  $\eta$ ,  $I(t) \propto t^{-1}$  à long temps. La forme précise de  $f(r)$  n'est pas importante tant que sa largeur est suffisamment grande. On ne peut pas, dans ce cas, déterminer à partir de  $I(t)$ , la forme de  $f(r)$ .

Par contre,  $I(t) \propto t^{-(1+\epsilon/\eta)}$  implique que  $f(r) \propto e^{\epsilon r}$ . Étant donné que seul le rapport des distances caractéristiques de  $f(r)$  et de  $k(r)$  entre dans l'expression de  $I(t)$ , on ne peut pas déterminer indépendamment celles-ci à partir de  $I(t)$ .

Une distribution  $f(r)$  en loi de puissance décroissante implique qu'il existe un court intervalle temporel où la dynamique est localement plus rapide que  $t^{-1}$ .

Comme discuté précédemment, le paramètre  $\nu$  représente la fréquence d'essai de la transition entre les états 2 et 1. Ce paramètre constituant un facteur d'échelle temporel, on ne peut pas le déterminer indépendamment à partir de  $I(t)$ .

## 6.2 Modèle de recombinaison à trois niveaux (JMS)

Cette section étudie les caractéristiques du modèle développé par Sher et coll. [1]. Ce modèle fait intervenir trois états : 1 (brillant), 2 (noir) et 0 (fondamental) (figure 6.6).

L'état 1 est peuplé par injection optique de porteurs. À partir de celui-ci, le système peut passer soit dans l'état 0 ( $1 \rightarrow 0$ ), soit dans l'état 2 ( $1 \rightarrow 2$ ). La transition ( $1 \rightarrow 0$ ) est équivalente à la recombinaison (ce qui correspond expérimentalement à l'émission d'un photon). On note  $x(t)$  la population de l'état 1 au temps  $t$ .

L'état 2 représente un état inactif du système. Il n'y a aucune recombinaison (radiative ou non), à partir de cet état vers l'état 0. La seule transition possible, à partir de l'état 2, est vers l'état 1 ( $2 \rightarrow 1$ ).

Il est implicite, dans ce modèle, que les états 0 et 1 sont associés à un même centre. De son côté, l'état 2 implique une séparation de charges entre deux centres. Dans ce document, ce modèle est désigné par modèle JMS.

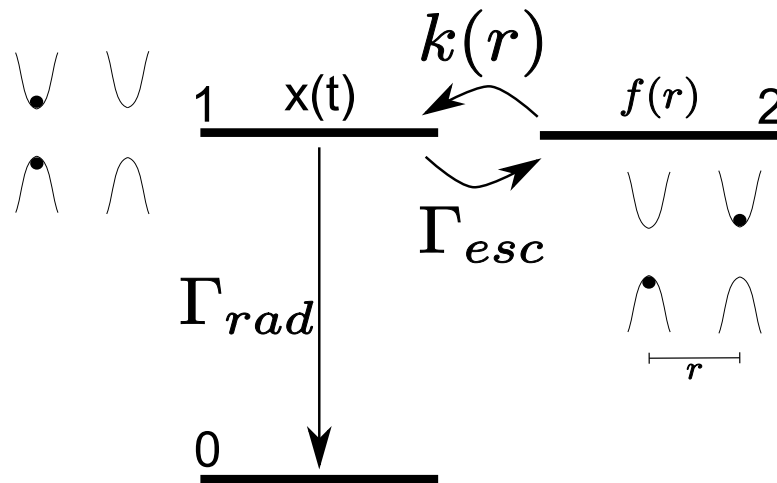


FIG. 6.6: Modèle de recombinaison à trois niveaux (JMS). La transition de l'état 1 (brillant) vers l'état 0 (fondamental) est radiative. L'état 2 (noir) représente un état inactif du système lié à un centre distant du centre associé aux états 0 et 1. Les grandeurs le long des flèches représentent les taux de transition.

## Description originale du modèle

Cette section décrit le modèle à partir des paramètres utilisés initialement par Sher et coll. On montre plus loin (section 6.2.2) comment ces paramètres se déduisent à partir des caractéristiques des centres 1 et 2 de manière similaire à ce qui a été fait avec modèle à deux niveaux (section 6.1.4).

La dynamique de recombinaison du modèle JMS est complètement déterminée par quatre paramètres :  $\Gamma_{rad}$ ,  $\Gamma_{esc}$ ,  $\mu$  et  $\tau_0$ . Le taux de transition radiative ( $1 \rightarrow 0$ ) est  $\Gamma_{rad}$ . Le taux de transition ( $1 \rightarrow 2$ ) est  $\Gamma_{esc}$ . La distribution du taux de la transition ( $2 \rightarrow 1$ ) est déterminée par  $\mu$  et  $\tau_0$ .

La distribution du temps passé dans l'état 2 (temps nécessaire à la transition vers l'état 1) est notée  $R(t)$ . On définit  $R(t) \propto t^{-(1+\mu)}$ . Étant donné que cette distribution diverge à  $t=0$  et pour la rendre normalisable, il est nécessaire d'imposer un temps minimum de piégeage,  $\tau_0$ .

$R(t)$  n'étant pas exponentiel, on ne peut pas associer à cette transition un taux unique. On utilise les conclusions du modèle précédent (deux niveaux) pour caractériser cette transition particulière.

On s'intéresse au nombre de transitions ( $1 \rightarrow 0$ ) par unité de temps en fonction du temps (ce qui est différent du taux de transition ( $1 \rightarrow 0$ )). Ces transitions sont associées à la recombinaison (radiative) du système. Étant donné que les transitions à partir de l'état 1 ne se font pas exclusivement vers l'état 0,

$$I(t) = \Gamma_{rad}x(t) \neq -dx/dt \quad (6.9)$$

Le comportement de  $I(t)$  est donc le même que celui de  $x(t)$  (population de l'état 1). Cette dernière étant normalisée à  $t = 0$ ,  $I(t) = x(t)$ .

### 6.2.1 Simulation Monte-Carlo

Dans l'article original décrivant le modèle JMS, les auteurs ne donnent pas de solution analytique à l'émission en fonction du temps. On y explicite seulement une expression pour calculer la distribution des temps d'attente dans l'état 2, sans interprétation physique. Étant donnée cette contrainte, nous avons d'abord évalué la dynamique de ce modèle par simulation Monte-Carlo (appendice VI).



Cette technique n'est pas utilisée directement dans cette étude, car une solution analytique est maintenant disponible. La simulation Monte-Carlo a cependant été utilisée pour s'assurer, par comparaison, de la validité de nos solutions analytiques.

### 6.2.2 Solution analytique

Peu après la parution de l'article de Sher et coll., une solution analytique à ce modèle a été proposée par Tachiya et Seki [70]. L'équation d'évolution du système est

$$\frac{dx(t)}{dt} = -(\Gamma_{rad} + \Gamma_{esc})x(t) + \int_0^t dt' \Gamma_{esc} x(t') R(t-t') \quad (6.10)$$

La solution à cette équation s'obtient à l'aide de la transformée de Laplace et est indépendante du mécanisme physique impliqué dans ( $2 \rightarrow 1$ ) :

$$\mathcal{L} \rightarrow \hat{x}(s) \left( s + \Gamma_{rad} + [1 - \hat{R}(s)]\Gamma_{esc} \right)^{-1} \quad (6.11)$$

### Distribution spatiale des centres

On considère que les états 1 et 2 sont caractérisés par une séparation de charges. L'état 2 représente donc un centre distinct du centre associé à l'état 1. La distribution spatiale des centres autour de l'état 1 est  $f(r)$  où  $r$  est la distance de séparation de l'état 1.

### Taux de transfert de l'état 2 vers l'état 1

Le taux de transfert de la transition ( $2 \rightarrow 1$ ) est, pour des centres séparés d'une distance  $r$ ,  $k(r)$ .

### Distribution du temps passé dans l'état 2

La distribution des taux de transfert ( $2 \rightarrow 1$ ) en fonction de la distance est  $f(r)k(r)$ . La distribution des temps d'attente (dans l'espace des temps) ainsi que

sa réciproque dans l'espace de Laplace s'écrivent donc :

$$R(t) = \int_0^{\infty} dr f(r) k(r) e^{-k(r)t} \quad (6.12)$$

$$\mathcal{L} \rightarrow \hat{R}(s) = \int_0^{\infty} dr f(r) \frac{k(r)}{s + k(r)} \quad (6.13)$$

### Méthode de résolution

Les équations précédentes sont valides indépendamment du mécanisme impliqué dans l'état 2 ainsi que des distributions spatiales des centres et du taux de transfert ( $2 \rightarrow 1$ ). Pour décrire l'évolution temporelle d'un système décrit par ce modèle, il faut d'abord connaître la distribution spatiale des états 2,  $f(r)$ , ainsi que le taux de transfert  $k(r)$ . On calcule  $\hat{R}(s)$  (analytiquement ou numériquement) ce qui donne directement  $\hat{x}(s)$ . Finalement, il "suffit" de calculer la transformée de Laplace inverse de  $\hat{x}(s)$  pour trouver  $x(t)$ .<sup>2</sup> Le nombre de transitions ( $1 \rightarrow 0$ ) par unité de temps (intensité de l'émission radiative) est  $I(t) \equiv x(t)$ .

$$\begin{aligned} f(r), k(r) &\xrightarrow{\substack{\text{analytique si } f(r) \propto \exp(-\epsilon r) \\ \text{sinon intégration numérique}}} \hat{R}(s) \\ &\Gamma_{rad}, \Gamma_{esc}, \hat{R}(s) \rightarrow \hat{x}(s) \\ \hat{x}(s) &\xrightarrow{\text{Gaver-Stehfest}} x(t) \equiv I(t) \end{aligned}$$

### Distributions exponentielles

Dans le cas où  $f(r) = \epsilon e^{-\epsilon r}$  (et implicitement  $k(r) = \nu e^{-\eta r}$ ), l'article de Tachiya et Seki donne une solution analytique pour  $\hat{R}(s)$  et  $x(t)$  : [34]

$$R(t) \Big|_{f(r)=\epsilon e^{-\epsilon r}} = \frac{\mu \gamma (\mu + 1, \nu t)}{\nu^\mu t^{1+\mu}} \quad (6.14)$$

$$\text{où } \mu = \epsilon/\eta \quad (6.15)$$

où  $\gamma$  est la fonction Gamma incomplète.

<sup>2</sup>Les résultats présentés plus loin utilisent la méthode d'inversion numérique de Gaver-Stehfest [71].

En approximant pour les grands temps ( $\nu t \gg 10$ ), on trouve

$$\begin{aligned}\hat{R}(s)^{(f(r)=\epsilon e^{-\epsilon r})} &= 1 - {}_2F_1[1, \mu; 1 + \mu; -\nu/s] \\ &\approx 1 - \frac{\pi\mu}{\sin(\pi\mu)} (s/\nu)^\mu\end{aligned}\quad (6.16)$$

où  ${}_2F_1$  est la fonction hypergéométrique. En remplaçant cette expression dans l'équation 6.11, on trouve finalement

$$\hat{x}(s)^{(f(r)=\epsilon e^{-\epsilon r})} = [s + \Gamma_{rad} + (\tau_0 s)^\mu \Gamma_{esc}]^{-1} \quad (6.17)$$

$$\text{où } \tau_0 = [\pi\mu/\sin(\pi\mu)]^{1/\mu} / \nu \quad (6.18)$$

On peut montrer qu'à grand temps, la dynamique tend vers une loi de puissance [70]

$$x(t)_{(\text{grand temps})}^{(f(r)=\epsilon e^{-\epsilon r})} \approx \frac{\Gamma_{esc}}{\Gamma_{rad}^2} \tau_0^\mu \frac{\mu}{\Gamma(1-\mu)} t^{-(1+\mu)} \quad (6.19)$$

où  $\Gamma$  est la fonction gamma.

On peut donc, en utilisant l'équation 6.17, évaluer l'évolution temporelle de la photoluminescence. Comparée à la simulation Monte-Carlo, la résolution analytique est très rapide en temps de calcul. On peut donc utiliser des méthodes automatiques d'optimisation de paramètres. Elle permet également d'évaluer la dynamique sans le "bruit" lié à l'échantillonnage de la méthode Monte-Carlo et ce, pour tous les temps, même aux grands temps. Malgré ces avantages, la solution analytique du modèle JMS n'est pas exacte à court temps, étant données les approximations utilisées.

Il est remarquable que l'évolution à grand temps de la recombinaison vers l'état 0 ait le même comportement que la distribution des temps passés dans l'état 2 (équations 6.14 et 6.19) :

$$I(t) \equiv x(t) \propto t^{-(1+\mu)} \propto R(t) \quad (6.20)$$

Ceci est valide si  $R(t)$  suit une loi de puissance à grand temps.

Les résultats présentés ici, valides pour  $f(r)$  et  $k(r)$  exponentielles, établissent un lien entre la description phénoménologique, proposée initialement par Sher

et coll., et une description en termes de distributions. On peut passer d'une description à l'autre à l'aide des équations 6.15 et 6.18.

### Parallèle avec le modèle à deux niveaux

On peut utiliser le comportement de la dynamique du modèle à deux niveaux pour caractériser celui du modèle à trois niveaux. Afin d'éviter toute confusion, on utilise la notation  $h^{2(3) \text{ niveaux}}$  pour désigner une grandeur  $h$  se rapportant au modèle à 2(3) niveaux.

On remarque d'une part que  $R(t)^{3 \text{ niveaux}}$  a une forme identique à  $I(t)^{2 \text{ niveaux}}$  (voir équations 6.3 et 6.12). Ceci est une conséquence évidente du fait que la transition  $(2 \rightarrow 1)^{3 \text{ niveaux}}$  soit en tous points identique à la transition  $(2 \rightarrow 1)^{2 \text{ niveaux}}$ . D'autre part, on remarque que le comportement à grand temps de  $I(t)^{3 \text{ niveaux}}$  est le même que celui de  $R(t)^{3 \text{ niveaux}}$ . Finalement,  $I(t)^{2 \text{ niveaux}}$  tend naturellement vers une loi de puissance à grand temps. On a donc à grand temps

$$I(t)^{3 \text{ niveaux}} \propto R(t)^{3 \text{ niveaux}} \equiv I(t)^{2 \text{ niveaux}} \quad (6.21)$$

si  $\nu t \gg 1$  et  $I(t)^{2 \text{ niveaux}} \propto t^{-(1+\mu)}$

On peut donc utiliser directement les conclusions tirées du modèle à deux niveaux sur la dynamique temporelle du modèle à trois niveaux à long temps.

Tant que l'on considère une transition par effet tunnel, la forme précise de  $f(r)$  a peu d'impact sur  $I(t)$  et une dynamique en loi de puissance apparaît naturellement à long temps.

Le coefficient de la loi de puissance  $\Lambda = -(1 + \mu)$  prend donc toute son importance, car il donne une indication sur la forme de  $f(t)$ . Si  $\mu = 0$  la distribution spatiale  $f(r)$  ne peut pas être connue précisément, mais sa largeur caractéristique est plus grande que celle de  $k(r)$ . On a vu que seule une forme exponentielle pour  $f(r)$  permet d'obtenir  $\mu > 0$ . Dans ce cas,  $f(r)$  est donc nécessairement une exponentielle dont la dimension caractéristique est de l'ordre, ou plus petite, que celle de  $k(r)$ . Comme pour le modèle à deux niveaux seul  $\mu$ , le rapport des dimensions caractéristiques des fonctions  $f(r)$  et  $k(r)$ , est déterminant sur la dynamique de  $I(t)$  (équation 6.15).

Enfin, comme pour le modèle à deux niveaux,  $\nu$  est l'équivalent d'un facteur d'échelle temporel. En examinant l'équation 6.17, on constate que  $\hat{x}(s)$  (et donc  $I(t)$ ) est inchangé tant que<sup>3</sup>

$$C = \frac{\pi\mu}{\sin \pi\mu} \frac{\Gamma_{esc}}{\nu^\mu} \quad (6.22)$$

a une valeur constante. L'évolution à grand temps est en loi de puissance et seul  $\mu$  détermine son coefficient. L'ambiguïté est donc entre  $\Gamma_{esc}$  et  $\nu$ . Le fait que  $\nu$  n'agisse pas, tel que vu pour le modèle à deux niveaux, comme un simple facteur d'échelle temporel tient au fait que les différentes transitions surviennent les unes à la suite des autres. La modification d'un taux de transition, ( $1 \rightarrow 2$ ), peut donc être compensée par celui d'une autre transition, ( $2 \rightarrow 1$ ), sans que la dynamique globale n'en soit affectée. Ceci a un impact sur l'interprétation de ces paramètres de manière expérimentale : il n'est pas possible de les déterminer indépendamment sur la seule base d'une mesure expérimentale de la dynamique.

### Paramètres fondamentaux du modèle JMS

Étant donné la relation 6.22, il est possible de réécrire la dynamique temporelle avec seulement trois paramètres fondamentaux :  $\Gamma_{rad}$ ,  $\mu$  et  $\mathbf{C}$ . Ceci est valide seulement pour des distributions exponentielles :  $f(r) = \epsilon e^{-\epsilon r}$  et  $k(r) = \nu e^{-\eta r}$ . On a donc<sup>4</sup> :

$$\boxed{\mu = \epsilon/\eta} \quad (6.23)$$

$$\boxed{C = \frac{\pi\mu}{\sin \pi\mu} \frac{\Gamma_{esc}}{\nu^\mu}} \quad (6.24)$$

$$\boxed{\hat{x}(s) = [s + \Gamma_{rad} + C s^\mu]^{-1}} \quad (6.25)$$

Il est primordial, lorsque l'on évalue l'effet de chacun des paramètres, de se baser sur ces trois paramètres. Sinon, si par exemple on fixe  $\Gamma_{rad}$ ,  $\Gamma_{esc}$  et  $\nu$  tout en faisant varier  $\mu$ , on change plus d'un paramètre fondamental à la fois. Dans cet

<sup>3</sup>Cette relation est valide à temps suffisamment grand.

<sup>4</sup>Étant donné que  $C$  est tirée d'une approximation à temps suffisamment grand, le lien entre  $\nu$ ,  $\Gamma_{esc}$  et  $\mu$  est valide seulement dans ce cadre. Dans la pratique, tant que  $\nu$  n'est pas trop petit, "grand temps" peut couvrir toute la plage temporelle expérimentalement accessible.

exemple, à la fois  $\mu$  et  $C$  changent.

Le paramètre  $C$  caractérise l'incidente de l'état 2 sur la dynamique totale du système. Il est donc un indicateur de  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ . Ceci indique donc qu'il ne faut pas considérer séparément les transitions  $1 \rightarrow 2$  et  $2 \rightarrow 1$ , mais comme un tout.

### 6.2.3 Détermination expérimentale des paramètres

Étant donné qu'à court temps la dynamique du modèle est exponentielle avec un taux de décroissance de  $\Gamma_{rad}$ , on peut déterminer ce paramètre relativement indépendamment des autres. À grands temps, la dynamique suit une loi de puissance (équation 6.19). On peut donc déterminer indépendamment  $\mu$ . Par contre, comme mentionné plus haut il est impossible, sur la seule base de la dynamique de  $I(t)$ , de déterminer indépendamment  $\Gamma_{esc}$  et  $\nu$ .

### 6.2.4 Une seule distance de séparation

Si  $f(r) = \delta(r - r_0)$ , c'est-à-dire si la distance de séparation entre l'état 1 et l'état 2 est unique, le temps de transfert est constant. Ceci revient à ne considérer qu'un seul centre près de l'état 1. Dans ce cas,

$$\begin{aligned}
 \hat{R}(s) &= \frac{k(r_0)}{s + k(r_0)} \\
 \hat{x}(s) &= \frac{1}{s + \Gamma_{rad} + \frac{s}{s + k(r_0)} \Gamma_{esc}} \\
 &= \frac{s + k(r_0)}{s^2 + [k(r_0) + \Gamma_{rad} + \Gamma_{esc}] s + k(r_0) \Gamma_{rad}} \\
 &= \frac{s + k(r_0)}{(s + \alpha_1)(p + \alpha_2)} \\
 \rightarrow x(t) &= \frac{\alpha_1 - k(r_0)}{\alpha_1 - \alpha_2} e^{-\alpha_1 t} + \frac{\alpha_2 - k(r_0)}{\alpha_2 - \alpha_1} e^{-\alpha_2 t}
 \end{aligned}$$

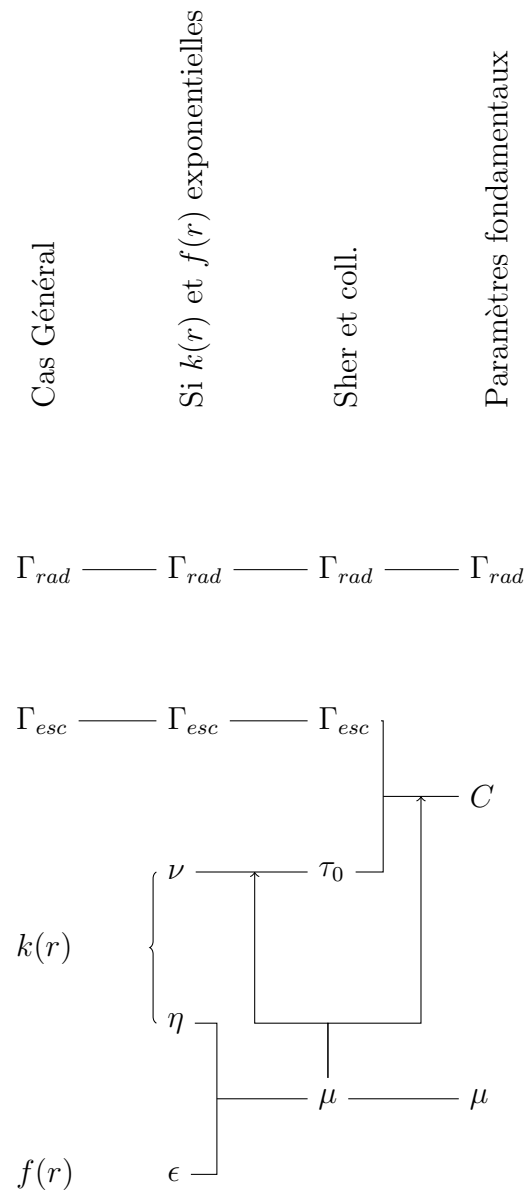


FIG. 6.7: Liens entre les paramètres du modèle JMS dans les différentes interprétations. La première colonne (Cas Général) représente le cas le plus général où  $k(r)$  et  $f(r)$  sont quelconques. La deuxième colonne ( $k(r)$ ,  $f(r)$  exponentielles) représente le cas où  $k(r)$  et  $f(r)$  varient exponentiellement avec la séparation des centres. La troisième colonne représente les paramètres phénoménologiques utilisés dans la version originelle du modèle [1]. La dernière colonne représente les paramètres indépendants (fondamentaux) du modèle décrit à la section 6.2.2.

où on a défini

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{1}{2} \left( b \pm \sqrt{b^2 - 4c} \right) \\ \alpha_2 &= k(r_0) \Gamma_{rad} \frac{1}{\alpha_1} \\ b &= - [k(r_0) + \Gamma_{rad} + \Gamma_{esc}] \\ c &= k(r_0) \Gamma_{rad}\end{aligned}$$

Dans ce cas précis, l'évolution est donc simplement la somme de deux exponentielles. La dynamique en loi de puissance à long temps, mentionnée plus haut, est donc une conséquence de la distribution spatiale des centres. La section suivante explore l'impact de la forme de celle-ci sur l'évolution à long temps.

### 6.2.5 Effet des paramètres du modèle JMS sur $I(t)$

Cette section étudie systématiquement l'effet de chacun des paramètres sur la dynamique de  $I(t)$ . De nombreuses configurations ont été testées et dans tous les cas la dynamique temporelle initiale est exponentielle. Le temps de vie associé est  $1/\Gamma_{rad}$ .

#### Effet de $\mu$

La figure 6.8 montre la dynamique de recombinaison du modèle JMS, lorsque  $f(r)$  et  $k(r)$  sont exponentielles, en fonction de  $\mu$ . On utilise l'équation 6.17 pour calculer  $\hat{x}(s)$

La figure 6.8a montre qu'à court temps ( $t < 10^{-1}$ ) on aurait  $I(t) = e^{-(\Gamma_{rad}t)^\beta}$ . Il s'agit en fait d'un artefact, car l'équation utilisée (6.17) a été dérivée dans l'approximation des grands temps. Sur la même figure, on fait le calcul sans faire cette approximation (à partir de l'équation 6.13) on trouve que la dynamique est strictement exponentielle à court temps.

La figure 6.8a, qui présente le comportement de  $I(t)$  en utilisant l'équation 6.13, montre le même comportement à long temps que l'approximation utilisée ici (eq. 6.17). Ceci constitue un test pour la justesse des résultats. À moins de spécification contraire, les résultats suivants sont obtenus à l'aide de l'équa-



tion 6.17.

Comme attendu (équation 6.20),  $I(t)$  évolue en loi de puissance à grand temps avec un coefficient égal à  $1 + \mu$  comme pour le modèle à deux niveaux.

Il est à noter que le calcul de  $x(t)$  à partir de  $\hat{x}(s)$  est fait par inversion numérique de Laplace par la méthode de Gaver-Stehfest. C'est ce qui explique les oscillations, non réelles, pour les valeurs de  $\mu$  les plus élevées vers  $t = 10^3$  sur la figure 6.8c par exemple.

### Effet de $C$

La figure 6.9 montre l'effet de  $C$  sur la dynamique de l'émission,  $I(t)$ . Les deux méthodes de calcul, équations 6.13 et 6.17, ont été utilisées étant donnée leur complémentarité ainsi que des simulations Monte Carlo. Toutes les méthodes de calcul donnent le même résultat.

Comme constaté précédemment,  $I(t)$  suit une loi de puissance à grand temps :  $I(t)_{(\text{grand temps})} = t^{-(1+\mu)}$ . Un nouveau régime est cependant observé lorsque  $C$  prend de grandes valeurs. Sur la figure, on peut remarquer que pour les courbes où  $C > 1$  il existe une plage temporelle où  $I(t) = t^{-(1-\mu)}$ .

La plage temporelle où ce régime existe dépend de la valeur de  $C$  et se trouve entre la partie exponentielle et la partie  $I(t) = t^{-(1+\mu)}$ . Plus  $C$  est grand plus cette nouvelle dynamique occupe une plage temporelle importante.

Le paramètre fondamental  $C$  est déterminé par trois autres paramètres :  $C = \frac{\pi\mu}{\sin \pi\mu} \frac{\Gamma_{esc}}{\nu^\mu}$ . On peut voir que la valeur de  $C$  contrôle en fait l'impact du niveau 2 sur la dynamique de recombinaison du système. Si  $C \rightarrow 0$  alors  $\hat{x} = [s + \Gamma_{rad}]^{-1}$  (eq. 6.25) et donc la dynamique est exponentielle. On atteint cette dynamique si  $\Gamma_{esc} \rightarrow 0$ , à partir de l'état 1 la seule transition possible est vers l'état 2, ou si  $\nu \rightarrow \infty$ , la fréquence d'essai pour la transition ( $2 \rightarrow 1$ ) étant alors infinie. Dans les deux cas, le temps effectif passé dans l'état 2 est nul : cet état n'a donc aucun effet sur la dynamique de recombinaison.

L'autre extrême est le cas où  $C$  prend des très grandes valeurs. Cette condition implique un taux de branchement vers l'état 2 très fort. Le système passe donc de nombreuses fois (boucles) par cet état avant de se recombiner dans l'état 0. La dynamique en  $t^{-(1-\mu)}$  observée dans ce régime est donc causée par un grand

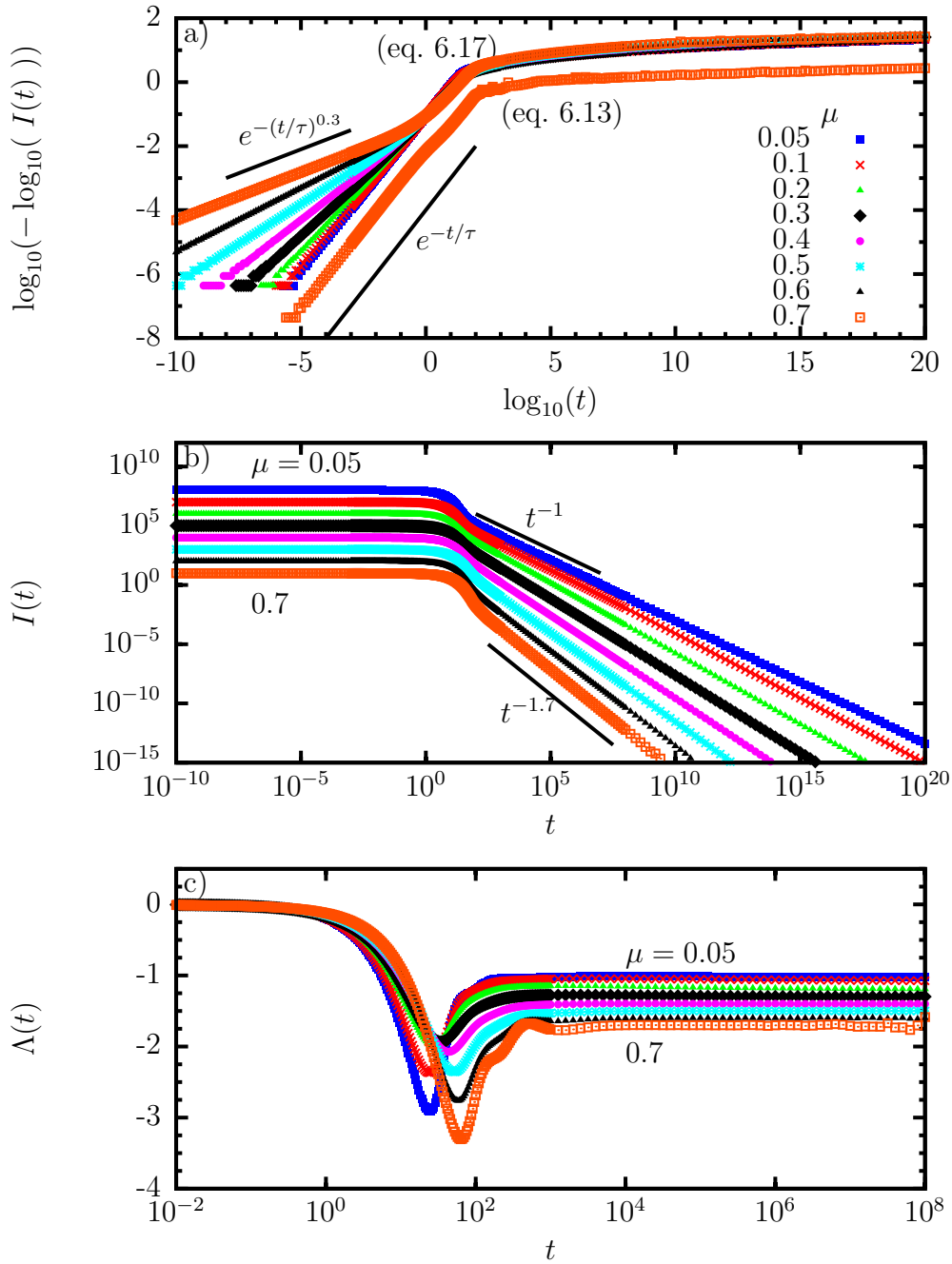


FIG. 6.8: Dynamique de recombinaison du modèle JMS en fonction de  $\mu$ . La dynamique est résolue en calculant  $\hat{x}(s)$  par l'équation 6.17 et  $x(t)$  par inversion numérique selon la méthode de Gaver-Stehfest. En a) la courbe décalée est calculée en utilisant l'équation 6.13.  $\Lambda$  est défini par  $I(t) \propto t^\Lambda$ . Paramètres utilisés :  $k(r) = \nu e^{-\eta r}$ ,  $f(r) = \epsilon e^{-\epsilon r}$ ,  $\Gamma_{rad} = 0.1$ ,  $C = 0.1$

nombre de passages successifs ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ).

### 6.2.6 Discussion

Nous n'avons pas simulé la dynamique du modèle JMS pour d'autres distributions spatiales des centres de localisation qu'une exponentielle. Ce choix a été fait parce d'une part cette analyse a déjà été faite pour le modèle à deux niveaux et d'autre part parce nous avons montré que le comportement à long temps des deux modèles est le même. De plus, il faut remettre en perspective le fait que ce modèle, générique, a volontairement été gardé le plus simple possible. En conséquence l'étude de ce celui-ci, faite dans cette section, se veut une base pour pouvoir interpréter par la suite les résultats expérimentaux. On s'intéresse donc plus aux conclusions générales qu'aux détails du modèle.

Il est notable que, dans le modèle JMS, la transition ( $2 \rightarrow 1$ ) n'est pas symétrique à la transition ( $1 \rightarrow 2$ ). Dans le premier cas elle implique le transfert tunnel et une distribution de taux de transfert tandis que dans l'autre il s'agit d'un taux de transfert indépendant du temps et de la distance. Il s'agit en premier lieu d'une simplification pour faciliter le calcul. Mais cela permet aussi d'interpréter simplement  $\Gamma_{esc}$ , en relation avec  $\Gamma_{rad}$  en terme de taux de branchement entre la recombinaison radiative et la séparation des charges.

Afin d'élargir l'étude de la recombinaison inter-centres de localisation, nous avons dérivé la dynamique de recombinaison d'un modèle légèrement différent. On retrouve à l'annexe VII un modèle de recombinaison à quatre niveaux et ses principales caractéristiques. Celui-ci, bien que comportant plus de niveaux, est plus simple, car il n'implique pas de recyclage de porteurs. Il propose donc une interprétation plus "naturelle" du taux de branchement vers l'état radiatif ou vers l'état à séparation de charges. Il permet également d'éviter le manque de cohérence entre le caractère non symétrique des transitions vers et à partir de l'état à séparation de charge du modèle JMS. Il n'est cependant pas en mesure de reproduire parfaitement nos résultats. Ceci est causé par le fait qu'on ne peut ajuster correctement, avec ce modèle, l'amplitude relative des parties exponentielles et en loi de puissance (p. xxxv). Dans la suite, on ne retiendra donc que le modèle à trois niveaux.

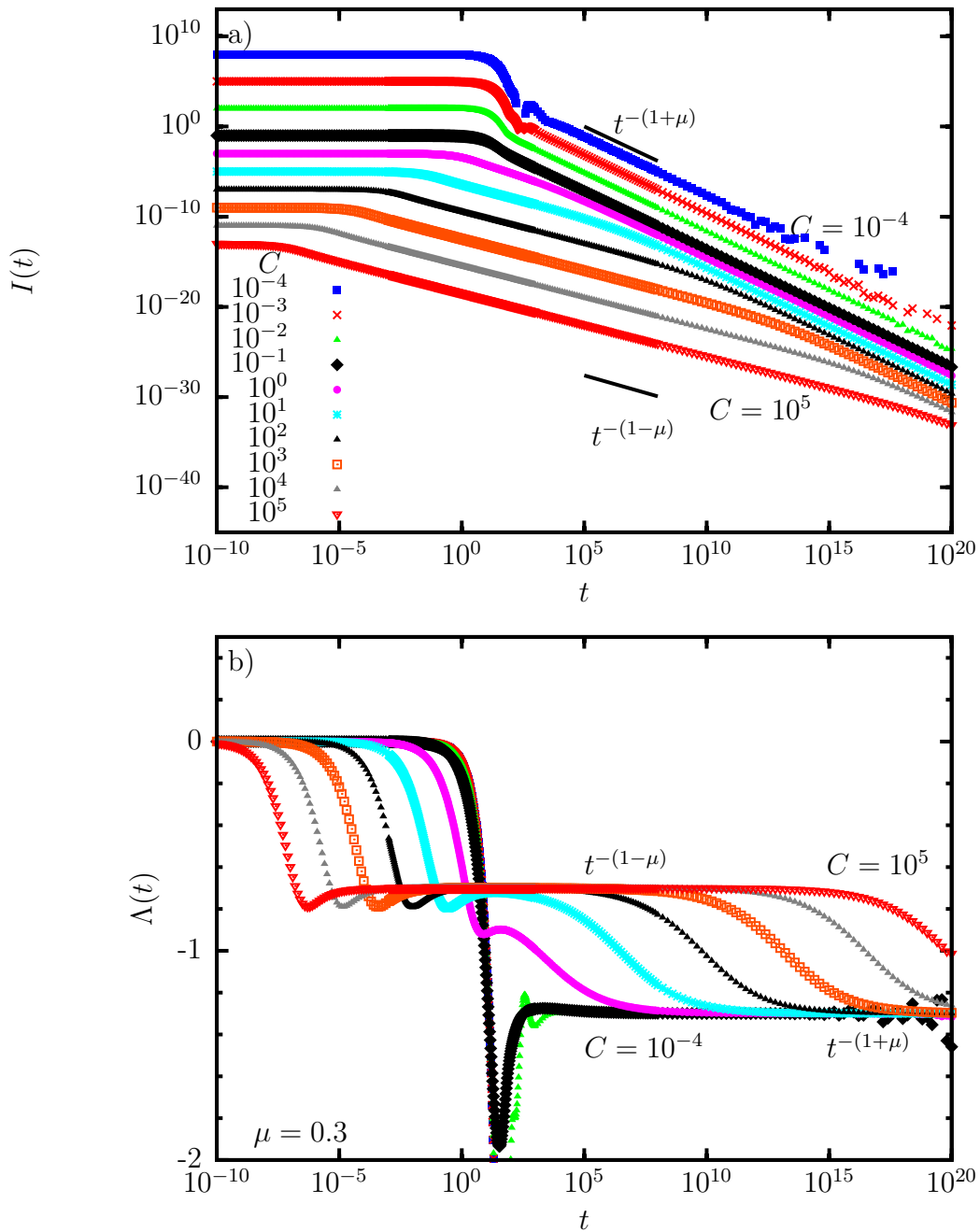


FIG. 6.9: Dynamique de recombinaison du modèle JMS en fonction de  $C$ . La dynamique est résolue en calculant  $\hat{x}(s)$  par l'équation 6.17 et  $x(t)$  par inversion numérique selon la méthode de Gaver-Stehfest.  $\Lambda$  est défini par  $I(t) \propto t^\Lambda$ . Paramètres utilisés :  $k(r) = \nu e^{-nr}$ ,  $f(r) = \epsilon e^{-\epsilon r}$ ,  $\Gamma_{rad} = 0.1$ ,  $\mu = 0.3$

### 6.2.7 Résumé

Jusqu'à maintenant, dans ce chapitre nous avons étudié les conditions nécessaires à l'existence d'une dynamique de recombinaison suivant une loi de puissance. Plus spécifiquement, nous considérons une recombinaison caractérisée par une séparation de charges. Nous avons d'abord utilisé un modèle à deux niveaux (états), où l'état initial est caractérisé par une séparation de charge et l'état final la présence des deux charges sur un même centre de localisation. La dynamique de ce modèle tend, à long temps, vers une loi de puissance,  $t^{-1}$ . À moins d'une distribution spatiale de centre de localisation particulière, c'est la forme vers laquelle la dynamique tend "naturellement". Pour une distribution exponentielle, la dynamique à long temps est une loi de puissance dont le coefficient est plus petit que -1 :  $t^{-(1+\mu)}$ .

L'étude de la dynamique d'un modèle à trois niveaux, où l'état de séparation de charges peut être recyclé, montre que la dynamique à long temps est déterminée par la transition entre l'état de séparation de charges et l'état sans séparation de charges. Pour ce modèle, la dynamique à court temps est contrôlée par la recombinaison de l'état sans séparation de charges. Le taux de branchement, entre la recombinaison radiative et la séparation des charges, détermine la forme de la recombinaison à moyen temps.

### 6.3 Ajustement du modèle à trois niveaux sur nos résultats

Le chapitre 5 présente la dynamique de recombinaison dans les puits quantiques InGaN/GaN. Celle-ci a deux composantes, exponentielle à court temps et loi de puissance à long temps. Nous avons montré qu'une telle dynamique résulte d'un seul processus de recombinaison. Jusqu'à maintenant, aucun modèle n'a pu le décrire correctement. Ceci est causé par la présence du "coude" vers 100 ns qui pose une contrainte forte sur un potentiel modèle.

Nous proposons d'utiliser le modèle de recombinaison à trois niveaux comportant un état de séparation de charges pour décrire la dynamique de recombinaison dans les puits InGaN/GaN. Ce modèle (JMS) produit "naturellement" les caractéristiques décrites au paragraphe précédent. La figure 6.10 montre l'ajustement de la dynamique prédite par ce modèle avec celle observée pour le pic  $B_{II}$ . On

voit que le modèle JMS décrit très bien la dynamique de notre échantillon malgré le nombre très restreint de paramètres ajustables.

Il convient de rappeler que le modèle JMS possède *seulement* trois paramètres ajustables indépendants :  $\Gamma_{rad}$ ,  $\mu$  et  $C$ . À moins de conditions particulièrement défavorables, ces trois paramètres sont à toutes fins pratiques indépendants dans l'ajustement. La partie exponentielle à court temps donne directement  $\Gamma_{rad}$  car  $I_{PL} = \exp(-\Gamma_{rad}t)$ . De son côté,  $\mu$  est déterminée indépendamment avec le coefficient de la loi de puissance à long temps où  $I_{PL} \propto t^{-(1+\mu)}$ . Ces deux paramètres peuvent donc être évalués de manière indépendante (des autres). Le paramètre  $C$ , qui contrôle l'intensité relative des deux composantes, exponentielle et loi de puissance, est déterminé par ajustement automatique par minimisation du  $\chi^2$ . En fait, nous avons essentiellement un seul paramètre ajustable. Les paramètres de ce modèle, optimisés sur la dynamique temporelle du pic  $B_{II}$ , sont

$1/\Gamma_{rad}$	$12 \pm 1$ ns
$\mu$	$0.30 \pm 0.03$
$C$	$0.05 \pm 0.01$

TAB. 6.1: Paramètres du modèle à trois niveaux optimisés sur la dynamique temporelle du pic  $B_{II}$

### 6.3.1 Discussion

Dans cette section, on utilise les résultats obtenus relativement à la dynamique temporelle afin de mieux caractériser les centres de localisation responsables de la recombinaison radiative. La dynamique de nos échantillons est bien décrite par le modèle à trois niveaux (section 6.2). Celui-ci permet d'établir une relation entre la distribution spatiale des centres,  $f(r)$ , et le taux de transfert entre ceux-ci,  $k(r)$ . En présumant de la dimension caractéristique de  $f(r)$  à partir de résultats de la littérature, on peut avoir une idée de  $k(r)$ . Cette dernière étant liée à la barrière d'énergie entre centres de localisation et, de manière indirecte, à la différence de composition entre les centres de localisation et la barrière d'énergie entre ceux-ci.

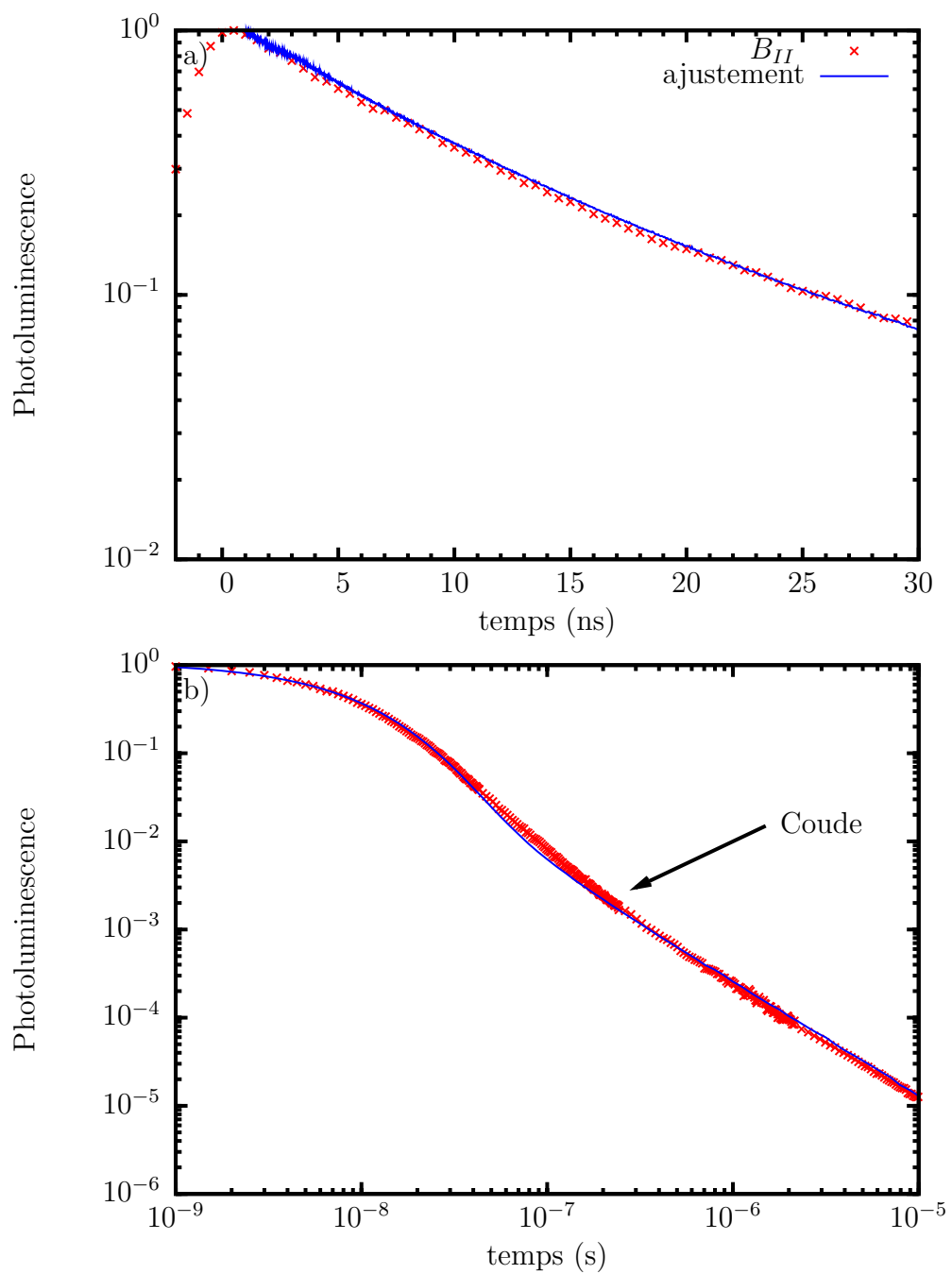


FIG. 6.10: Photoluminescence résolue temporellement du pic  $B_{II}$  et ajustement avec le modèle JMS. Les paramètres du modèle sont  $1/\Gamma_{rad} = 12 \pm 1$  ns,  $\mu = 0.30 \pm 0.03$  et  $C = 0.05 \pm 0.01$ .

### 6.3.1.1 Séparation typique des centres de localisation ( $\epsilon$ )

Il est connu que l'indium tend à ségréger dans le InGaN lors de la croissance (section 1.6). Cette augmentation locale de la concentration d'indium se traduit par des centres de localisation, des points quantiques, à l'intérieur même du puits. Ces points sont la nature présumée de la localisation des porteurs dans nos échantillons.

Des mesures permettant de cartographier la composition des puits quantiques permettraient de valider notre interprétation de la dynamique de recombinaison en terme du modèle à trois niveaux. À défaut de telles mesures, nous sommes restreints à comparer avec des résultats de la littérature. L'observation d'un ensemble d'images obtenues par microscopie électronique à transmission à haute résolution montre que les dimensions et distances caractéristiques entre points quantiques dans les puits quantiques InGaN/GaN sont de l'ordre de 2 à 10 nm [72–76].<sup>5</sup> Malheureusement, on ne sait à peu près rien des conditions de croissance de nos échantillons. Il peut donc sembler difficile de justifier l'utilisation d'images publiées dans la littérature pour caractériser nos échantillons. Cependant, les échantillons utilisés dans les articles cités correspondent à une variété de conditions de croissance (15 à 40% d'In, soient des températures de croissance allant de 710 à 870 °C) et peuvent donc être utilisés comme référence.

Il est possible d'évaluer la séparation entre les électrons et les trous dans le plan du puits quantique, par modélisation, en l'ajustant sur le paramètre de Huang-Rhys des répliques phononiques. De telles approches ont donné des distances de séparation entre 2 et 7 nm (distance où la distribution tombe à  $1/e$  de sa valeur maximale [46, 66]).

En utilisant les informations précédentes, on estime donc que

$$0.14 \text{ nm}^{-1} \leq \epsilon \leq 0.5 \text{ nm}^{-1}. \quad (6.26)$$

---

<sup>5</sup>On doit cependant être méticuleux lors de ces mesures, car le faisceau électronique du microscope, utilisé comme sonde, peut modifier le matériau. Ainsi, une trop forte dose d'électrons pourrait en dégrader l'homogénéité [66].



### 6.3.1.2 Lien entre les mesures temporelles et la distribution spatiale des centres

La dynamique temporelle des échantillons est très bien décrite par le modèle à trois niveaux. Nous en concluons que la recombinaison dans le InGaN est gouvernée par le transfert de charges (par effet tunnel) entre centres localisés. Selon ce modèle, l'évolution à long temps est une loi de puissance  $I_{PL} \propto t^{-(1+\mu)}$  où (section 6.3)

$$\mu = \epsilon/\eta \approx 0.30 \pm 0.03 \quad (6.27)$$

Il permet donc d'établir le ratio entre la longueur caractéristique de la distribution de charges ( $\epsilon^{-1}$ ) et la longueur caractéristique de la fonction d'onde dans la barrière de potentiel pour l'effet tunnel ( $\eta^{-1}$ ). On a donc

$$0.47 \text{ nm}^{-1} \leq \eta \leq 1.67 \text{ nm}^{-1} \quad (6.28)$$

### 6.3.1.3 Barrière d'énergie entre les centres de localisation

#### Effet tunnel

Dans cette section, on évalue la probabilité de transfert tunnel à travers une barrière de potentiel. Soit la barrière de potentiel carrée illustrée à la figure 6.11. À l'intérieur de celle-ci, la fonction d'onde est donnée par  $a_1 \exp(\rho x) + a_2 \exp(-\rho x)$  où

$$\rho = \left( \frac{2mE_{loc}}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (6.29)$$

et où  $m$  est la masse de la particule en unité de masse électronique et où  $E_{loc}$  est l'énergie de localisation en eV. Si la barrière est épaisse ( $\rho r \gg 1$ ) le coefficient de transmission est donné par [77]

$$T \propto e^{-2\rho r} \quad (6.30)$$

Le schéma de potentiel présenté au paragraphe précédent n'est pas très réaliste pour décrire le transfert par saut tunnel entre deux états localisés. En effet, les

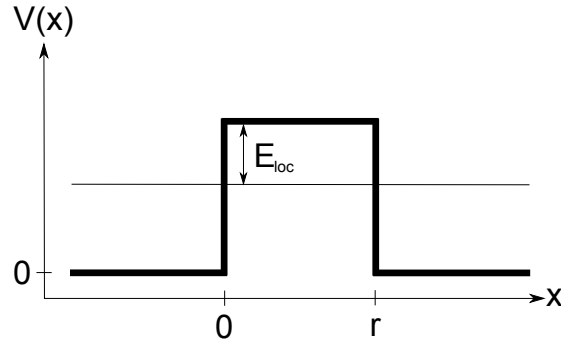


FIG. 6.11: Barrière de potentiel carrée

deux états présentés ici (à gauche et à droite de la barrière) sont libres. Cependant, on ne s'intéresse pas directement à la fonction d'onde dans les états localisés mais plutôt à la pénétration de celle-ci dans la barrière. C'est pourquoi on ne s'intéresse qu'à la dépendance en  $e^{-2\rho r}$ .

### Lien entre l'effet tunnel et le modèle à trois niveaux

Le modèle à trois niveaux (correspondant à deux centres de localisation séparés spatialement, section 6.2) est gouverné par le taux de transition en fonction de la séparation  $k(r) = \nu e^{-\eta r}$ . De son côté, la probabilité de transfert par effet tunnel à travers une barrière est donnée par  $T \propto e^{-2\rho r}$ . Il est évident que ces deux grandeurs sont proportionnelles et donc

$$\begin{aligned} \eta &= 2\rho \\ &= (8mE_{loc}\hbar^{-2})^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.31)$$

### Barrière d'énergie entre les centres de localisation

On s'intéresse au transfert entre deux états localisés dans un même puits quantique fait de InGaN. On doit donc évaluer la masse effective des particules ainsi que l'énergie de localisation  $E_{loc}$ . Étant donné que les électrons ont une masse effective plus petite que celle des trous, ce sont eux qui ont le plus de probabilité de passer à travers la barrière par effet tunnel. Les puits quantiques de nos échantillons sont constitués de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  où  $0.15 \leq x \leq 0.25$ . On peut estimer la masse effective électronique dans le InGaN en utilisant la loi de Vegard

à partir de celles des matériaux binaires GaN et InN. La masse effective des électrons dans le GaN est de 0.20 (et 0.07 pour le InN) [12]. On estime donc la masse effective électronique à 0.168-0.18 dans nos puits quantiques.

Par la suite, on évalue  $E_{loc}$ , la barrière d'énergie entre les centres de localisation<sup>6</sup>, avec les résultats obtenus par l'analyse de la dynamique temporelle. La figure 6.12 illustre la valeur de l'énergie de localisation en fonction de  $\eta$  et de la masse de la particule (équation 6.31). En utilisant la valeur de  $\eta$  estimée expérimentalement (équation 6.28), nous estimons la barrière d'énergie entre les centres de localisation à  $15 \text{ meV} \leq E_{loc} \leq 170 \text{ meV}$ . Considérant la variation de la bande interdite du InGaN en fonction de la concentration d'In (équation 1.2), ceci implique que des fluctuations locales dans la concentration d'In de seulement 1 à 4% sont suffisantes pour localiser les porteurs de charge.

### 6.3.2 Distribution spatiale des centres de localisation

À la section précédente, nous avons évalué  $f(r)$ , la distribution spatiale des centres de localisation. Celle-ci a été supposée exponentielle avec une distance caractéristique de 2 à 7 nm. Selon cette distribution, la distance de séparation la plus probable est nulle : les charges sautent sur des centres de localisation très près. Il y a très peu de chances qu'elles sautent sur des centres distants.

L'étude de la dynamique du modèle à deux niveaux montre qu'une distribution tronquée (par une "porte" ou une fonction marche) a exactement le même comportement temporel que la distribution complète hormis sur un certain intervalle temporel (section 6.1.1). Pour une distribution  $f_1(r)$  modulée par une fonction marche  $H(r - r_0)$  (de valeur zéro pour  $r < r_0$  et un pour  $r \geq r_0$ ), l'évolution initiale de la dynamique suit une exponentielle simple (quelle que soit la distribution). À plus grand temps, la dynamique est déterminée seulement par  $f_1(r)$ .

Étant donné le paragraphe précédent, il est probablement très difficile expérimentalement de discriminer entre deux  $f(r)$  se distinguant seulement par la

---

<sup>6</sup>Les centres de localisation sont des régions des puits quantiques où la concentration d'indium est plus importante que le milieu environnant. Dans ce contexte précis, la barrière d'énergie entre les centres de localisation correspond au puits quantique. Celle-ci est différente de la barrière des puits quantiques constituée de GaN.

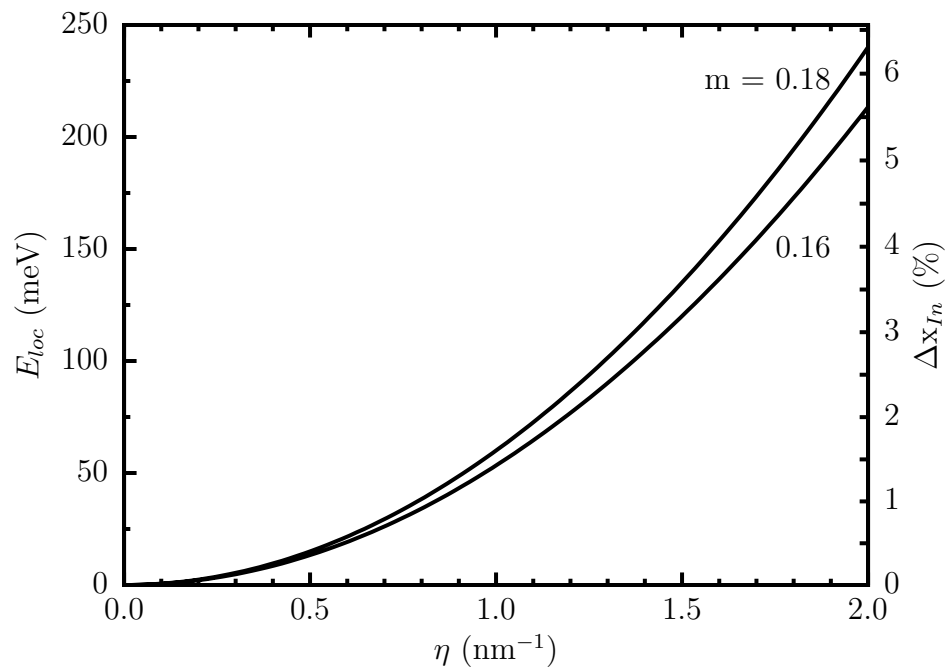


FIG. 6.12: Effet tunnel à travers une barrière carrée (illustrée à la figure 6.11). Énergie de localisation ( $E_{loc}$ ) en fonction de  $\eta$  et de la masse effective de la particule ( $m$ , en unité de masse électronique).  $\Delta x_{In}$  représente différence de concentration en indium des centres de localisation par rapport au milieu environnant (20%). Cette concentration a été obtenue à partir de  $E_{loc}$  et de l'équation 1.2. Les valeurs fournies pour  $\Delta x_{In}$  ne sont qu'un ordre de grandeur car le confinement dans les centres de localisation n'a pas été prit en compte.

modulation d'une fonction marche à courte distance. Autrement dit, il est difficile de déterminer  $f(r)$  à petite distance.

Les diverses distributions  $f(r)$  testées avec le modèle à deux niveaux (constante, porte temporelle, gaussienne, loi de puissance et exponentielle) prédisent toutes une dynamique en loi de puissance à long temps  $I(t) \propto t^\Lambda$  où  $\Lambda = -1$ , sauf pour l'exponentielle. Cette dernière prédit  $\Lambda \leq -1$ . On pourrait penser, comme on a mesuré  $\Lambda \approx -1.3$ , que ceci signifie que la distribution de distance entre les centres de localisation dans nos échantillons suit strictement une loi exponentielle. On remarque cependant que les dynamiques présentées (pour le modèle à deux niveaux) s'étendent sur 20 ordres de grandeur en intensité. Nous sommes très loin d'atteindre cette plage dynamique : pour le pic  $B_{II}$ , nous avons plutôt environ six ordres de grandeur. Le fait que nous disposons d'une dynamique en intensité finie signifie que l'on ne peut pas distinguer deux distributions  $f(r)$  très proches sur une certaine plage de distance  $r$ . On pourrait par exemple ajuster la dynamique temporelle mesurée avec une gaussienne suivant approximativement une exponentielle sur un intervalle de distance.

En définitive, il est très difficile de déterminer la forme précise de la distribution des distances de séparation entre centres de localisation avec la dynamique de recombinaison dont nous disposons. Nos données indiquent que la forme de  $f(r)$  est cependant proche d'une exponentielle. Pour renforcer cette conclusion, il faudrait étendre davantage la plage dynamique en intensité de la PLRT. Nous ne pouvons nous prononcer sur  $f(r)$  à courte distance.

## 6.4 Résumé

Dans ce chapitre nous développons un modèle de recombinaison basé sur deux centres de localisation en interaction par saut tunnel des porteurs de charge. Nous constatons que celui-ci réussit très bien à reproduire la dynamique de recombinaison de nos échantillons. Nous proposons donc que la recombinaison se fasse entre porteurs séparés spatialement. Il existe un équilibre entre la recombinaison radiative et la séparation des paires. Suivant le modèle de localisation indépendante des paires électron-trou, nous avons évalué la barrière d'énergie entre les centres de localisation à  $15 \text{ meV} \leq E_{loc} \leq 170 \text{ meV}$ . Ceci est réalisé lorsque la concentration

d'indium dans les centres de localisation est seulement 1 à 4% plus importante que dans le milieu environnant.

## CHAPITRE 7

### PHOTOLUMINESCENCE À BAS FLUX

L'émission des échantillons étudiés adopte une forme qualitativement différente en fonction de la densité de l'excitation (flux). À flux suffisamment bas, l'émission adopte ce que l'on appelle la phase I. Le présent chapitre étudie l'influence des conditions expérimentales (flux, température, etc.) sur les pics de cette phase. Le chapitre 4 fait de même pour l'émission observée à haut flux, la phase II. C'est cette dernière dont on étudie (chapitre 5) la dynamique de recombinaison. La transition entre les deux phases (I → II) est étudiée au chapitre 8. Les conditions existantes à la transition entre celles-ci permettent d'évaluer quelques caractéristiques des pics de la phase I.

Ce chapitre évalue l'influence de l'énergie de l'excitation, du flux, de la température ainsi que des champs électriques sur les pics de la phase I. Les pics de cette phase ne semblent pas affectés par le flux. L'énergie d'émission des pics dépend de la tension appliquée sur l'échantillon ce qui permet d'évaluer l'effet des champs électriques dans les puits quantiques. La nature des processus de recombinaison associés à l'émission de la phase I n'a pas pu être identifiée. À notre connaissance, cette "phase" n'a jamais été observée auparavant.

#### 7.1 Identification des pics d'émission

La figure 7.1 montre l'émission de la phase I, caractérisée par trois pics distincts. Trois gaussiennes sont nécessaires pour bien représenter l'émission.<sup>1</sup> Celle-ci est constituée des pics  $A_I$ ,  $\Delta_I$  et  $\Delta_{2I}$  (tableau 7.1).

#### 7.2 Énergie de l'excitation

La figure 7.2 montre l'intensité des pics en fonction de l'énergie de l'excitation ( $E_{exc}$ ) (excitation de la photoluminescence). Les deux pics principaux,  $A_I$  et  $\Delta_I$ ,

---

<sup>1</sup>Une "ligne de base" a été retranchée aux spectres afin de tenir compte de l'émission de la bande verte (BV). La ligne de base a un effet sur l'amplitude relative des pics. Un soin particulier a donc été apporté afin qu'elle représente au mieux l'effet de la BV. Les détails de la procédure d'ajustement sont résumés à l'annexe V

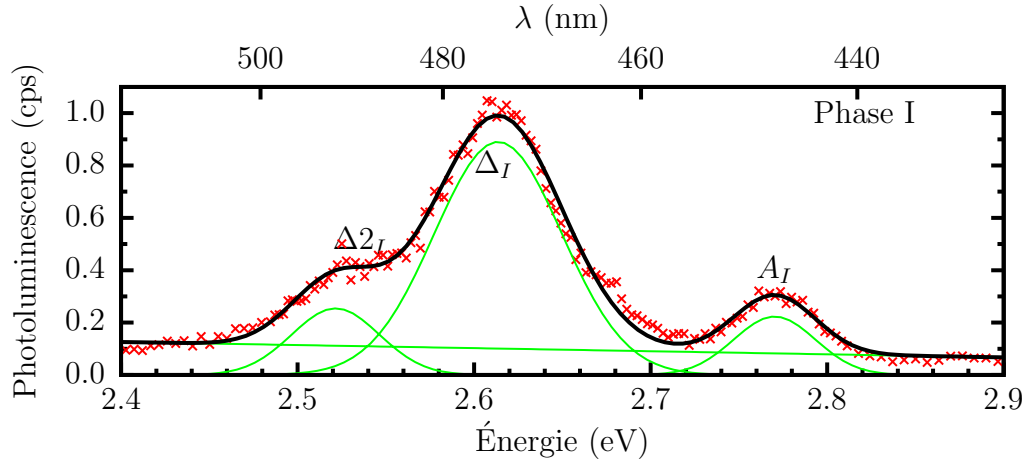


FIG. 7.1: Modélisation de l'émission dans la phase I avec une série de gaussiennes. Échantillon : e98a.  $E_{exc} = 3.542$  eV(puits),  $6.31 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .  $T = 50$  K.

Pic	Énergie d'émission (eV)
$A_I$	2.78
$\Delta_I$	2.61
$\Delta 2_I$	2.52

TAB. 7.1: Pics d'émission de la bande bleue de l'échantillon e98 à "bas flux"

suivent la même tendance : l'émission augmente d'environ 30% lorsque  $E_{exc}$  passe au-dessus de l'énergie de la bande interdite de la barrière ( $E_{GaN}$ ). De part et d'autre de  $E_{GaN}$  l'intensité du pic est relativement indépendante de l'énergie de l'excitation.

Le fait que la photoluminescence excitée des deux pics ait la même dépendance en énergie signifie que les processus d'absorption et de transfert vers les états radiatifs sont les mêmes pour les deux pics.

### 7.3 Flux

L'évolution de l'émission (de la phase I) en fonction de la densité de l'excitation (flux) est illustrée à la figure 7.3. On peut voir sur cette figure les pics  $A_I$  et  $\Delta_I$ . Le pic  $A_I$  n'est pas affecté par le flux : son énergie et sa largeur sont inchangées sur toute la plage couverte. Son intensité est proportionnelle au flux.

Le comportement du pic  $\Delta_I$  est similaire : jusqu'à  $2 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  ce pic n'est pas affecté par le flux. Au-dessus du flux limite, ce pic semble se



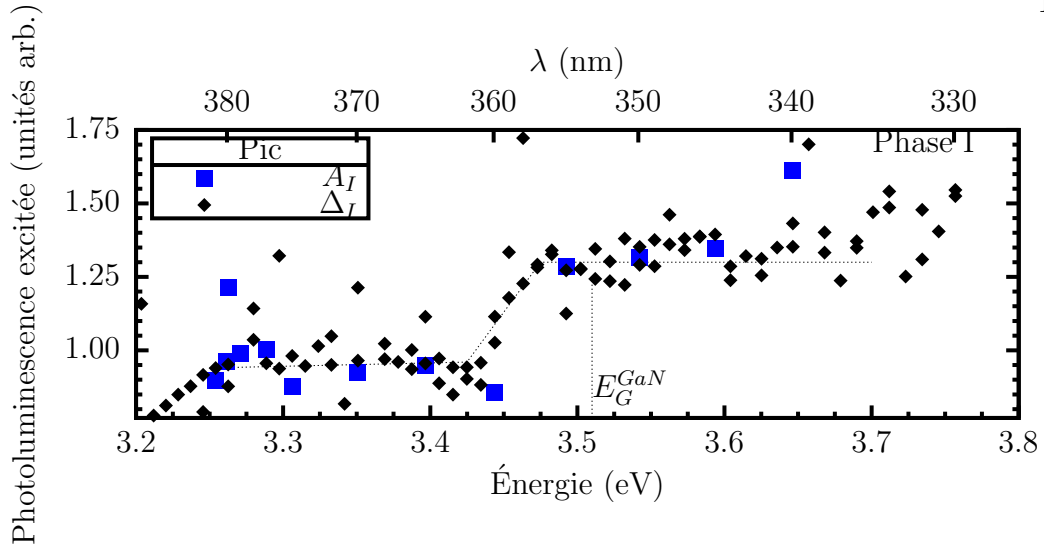


FIG. 7.2: Photoluminescence excitée des pics de la phase I. Un facteur arbitraire a été appliqué aux données de chaque pic. Échantillon e98a.  $5.12 \cdot 10^{11}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .  $T = 50$  K.

déformer en se déplaçant vers les basses énergies. En fait, il s'agit de l'apparition des pics associés à la phase II. Comme le pic  $A_I$ , son intensité varie linéairement avec le flux.<sup>2</sup>

#### 7.4 Température

L'évolution de l'émission (dans la phase I) en fonction de la température est illustrée à la figure 7.4. Dans la plage sondée<sup>3</sup>, il n'est pas possible de détecter de changement dans l'énergie ou la largeur des pics d'émission. Il est difficile d'interpréter ce non-changement étant donné que la bande interdite de la barrière

<sup>2</sup>On s'attend à ce qu'il y ait des champs électriques de manière native dans les puits quantiques. L'augmentation du flux devrait normalement créer une plus grande densité de porteurs susceptible d'écranter les champs électriques. On devrait donc observer un déplacement des pics vers les hautes énergies à mesure que le flux augmente; il n'en est rien. On pourrait donc penser qu'il n'y a pas de champ électrique dans les puits. Cependant, des mesures modifiant directement le champ électrique (section 7.5) indiquent qu'il y a bel et bien un champ électrique dans les puits.

Une autre possibilité serait que la densité de charges photogénérées n'est pas suffisante pour modifier le champ électrique. La section 4.2 étudie l'émission de la phase II pour des flux comparables et montre que l'énergie des pics de cette phase change significativement avec le flux. Cependant, étant donné d'autres caractéristiques de ces pics, on en conclut que le déplacement des pics n'est pas causé par le champ électrique, mais plutôt par l'effet de remplissage dans les états localisés. Ces données ne permettent donc pas de déterminer si la densité de porteurs utilisée à la figure 7.3 est suffisante pour modifier les champs électriques dans les puits quantiques.

<sup>3</sup>Étant donné le flux utilisé, il n'est pas possible de mesurer l'émission de la phase I en dessous de 50 K. En deçà de cette température, l'émission adopte la phase II.

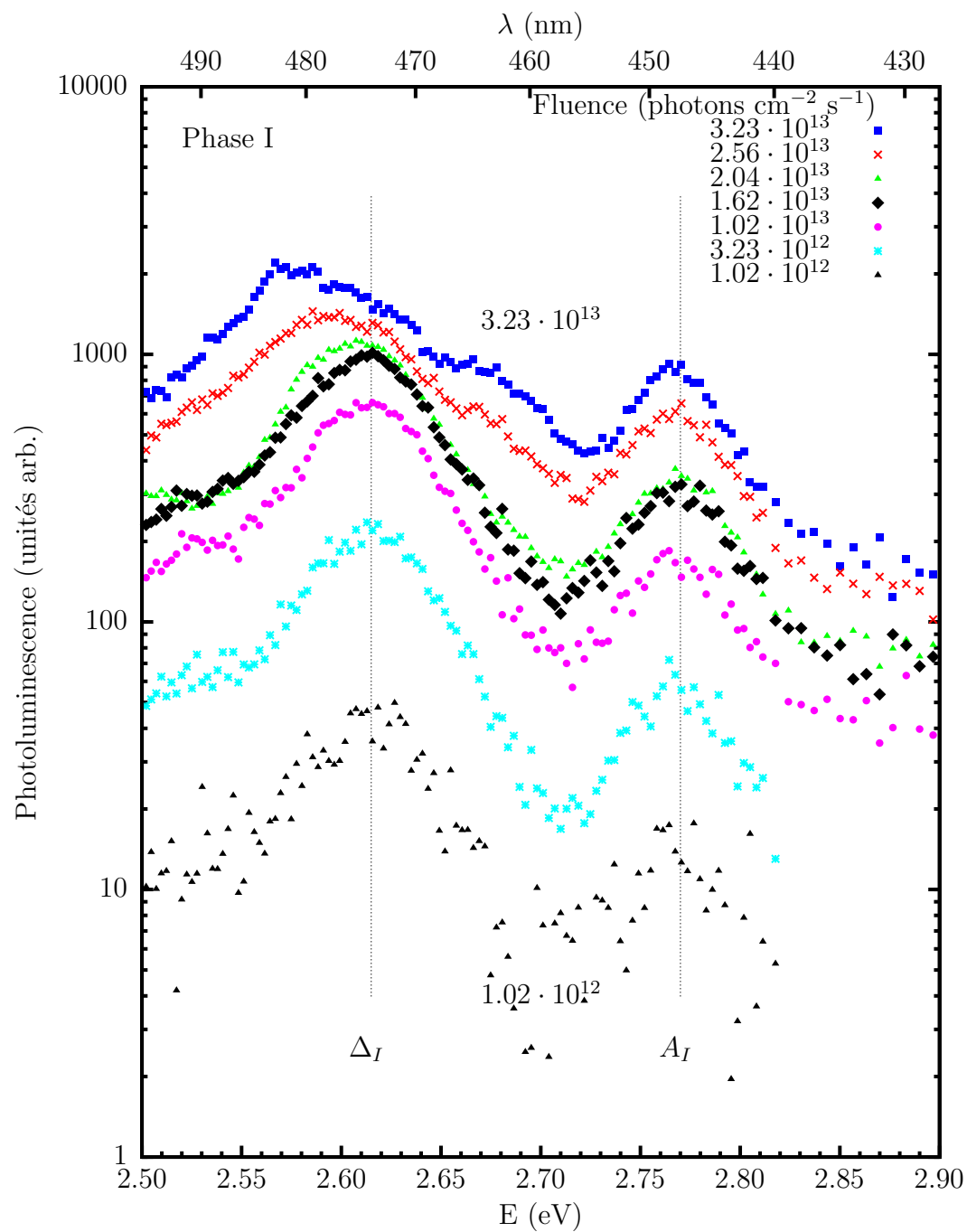


FIG. 7.3: Photoluminescence en fonction du flux dans la phase I. Échantillon e98.  $E_{exc} = 3.542$  eV (puits). T = 70 K.

(considérée comme référence) change très peu dans cet intervalle (de l'ordre de 3 meV).

On peut tenter d'évaluer l'énergie d'activation thermique des états associés aux pics observés. La figure 7.5 montre l'évolution de l'intensité des pics en fonction de la température (graphique d'Arrhenius). Il n'est pas possible d'évaluer avec précision les énergies d'activation étant donnée la trop faible variation de l'amplitude avec la température.<sup>4</sup> Pour le pic  $\Delta_I$ , l'énergie d'activation  $E_{act}^{\Delta_I}$  vaut 10 à 25 meV.

## 7.5 Tension externe

Les puits quantiques étudiés sont situés dans la région non dopée d'une diode p-i-n. Il est donc possible, en appliquant une tension électrique ( $V_{ext}$ ) de modifier le champ électrique présent dans les puits quantiques. On définit  $V_{ext}$  comme positif si la diode est polarisée en direct. Les mesures présentées ici sont faites à tension suffisamment basse pour ne pas injecter électriquement de porteurs.

L'évolution de l'émission en fonction de la tension électrique appliquée est illustrée à la figure 7.6. La température et le flux sont ajustés pour que la phase I soit présente pour une tension externe nulle. De la même manière que pour le flux ou la température, la tension est déterminante pour la phase adoptée par l'émission. Dans le cas présent, la température et le flux ont été choisis pour que l'émission adopte la phase I à  $V_{ext} = 0$ . Il est à noter cependant que l'émission est "proche" de la transition.

Au fur et à mesure que la polarisation en inverse ( $V_{ext} < 0$ ) augmente, l'amplitude du pic  $\Delta_I$  diminue progressivement. L'énergie de ce pic augmente d'abord d'une fraction significative de la largeur du pic puis se stabilise au-delà d'environ -5 V. Lorsque  $V_{ext} < 0$ , l'émission demeure dans la phase I.

Sous polarisation directe, l'émission se déplace vers les basses énergies et se déforme. À la plus grande polarisation directe (4.95 V), le maximum d'émission est centré à environ 2.56 eV. Pour des tensions intermédiaires, l'émission est très

---

<sup>4</sup>La phase I est observée à bas flux. Étant donné d'une part que le flux critique diminue rapidement lorsque la température diminue (chapitre 8) et d'autre part que l'intensité de l'émission diminue lorsque la température augmente, il est très difficile d'obtenir l'évolution en température de la phase I à partir des températures les plus basses.

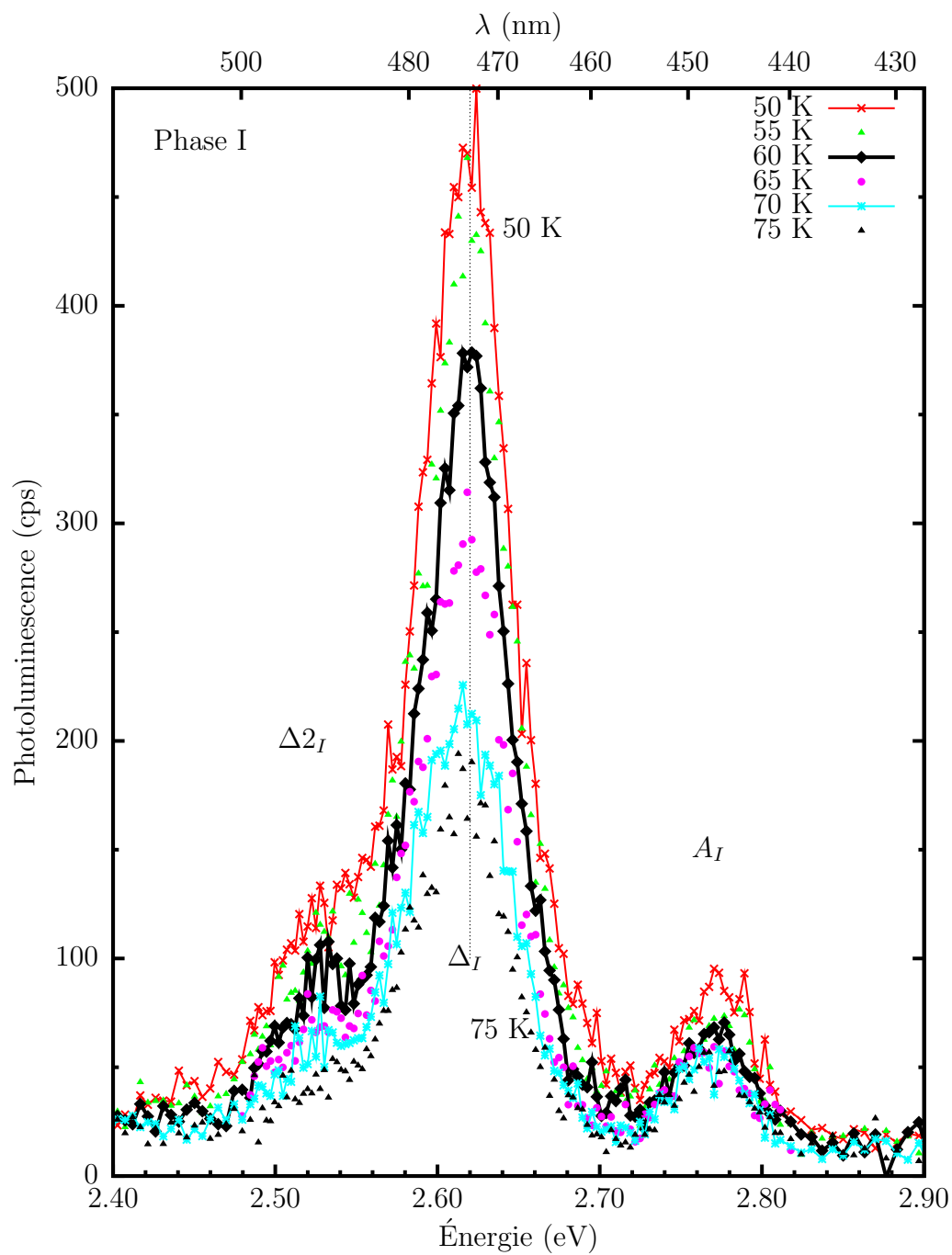


FIG. 7.4: Photoluminescence en fonction de la température dans la phase I. Échantillon e98.  $E_{exc} = 3.542$  eV(puits).  $P_{exc} = 3.23 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

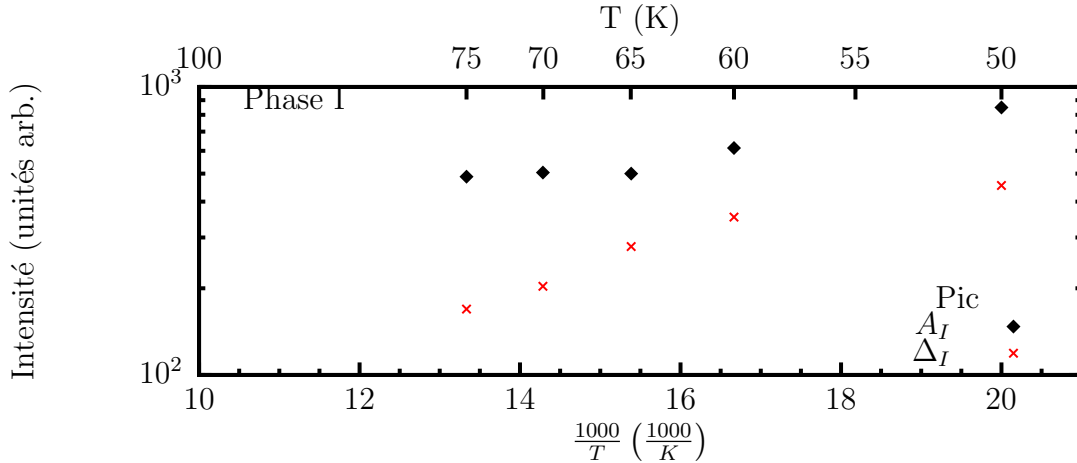


FIG. 7.5: Intensité des pics en fonction de la température (graphique d'Arrhenius). Échantillon : e98a.  $E_{exc} = 3.54$  eV (puits).  $T = 50$  K.

large et semble contenir deux composantes. Plus la tension augmente, plus la composante à 2.56 eV (pic  $C_{II}$ ) augmente et le pic  $\Delta_I$  diminue. En comparant les courbes à  $V_{ext} > 0$  à l'émission à 50 K de la figure 8.10, on constate que la polarisation directe tend à ramener l'émission dans la phase II. La tension directe favorise donc les pics de la phase II au détriment de ceux de la phase I.

### 7.5.1 Effet du champ électrique intrinsèque

Les données de la figure 7.6 ont été modélisées afin de caractériser l'effet de  $V_{ext}$  sur les pics dans la phase I. La figure 7.7 montre l'énergie et l'intensité du pic  $\Delta_I$  en fonction de  $V_{ext}$ . On considère comme référence  $V_{ext} = 0$ . Le pic se déplace rapidement vers les hautes énergies lorsque  $V_{ext} < 0$ . Ce déplacement est de l'ordre de 15 meV. Dans un même temps, l'intensité du pic chute : elle diminue de moitié à la tension négative maximale.

On peut interpréter cette dépendance envers la tension électrique appliquée par son effet indirect sur les champs électriques dans les puits quantiques. La section 1.9 décrit l'effet d'une tension électrique appliquée sur notre type d'échantillon (diode p-i-n). La tension électrique appliquée modifie le champ électrique dans les puits quantiques ce qui modifie les niveaux d'énergie dans ceux-ci par QCSE (section 1.8). Selon cette interprétation, l'augmentation de l'énergie d'émission est attribuable à l'annulation du champ électrique dans les puits quantiques. Selon la figure 7.7 cette condition est atteinte à  $-8 \pm 2$  V. Le décalage maximal

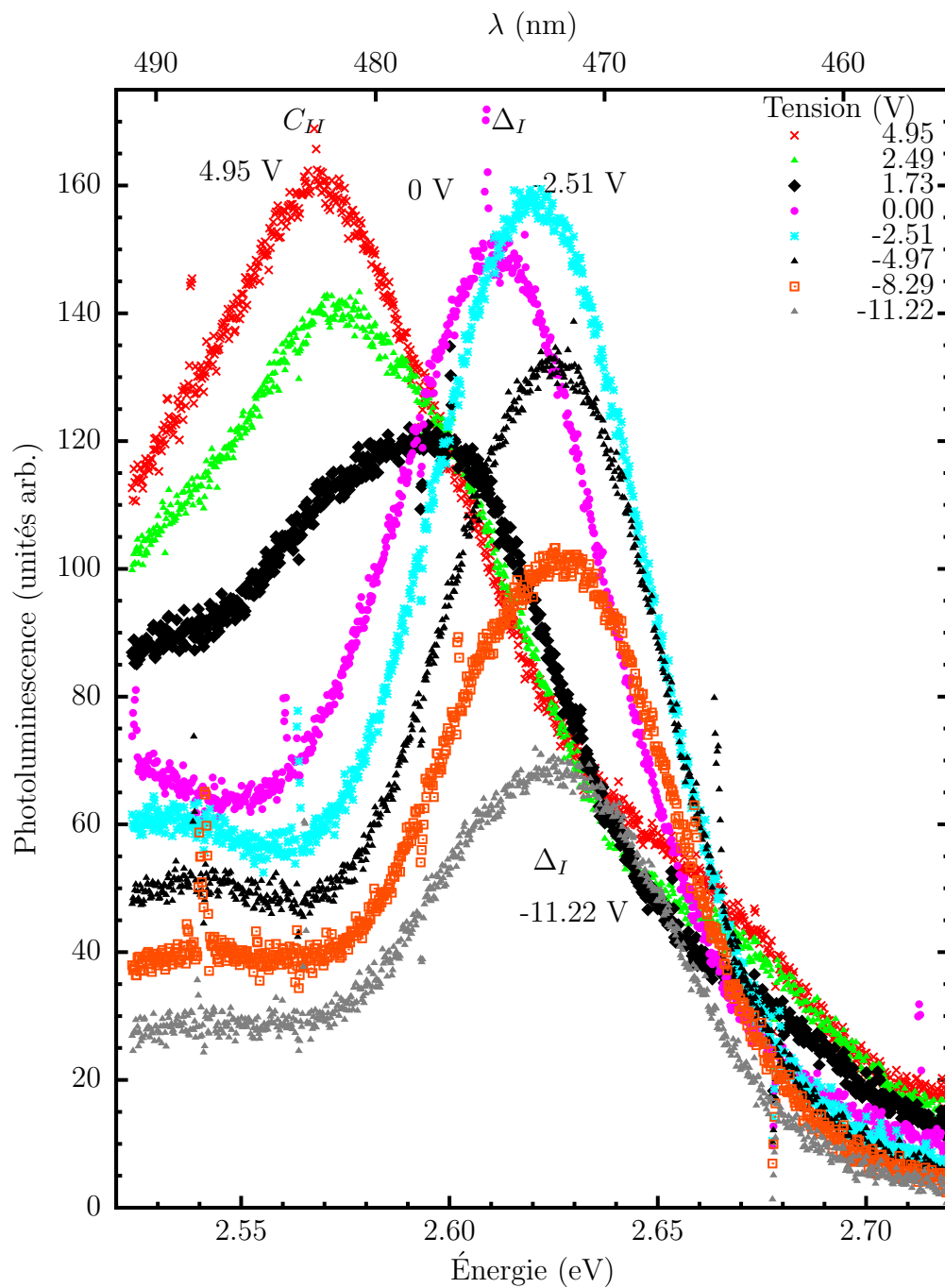


FIG. 7.6: Évolution de l'émission dans la phase I en fonction de la tension externe ( $V_{ext}$ ). Échantillon e98a. Excitation :  $1.00 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.542$  eV (puits).  $T = 60$  K.

vers les hautes énergies (à partir d'une tension nulle) représente donc l'effet du champ électrique intrinsèque sur l'émission des puits quantiques. Selon la figure, le champ électrique dans les puits quantiques (sous tension nulle) fait diminuer l'énergie d'émission des puits d'environ 15 meV.

Selon cette interprétation, l'énergie d'émission devrait diminuer à nouveau lorsque  $V_{ext}$  est suffisamment grande (en négatif). Une telle observation permettrait de valider cette interprétation. Malheureusement, la plage de la tension utilisée n'est pas suffisamment grande pour vérifier cette prédiction.

La diminution de l'intensité des pics en polarisation inverse est cohérente avec l'interprétation présentée plus haut. À mesure que l'on augmente la polarisant en inverse, la largeur effective de la barrière diminue. La fuite par effet tunnel des porteurs dans la barrière augmente donc rapidement ce qui fait diminuer la recombinaison radiative dans les puits quantiques (section 1.9.2).

La variation d'énergie du pic  $\Delta_I$  sous polarisation négative permet d'évaluer l'effet des champs électriques intrinsèques sur l'énergie d'émission dans les puits quantiques. Selon les mesures présentées ici cet effet serait d'environ 15 meV. La section 4.2.2 présente une telle comparaison pour le pic A et conclut que l'effet des champs électriques est de 10 à 20 meV. Les deux manières d'évaluer l'effet des champs électriques dans les échantillons (par modification directe des champs électriques et par écrantage par des porteurs) donnent donc des résultats cohérents. On peut donc utiliser ce résultat pour caractériser l'émission à plus haut flux (phase II).

## 7.6 Répliques phononiques

L'émission dans la phase I a été modélisée avec trois gaussiennes indépendantes (annexe V) pour une grande variété de conditions expérimentales.<sup>5</sup> Les résultats montrent que la différence d'énergie entre ces pics ( $E_{\Delta_I} - E_{\Delta_{2I}}$ ) est toujours égale à  $E_{LO}$ , l'énergie du phonon LO dans le GaN. On trouve également que le rapport de l'intensité de ces deux pics vaut  $I_{\Delta_{2I}}/I_{\Delta_I} \approx 0.2$  indépendamment des conditions expérimentales. Le pic  $\Delta_{2I}$  est donc attribué à la réplique phononique du pic  $\Delta_I$ . On remarque d'ailleurs que l'intensité relative de ces deux pics est conforme

---

<sup>5</sup>De nombreux résultats relatifs à la phase I sont également illustrés au chapitre 8.

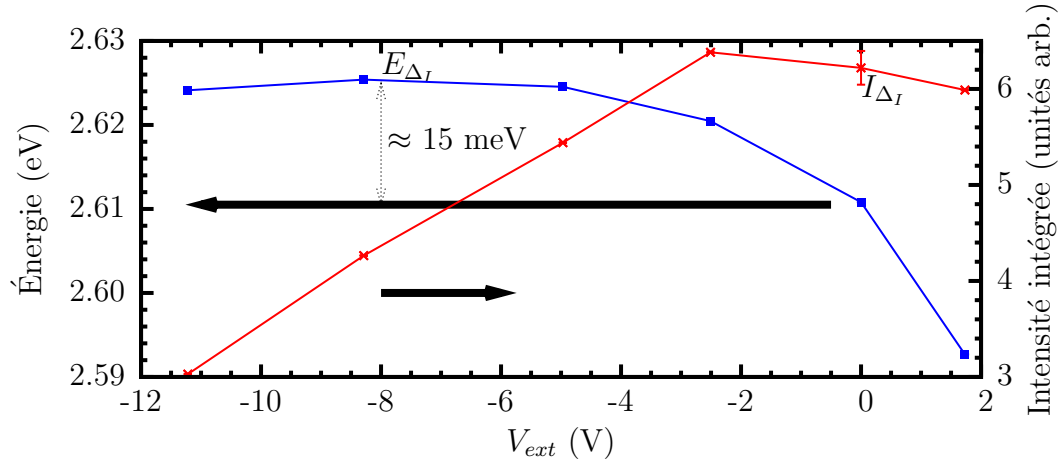


FIG. 7.7: Énergie ( $E_{\Delta_I}$ ) et intensité ( $I_{\Delta_I}$ ) du pic  $\Delta$  en fonction de la tension externe ( $V_{ext}$ ). Données extraites de la figure 7.6. Échantillon e98a. Excitation :  $1.00 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.542$  eV(puits).  $T = 60$  K.

à celles répliques phononiques dans le InGaN à cette énergie (figure 4.5). On retrouve donc les même liens entre les pics d'émission qu'à la section 4.6.3.

## 7.7 Résumé

Les pics de la phase I sont indépendants du flux. L'énergie et la forme du pic  $\Delta_I$  semblent changer vers les hauts flux, mais il est difficile de déterminer s'il s'agit d'un effet physique de la transition ou de l'apparition de nouveaux pics. Les mesures indiquent qu'il n'y a pas de changement majeur de l'émission en température pour les pics  $\Delta_I$  et  $A_I$ . L'énergie d'activation thermique des états associés au pic  $\Delta_I$  est de 10-25 meV. La tension électrique appliquée aux bornes de l'échantillon permet de modifier l'énergie du pic  $\Delta_I$ . Lorsque la tension est négative, l'énergie augmente d'au plus environ 15 meV. C'est la contribution des champs électriques à l'énergie d'émission dans les puits quantiques. Le pic  $\Delta_{2I}$  est la réplique phononique du pic  $\Delta_I$ .

Bien que ses pics aient des caractéristiques simples, il n'est pas évident de déterminer la nature de l'émission de la phase I. Le chapitre 8, qui décrit la transition de la phase I vers la phase II (I  $\rightarrow$  II), propose une interprétation du pic  $\Delta_I$  en terme d'états chargés.



## CHAPITRE 8

### DIAGRAMME DE PHASE DE L'ÉMISSION

On a décrit précédemment de manière indépendante le comportement de l'émission à bas flux (phase I, chapitre 7) et à haut flux (phase II, chapitre 4). Excepté pour le pic A, le comportement des pics est très différent d'une phase à l'autre. Ce chapitre se concentre sur les conditions régnant à la jonction entre ces deux phases. Les paramètres explorés sont : le flux de l'excitation, la température et la tension appliquée sur l'échantillon. On trouve que le flux critique (qui fait passer de la phase I à la phase II) dépend de la température. La relation particulière entre ces deux paramètres et l'influence de la tension électrique sur l'émission nous pousse à proposer un lien entre des centres électriquement chargés et le pic  $\Delta_I$ .

Afin d'alléger la lecture, on note  $I \rightarrow II$  la transition de la phase I à la phase II.

#### 8.1 Flux

La phase adoptée par l'émission dépend de manière critique de l'intensité de l'excitation (flux). Les chapitres précédents étudient le comportement des pics de chaque phase en fonction du flux, mais "loin" de la transition entre celles-ci. On y a constaté que l'intensité de tous les pics varie linéairement avec le flux. En dehors de ce point commun, ils réagissent très différemment sous modification du flux. Cette section se penche sur le comportement des pics en fonction du flux lorsque celui-ci est "près" de la transition entre les phases.

La figure 8.1 illustre l'évolution de l'émission en fonction du flux (DE). Sur cette figure, chaque courbe est normalisée par le flux.

À basse DE, l'émission est dominée par un pic ( $\Delta_I$ ) : c'est la phase I décrite au chapitre 7. En augmentant la DE, dans la phase I, et à l'approche d'un seuil critique, la largeur de l'émission augmente subitement. C'est la transition vers la phase II qui est elle-même dominée par deux pics ( $B_{II}$  et  $C_{II}$ ) et décrite au chapitre 4.

Le seuil critique est défini comme la DE maximale où on discerne clairement le pic  $\Delta_I$  (courbe à  $6.44 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  sur la figure). En général, une augmentation de 25% de la DE au-dessus du seuil critique donne un spectre d'émission très large et sans structure (courbe à  $8.10 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Cette caractéristique est probablement causée par la présence simultanée des pics des deux phases ( $B_{II}$ ,  $\Delta_I$ ,  $C_{II}$ ,  $\Delta 2_I$  et  $D_{II}$ ). Une seconde augmentation de 25% (soit une augmentation de 60% au-dessus du seuil) permet d'identifier clairement le pic  $C_{II}$  et un épaulement correspondant au pic  $B_{II}$  (courbe à  $1.02 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

Le pic A est présent quelle que soit le flux ( $A_I = A_{II}$ ). Il n'y a pas de transition de phase pour celui-ci. On peut donc attribuer ce pic à un seul processus indépendant du flux.

L'attribution des autres pics est moins claire. Ces pics ( $B_{II}$ ,  $C_{II}$ ,  $D_{II}$ ,  $\Delta_I$  et  $\Delta 2_I$ ) sont relativement larges par rapport à leur différence d'énergie respective. De plus, ils changent (ou semblent changer) considérablement près de la transition. Il est donc difficile de déterminer ce qui advient de ces pics à la transition.

L'intensité du pic  $\Delta_I$  varie linéairement avec la DE dans la phase I (section 7.3). Ce pic n'est cependant pas présent dans la phase II (on peut modéliser la phase II sans ce pic, section 3.4). Deux possibilités sont à envisager un modèle de saturation et un modèle de filiation.

### 8.1.1 Modèle de saturation

Il est possible, premièrement, que les centres d'émission associés au pic  $\Delta_I$  soient complètement occupés, saturés, au-delà du seuil critique. Dans ce cas, une plus grande concentration de porteurs, liée à une augmentation de la DE, ne mène pas à une augmentation de l'intensité de ce pic. Ne pouvant pas trouver de "centres  $\Delta_I$ " libres, les porteurs excédentaires se dirigent vers d'autres centres, associés aux pics de la phase II. C'est un modèle de "saturation".

Connaissant la dynamique de recombinaison du pic  $\Delta_I$ , on pourrait évaluer la densité de centres associés à celui-ci. La transition I  $\rightarrow$  II (seuil critique) correspond à l'injection d'une densité de porteurs égale à celle des centres. Si on utilise le temps de vie moyen déduit à la section 5.2.4 (70 ns), la DE au seuil

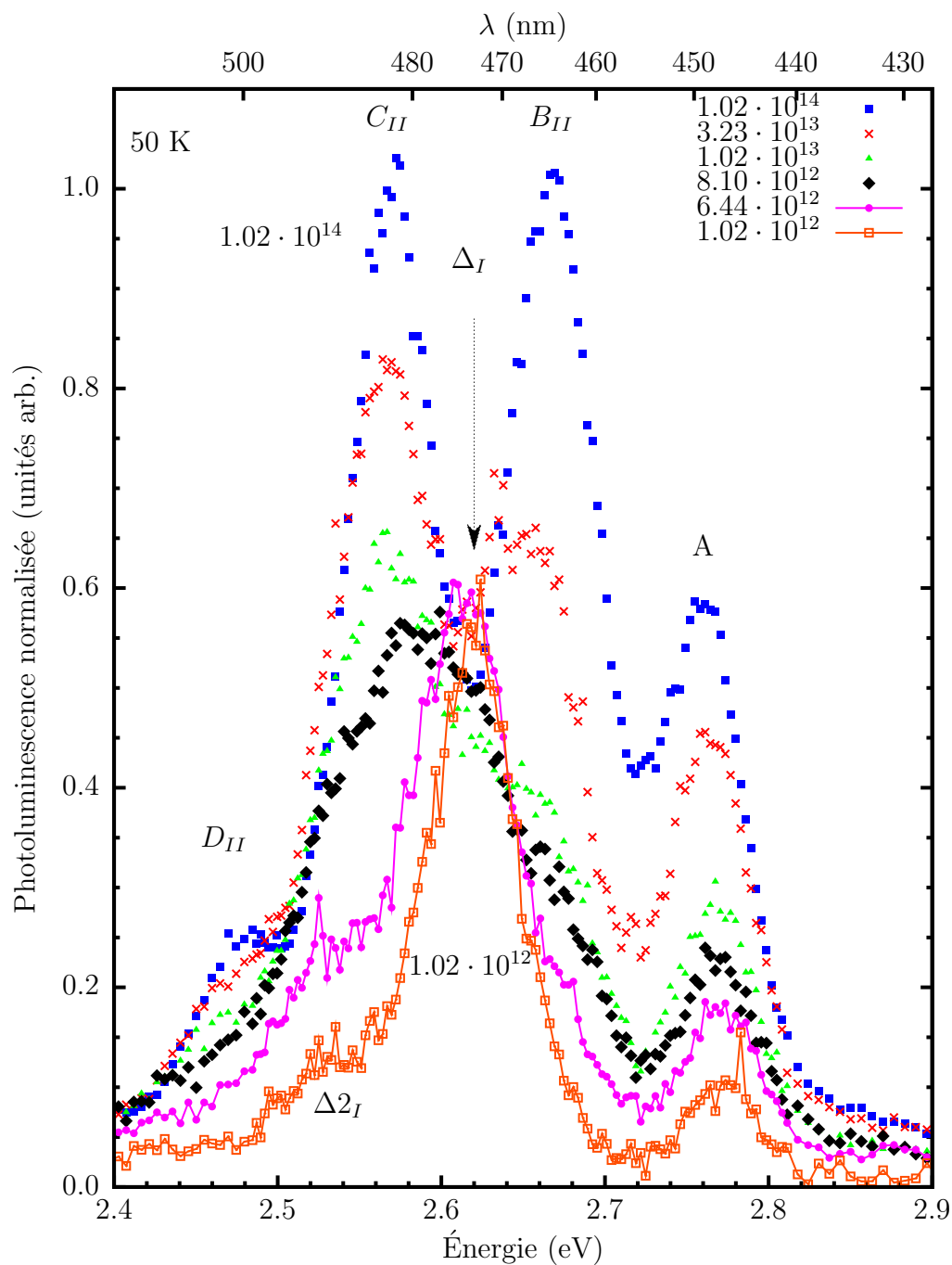


FIG. 8.1: Évolution de la photoluminescence en fonction du flux ( $\text{photons cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Chaque courbe a été normalisée par le flux. Les points reliés par des droites correspondent à l'émission dans la phase I. Échantillon : e98a.  $E_{exc} = 3.542 \text{ eV}$ (barrière).  $T = 50 \text{ K}$ .

( $6 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) et le coefficient d'absorption des puits quantiques ( $\approx 5\%$ )<sup>1</sup>, on trouve une densité de centres (associés au pic  $\Delta_I$ ) égale à environ  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ .

Le point faible de cette estimation réside dans l'estimation du temps de vie des porteurs qui n'est pas connu pour le pic  $\Delta_I$ . Cependant, compte tenu des caractéristiques de la dynamique des autres pics (chapitre 5), le temps de vie réel n'est certainement pas plus court qu'un ordre de grandeur que celui utilisé ici (le cas échéant, cela ferait augmenter la densité estimée de centres d'un ordre de grandeur). En fait, le temps de vie réel des porteurs dans les centres  $\Delta_I$  est probablement plus long que celui dans les états associés à la phase II.<sup>2</sup> En conséquence, la densité de centres  $\Delta_I$  estimée est probablement une borne inférieure.

Dans l'hypothèse où  $I \rightarrow II$  est provoquée par une saturation d'états, on doit s'interroger sur les raisons qui font que les porteurs vont peupler préférentiellement les états de la phase I plutôt que ceux de la phase II. Normalement, l'existence simultanée de plusieurs états radiatifs se traduit par la présence simultanée des pics associés dans l'émission. On devrait donc observer un changement progressif d'une phase à l'autre. Ce n'est pas ce qui est observé : une augmentation de seulement 60% de la DE suffit à passer d'une phase à l'autre sans qu'il n'y ait de coexistence entre celles-ci. Ceci n'est possible que si le coefficient de capture des états de la phase I est beaucoup plus grand que celui de la phase II. Autrement dit, tant qu'il y a des états de la phase I libres, les porteurs photogénérés sont capturés par ceux-ci, au détriment des états de la phase II.

Sur la base du très grand coefficient de capture de la phase I, nous proposons qu'un état chargé électriquement puisse être impliqué dans l'émission du pic  $\Delta_I$ . La section 8.6.1 discute des implications d'une telle interprétation.

### 8.1.2 Modèle de filiation

Une deuxième possibilité à considérer est qu'il y ait une modification, une transition, dans la nature des états. Il s'agirait d'une transition de la configu-

---

<sup>1</sup>Le coefficient d'absorption dans les puits quantiques est calculé à la section 7.2

<sup>2</sup>Étant donné que le pic  $\Delta_I$  (phase I) semble saturer à partir d'un certain flux, contrairement aux pics de la phase II, il est raisonnable de poser que le temps de vie radiatif est beaucoup plus grand dans la phase I que dans la phase II.

ration du potentiel électronique induite par les charges elles-mêmes. Selon cette interprétation, les pics de la phase I “donnent naissance” à ceux de la phase II. Il s’agit des mêmes états, mais modifiés par un mécanisme encore non identifié. C’est un modèle de **“filiation”**.

Les sections suivantes, qui étudient la modification des conditions nécessaires à la transition I → II sous diverses conditions expérimentales, permettent de mieux cerner les implications de ces deux interprétations possibles de cette transition.

### 8.1.3 Modèle “porteurs orphelins”

Enfin, il est possible que le pic  $\Delta_I$  soit lié à la présence de porteurs “orphelins” dans un des puits quantiques. On peut penser, par exemple, à l’éjection d’un électron d’une paire électron-trou par effet Auger. De par sa nature, l’incidence de l’effet Auger dépend de la densité de porteurs. Ainsi, il devient de plus en plus présent à forte concentration. De plus, ce mécanisme de recombinaison ayant un effet sur la dynamique de recombinaison, il serait nécessaire, pour vérifier son existence, d’étudier l’effet de la puissance d’excitation sur la dynamique temporelle.

### 8.1.4 Modes d’une cavité optique

La section 8.1 montre que le flux de l’excitation est déterminant pour le nombre de pics d’émission présent pour l’échantillon étudié. Il serait possible, par l’effet des porteurs photogénérés, que l’indice de réfraction soit modifié par le flux.

La région active de l’échantillon étudié (e98) est constituée de puits quantiques. Ceux-ci sont “entourés” des barrières et de la couche tampon de GaN qui est elle-même déposée sur le substrat de saphir. La différence d’indice de réfraction entre l’air et le GaN et entre le GaN et le saphir est suffisamment grande pour créer une cavité Fabry-Pérot (section 3.5). L’existence de cette dernière implique donc que certaines longueurs d’onde sont favorisées dans la cavité optique. L’émission de l’échantillon est donc modulée.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Les différences d’indice de réfraction entre les puits et les barrières, les régions dopées ou pas, ne sont pas suffisamment grandes pour induire de correction notable dans les modes permis dans la cavité. De plus, les puits et les barrières ( $\approx 15$  nm) sont de taille beaucoup plus petite

Jiang et coll. [78] ont étudié l'effet du flux sur l'émission d'une couche épitaxiale de InGaN. L'émission possède, à bas flux, un seul pic (figure 8.2a). Au fur et à mesure que le flux augmente, ce pic se déplace vers les hautes énergies. À partir d'un flux critique (ici vers  $0.5 I_0$ ), le pic unique disparaît complètement pour laisser la place à deux pics. Selon ces auteurs, ces deux pics sont "corrélés" ce qui signifie qu'ils ont le même comportement. Ils sont donc associés au même processus de recombinaison. Le changement de régime s'opère sur une plage très restreinte : une variation du flux de l'ordre de 10% est suffisante pour basculer d'un régime à l'autre (figure 8.2b).

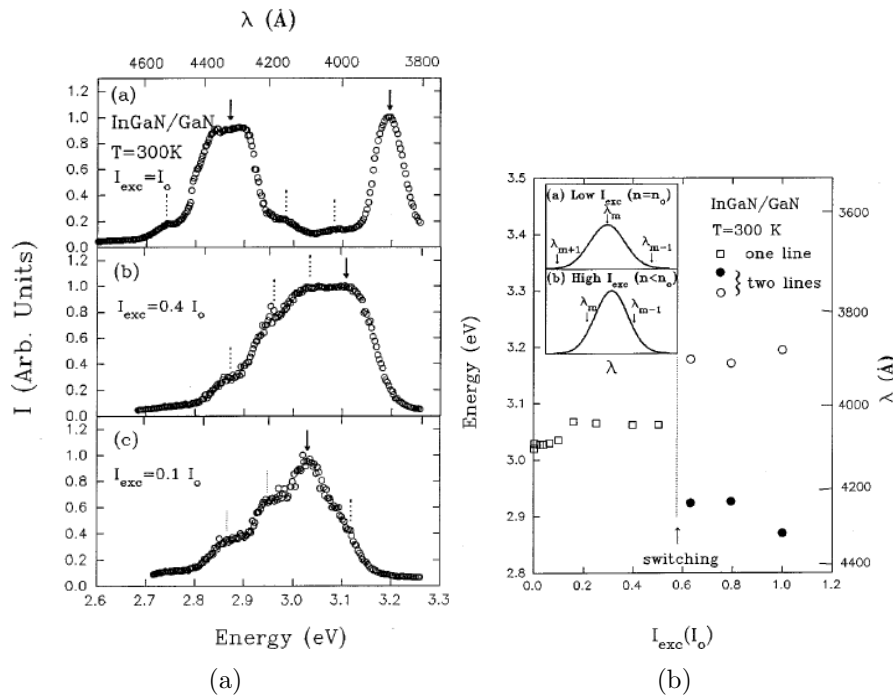


FIG. 8.2: a) Évolution de l'émission d'une couche épaisse InGaN/GaN en fonction du flux. b) Énergie des pics d'émission en fonction du flux. Tiré de [78].

L'explication retenue est que l'augmentation du flux change l'indice de réfraction de la cavité ce qui se reflète sur les modes permis. Au-delà d'un certain seuil, deux modes sont autorisés ce qui implique l'apparition d'un pic supplémentaire.

Le comportement observé par les auteurs possède des points communs avec ce que l'on observe sur nos échantillons. L'existence d'un changement de régime est aussi observée sur l'échantillon e98, et ce, dans une plage très réduite de flux.

que les longueurs d'onde impliquées ( $\approx 450$  nm). La cavité est donc considérée, à cet égard, comme une couche uniforme de GaN.

Le pic unique à bas flux laisse la place à deux pics ; l'un à plus basse énergie et l'autre à plus haute énergie.

Cependant, même s'il semble y avoir un point commun entre les caractéristiques de la transition observée par Jiang et coll. et dans nos échantillons, de nombreuses différences sont présentes.

Premièrement, les deux pics observés par les auteurs sont dits "corrélés". Pour nos échantillons, les deux pics présents à grand flux ( $B_{II}$  et  $C_{II}$ ) ne sont pas corrélés (chapitre 4) : ils possèdent une nature distincte (comportement face au flux, à l'énergie de l'excitation, à la température, etc.).

Ensuite, les résultats rapportés par les auteurs indiquent que le pic unique se modifie continuellement avec le flux. Nos résultats montrent que l'énergie (et la largeur) du pic unique ( $\Delta_I$ ) n'est pas influencée par le flux (section 7.3).

Cette explication ne semble pas compatible avec nos observations. En effet, les conditions expérimentales présentes dans les expériences de Jiang et coll. sont très différentes de celles de nos mesures. Les premières provoquent la formation d'un plasma électrons-trous étant donné la forte injection. Dans nos échantillons, on se place au contraire dans un régime à très faible injection.

Cependant, il faut rappeler que les expériences menées par les auteurs sont faites à température ambiante. Ceci implique l'utilisation d'un plus grand flux afin de compenser les processus non radiatifs. De plus, ces expériences sont faites dans un échantillon volumique ce qui le prive de confinement quantique. Nos mesures sont faites à basse température ce qui limite les recombinaisons non radiatives. Les structures actives de nos échantillons sont constituées de puits quantiques (et possiblement même de points quantiques). Le confinement ainsi assuré limite donc les flux nécessaires à l'atteinte d'un plasma électrons-trous. Il n'est donc pas aisé de comparer les concentrations de porteurs. Par contre, même si les densités locales de porteurs sont favorisées, pour nos échantillons, à plus faible flux, ce n'est pas cette densité qui est importante. En effet, le modèle proposé par les auteurs implique une modification de l'indice de réfraction d'une portion significative de la cavité optique. Ainsi, même si les nanostructures que nous étudions favorisent la densité locale de porteurs. Les porteurs sont confinés dans une région très étroite de la cavité optique.

On peut également mentionner le fait que la différence d'énergie entre les pics de la phase II (de l'ordre de 90 meV) est très différente de celle entre les différents modes de la cavité (de l'ordre de 40 meV).

### Conclusion sur l'explication en terme de modes de cavité

Jiang et coll. montrent que l'augmentation du flux peut modifier les propriétés optiques de la cavité optique formée par l'échantillon. Suivant les conditions, il est ainsi possible d'observer un ou deux pics. La transition entre les deux régimes se fait sur une petite plage de flux. Bien que les résultats présentés par les auteurs semblent similaires à ceux que nous avons obtenus, il est peu probable, étant donnée la différence de régime d'excitation, que l'effet proposé ait un effet remarquable sur nos échantillons étant donné la différence de répartition spatiale des porteurs.

#### 8.1.5 Énergie des pics d'émission en fonction du flux

L'énergie de chaque pic en fonction du flux a été déterminée par modélisation (section 3.4). La figure 8.3 montre l'énergie des pics en fonction du flux à 50 K.<sup>4</sup> Comme observé précédemment (figure 8.1), on constate que seul le pic A peut être suivi de part et d'autre du flux critique. La figure 8.4 montre l'énergie des pics pour trois températures.

Les pics de la phase I ne sont pas vraiment affectés par le flux (section 7.3). De leur côté, les pics de la phase II se déplacent vers les hautes énergies, en énergie en fonction du flux. Les pics des deux phases ne semblent donc pas être reliés. À 50 K les pics ont, de part et d'autre de I→ II, des énergies bien différentes. Le pic  $\Delta_I$  est ainsi situé presque au milieu des pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$ . Les pics des deux phases réagissent différemment aux changements de flux (et de température). Tout porte donc à croire qu'il n'y a pas de corrélation entre les pics des deux phases. On retient donc le modèle de saturation au détriment du modèle de filiation.

---

<sup>4</sup>Il est à noter que seules les données expérimentales montrant la présence nette des pics ont été considérées dans la modélisation. En général, les mesures en fonction du flux comportent une mesure où le flux correspond à un mélange des phases I et I (voir par exemple la courbe à  $8.10 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  de la figure 8.1). Ces données ont été ignorées pour assurer la cohérence de l'ajustement des pics.



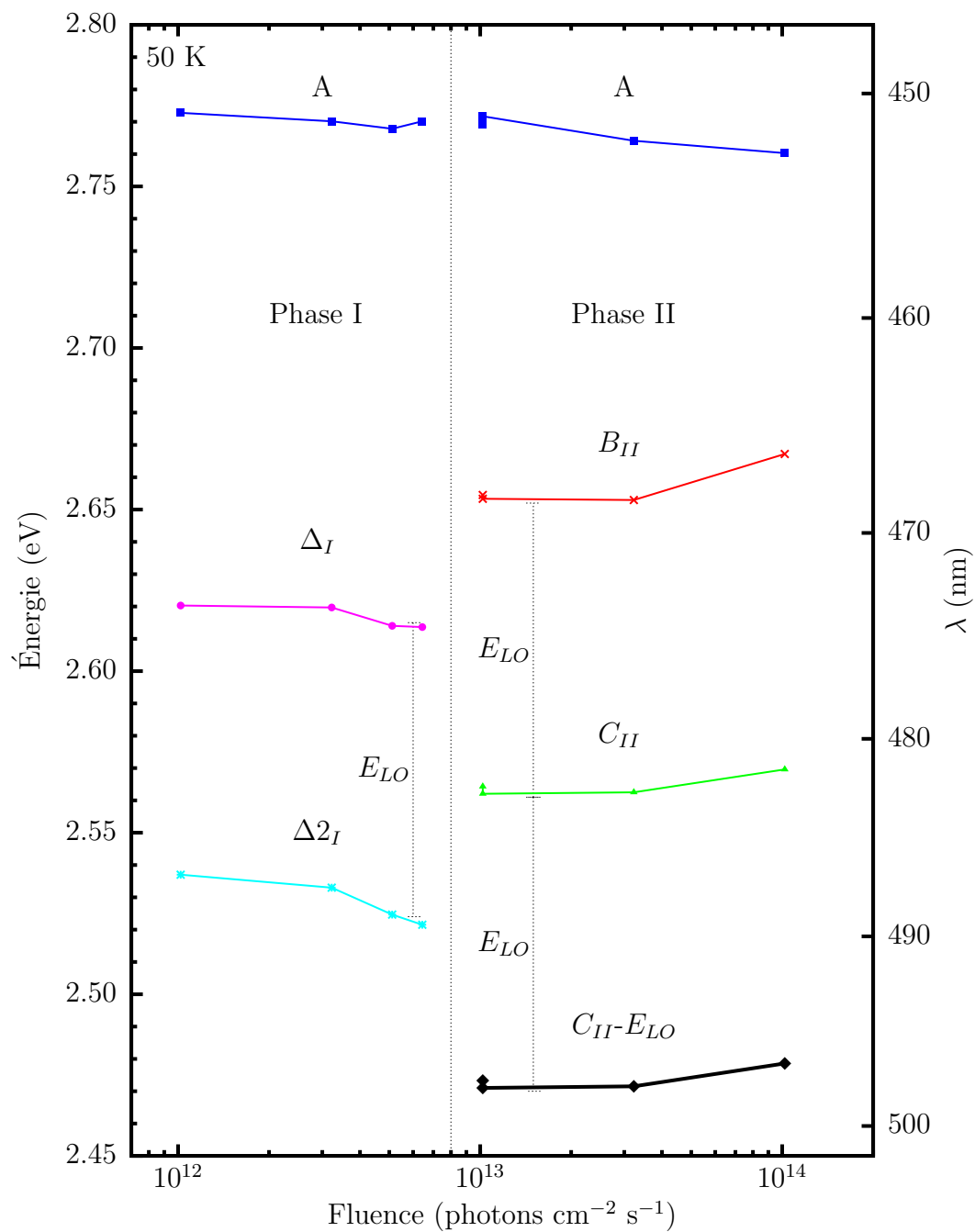


FIG. 8.3: Énergie des pics d'émission en fonction du flux. Échantillon e98a.  $E_{exc} = 3.542$  eV (barrière).  $T = 50$  K.

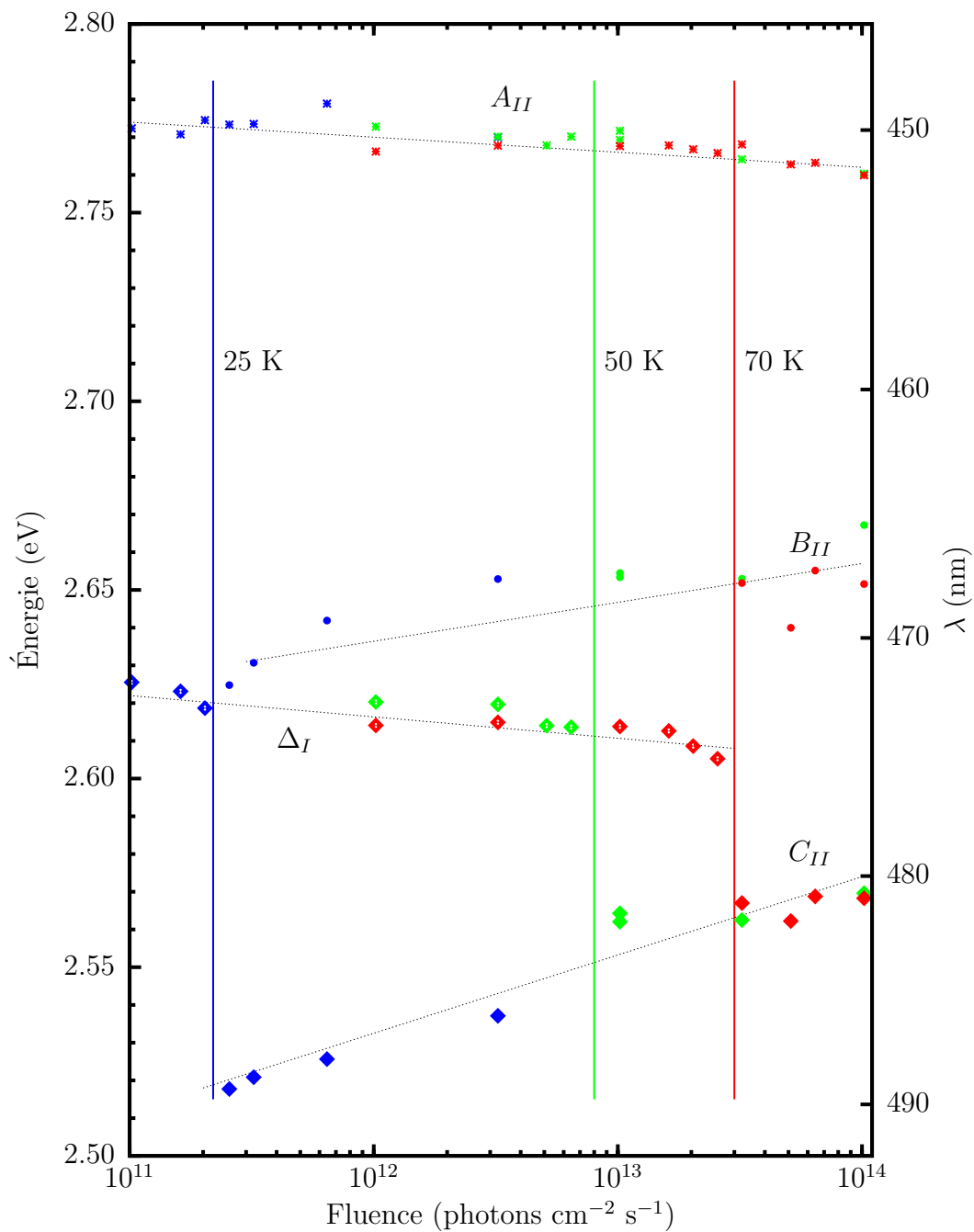


FIG. 8.4: Énergie des pics d'émission en fonction du flux et de la température. Chaque couleur correspond à une température bleu-25K, vert-50K, rouge-70K. Les lignes verticales correspondent au flux à la transition entre les deux phases pour chaque température. Les lignes pointillées indiquent la tendance de chaque pic d'émission.  $E_{exc} = 3.54$  eV (barrière).

### 8.1.6 Amplitude des pics en fonction du flux

L'amplitude des pics d'émission en fonction du flux (à 50 K) est illustrée à la figure 8.5. On constate, d'une part, que l'amplitude de  $\Delta_I$  "sature" à l'approche du flux critique. D'autre part, les pics  $B_{II}$  et  $\Delta_I$  ont des amplitudes similaires de part et d'autre du flux critique (figures 8.6). Cette observation va dans le sens du modèle de saturation : le seuil correspondant au flux nécessaire pour saturer complètement les états associés au pic  $\Delta_I$ . Au-delà, les porteurs photoinjectés peuplent d'autres états associés au pic  $B_{II}$ . En ajustant le flux au double du flux critique, on peuple tous les états  $\Delta_I$  disponibles et une quantité égale d'états  $B_{II}$ . Ainsi, en doublant le flux lorsque l'on se trouve au seuil (de  $6.3$  à  $10 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), l'amplitude du pic associé aux états nouvellement peuplés ( $B_{II}$ ) serait la même que celle associée aux états saturés ( $\Delta_I$ ) tel qu'observé (figure 8.6).

Bien que le modèle de saturation semble décrire l'intensité des pics  $\Delta_I$  et  $B_{II}$  de manière raisonnable près de  $I \rightarrow II$ , il n'explique pas l'origine du pic  $C_{II}$ . Le chapitre 7 décrit le pic  $\Delta_{2I}$  comme étant la réplique phononique de  $\Delta_I$ . Le chapitre 4 propose le même lien entre les pics  $D_{II}$  et  $C_{II}$ . La phase I possède donc deux pics indépendants et la phase II trois pics indépendants. On ne peut envisager facilement un modèle de filiation entre ces pics. Selon un tel modèle, le pic  $\Delta_I$  donnerait naissance aux deux pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$ . Or ceux-ci sont clairement indépendants et de nature distincte (un exemple particulièrement frappant de cela est illustré dans l'excitation de la photoluminescence de ceux-ci). Il n'y a donc pas d'évidence de filiation entre ces pics.

## 8.2 Température

La section précédente montre qu'à température constante l'émission peut adopter deux phases distinctes selon le flux. Il y a donc un seuil critique séparant les deux phases. Cette section montre qu'en plus du flux, la température est déterminante pour la phase adoptée par l'émission.

La figure 8.7 montre l'évolution de l'émission en fonction de la température pour un flux constant. L'émission adopte, à basse température, la phase II. Au fur et à mesure que la température augmente l'intensité des pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  diminue légèrement. À l'approche de  $I \rightarrow II$  (ici à 45 K), l'intensité des pics chute

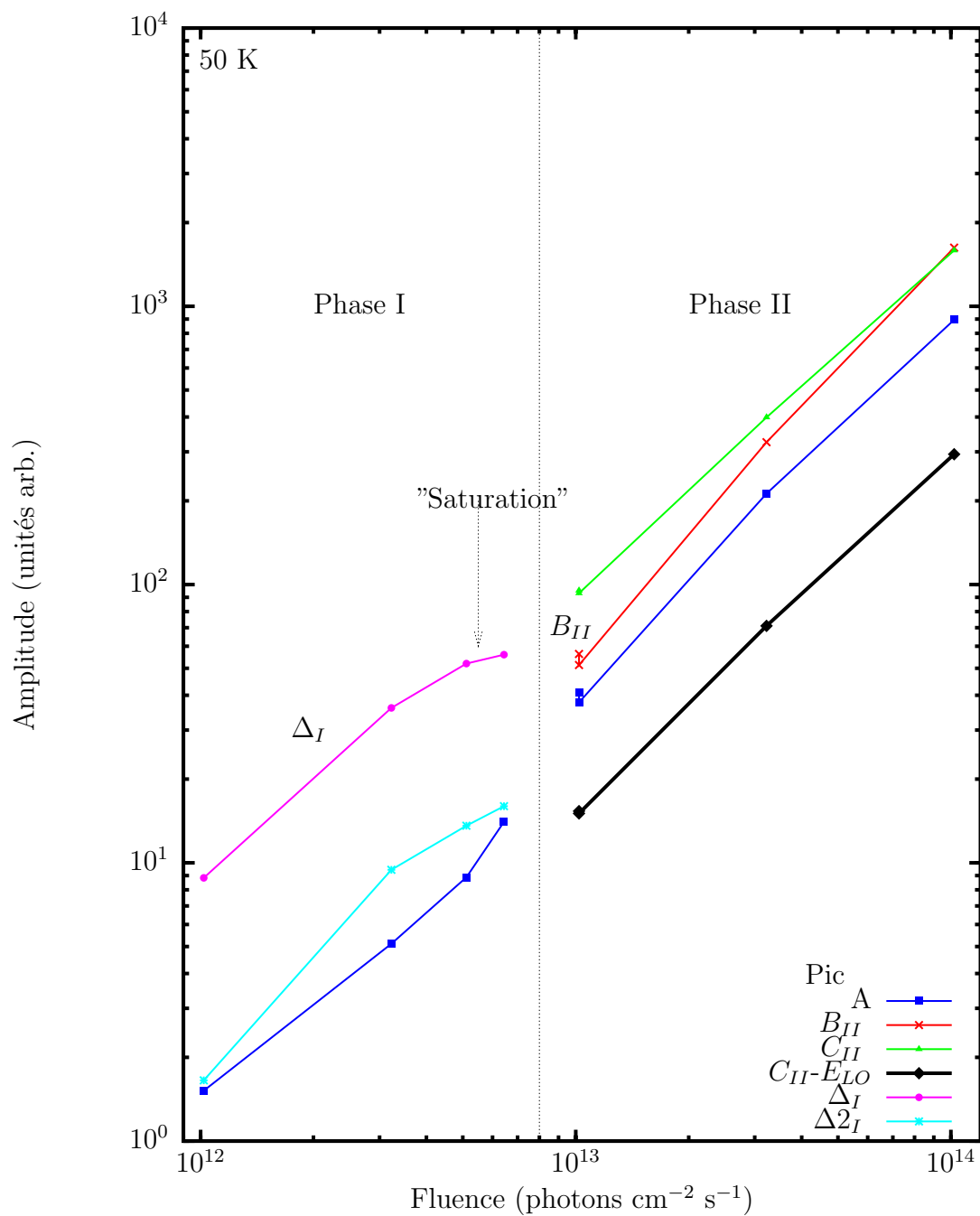


FIG. 8.5: Amplitude des pics d'émission en fonction du flux. Échantillon e98a.  $E_{exc} = 3.542$  eV (barrière).  $T = 50$  K.

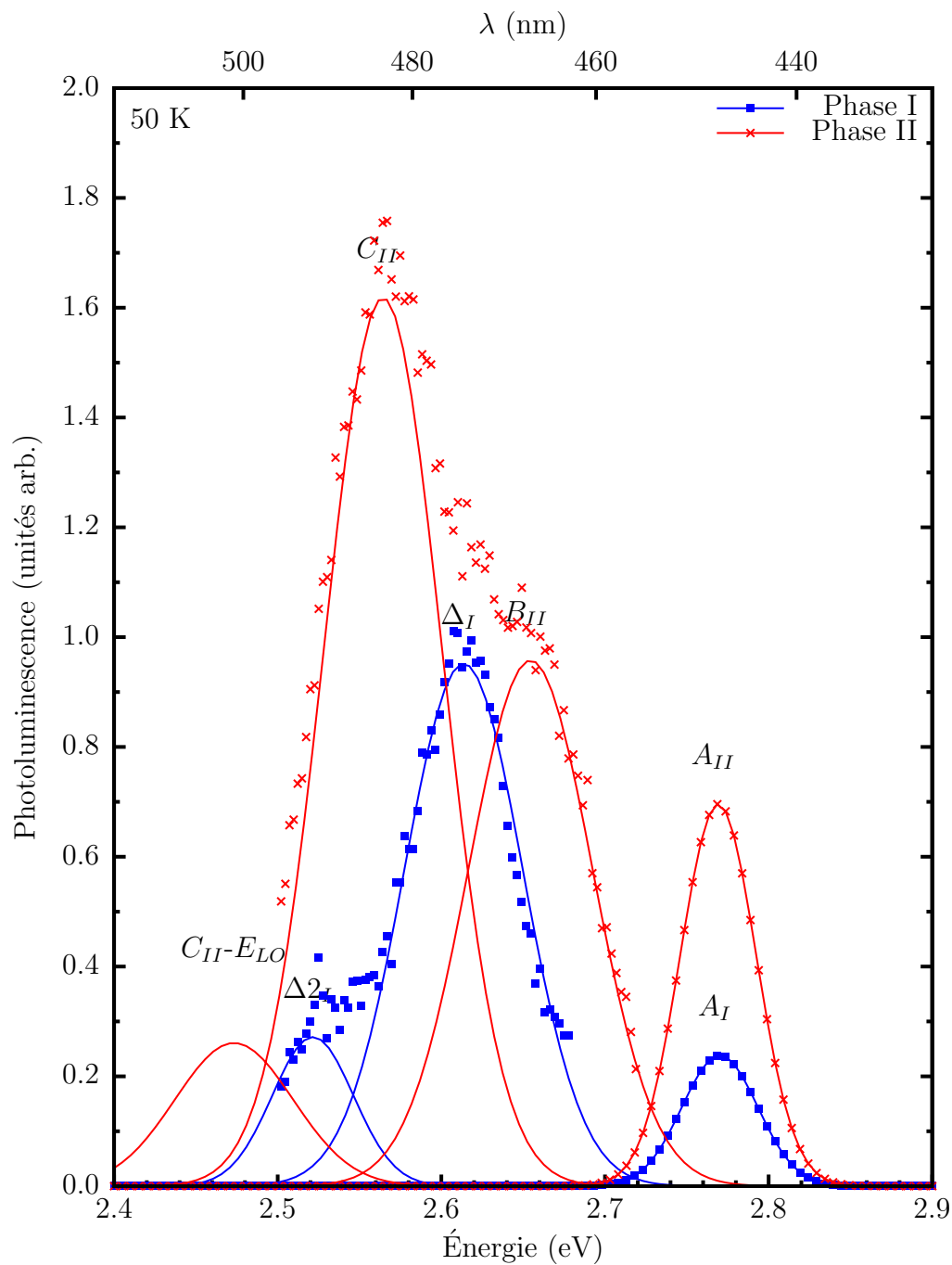


FIG. 8.6: Pics (ajustés) de l'émission dans la phase I ( $6.31 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) et la phase II ( $1.00 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Échantillon : e98a.  $E_{exc} = 3.542$  eV(barrière). T = 50 K.

rapidement et ceux-ci pics deviennent difficilement distinguables. Puis, à partir de 45 K et au-delà, la photoluminescence change radicalement et est formée principalement du pic  $\Delta_I$ . L'intensité des pics de la phase I diminue graduellement au fur et à mesure que la température augmente.<sup>5</sup>

La transition entre les deux phases se produit dans un intervalle de température de 5 à 7 K, soit un changement de l'ordre de 10%. Comme pour les mesures en fonction du flux (section 8.1), la transition se fait sur une plage relativement restreinte.

### 8.2.1 Énergie des pics en fonction de la température

Les pics de la photoluminescence ont été modélisés par des gaussiennes (section 3.4) afin de caractériser l'énergie et l'amplitude des pics d'émission en fonction de la température. La figure 8.8 montre l'évolution de l'énergie des pics en fonction de la température.

L'énergie du pic A ne change pas de façon significative sur la gamme de températures étudiées. Ceci est conforme à la variation de la bande interdite du matériau massif.<sup>6</sup>

Sur la figure, le déplacement du pic  $B_{II}$  est rapide lorsque la température change. Entre 20 et 35 K<sup>7</sup> il se déplace vers les basses énergies de 10-15 meV. Dans la même plage de température, mais plus loin de la transition (à plus haut flux) (figure 4.11), le déplacement est d'au plus 3-4 meV. Le pic  $B_{II}$  se déplace plus rapidement (vers les basses énergies) en température si le flux est voisin du flux critique. Bien qu'imprécises, ces observations semblent indiquer que les pics  $B_{II}$  et  $\Delta_I$  sont liés. Bien que qualitativement la transition se fasse rapidement,

---

<sup>5</sup>On peut remarquer que le comportement des pics en fonction de la température, c'est-à-dire la façon dont on passe de la phase II à la phase I, semble similaire à ce qui a déjà été observé au chapitre 4 (figure 4.10). Il est probable qu'il s'agisse de deux phénomènes distincts. En effet, la modification des pics observés à la figure 4.10 se fait sur une plage d'au moins 15 K. Toutes les transitions I → II observées dans ce chapitre se font dans un intervalle de 5 K. Ce point n'est cependant pas complètement résolu. Il se pourrait par exemple que la transition "s'adoucisse" à plus haute température. Nous proposons de reprendre les mesures de la figure 4.10 (photoluminescence de la phase II en fonction de la température) à plus haut flux (au moins dix fois plus) pour vérifier ce point.

<sup>6</sup>Sur la figure 8.8, la variation relative de la bande interdite en température du GaN a été tracée pour fin de comparaison.

<sup>7</sup>On exclut l'émission à 40 K étant donné qu'à cette température le pic  $B_{II}$  n'est qu'un épaulement ce rend la détermination de sa position moins précise.

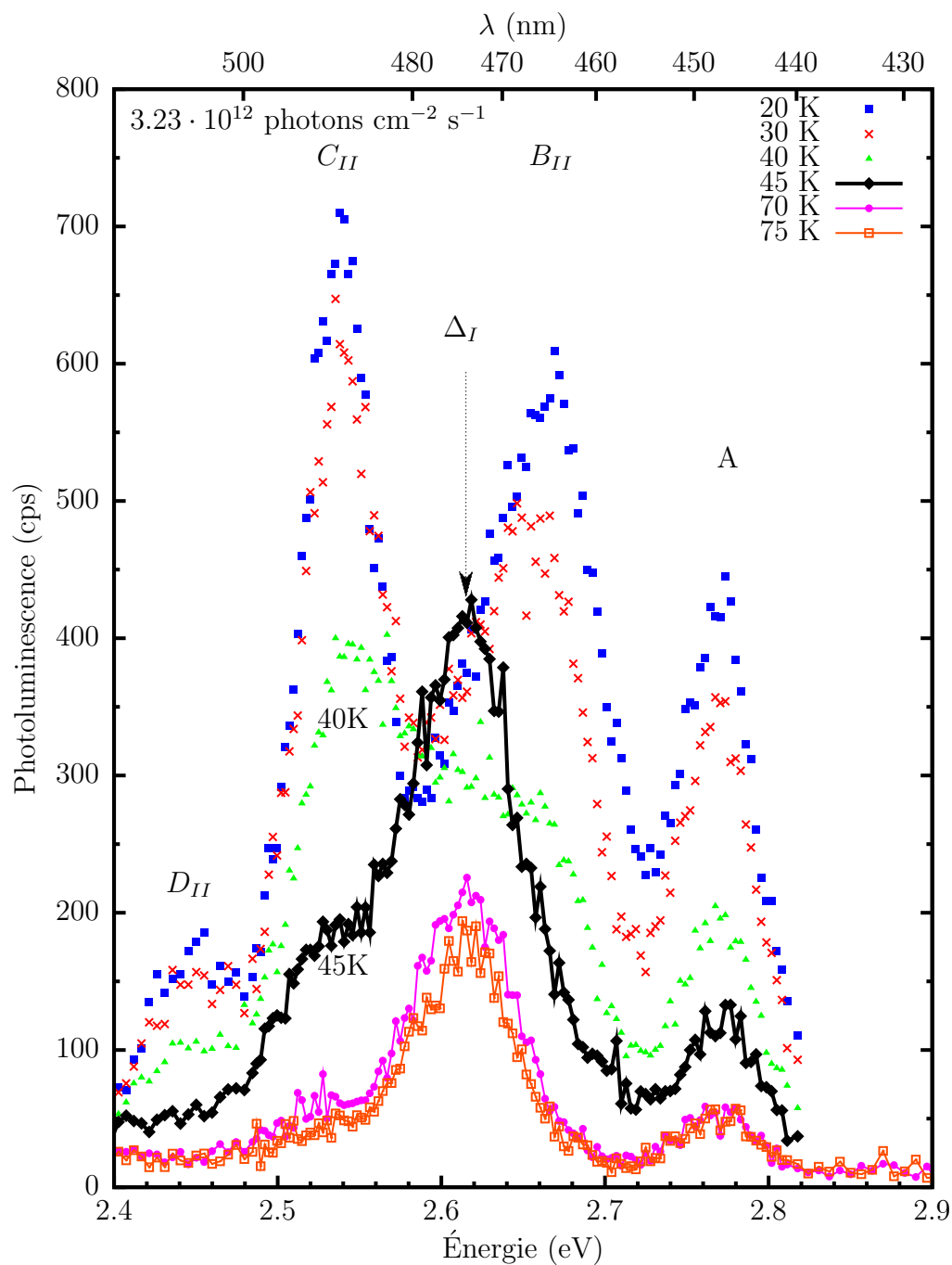


FIG. 8.7: Évolution de la photoluminescence en fonction de la température. La transition entre les phases I et II (I  $\rightarrow$  II) se produit à 40-45K. Les courbes dont les points successifs sont reliés par une ligne correspondent à la phase I. Flux :  $3.23 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ . Échantillon : e98a.  $E_{exc} = 3.54$  eV (barrière).

de subtils changements semblent se mettre en place bien avant celle-ci. Comme si, lors de la transition  $I \rightarrow II$  le pic  $B_{II}$  émergeait du pic  $\Delta_I$ .

### 8.2.2 Amplitude des pics en fonction de la température

L'amplitude des pics en fonction de la température est tracée à la figure 8.9. Pour tous les pics, elle diminue constamment au fur et à mesure que la température augmente.

Les données suggèrent que le pic  $\Delta_I$  augmente d'amplitude juste au-dessus de la transition. Bien que cette observation soit basée sur la mesure d'une seule température, ici 45 K, cet effet est reproductible et a été observé à de nombreuses reprises. La figure 8.10 illustre l'évolution de la photoluminescence pour le même échantillon, mais à un autre flux. Ici  $I \rightarrow II$  se produit à plus haute température (55 K), mais les caractéristiques demeurent les mêmes : le pic  $\Delta_I$  augmente d'amplitude juste au-dessus de la transition. On peut voir cet effet en comparant la courbe à 50 K et celle à 55 K.

### 8.2.3 Discussion

On peut remarquer que les conditions critiques, qui placent l'émission à la transition entre les deux phases, dépendent à la fois de la température et du flux. C'est-à-dire que le flux critique dépend de la température. Par exemple, pour les figures 8.7 et 8.10 une augmentation d'un facteur trois du flux se traduit par un changement d'une dizaine de degrés dans la température de transition entre les phases. Ceci est utilisé à la section suivante pour établir un "diagramme de phase" de l'émission.

On peut comparer l'évolution de l'intensité des pics d'émission en fonction de la température pour deux flux différents. À la figure 8.9 le flux est tel que l'émission passe vers la phase II aux alentours de 45K. De son côté, à la figure 4.9 (chapitre 4) le flux est plus grand ce qui fait que l'on est toujours dans la phase II. Dans le premier cas (bas flux), les pics perdent 50% de leur intensité entre 20 et 40 K. Dans le deuxième cas (grand flux), lorsque l'on est loin des conditions de la transition, l'intensité à 40 K n'a diminué que de 20% par rapport à ce qu'elle était à 20 K. Il est donc évident que les pics d'une phase se comportent différemment



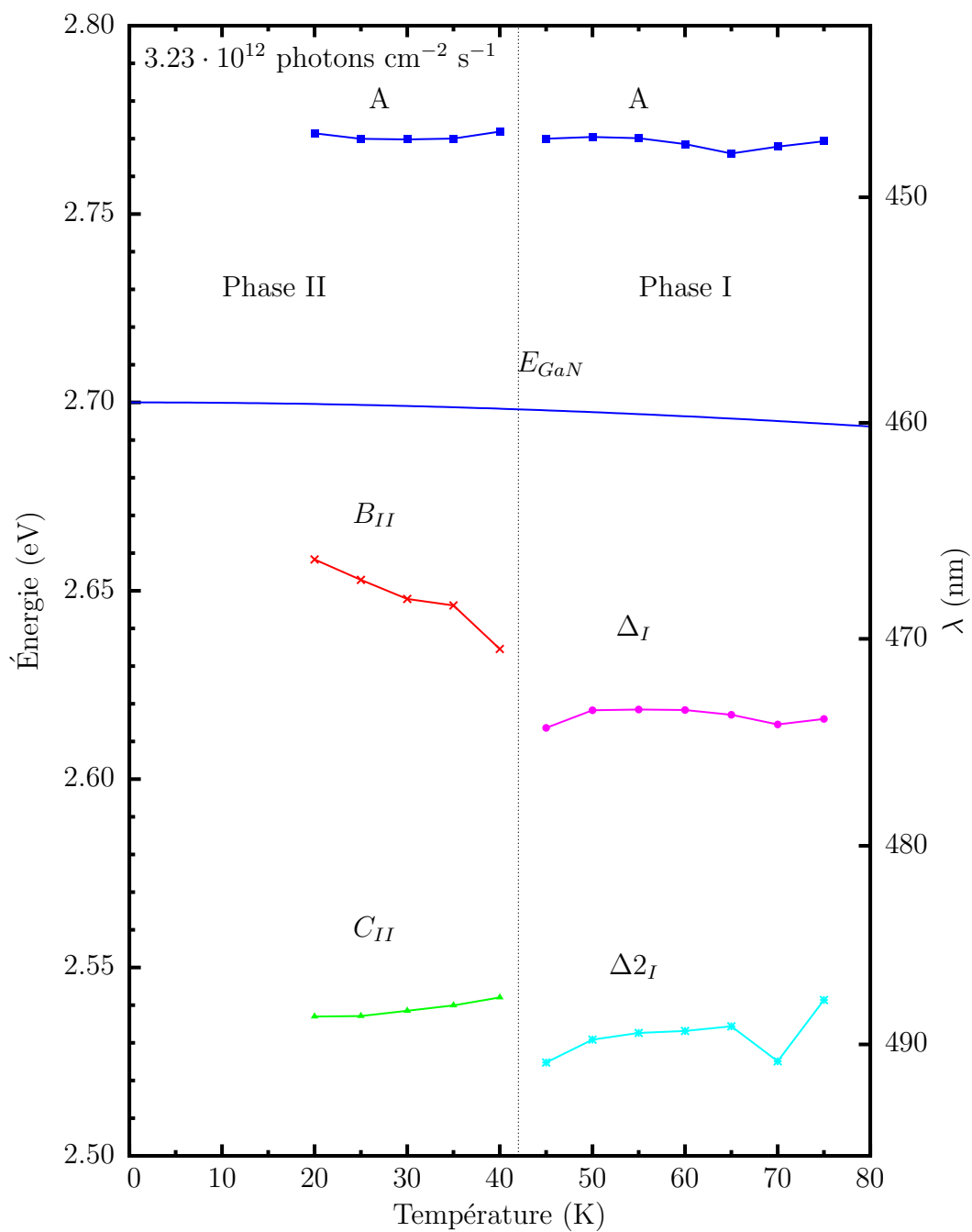


FIG. 8.8: Énergie des pics en fonction de la température.  $E_{GaN}$  représente la variation relative de l'énergie de la bande interdite du GaN en fonction de la température [79]. Échantillon : e98a. Excitation :  $3.23 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.542$  eV (barrière).

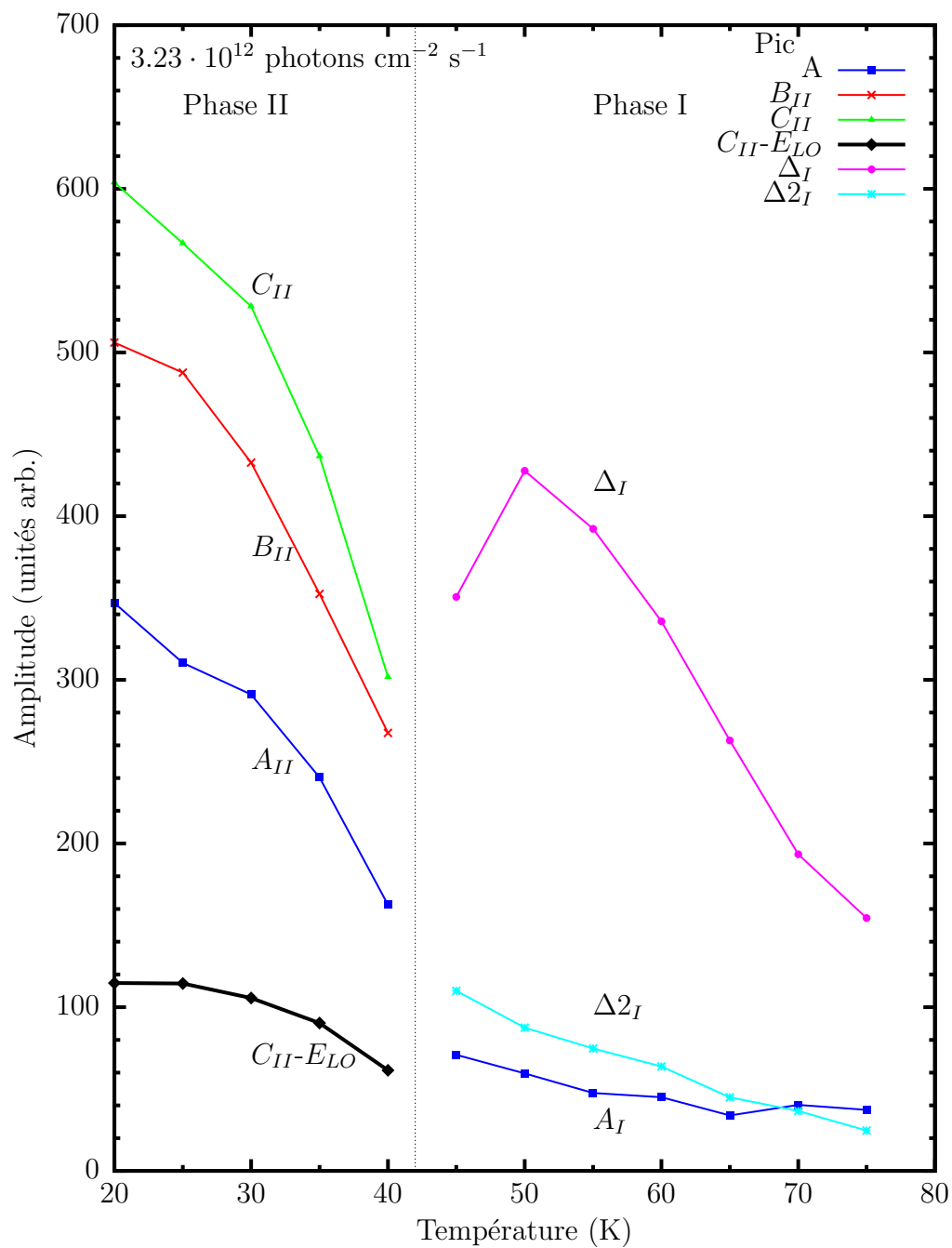


FIG. 8.9: Amplitude des pics en fonction de la température. Échantillon : e98a. Excitation :  $3.23 \cdot 10^{12}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $E_{exc} = 3.542$  eV (barrière).

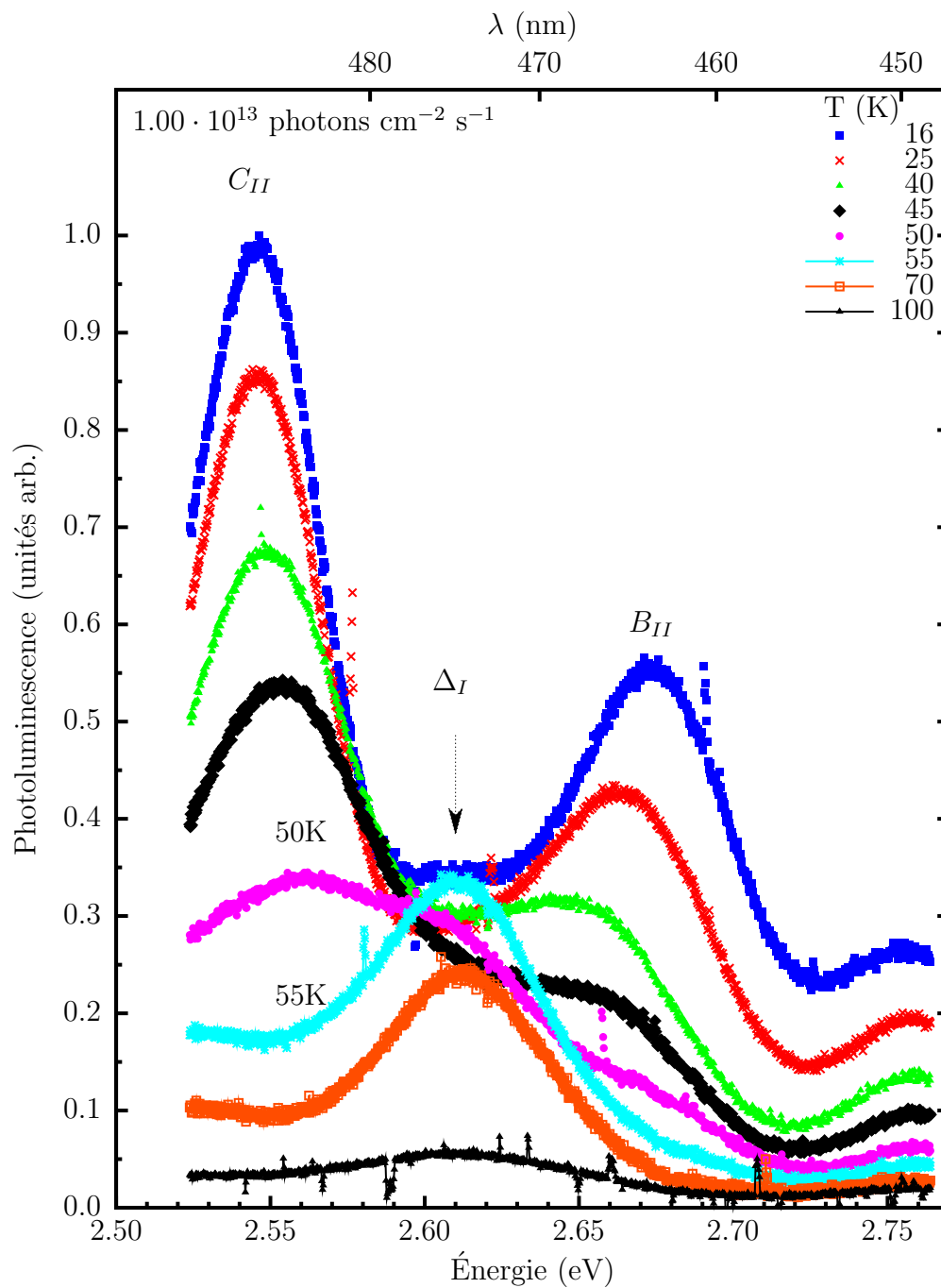


FIG. 8.10: Évolution de la photoluminescence en fonction de la température. La transition entre les phases I et II ( $I \rightarrow II$ ) se produit à 50-55K. Échantillon : e98a. Flux :  $1.00 \cdot 10^{13} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .  $E_{exc} = 3.542 \text{ eV}$  (barrière).

sous modification de la température selon le flux.

Bien qu'en apparence la transition I  $\rightarrow$  II se produise rapidement (en flux et en température), une analyse plus poussée montre que certaines modifications se mettent en place lorsque l'on s'approche de la transition. Bien que subtil, cet effet indique que le modèle de saturation ne serait pas aussi simple que décrit précédemment. L'augmentation de l'amplitude du pic  $\Delta_I$  juste au-dessus de la transition mériterait des mesures supplémentaires. On peut l'interpréter comme le transfert des porteurs de la phase II vers la phase I par activation thermique. Les états associés à la phase II n'étant plus occupés, les porteurs sont redirigés vers le pic  $\Delta_I$ . C'est ce qui explique cette augmentation.

### 8.3 Diagramme de phase

Les sections précédentes montrent que la phase adoptée par l'émission dépend à la fois de la température et du flux. Le seuil critique étant défini comme le flux maximal où on discerne clairement le pic  $\Delta_I$ , la figure 8.11 montre l'évolution du seuil critique en fonction de la température. On constate qu'il augmente rapidement quand la température augmente.

On suppose que l'émission provient d'états saturés, complètement remplis. L'intensité de l'émission d'états saturés ( $I_{PL}$ ) est proportionnelle au nombre d'états accessibles ( $N_{loc}$ ) ainsi qu'au taux de recombinaison radiative :

$I_{PL} = N_{loc}/\tau_r$ . À basse température, le flux critique double environ tous les 5 K. Il est peu vraisemblable que le temps de vie radiatif diminue en conséquence en quelques degrés. Il est plus raisonnable d'interpréter l'augmentation du flux critique en température par le nombre d'états accessible ( $N_{loc}$ ).

Sur la figure, la courbe pleine montre un ajustement selon la fonction d'Arrhenius  $A(1 + Ce^{-E_{act}/kT})$ . On trouve  $C = 3867$  ce qui indique que la partie exponentielle de cette expression domine largement la constante. Le seuil critique augmente donc pratiquement exponentiellement avec l'inverse de l'énergie thermique. En utilisant une relation linéaire entre le flux et l'intensité du pic  $\Delta_I$  ( $I_\Delta$ ) on trouve  $E_{act} = 19.7$  meV.

Suivant le modèle de saturation, les états associés au pic  $\Delta_I$  sont créés par activation thermique avec une énergie d'environ 20 meV. C'est l'énergie qu'il faut

pour créer de nouveaux états  $\Delta_I$  en augmentant la température. On peut donc imaginer les états  $\Delta_I$  comme préexistants à basse température mais inaccessibles aux porteurs. Un exemple d'un tel état est un dopant ionisé : la concentration de dopants ionisés augmente avec la température.

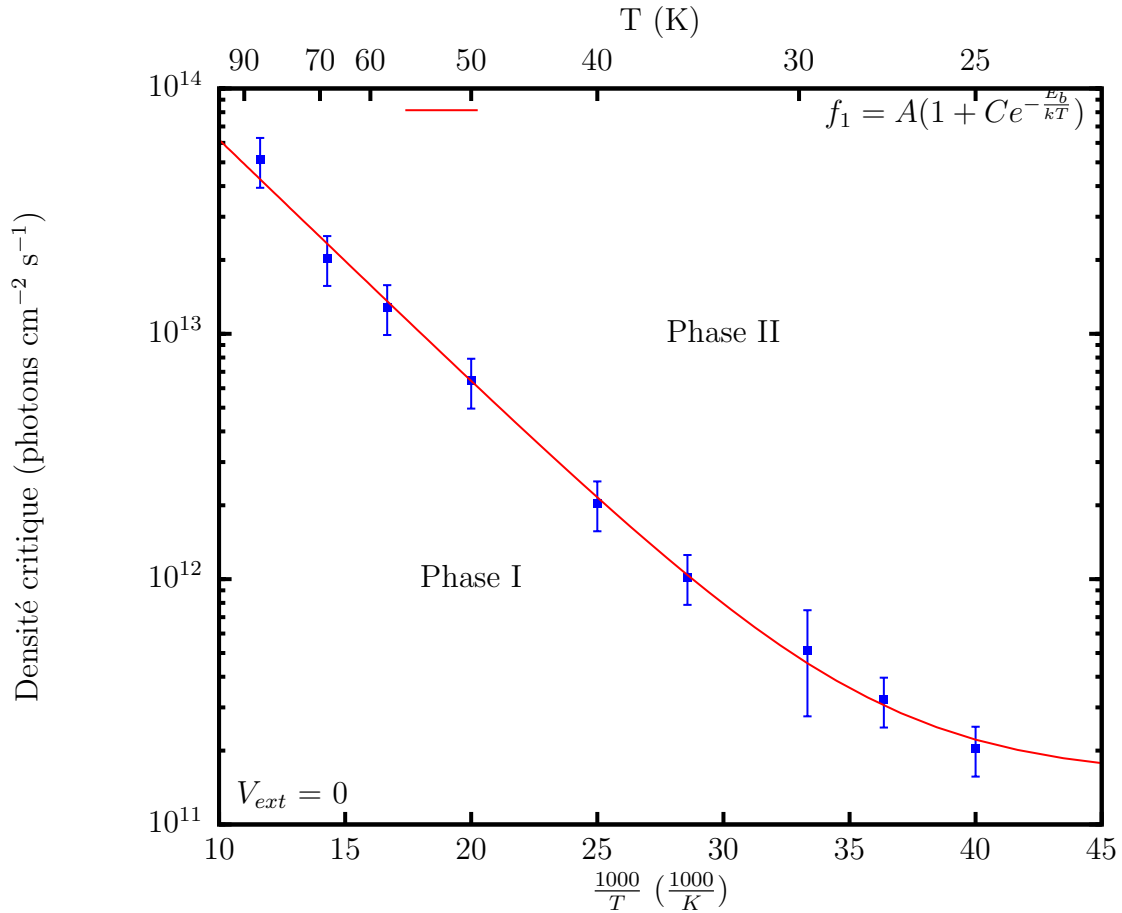


FIG. 8.11: Flux à la transition de phase en fonction de l'inverse de la température. Fonction d'ajustement :  $A(1 + Ce^{-E_{act}/kT})$  où  $C = 3867$  et  $E_{act} = 19.7$  meV. Échantillon : e98a.  $E_{exc} = 3.54$  eV (barrière).

#### 8.4 Tension externe

Les sections précédentes explorent les caractéristiques des pics d'émission sous changement de température et de flux et établissent un diagramme de phase. Ces mesures ont été réalisées sans polarisation électrique externe. L'échantillon e98a étant doté de contacts, il est possible de mesurer l'émission sous application d'une tension électrique aux bornes du dispositif. Cette section montre l'effet d'une tension externe sur l'émission de cet échantillon. Il est à noter que les tensions

utilisées ne sont pas suffisamment grandes pour permettre l'électroluminescence. L'émission détectée est donc exclusivement liée à la photo-excitation.

On note une tension comme positive si la jonction pn est polarisée en direct.

#### 8.4.1 Émission dans la phase I

La section 7.5 montre qu'en polarisant l'échantillon en direct on peut faire passer l'émission de la phase I vers la phase II.

#### 8.4.2 Émission dans la phase II

La figure 8.12 montre l'évolution de l'émission en fonction de  $V_{ext}$  lorsque celle-ci se trouve initialement ( $V_{ext} = 0$ ) dans la phase II. Comparativement aux données présentées à la section 7.5 (figure 7.7), la température est la même, mais le flux est plus grand ce qui permet d'être dans la phase II sans polarisation.

En augmentant la tension inverse appliquée, l'intensité des pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$  diminue progressivement jusqu'à  $V_{ext} = -7.2V$ . Au-delà l'intensité de l'émission diminue rapidement pour le pic  $B_{II}$ , qui semble disparu à  $-9.1 V$ . Le pic  $C_{II}$  diminue moins rapidement, mais est sensiblement diminué à  $-11.22 V$ . À la polarisation inverse maximale, l'émission n'est plus du tout la même est suggère plutôt un retour de la phase I.

Une polarisation inverse diminue donc grandement l'émission des pics de la phase II. On a vu plus haut que le pic  $\Delta_I$  est aussi affecté par la polarisation inverse, mais d'une façon moins marquée. En polarisant en inverse on peut donc provoquer la transition de la phase II vers la phase I.

#### 8.4.3 Diagramme des phases en fonction de la tension électrique

En mesurant la photoluminescence en variant systématiquement la fluence (à température et tension externe constantes), il a été possible de mesurer le flux critique de l'excitation en fonction de la tension externe. La figure 8.13 (valide à 60 K) montre que le flux critique augmente au fur et à mesure que la polarisation inverse augmente.<sup>8</sup> Ceci est une conséquence directe des observations précédentes :

---

<sup>8</sup>Les mesures de cette figure ont été faites à 60 K. Étant donné que la phase adoptée dépend aussi de la température (figure 8.11), le diagramme de phase en fonction de la tension électrique serait différent si l'on changeait la température.

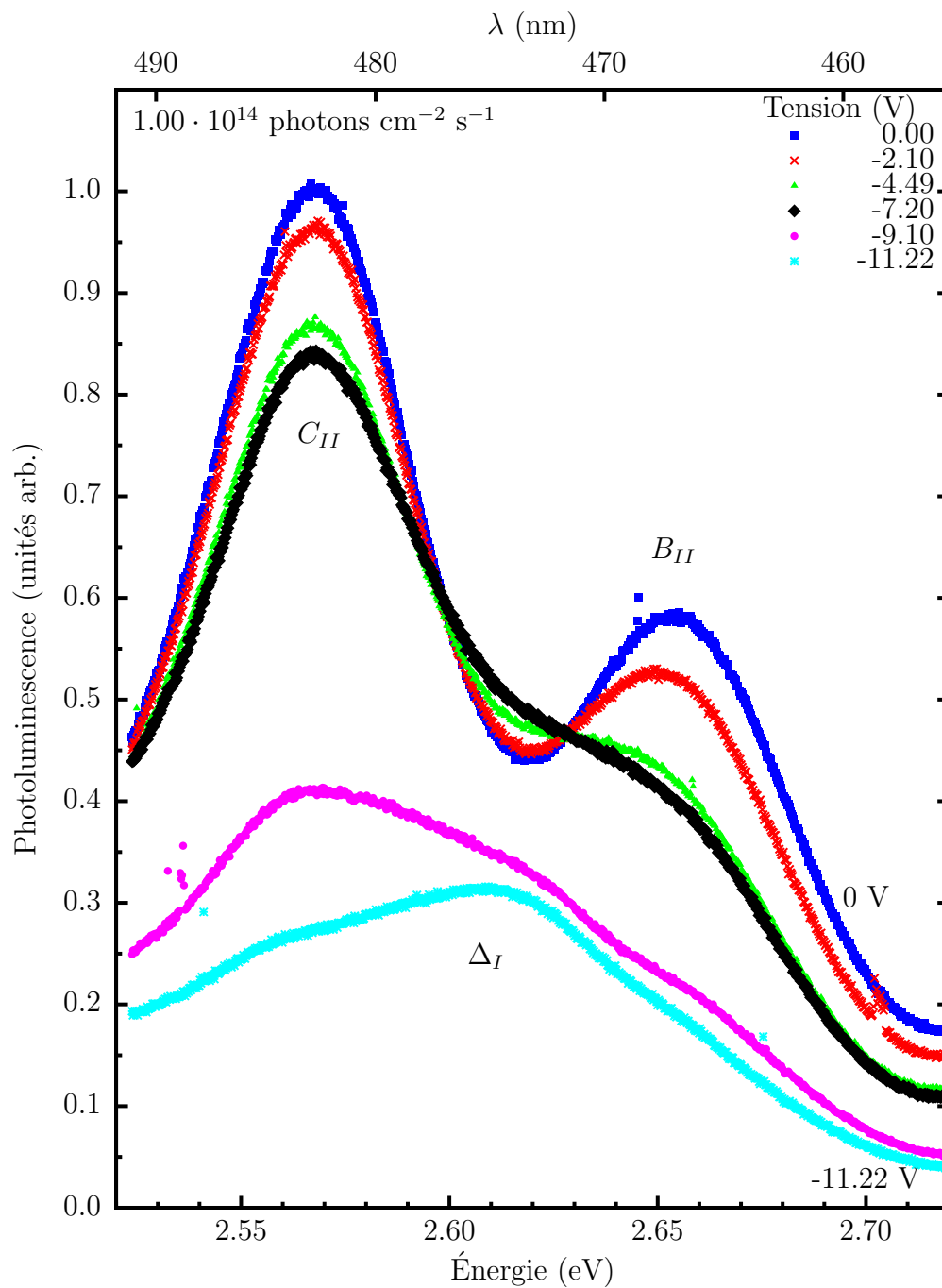


FIG. 8.12: Évolution de l'émission dans la phase II en fonction de la tension externe ( $V_{ext}$ ). Échantillon e98a. Excitation :  $1.00 \cdot 10^{14}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>,  $E_{exc} = 3.542$  eV (barrière).  $T = 60$  K.

c'est-à-dire qu'une polarisation inverse favorise la phase I au détriment de la phase II.

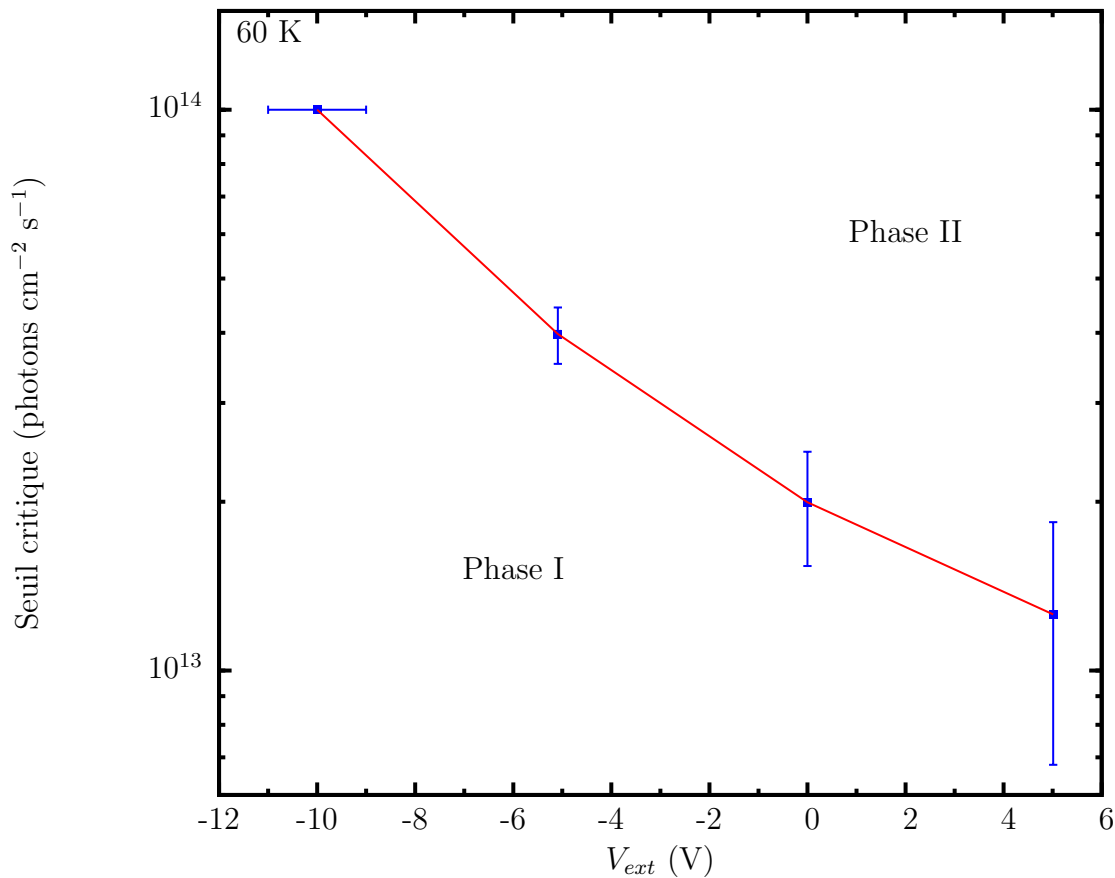


FIG. 8.13: Seuil critique en fonction de la tension externe ( $V_{ext}$ ). Échantillon e98a. Excitation :  $E_{exc} = 3.351$  eV (puits). T = 60 K.

## 8.5 Résumé des résultats de ce chapitre

Ce chapitre étudie la transition entre l'émission à bas flux (phase I) et celle à haut flux (phase II). L'influence des paramètres expérimentaux sur la phase adoptée par l'émission est résumée par le tableau 8.1. Le passage d'une phase à l'autre se fait "rapidement" c'est-à-dire sous de petits changements des conditions expérimentales. Nous avons conclu que la transition de la phase I vers la phase I est causée par une saturation des états liés au pic  $\Delta_I$ . Ces états sont créés thermiquement avec une énergie d'environ 20 meV.



Flux	Basse	Phase I
	Haute	Phase II
Température	Basse	Phase II
	Haute	Phase I
Tension	Négative	Phase I
	Positive	Phase II

TAB. 8.1: Résumé de l'influence des paramètres expérimentaux sur la phase adoptée par l'émission

## 8.6 Discussion

### 8.6.1 Interprétation en terme d'état chargé

Les caractéristiques des pics de la phase I ainsi que le diagramme de phase en fonction de la température, du flux et la tension électrique suggèrent la présence d'un état chargé. Selon cette interprétation, les différents pics observés dans l'émission, tant dans la phase I que dans la phase II, sont autant de canaux de recombinaison parallèles. Autrement dit, rien n'empêche à priori d'observer les deux phases en même temps. Cependant, comme un centre chargé représente un potentiel attractif important pour les porteurs ces derniers s'y piègent préférentiellement avant de commencer à peupler des centres neutres. Ceci explique à la fois la présence exclusive de la phase I à bas flux, la saturation du pic  $\Delta_I$  et la transition très rapide vers la phase II lorsque le flux dépasse un certain seuil. le flux critique correspond donc à la saturation des états chargés liés à la phase I.

L'augmentation du flux critique à mesure que la température augmente implique que le nombre d'états chargés augmente avec la température. L'énergie de création d'un centre chargé serait d'environ 20 meV. Cependant, ceci ne correspond à aucun des donneurs ou accepteurs utilisés couramment pour le dopage des nitrures.

Nous avons constaté que les pics des deux phases réagissent différemment face à la tension électrique appliquée sur l'échantillon. Bien que nous n'ayons pas d'explication précise sur le sujet, il est raisonnable de relier l'effet d'une tension électrique à un état chargé. Il se pourrait, par exemple, qu'une polarisation inverse favorise l'ionisation de donneurs augmentant ainsi la densité de centres chargés ce qui favoriserait la transition  $II \rightarrow I$ .

### 8.6.2 Absence du pic $\Delta_I$ dans les mesures temporelles

Les mesures de photoluminescence sous excitation continue montrent que l'on peut passer d'une phase à l'autre en variant le flux (densité de porteurs). On s'attendrait donc à observer la transition  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  lorsque la densité de porteurs passe sous un certain seuil. Sous excitation pulsée, la densité de porteurs diminuant au cours du temps, il devrait exister un "temps critique" pour cette transition. Pourtant, les données relatives à l'évolution temporelle de la photoluminescence montrent que l'émission est toujours dans la phase II pour tous les temps accessibles (voir par exemple figure 5.4).

Nous avons suivi l'évolution de la photoluminescence sur toute la plage temporelle accessible (1 ms) et sur une grande plage de flux (de  $4 \cdot 10^{10}$  à  $6 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  impulsion $^{-1}$ ). Malgré trois ordres de grandeur de variation en flux, il a été impossible d'observer la phase I.

On peut évaluer le flux de la transition  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  à la température des mesures de photoluminescence résolues temporellement (9 K). Si on se fie à la figure 8.11 et à l'ajustement que l'on y fait, à 9 K le flux critique serait d'environ  $1.4 \cdot 10^{11}$  photons  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ . En fait, cette extrapolation est influencée grandement par les points à basse température (sur la figure) qui sont relativement imprécis. Si on utilise seulement les points (plus sûrs) à haute température, la fonction d'ajustement devient exponentielle et sa valeur extrapolée à 9 K vaut  $7 \cdot 10^4$  photons  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ . On dispose donc d'une plage où la transition est censée se produire à la température des mesures de PLRT. Elle est malheureusement énorme : près de sept ordres de grandeur. Il est donc difficile de juger de l'absence de la phase I dans nos mesures dépendantes du temps.

Il conviendrait de reprendre les mesures temporelles (photoluminescence) à plus haute température. À 50 K par exemple, on devrait pouvoir observer la transition étant donné que le flux critique y est beaucoup plus grand. Cependant, même à plus haute température, il se pourrait que la phase I demeure "cachée". Le cas échéant, cela nous renseignerait sur la dynamique de recombinaison de celle-ci. En effet, cela signifierait que la dynamique de la phase I serait beaucoup plus rapide que celle de la phase II.

## 8.7 Conclusion

La photoluminescence est caractérisée par une série de pics d'émission indépendants. À flux relativement haut, l'émission est constituée de trois pics (phase II). Nous avons observé un changement soudain dans la forme de l'émission lorsque le flux de l'excitation devient suffisamment bas (phase I, deux pics). Il s'est avéré que la phase adoptée par l'émission dépend à la fois du flux, de la température et de la tension électrique appliquée sur l'échantillon. Les conditions expérimentales ont été variées systématiquement afin d'établir un "diagramme de phase".

Diverses hypothèses pour expliquer le changement de phase ont été testées. On peut rejeter une explication en terme de modes optiques de la cavité optique de l'échantillon. Nous avons conclu qu'il n'y a probablement pas de lien entre les pics des deux phases. Autrement dit, il n'y a aucune évidence que les états liés au pic  $\Delta_I$  se modifient sous certaines conditions pour "donner naissance" aux pics  $B_{II}$  et  $C_{II}$ .

Les résultats suggèrent plutôt que les pics d'émission des deux phases soient indépendants et en compétition. Ainsi, il existe un nombre limité d'états liés à la phase I qui se peuplent préférentiellement avant ceux liés à la phase II. La mesure du flux critique en fonction de la température nous a permis d'évaluer l'énergie de création des états de la phase I soit environ 20 meV. Étant donné l'influence de la tension électrique sur la phase adoptée par l'émission, nous proposons que la phase I soit liée à des états chargés.

La nature précise des pics d'émission n'a pas pu être déterminée. Diverses mesures complémentaires sont envisageables afin de clarifier ce point. Des mesures de photoluminescence excitée du pic  $\Delta_I$  seraient susceptibles de clarifier le lien entre ce pic et le pic  $A$ . Pour ce faire, il faudrait disposer d'une source d'excitation à longueur d'onde ajustable et étroite spectralement. Il serait pertinent de mesurer la dynamique de recombinaison du pic  $\Delta_I$ . Ceci pourrait être réalisé en limitant le flux et en ajustant la température vers 50-70 K. On pourrait aussi envisager des mesures de photoluminescence résolue spatialement.

## CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié la recombinaison radiative dans les puits quantiques InGaN/GaN minces. Nous avons d'abord caractérisé le comportement de l'émission sous excitation continue et à "haut" flux. La bande d'émission de nos échantillons est caractérisée par trois pics de nature distincte. Nous avons pu, en étudiant le comportement des pics en fonction du flux, de la température et de la tension appliquée, déterminer que les champs électriques n'ont pas une influence dominante sur la recombinaison radiative. La recombinaison est donc attribuée à des états localisés.

Ensuite nous avons mesuré la dynamique de la recombinaison dans le InGaN. Nous constatons que le taux de répétition de l'excitation optique joue un rôle déterminant dans la dynamique mesurée. Malgré son importance, cet aspect semble négligé dans la littérature. Il est évident, sous cet éclairage, que les descriptions préliminaires qui ont été faites en terme d'exponentielle étirée sont à revoir.

La dynamique de recombinaison, exponentielle à court temps et en loi de puissance à grand temps, a été décrite par un modèle impliquant trois niveaux (fondamental, excité et séparation des charges) où le transfert inter-centre se fait par effet tunnel. Nous avons pu décrire la distribution de distance entre centres de localisation par une exponentielle (décroissante). Ceci implique que les centres de localisation sont positionnés en "îlots" isolés les uns des autres.

À partir du modèle à trois niveaux, nous avons estimé la barrière d'énergie entre les centres de localisation à 50-170 meV. En d'autres mots, une augmentation locale de la concentration d'indium d'aussi peu que 4% est suffisante pour localiser les porteurs et modifier significativement la dynamique de recombinaison.

Finalement, nous avons mesuré la photoluminescence à très bas flux. Dans ce régime d'excitation, l'émission adopte une autre "phase" caractérisée par des pics différents. Le comportement de ceux-ci est différent de ceux de l'émission à plus haut flux. Nous avons déterminé le "diagramme de phase" de l'émission en fonction de la température, du flux et de la tension externe appliquée. Nous proposons que les centres de recombinaison liés à cette phase soient des dopants ionisés.

Nous n'avons pas pu mesurer la dynamique de recombinaison de l'émission à très bas flux d'excitation. On pourrait tenter de l'obtenir en augmentant la température de l'échantillon ( $\approx 70$  K) ce qui pourrait aider à clarifier la nature de cette recombinaison. Aussi, il serait pertinent de reprendre les mesures sur des échantillons plus simples qui n'auraient, par exemple, qu'un seul puits quantique et pas de régions dopées.

Le modèle de recombinaison à trois niveaux proposé ne dépend pas des caractéristiques précises du matériau. Il implique seulement la présence d'un ensemble de centres sur lesquels les charges peuvent se localiser séparément et la possibilité de saut tunnel entre centres. Il n'est donc pas limité au InGaN et il pourrait être appliqué à tout autre matériau. Il serait intéressant de le tester sur un autre système.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. H. Sher, J. M. Smith, P. A. Dalgarno, R. J. Warburton, X. Chen, P. J. Dobson, S. M. Daniels, N. L. Pickett, et P. O'Brien, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 101111 (2008).
- [2] S. P. Shuji Nakamura et G. Fasol, *The blue laser diode* (Springer-Verlag, 2000).
- [3] M. Razeghi et A. Rogalski, *J. Appl. Phys.* **79**, 7433 (1996).
- [4] M. A. Reshchikov et H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005).
- [5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, et I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **28**, L2112 (1989).
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, et N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **28**, L139 (1992).
- [7] A. Philippe, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (1999).
- [8] R. Pecharroman-Gallego, P. R. Edwards, R. W. Martin, et I. M. Watson, *Mater. Sci. Eng. B* **93**, 94 (2002).
- [9] I. Vurgaftman et J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003).
- [10] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, J. H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra, et S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2572 (1997).
- [11] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, et S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **79**, 2784 (1996).
- [12] P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, et M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **77**, 075202 (2008).
- [13] S. Lazic, E. Gallardo, J. Calleja, F. Agulló-Rueda, J. Grandal, M. Sánchez-Garcia, et E. Calleja, *Physica E* **40**, 2087 (2008).
- [14] V. W. L. Chin, T. L. Tansley, et T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).

- [15] L.-W. Wang, Phys. Rev. B **63**, 245107 (2001).
- [16] P. G. Middleton, K. P. O'Donnell, T. Breitkopf, H. Kalt, W. V. der Stricht, I. Moerman, et P. Demeester, Mater. Sci. Eng. B **50**, 285 (1997).
- [17] M. Nomura, M. Arita, Y. Arakawa, S. Ashihara, S. Kako, M. Nishioka, T. Shimura, et K. Kuroda, J. Appl. Phys. **94**, 6468 (2003).
- [18] T. Bartel, M. Dworzak, M. Strassburg, A. Hoffmann, A. Strittmatter, et D. Bimberg, Appl. Phys. Lett. **85**, 1946 (2004).
- [19] J. S. Hwang, A. Gokarna, Y.-H. Cho, J. K. Son, S. N. Lee, T. Sakong, H. S. Paek, O. H. Nam, et Y. Park, Appl. Phys. Lett. **90**, 131908 (2007).
- [20] K. C. Zeng, M. Smith, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. **73**, 1724 (1998).
- [21] I. A. Buyanova, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 2668 (2004).
- [22] Y. Sun, Y.-H. Cho, E.-K. Suh, H. J. Lee, R. J. Choi, et Y. B. Hahn, Appl. Phys. Lett. **84**, 49 (2004).
- [23] M. Pophristic, F. H. Long, C. Tran, I. T. Ferguson, et R. F. Karliceck, Jr., J. Appl. Phys. **86**, 1114 (1999).
- [24] S. Chichibu, T. Onuma, T. Sota, S. P. DenBaars, S. Nakamura, T. Kitamura, Y. Ishida, et H. Okumura, J. Appl. Phys. **93**, 2051 (2003).
- [25] G. Franssen, S. Grzanka, R. Czernecki, T. Suski, L. Marona, T. Riemann, J. Christen, H. Teisseyre, P. Valvin, P. Lefebvre, P. Perlin, M. Leszczyński, et I. Grzegory, J. Appl. Phys. **97**, 103507 (2005).
- [26] T. Onuma, A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, S. Nakamura, U. K. Mishra, T. Sota, et S. F. Chichibu, Appl. Phys. Lett. **86**, 151918 (2005).
- [27] S.-Y. Kwon, H. J. Kim, E. Yoon, Y. Jang, K.-J. Yee, D. Lee, S.-H. Park, D.-Y. Park, H. Cheong, F. Rol, et L. S. Dang, J. Appl. Phys. **103**, 063509 (2008).

- [28] M. Pophristic, F. H. Long, C. Tran, I. T. Ferguson, et R. F. Karlicek, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3550 (1998).
- [29] J.-C. Holst, A. Hoffmann, D. Rudloff, F. Bertram, T. Riemann, J. Christen, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, et K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2832 (2000).
- [30] A. K. Jonscher et A. de Polignac, *J. Phys. C* **17**, 6493 (1984).
- [31] H. E. Roman et L. Pavesi, *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, 5161 (1996).
- [32] D. J. Huntley, *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, 1359 (2006).
- [33] J. Klafter et M. F. Shlesinger, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83**, 848 (1986).
- [34] M. Tachiya et A. Mozumder, *Chem. Phys. Letters* **34**, 77 (1975).
- [35] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, et W. M. Augustyniak, *Phys. Rev.* **140**, A202 (1965).
- [36] R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams, et P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 958 (1994).
- [37] L. Bellaiche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei, et A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1842 (1999).
- [38] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, et coll., *Nature Mater.* **5**, 810 (2006).
- [39] J. Bai, T. Wang, et S. Sakai, *J. Appl. Phys.* **88**, 4729 (2000).
- [40] A. Bell, S. Srinivasan, C. Plumlee, H. Omiya, F. A. Ponce, J. Christen, S. Tanaka, A. Fujioka, et Y. Nakagawa, *J. Appl. Phys.* **95**, 4670 (2004).
- [41] P. Lefebvre, T. Taliercio, A. Morel, J. Allègre, M. Gallart, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1538 (2001).



- [42] B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, L. Siozade, et J. Leymarie, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1268 (2000).
- [43] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, et P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* **58**, R13371 (1998).
- [44] A. Morel, P. Lefebvre, S. Kalliakos, T. Taliercio, T. Bretagnon, et B. Gil, *Phys. Rev. B* **68**, 045331 (2003).
- [45] C. J. Humphreys, *Philosophical Magazine* **87**, 1971 (2007).
- [46] S. Kalliakos, X. B. Zhang, T. Taliercio, P. Lefebvre, B. Gil, N. Grandjean, B. Damilano, et J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 428 (2002).
- [47] A. L. Gurskii et S. V. Voitikov, *Solid State Commun.* **112**, 339 (1999).
- [48] A. Hangleiter, C. Netzel, D. Fuhrmann, F. Hitzel, L. Hoffmann, H. Bremers, U. Rossow, G. Ade, et P. Hinze, *Philosophical Magazine* **87**, 2041 (2007).
- [49] A. Kaneta, M. Funato, et Y. Kawakami, *Phys. Rev. B* **78**, 125317 (2008).
- [50] P. Lefebvre, S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Valvin, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, et J. Massies, *Phys. Rev. B* **69**, 035307 (2004).
- [51] S. Marcinkevičius, A. Pinos, K. Liu, D. Veksler, M. S. Shur, J. Zhang, et R. Gaska, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081914 (2007).
- [52] P. Lefebvre, T. Taliercio, S. Kalliakos, A. Morel, X. Zhang, M. Gallart, T. Bretagnon, B. Gil, N. Grandjean, B. Damilano, et J. Massies, *phys. stat. sol. (b)* **228**, 65 (2001).
- [53] J. Seo Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, et A. Hangleiter, *Phys. Rev. B* **57**, R9435 (1998).
- [54] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1252 (2001).
- [55] H. Haratizadeh, B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, B. E. Sernelius, P. O. Holtz, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, et I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5071 (2004).

- [56] S. F. Chichibu, M. Sugiyama, T. Onuma, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Kuroda, A. Tackeuchi, T. Sota, Y. Ishida, et H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4319 (2001).
- [57] S. F. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, T. Mukai, et S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **88**, 5153 (2000).
- [58] Y. D. Jho, J. S. Yahng, E. Oh, et D. S. Kim, *Phys. Rev. B* **66**, 035334 (2002).
- [59] P. Bigenwald, P. Lefebvre, T. bretagon, et B. Gil, *phys. stat. sol. (a)* **216**, 371 (1999).
- [60] I. Brener, M. Olszakier, E. Cohen, E. Ehrenfreund, A. Ron, et L. Pfeiffer, *Phys. Rev. B* **46**, 7927 (1992).
- [61] P. Paskov, P. Holtz, B. Monemar, S. Kamiyama, M. Iwaya, H. Amano, et I. Akasaki, *phys. stat. sol. (b)* **234**, 755 (2002).
- [62] X. B. Zhang, T. Taliercio, S. Kolliakos, et P. Lefebvre, *Journal of Physics : Condensed Matter* **13**, 7053 (2001).
- [63] R. W. Martin, P. R. Edwards, R. Pecharroman-Gallego, C. Liu, C. J. Deatcher, I. M. Watson, et K. P. O'Donnell, *Journal of Physics D : Applied Physics* **35**, 604 (2002).
- [64] S. Kalliakos, P. Lefebvre, X. Z. ans T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, B. Damilano, et J. Massies, *phys. stat. sol. (a)* **97190**, 149 (2002).
- [65] L. T. Tan, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, et I. M. Watson, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101910 (2006).
- [66] D. M. Graham, A. Soltani-Vala, P. Dawson, M. J. Godfrey, T. M. Smeeton, J. S. Barnard, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, et E. J. Thrush, *J. Appl. Phys.* **97**, 103508 (2005).
- [67] J. Hopfield, *J. Phys. and Chem. of Solids* **10**, 110 (1959).
- [68] T. Onuma, S. Chichibu, Y. Uchinuma, T. Sota, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, et I. Akasaki, *J. Appl. Phys.* **94**, 2449 (2003).

- [69] S. F. Chichibu, M. Sugiyama, T. Kuroda, A. Tackeuchi, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Sota, S. P. DenBaars, S. Nakamura, Y. Ishida, et H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3600 (2001).
- [70] M. Tachiya et K. Seki, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 081104 (2009).
- [71] H. Stehfest, *Commun. ACM* **13**, 47 (1970).
- [72] Y.-Y. Chung, Y.-S. Lin, S.-W. Feng, Y.-C. Cheng, E.-C. Lin, C. C. Yang, K.-J. Ma, C. Hsu, H.-W. Chuang, C.-T. Kuo, et J.-S. Tsang, *J. Appl. Phys.* **93**, 9693 (2003).
- [73] Y.-S. Lin, K.-J. Ma, C. Hsu, Y.-Y. Chung, C.-W. Liu, S.-W. Feng, Y.-C. Cheng, C. C. Yang, M.-H. Mao, H.-W. Chuang, C.-T. Kuo, J.-S. Tsang, et T. E. Weirich, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2571 (2002).
- [74] M. Shiojiri, C. C. Chuo, J. T. Hsu, J. R. Yang, et H. Saijo, *J. Appl. Phys.* **99**, 073505 (2006).
- [75] S.-W. Feng, T.-Y. Tang, Y.-C. Lu, S.-J. Liu, E.-C. Lin, C. C. Yang, K.-J. Ma, C.-H. Shen, L. C. Chen, K. H. Kim, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, *J. Appl. Phys.* **95**, 5388 (2004).
- [76] K. Watanabe, N. Nakanishi, T. Yamazaki, J. R. Yang, S. Y. Huang, K. Inoke, J. T. Hsu, R. C. Tu, et M. Shiojiri, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 715 (2003).
- [77] C. Cohen-Tannoudji, F. Laloë, et B. Diu, *Mécanique quantique* (Hermann, 1996).
- [78] H. X. Jiang, J. Y. Lin, M. A. Khan, Q. Chen, et J. W. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 984 (1997).
- [79] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [80] E. Zacks et A. Halperin, *Phys. Rev. B* **6**, 3072 (1972).
- [81] P. W. Yu, *J. Appl. Phys.* **48**, 5043 (1977).

- [82] M. A. Reshchikov, F. Shahedipour, R. Y. Korotkov, B. W. Wessels, et M. P. Ulmer, *J. Appl. Phys.* **87**, 3351 (2000).
- [83] C.-C. Tsai, C.-S. Chang, et T.-Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3718 (2002).
- [84] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, C. Manz, A. Ramakrishnan, et B. Santic, *Phys. Rev. B* **59**, 5561 (1999).
- [85] B. Monemar, O. Lagerstedt, et H. P. Gislason, *J. Appl. Phys.* **51**, 625 (1980).
- [86] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, et E. A. Miller, *J. Appl. Phys.* **45**, 1280 (1974).
- [87] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic, et P. Schlotter, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1326 (1998).
- [88] L. Wang, W. Fong, C. Surya, K. Cheah, W. Zheng, et Z. Wang, *Solid-State Electronics* **45**, 1153 (2001).
- [89] T. Salthammer, *Journal of Fluorescence* **2**, 23 (1992).

## Annexe I

### Recombinaison donneur-accepteur (DAP)

Cette annexe décrit de façon détaillée le comportement de la recombinaison de type donneur-accepteur (DAP). La première partie reprend les étapes essentielles de l'article de Thomas et coll. [35] permettant de décrire la dynamique de l'émission de ce type de recombinaison. Ensuite, on calcule l'énergie du maximum de l'émission en fonction de la puissance de l'excitation (flux).

La recombinaison donneur-accepteur existe quand, dans un même matériau, existent des sites pouvant piéger des électrons (donneurs) et des sites pouvant piéger des trous (accepteurs). Par la suite, il est implicite lorsque l'on parle d'électron (trou) que l'on veut dire électron (trou) localisé sur un donneur (accepteur). La présence d'un électron (trou) sur un donneur (accepteur) implique que ce site est occupé. Si les fonctions d'onde de l'électron et du trou ont un recouvrement non nul, il existe une probabilité que les deux particules s'annihilent spontanément (effet tunnel). Le cas échéant, les sites respectifs sont donc vides après la transition.

Dans l'état occupé, les sites donneur (ou accepteur) ne sont pas chargés électriquement. Par contre, les sites donneur (accepteur) vides sont chargés positivement (négativement).

### Énergie de recombinaison

Le modèle prédit que l'énergie d'émission d'une telle recombinaison est :

$$E_{DAP}(r) = E_G - E_A - E_D + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (\text{I.1})$$

où  $E_G$  est l'énergie de la bande interdite,  $E_A(E_D)$  l'énergie de liaison du trou (électron) à l'accepteur (donneur),  $\epsilon$  la permittivité électrique du matériau et  $r$  la distance entre le donneur et l'accepteur. Le dernier terme de cette équation tient au fait qu'un dipôle électrique est créé après la transition. En prenant l'origine

de l'énergie à  $E_G - E_A - E_D$ , l'énergie s'écrit

$$E'(r) = \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (\text{I.2})$$

Cette relation lie de façon biunivoque la séparation (entre le donneur et l'accepteur) avec l'énergie d'émission.

### Dynamique de recombinaison

Pour déterminer le taux de relaxation d'une paire, Thomas et coll. traitent du cas où une particule est particulièrement liée au dopant par rapport à la particule de charge inverse. Dans ce cas, la fonction d'onde de la particule la moins liée peut être décrite par une forme hydrogénoïde :

$$\psi_1(r) \propto e^{-r/a} \quad (\text{I.3})$$

$$a = \left( \frac{2m^*E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{I.4})$$

De son côté, la particule la plus fortement liée est décrite, dans cette approximation, comme étant ponctuelle. Le taux de recombinaison radiative est grossièrement donné par

$$\boxed{W(r) = W_{max} e^{-2r/a}} \quad (\text{I.5})$$

où  $a$  est le rayon de Bohr de la particule la moins liée.

Les relations qui lient la distance de séparation à l'énergie (I.2) et au taux de transition (I.5) impliquent qu'à une énergie d'émission est associé un taux de recombinaison. Si l'on considère l'émission à une énergie particulière (et en l'absence d'élargissement inhomogène), la dynamique est donc exponentielle. Dans la suite, on s'intéresse plutôt à la dynamique du système global. On calcule donc la dynamique de l'émission intégrée en énergie.

Il est à noter que la connaissance de la forme exacte de  $W(r)$  n'est pas critique pour la suite de l'analyse. Il s'agit de donner une loi d'échelle, comme observé expérimentalement. La valeur de  $W_{max}$  donne l'échelle de temps de la recombinaison. Le paramètre  $a$ , caractéristique de l'extension spatiale de la fonction d'onde,

contrôle la forme temporelle de l'émission.

Donc, dans cette limite, la probabilité de recombinaison par un processus DAP sera inversement proportionnelle à l'exponentielle de la distance de séparation. Autrement dit, les paires rapprochées se recombinent plus rapidement (et à plus haute énergie) que les paires éloignées (qui émettent à plus basse énergie). On s'attend donc, par une mesure de photoluminescence résolue temporellement, à voir, aux courts temps un spectre à haute énergie. Le maximum de l'émission se déplaçant aux basses énergies au fur et à mesure que le temps passe. L'évolution est aussi de plus en plus lente.

Les considérations précédentes sont valides pour un grand nombre de paires donneur-accepteur isolées les unes des autres. On doit se restreindre à ce cas, car le modèle présenté ci-dessus ne tient pas compte de l'interaction de plusieurs paires entre elles ni de la possibilité qu'a l'électron de relaxer via plusieurs accepteurs voisins. Il est donc de mise de tenir compte de toutes les possibilités de configuration en utilisant non pas la population d'un site dans une configuration donnée, mais sa valeur moyenne sur toutes les configurations possibles : un problème de statistique. Pour faciliter le traitement, on doit étudier des cas limites. Le cas le plus simple est celui où il y a beaucoup plus d'une espèce que de l'autre. C'est-à-dire les donneurs ou les accepteurs en excès.

### **Donneurs ou accepteurs en excès, tous les dopants neutres**

La situation la plus simple à traiter est donc celle où l'équilibre donneur-accepteur est fortement débalancé et où tous les donneurs et accepteurs sont initialement occupés. Ceci veut dire, par exemple, que chaque donneur est entouré de plusieurs accepteurs neutres (et donc de trous). Ce cas est représenté à la figure I.1. En première approximation, chacun des  $N$  accepteurs représente, pour l'électron, un canal de recombinaison indépendant des autres. Donc, ce sont plusieurs processus qui se produisent en parallèle.

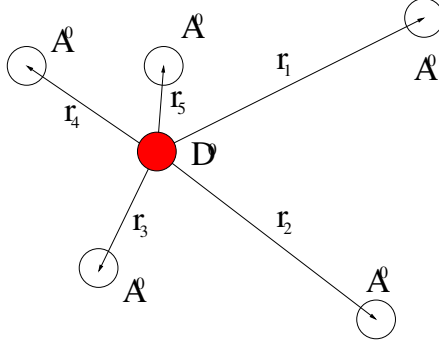


FIG. I.1: Différents canaux de recombinaison pour l'électron piégé sur le donneur dans le cas où la concentration d'accepteurs dépasse largement celle des donneurs. Les sites sont complètement occupés.

Soit  $Q$  la probabilité que l'électron soit sur le donneur.

$$\frac{dQ}{dt} = -Q \sum_{j=1}^N W(r_j) \quad (\text{I.6})$$

$$\begin{aligned} Q(t) &= e^{-\sum_j W(r_j)t} \\ &= e^{-W(r_1)t} e^{-W(r_2)t} \dots e^{-W(r_N)t} \end{aligned}$$

On doit moyenner sur l'ensemble des configurations possibles pour les accepteurs :

$$\begin{aligned} \langle Q(t) \rangle &= \left[ \frac{1}{V} \int_V e^{-W(r_1)t} d^3 r_1 \right] \dots \left[ \frac{1}{V} \int_V e^{-W(r_N)t} d^3 r_N \right] \\ &= \left[ \frac{1}{V} \int_V e^{-W(r)t} d^3 r \right]^N \\ &= \left[ 1 + \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty (e^{-W(r)t} - 1) r^2 dr \right]^N \end{aligned}$$

Dans la limite  $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$  tout en gardant la concentration  $n$  finie,

$$\langle Q(t) \rangle = \exp \left[ 4\pi n \int_0^\infty (e^{-W(r)t} - 1) r^2 dr \right]$$

L'intensité totale émise en fonction du temps correspond au nombre de paires



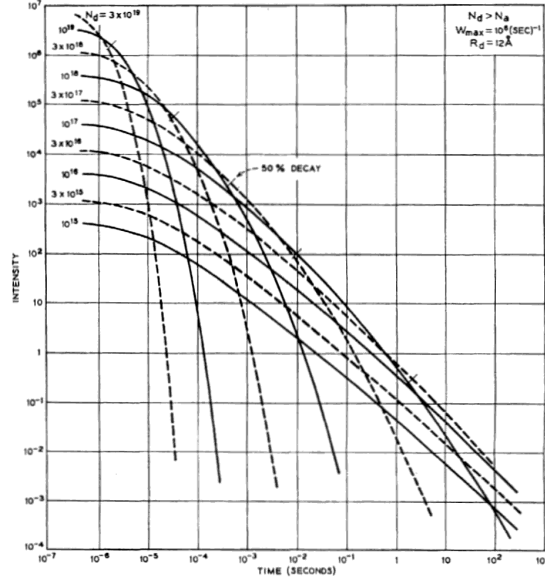


FIG. I.2: Évolution de l'émission totale de la luminescence en fonction du temps dans le modèle DAP. Tiré de Thomas et coll.

qui se recombinaient à cet instant :

$$\begin{aligned}
 I(t) &= - \frac{d \langle Q(t) \rangle}{dt} \\
 &= \left\{ 4\pi n \int_0^\infty W(r) e^{-W(r)t} r^2 dr \right\} \\
 &\quad \times \left\{ \exp \left[ 4\pi n \int_0^\infty (e^{-W(r)t} - 1) r^2 dr \right] \right\} \quad (I.7)
 \end{aligned}$$

La figure I.2 illustre l'évolution de l'émission totale en fonction du temps. Le comportement de l'émission totale aux longs temps est une loi de puissance.

De l'équation précédente, on constate que  $W(r)$  agit comme un facteur d'échelle temporelle. Ceci signifie que, si  $W_{max}$  est modifié, la dynamique de la luminescence est conservée (à condition de dilater l'axe temporel).

### Évolution du spectre d'émission en fonction du temps

En supposant que l'émission à l'énergie  $E'$  est causée par une paire séparée par la distance  $r_1$ . La population du donneur est

$$Q_{E'}(t) = e^{-W(r_1)t} e^{-\sum_{j \neq 1} W(r_j)t}.$$

L'intensité émise à l'énergie  $E'$  est donc

$$\begin{aligned} J_{E'}(t) &= W(r_1)Q_{E'}(t) \\ &= W(r_1)e^{-W(r_1)t}e^{-\sum_{j \neq 1} W(r_j)t} \end{aligned}$$

Dans la limite  $N \rightarrow \infty$ ,  $N \approx N - 1$  et

$$\langle J_{E'}(t) \rangle = W(r_1)e^{-W(r_1)t} \langle Q(t) \rangle.$$

Maintenant, l'intensité émise par unité d'énergie est

$$I_{E'}(t) = \langle J_{E'}(t) \rangle \frac{dN}{dE'}.$$

Le nombre d'accepteurs, qui émettent à l'énergie  $E'$ , entre  $r_1$  et  $r_1 + dr_1$ , est

$$dN = 4\pi r_1^2 n dr_1$$

et l'intervalle d'énergie correspondant est

$$dE' = \frac{e^2}{\epsilon r_1^2} dr_1.$$

Donc, l'intensité émise à l'énergie  $E'$  et au temps  $t$  est donnée par :

$$\boxed{I_{E'}(t) \propto \frac{e^{-C/E'}}{E'^4} e^{-(W_{max}e^{-C/E'}) \cdot t} \langle Q(t) \rangle} \quad (\text{I.8})$$

où  $C$  est une constante dépendante des caractéristiques du matériau.

Cette expression permet de déterminer la forme de la luminescence en fonction du temps. Elle comporte une partie exponentielle et une partie,  $\langle Q(t) \rangle$ , qui tend vers une loi de puissance. On en voit un exemple à la figure I.3. Évidemment, comme la partie exponentielle diminue plus rapidement que la partie en loi de puissance, la dynamique à une énergie donnée est exponentielle.

Ce modèle, qui traite de la décroissance des porteurs, ne tient pas en compte la génération de charge. L'expression précédente est donc valide pour les temps successifs à l'excitation.

La figure I.3 montre l'évolution temporelle du spectre d'émission. Aux courts temps (peu après l'excitation, lorsque la population de charge est maximale), l'émission est très large. Plus le temps passe et plus le contenu en émission (largeur) diminue. À un temps donné, on observe les paires ayant un temps de vie correspondant (fixant ainsi leur séparation). Comme le temps de vie varie exponentiellement avec la distance, une plage de temps aux courts temps représente une plus grande étendue en énergie qu'aux longs temps.

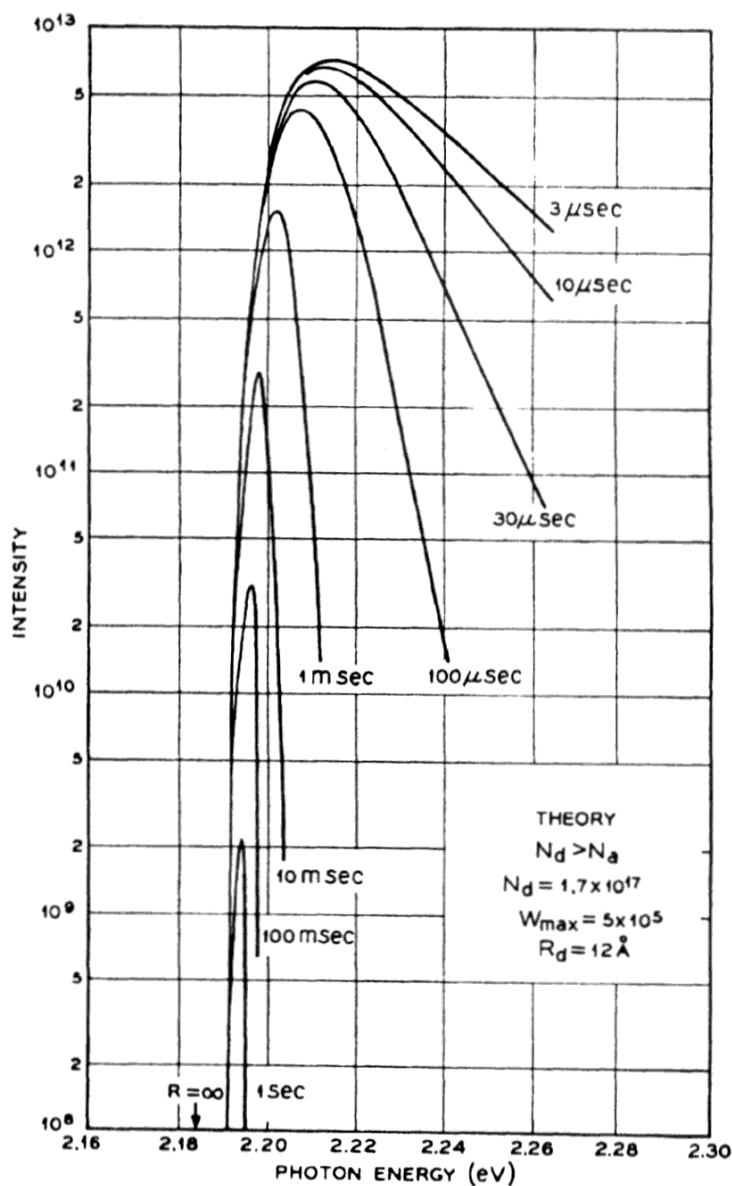


FIG. I.3: Évolution du spectre d'émission de la luminescence en fonction du temps dans le modèle DAP. Tiré de Thomas et coll.

## Énergie de recombinaison en fonction du flux (excitation continue)

Sous excitation continue, pour un processus donneur-accepteur le recouvrement des fonctions d'onde (taux de recombinaison) augmente avec la diminution de la séparation. Les paires rapprochées ont des taux de transfert plus grand (équation I.5). En conséquence, l'augmentation de la densité de porteurs injectés sature d'abord les paires éloignées. L'émission est donc dominée, à forte excitation, par les paires proches. L'énergie de recombinaison des paires proches étant plus grande que celle des paires éloignées, l'augmentation de l'excitation déplace donc l'émission vers les hautes énergies.

Par contre, étant donné que la section de capture des paires rapprochées est plus petite que celle des paires plus éloignées, une faible injection de porteurs favorise la population de paires éloignées. Donc, avec le point précédent, une faible injection de porteurs signifie une émission plus étroite (et à plus basse énergie).

Zacks et Halperin [80] donnent une expression analytique de l'énergie du maximum d'émission de recombinaison donneur-accepteur en fonction du flux. Ces auteurs utilisent les mêmes approximations que [35] (faible compensation des dopants dont un type (donneur ou accepteur) a une énergie de localisation beaucoup plus faible que l'autre (centre peu profond)) et présument une température suffisamment basse pour pouvoir négliger l'ionisation thermique (délocalisation) du centre peu profond.

L'énergie du maximum de l'émission sous excitation continue  $E_M$  (où l'origine est à  $E_G - E_A - E_D$ ) est donnée par

$$J \propto \frac{E_M^3}{E_B - 2E_M} e^{-2E_B/E_M} \quad (\text{I.9})$$

où  $J$  est le flux (intensité de l'excitation) et  $E_B = E(r = a)$  est l'énergie du centre le moins localisé (donneur ou accepteur).

La figure I.4 illustre l'évolution de  $E_M$  en fonction du flux.  $E_M = 0$  lorsque le flux est très faible. L'énergie du maximum de l'émission DAP est donc égale à  $E_G - E_D - E_A$ . L'émission provient donc majoritairement de paires suffisamment éloignées pour que l'énergie d'interaction électrostatique entre le donneur

et l'accepteur soit négligeable. C'est le résultat attendu étant donné le très grand coefficient de capture de ces paires.

À grand flux,  $E_M \rightarrow \frac{E_B}{2}$ . Le déplacement maximal vers les hautes énergies de l'émission d'une bande DAP est donc de la moitié de l'énergie de localisation du centre peu profond.

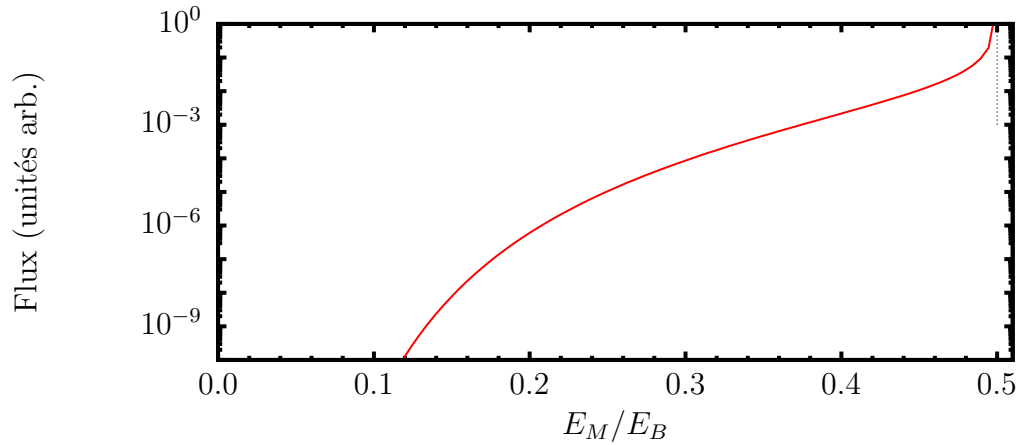


FIG. I.4: Relation entre le flux de l'excitation et l'énergie du maximum de l'émission  $E_M$ , selon l'équation I.9. L'énergie est normalisée par  $E_B$ , l'énergie de liaison de l'impureté peu profonde. À très grand flux,  $E_M \rightarrow \frac{E_B}{2}$  alors qu'à très faible flux  $E_M \rightarrow 0$ .

### Effet de la température

Les sections précédentes supposaient que la température du matériau était suffisamment basse pour pouvoir négliger l'activation thermique des dopants. Si la température est suffisamment élevée pour que ce processus ne soit pas négligeable, l'émission DAP se déplace vers les hautes énergies quand on augmente la température. Ceci est valide dans les mêmes conditions que précédemment (faible compensation). Si les dopants peuvent se vider par excitation thermique, les charges se retrouvent libres dans la bande de conduction (ou de valence selon le cas). Ils seront capturés à nouveau par un autre dopant. Étant donné que le taux de transition radiative entre les paires éloignées est très petit par rapport à celui des paires proches, l'activation thermique des dopants a pour effet de favoriser les centres proches (rapides). C'est ce qui explique que l'énergie de l'émission DAP augmente quand on augmente la température de l'échantillon. De

manière similaire à l'effet du flux le décalage maximal en énergie est de l'ordre de  $E_B/2$  [81].

## **Effet du type d'excitation**

### **Excitation pulsée**

Étant donné que les paires émettant à haute énergie sont aussi celles qui ont les plus courts temps de vie, une excitation pulsée ne favorise pas leur observation. C'est le cas parce que les paires rapprochées sont moins nombreuses et que leur émission est très courte, alors que les paires éloignées durent longtemps. L'émission est dominée par les paires éloignées (basse énergie).

### **Excitation continue**

Par contre, sous excitation continue les paires lentes saturent. Étant donné que les paires rapprochées se recombinent plus rapidement que les paires éloignées, leur incidence est augmentée. L'émission est dominée par les paires rapprochées (haute énergie).

Les principales caractéristiques de la recombinaison DAP, pour un matériau faiblement compensé, sont résumées dans le tableau I.1.

## **DAP en 2D**

Les structures quantiques basées sur le GaN sont soumises à de forts champs électriques qui séparent spatialement les deux types de charges. (section 1.7). De cette prémisse et de l'évidence de processus de localisation (indépendante) des porteurs (section 1.6), un modèle de recombinaison a été suggéré par Morel et coll. [44]. Selon celui-ci, les charges localisées par les fluctuations d'alliage sont séparées par le champ électrique en deux feuillets de charges opposées, de part et d'autre du puits quantique, et se recombinent de façon similaire à un ensemble de donneurs et d'accepteurs. Il s'agit d'un système de type II : les électrons sont spatialement séparés des trous.

Une première indication du bien-fondé de cette interprétation vient de la dépendance du temps de vie avec la distance de séparation des charges. La sec-

Dynamique de recombinaison à grand temps		Loi de puissance (bande d'émission intégrée)
Distance entre les paires	Petite	Émission à haute énergie Taux de recombinaison grand
	Grande	Émission à basse énergie Taux de recombinaison faible
Spectre en fonction du temps	Court temps	Paires rapprochées haute énergie taux de recombinaison grand émission large
	Long temps	Paires éloignées basse énergie taux de recombinaison petit émission étroite
Intensité de l'excitation	Faible	Paires éloignées basse énergie taux de recombinaison petit émission étroite
	Forte	Paires rapprochées haute énergie taux de recombinaison grand émission large
	Décalage maximal	demie de l'énergie de localisation la plus faible
Type d'excitation	Continue	Paires rapprochées favorisées haute énergie taux de recombinaison grand émission large
	Pulsée	Paires éloignées basse énergie taux de recombinaison petit émission étroite
Température	Basse	Aucun effet
	Augmente	Paires rapprochées favorisées haute énergie taux de recombinaison grand émission large

TAB. I.1: Résumé des caractéristiques d'une recombinaison DAP dans un matériau faiblement compensé.

tion 1.8 montre que le temps de vie augmente presque exponentiellement avec les dimensions d'un puits quantique. Cette dépendance est la même que celle du temps de vie d'une recombinaison entre un donneur et un accepteur en fonction de leur séparation (équation I.5).

Les amas locaux d'atomes d'indium agissent comme des pièges qui peuvent aussi bien recevoir des électrons que des trous, des centres de localisation isoélectroniques. On parle donc de pseudo-donneurs et de pseudo-accepteurs.

Étant donnée l'énergie de localisation des porteurs sur les centres de localisation ( $\approx 100$  meV), il est justifié, en première approximation, de négliger les éventuels sauts activés thermiquement entre les différents sites. On se trouve donc réellement dans une situation similaire à celle d'un processus DAP conventionnel.

Cependant, il existe une variété de différences avec le modèle "pur". Contrairement à une recombinaison DAP pure, les centres ne sont pas chargés quand les charges piégées les quittent en se recombinant. De plus, contrairement à la recombinaison DAP, les sites de localisation n'ont pas tous la même énergie de localisation. Le caractère univoque entre le temps de vie et l'énergie n'est donc pas conservé. De plus, comme on est en présence de deux feuillets de charges, c'est un processus DAP en deux dimensions.

Dans le InGaN, la masse effective des trous est six fois plus importante que celle des électrons. Les trous peuvent donc se localiser sur un nombre plus petit d'atomes d'indium que les électrons. On peut donc considérer dans ce modèle simili-DAP qu'il y a plus d'accepteurs que de donneurs. En procédant de la même manière que Thomas et coll. (équation I.7), mais en deux dimensions, on obtient que l'évolution temporelle de la luminescence totale est donnée par

$$I(t) = \left\{ 2\pi\eta \int_0^\infty W(r) e^{-W(r)t} r dr \right\} \times \left\{ \exp \left[ 2\pi\eta \int_0^\infty (e^{-W(r)t} - 1) r dr \right] \right\}. \quad (\text{I.10})$$

Cette fonction est contrôlée par deux paramètres.<sup>1</sup> D'abord, comme mentionné

---

<sup>1</sup>Voir équation I.5 du modèle de Thomas et coll. Il est à noter que Morel et coll. utilisent une forme légèrement différente que Thomas et coll. pour caractériser le taux de transfert entre les centres en fonction de leur distance de séparation :  $W(r) = W_{max} e^{-(r/a)^2}$ .  $a$  n'a pas exactement la même interprétation physique que dans l'article de Thomas et coll.. Pourtant, comme souligné par Morel et coll., il ne s'agit que d'une loi d'échelle. On peut donc considérer  $a$  dans ce cas-ci



précédemment, la valeur de  $W_{max}$  donne l'échelle de temps de la recombinaison. Ensuite, la valeur de  $\eta = n \times a^2$  contrôle la forme de la décroissance. Il faut noter que contrairement au modèle de Thomas et coll., celle-ci dépend à la fois de la concentration d'accepteurs ( $n$ ) et de l'étendue des fonctions d'onde localisées ( $a$ ). Ceci est une conséquence directe du fait qu'il existe une distribution (large) d'énergies de localisation et d'étendues spatiales de fonctions d'onde. De ce fait,  $\eta$  doit être considéré comme un paramètre phénoménologique.

Des mesures effectuées sur des puits quantiques, se distinguant par leur épaisseur, montrent une loi d'échelle. En augmentant l'épaisseur des puits quantiques, le temps de vie augmente de plusieurs ordres de grandeur. La dynamique de recombinaison est cependant conservée. Il est possible de visualiser cet effet en renormalisant le temps. Ceci est fait en déterminant  $\tau_{10}$ , le temps pour lequel l'intensité de la luminescence vaut un dixième de sa valeur initiale, et en traçant l'évolution en fonction d'un temps réduit  $t/\tau_{10}$ . On voit à la figure I.5(a) que la PLRT d'une série d'échantillons, dont le temps radiatif s'étend sur quatre ordres de grandeur, coïncide par cette renormalisation.

Le modèle DAP bidimensionnel reproduit fidèlement l'évolution de la luminescence de puits quantiques ainsi que de points quantiques de InGaN comme on le voit à la figure I.5(b).

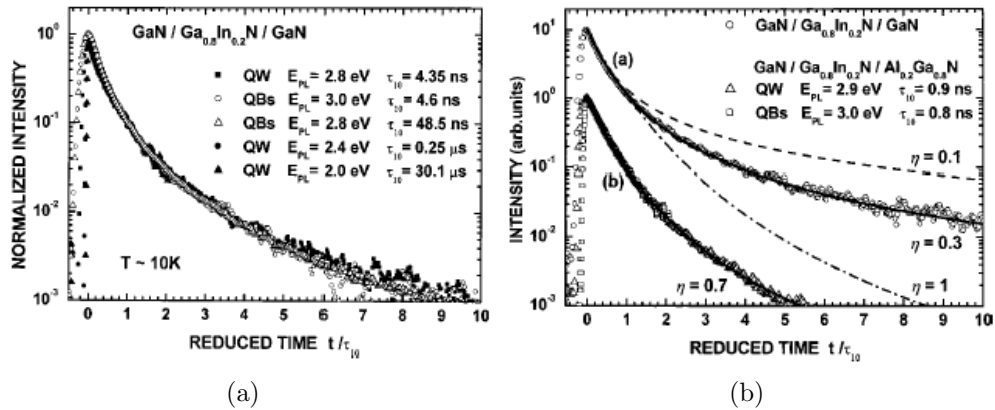


FIG. I.5: (a) Illustration de l'invariance d'échelle dans l'évolution temporelle de l'émission de puits quantiques de InGaN/GaN. (b) Photoluminescence résolue temporellement d'un ensemble de puits (points) quantiques GaN/InGaN/GaN et AlGaN/InGaN/GaN. Le modèle de recombinaison simili-DAP 2D a été ajusté sur les données expérimentales. Tiré de [44]

comme l'étendue spatiale des fonctions d'ondes localisées.

Étant donné que ce modèle de recombinaison repose sur des états localisés, c'est-à-dire limités, on peut s'attendre à voir un effet de saturation avec le nombre de porteurs injectés. Ce serait un test de validité. La difficulté vient du fait qu'une trop grande injection de charges libres écrante le champ électrique présent dans les puits quantiques (section 1.8). La répartition spatiale des espèces piégées s'en trouverait donc fortement modifiée. On ne peut s'attendre, dans un tel cas, à retrouver la même dynamique temporelle.

Dans le modèle original de Thomas et coll., l'énergie d'émission (équation I.1) diminue à mesure que la distance entre l'électron et le trou augmente. Dans un même temps, le temps de vie augmente. L'évolution de l'énergie d'émission est donc *normale* : des hautes énergies vers les basses énergies.

L'absence de charge résiduelle, après la recombinaison, sur les pseudo-donneurs (accepteurs) change l'évolution. Dans le modèle de Morel et coll., c'est le contraire qui se produit : la paire donneur-accepteur est chargée *avant* la recombinaison. Il devait donc y avoir une évolution inversée : des basses énergies vers les hautes énergies. Cependant, l'énergie de localisation fluctue grandement dans les nitrures ( $\approx 100$  meV), mélangeant ainsi les contributions des différentes séparations. Une telle largeur rend difficile l'observation d'un éventuel déplacement vers les hautes énergies.

## Annexe II

### Bandes d'impuretés dans le GaN

Le GaN fabriqué avec les techniques actuelles possède plusieurs bandes d'émission dont les énergies sont en dessous de la bande interdite (figure II.1). Ces bandes sont liées à des impuretés et défauts créés lors de la croissance. On retrouve ainsi une bande ultraviolette, bleue, verte et dans certains cas, rouge. La bande bleue peut donc potentiellement être confondue avec l'émission de puits quantiques In-GaN/GaN. Cette section résume l'origine et les caractéristiques de la bande bleue dans le GaN.

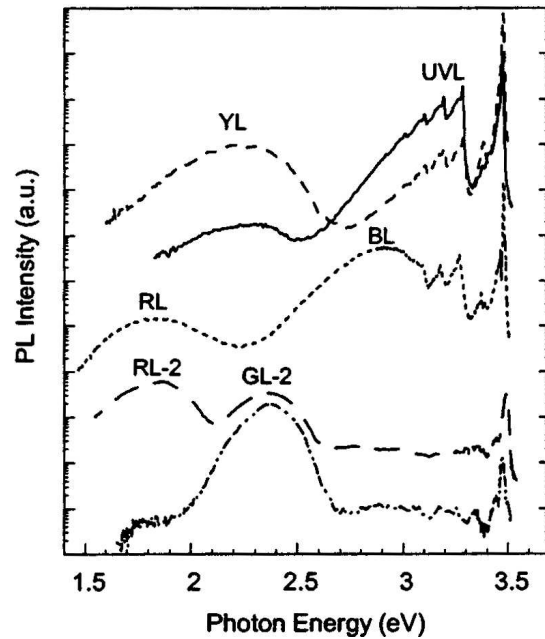


FIG. II.1: Bandes d'émission dans le GaN. Tiré de [4].

### Bande bleue

L'origine microscopique de la bande bleue (BB) est sujette à controverse. Elle a plusieurs natures : cette bande est présente dans le GaN que ce matériau soit dopé ou non au magnésium. Il est courant de retrouver du Mg dans le GaN, car ce dopant sert à la fabrication du p-GaN. Pourtant, dans chaque cas, dopé ou non au Mg, il s'agit d'une émission de nature différente. Les deux sections suivantes

passent en revue les caractéristiques principales de celles-ci.

### **GaN non intentionnellement dopé (au magnésium)**

Une bande bleue est observée dans beaucoup d'échantillons de GaN crus tant par MOCVD [82] que par HVPE [83] et ce, qu'ils soient dopés ou non au silicium (ce dernier est un dopant de type n couramment utilisé). Celle-ci est située à une énergie d'environ 2.9 eV, elle est large (largeur à mi-hauteur de l'ordre de plus de 300 meV) et possède une structure fine. Cette bande est attribuée à la recombinaison entre paires donneur-accepteur lointaines [84].

Reshchikov et coll. [82] ont observé une structure fine dans cette bande. Celle-ci est constituée d'une série de pics d'émission séparés par une différence d'énergie constante. Il s'agit de résonances avec les phonons LO du GaN et, selon les auteurs, l'énergie du mode de vibration de l'impureté dans le réseau. L'analyse de l'intensité relative de celles-ci indique un fort couplage entre les transitions électroniques et les vibrations du réseau.

L'élément clé permettant de caractériser cette bande est l'évolution de l'énergie de l'émission en fonction de l'intensité de l'excitation ( $P_{exc}$ ). Quand l'intensité de l'excitation augmente, cette bande se décale vers les hautes énergies. Cependant, ce décalage est faible : environ 1-2 meV par ordre de grandeur de  $P_{exc}$  [82].

L'évolution de l'énergie de la BB en fonction de la température est révélatrice de la nature de cette bande. En augmentant la température, en passant des températures cryogéniques à la température ambiante, la bande interdite du GaN diminue d'environ 70 meV. L'énergie d'émission de la BB ne suit pas cette tendance, car elle est relativement stable en température [4, 85, 86]. Cette bande est associée à un accepteur profond,  $\approx 400$  meV, ce qui rend possible son observation même à température ambiante.

En résumé, la bande bleue observée dans l'émission du GaN non dopé (ou dopé Si) provient d'une recombinaison donneur-accepteur. Les recombinaisons de cette bande large sont caractérisées par un fort couplage avec les phonons. En variant la température, son énergie ne suit pas celle de la bande interdite mais reste plutôt constante. Sa largeur, par contre, augmente avec la température. Étant donnée la grande énergie de liaison de l'accepteur, cette bande est visible

à haute température.

### GaN dopé au Mg

Une bande bleue (BB) est fréquemment observée dans la luminescence du GaN dopé au magnésium. Ce dopant est indéniablement la cause de cette recombinaison donneur-accepteur.

En étudiant l'incidence de la concentration du magnésium dans le GaN sur l'intensité de la BB, Kaufmann et coll. [87] ont montré que le Mg est lié à cette bande. Celle-ci n'est observée que pour les forts dopages ( $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Étant donné l'énergie d'activation d'approximativement 200 meV, seulement  $\approx 1\%$  des atomes de Mg sont effectivement ionisés à température ambiante. Ce dopant étant utilisé pour l'injection de trous dans le GaN, de telles concentrations ne sont pas nécessairement rares dans les dispositifs.

Cette bande est large, demi-largeur d'environ 300 meV, et ne comporte pas de structure fine comme la bande observée, à des énergies similaires, dans le GaN non dopé [88].

Contrairement à son comportement dans le GaN non dopé, la BB dans le GaN fortement dopé au Mg dépend de l'intensité de l'excitation ( $P_{exc}$ ). Elle se décale vers les hautes énergies lorsque  $P_{exc}$  augmente (de  $\approx 70$  meV par ordre de grandeur de  $P_{exc}$ ) [87].

Le grand décalage vers les hautes énergies, avec l'augmentation de  $P_{exc}$  pour les échantillons dopés au Mg, est la caractéristique principale de cette bande et est interprété comme le fait d'une recombinaison de type donneur-accepteur.

En résumé, la bande bleue apparaît dans le GaN fortement dopé au Mg (condition qui est généralement présente dans les dispositifs). La bande bleue est large et ne comporte pas de structure fine. Elle se décale fortement vers les hautes énergies lorsque l'on augmente la puissance de l'excitation.

En bref, le GaN possède une bande d'émission large située dans le bleu (BB). Celle-ci possède deux natures suivant le dopage du matériau. Le tableau II.1 résume ses caractéristiques.

GaN non dopé	Description	Émission vers 2.9 eV Bande large. FWHM $\approx$ 300 meV Structure fine. Répliques phononiques. Phonon LO du GaN
	Intensité de l'excitation	Pas de décalage en énergie
	Température	Pas de décalage en énergie Élargissement à haute température
GaN dopé Mg	Description	Présente à température ambiante Bande large. FWHM $\approx$ 300 meV Pas de structure Présente pour de forte concentrations de Mg ( $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )
	Intensité de l'excitation	Décalage vers le bleu de $\approx 70 \text{ meV}$ par ordre de grandeur de l'intensité

TAB. II.1: Résumé des caractéristiques de la bande bleue du GaN.

## Annexe III

### Comptage de photons corrélés

Le comptage de photons corrélés (CPC) permet de résoudre temporellement l'évolution de la luminescence. La corrélation permet d'extraire la dynamique temporelle sans avoir besoin de suivre en temps réel le signal généré par le détecteur. On reproduit l'évolution temporelle au moyen de la statistique.

Cette mesure utilise le laser titane-saphir pulsé (picoseconde) comme source d'excitation. La figure III.1 illustre la disposition des éléments de traitement du signal pour cette technique.

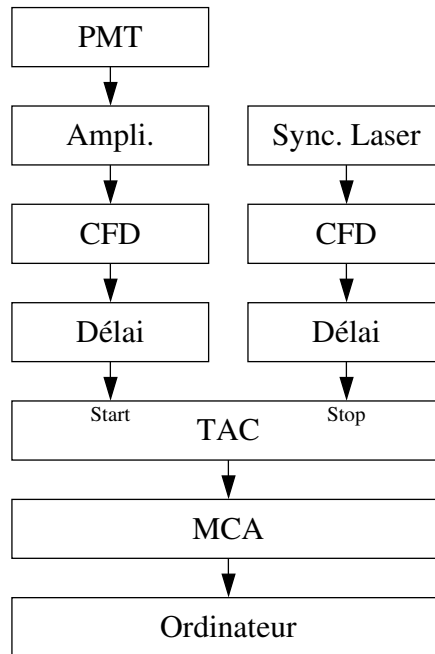


FIG. III.1: Circuit de traitement du signal pour le comptage de photons corrélés

Le principe de cette mesure est de détecter un seul photon de la luminescence à la fois. On conserve ainsi la corrélation entre les photons de l'excitation. Il est donc possible de mesurer le temps écoulé entre l'arrivée de l'excitation sur l'échantillon et l'émission de la photoluminescence. Ceci ne représente qu'un seul événement, mais il est possible d'établir une statistique en répétant l'expérience de nombreuses fois.

### III.0.1 CFD

La corrélation est faite au moyen d'un ensemble de modules électroniques servant à mettre en forme le signal et le chronométrer. Étant donnée la nature de l'amplification dans le photomultiplicateur, les impulsions qui en sont issues n'ont pas toutes la même amplitude. Cette variation induit un "jitter" dans leur détection. Elles sont donc filtrées par un discriminateur à fraction constante (CFD).<sup>1</sup> C'est le *Signal*. Le "jitter" est ainsi grandement diminué. Un second CFD<sup>2</sup> met en forme le signal de synchronisation provenant de la photodiode de sortie du laser Ti:saphir (ou du sélecteur d'impulsions). C'est la *Référence*.

Étant donnée une série de délais causés par le temps de parcours de la lumière le long du montage et le temps de transit des impulsions dans le photomultiplicateur<sup>3</sup>, on ne connaît pas exactement quelle impulsion laser est associée à un photon détecté. Il est néanmoins possible de reproduire une suite cohérente étant donné que les impulsions laser (l'excitation donc) se succèdent à intervalle fixe. Il peut être utile d'ajouter un délai arbitraire aux signaux sortant des CFD afin de compenser pour les divers délais de nature géométrique. Ceci est fait au moyen de lignes à délai<sup>4</sup> ou un délai contrôlable électroniquement.

### III.0.2 TAC

La différence de temps entre la *Référence* et le *Signal* est mesurée au moyen d'un convertisseur temps-amplitude<sup>5</sup> (TAC). Cet appareil chronomètre le temps entre ces deux événements et sort une impulsion dont l'amplitude correspond à la différence de temps. Une impulsion est donc envoyée à l'entrée *Start* du TAC, l'autre, à l'entrée *Stop*.

Le TAC demande un temps de traitement pour chaque cycle *Start-Stop*. Il s'agit d'un temps où l'appareil ne peut détecter d'autre événement car il se ré-initialise. Ce temps mort est non négligeable<sup>6</sup> et empêche de mesurer d'autres événements pendant ce temps. Si le taux de répétition de l'excitation (*Référence*)

---

<sup>1</sup>Ortec, 584

<sup>2</sup>Tennelec, TC 454

<sup>3</sup>de l'ordre de 20 ns

<sup>4</sup>Ortec, 425A

<sup>5</sup>Ortec, 567

<sup>6</sup>Le temps mort du TAC vaut entre 1 et 50 $\mu$ s selon la configuration choisie.



est de l'ordre du mégahertz, le temps mort est, dans le meilleur des cas, égal au temps entre les impulsions. Dans ce cas, le TAC ne détecterait pratiquement pas l'émission du détecteur tant il serait constamment en train de se réinitialiser.

La meilleure façon d'utiliser le TAC est d'utiliser le *Signal* comme *Start* et la *Référence* comme *Stop*. Ainsi, à chaque fois que le TAC est démarré par une impulsion détectée il est forcément arrêté par la *Référence*. L'efficacité de cette configuration est grandement augmentée. À la sortie du TAC, l'échelle temporelle est inversée, conséquence de l'inversion du *Start* et du *Stop*.

Le TAC possède une échelle temporelle de 50, 100 ou 200 ns. On peut étendre cette échelle temporelle au moyen d'un facteur qui peut prendre les valeurs suivantes : 1, 10, 100, 1000 et 10 000. On notera une configuration comme 50 ns X 1 par exemple. Il est à noter que cette échelle temporelle est approximative.

### III.0.3 MCA

L'impulsion provenant du TAC, et dont l'amplitude contient l'information relative au délai entre le *Signal* et la *Référence*, est traitée par l'analyseur multicanaux (MCA).<sup>7</sup> Le MCA numérise d'abord l'impulsion puis l'ajoute à un des 1024 canaux (registres) correspondant à son amplitude. Comme l'amplitude de l'impulsion provenant du TAC correspond à une différence de temps, on peut, en accumulant suffisamment d'événements, établir une courbe d'évolution temporelle de la luminescence.

Le MCA numérise l'impulsion d'entrée sur un certain nombre de canaux appelé *Conversion Gain* (CG) pouvant prendre les valeurs suivantes : 256, 512, 1024, 2048 et 4096. Comme l'accumulation se fait toujours sur 1024 canaux, ceci est équivalent à contracter ou dilater l'échelle temporelle sélectionnée par le TAC. Ainsi, CG=2048 avec 50 ns X 1 revient à mesurer sur une échelle temporelle deux fois plus petite que celle sélectionnée par le TAC soit 25 ns.

Le MCA est relié à l'ordinateur et contrôlé par une fonction Matlab.

---

<sup>7</sup>Tracor Nortern, TN-7200

### III.0.4 Calibration temporelle

Par principe, le temps maximal que l'on peut mesurer entre le *Signal* et la *Référence* est le temps entre deux impulsions de l'excitation (*Référence*) qui est périodique. On peut néanmoins travailler sur des échelles plus petites en sélectionnant une échelle de temps et un facteur sur le TAC ou en amplifiant l'entrée du MCA. La façon la plus précise de calibrer temporellement un système de CPC est d'utiliser le taux de répétition de la *référence* (laser) qui est connu précisément. Pour cela, on inverse temporairement les entrées du TAC (*Référence*  $\rightarrow$  *Start* et *Signal*  $\rightarrow$  *Stop*). On peut ainsi mesurer sur une plus grande période que le taux de répétition de la *Référence*. Si on place le spectromètre pour que la lumière diffusée du laser soit détectée on dispose d'une série de pics régulièrement espacés sur le MCA. Connaissant le taux de répétition de la *Référence*, on peut connaître le temps équivalent par canal du MCA.

### III.0.5 Résolution temporelle

La résolution temporelle du système de CPC est limitée par la dispersion temporelle des impulsions générées par le photomultiplicateur et l'électronique de traitement. Pour caractériser cette dispersion temporelle, on mesure simplement l'évolution temporelle à l'énergie de l'excitation (laser). C'est la réponse impulsionnelle instrumentale (IRF). La demi-largeur à mi-hauteur de ce pic qui correspond à la résolution temporelle est typiquement de l'ordre de 600 ps. On peut, connaissant la forme de l'IRF, tenter de déconvoluer les données expérimentales et atteindre une résolution de l'ordre de 400 ps.

### III.0.6 Calibration de la sensibilité des canaux

Lors de l'utilisation du système CPC à la plus petite plage temporelle disponible (TAC : 50 ns X 1, MCA : GC=2048), on constate que la sensibilité de tous les canaux n'est pas la même. On peut s'en rendre compte en mesurant un signal complètement décorrélé de l'excitation laser (une lampe blanche par exemple). On observe des ondulations de longue période (quelques nanosecondes). Cette courbe caractéristique est constante et sert à corriger les données expérimentales.

### III.0.7 Mesure du bruit de fond

Lors de mesures de photoluminescence résolues temporellement impliquant une grande dynamique dans l'émission, il est important de tenir compte du bruit de fond lors du traitement des mesures. Ces comptes noirs s'ajoutent au signal provenant de la luminescence et affectent beaucoup les canaux situés à grands temps. À grand temps, le signal est faible de sorte que les comptes noirs prennent beaucoup plus d'importance qu'à court temps où l'émission est grande. Afin de tenir compte de cet effet, pour toutes les mesures de CPC, le niveau de ces comptes noir été caractérisé et soustrait à la mesure.

### III.0.8 Taux de détection

Lorsque le photomultiplicateur détecte un photon et le converti en impulsion électrique, celle-ci déclenche le TAC (*Start*) qui attend alors la prochaine impulsion de la *Référence*. Si pendant cet intervalle un second photon est détecté, le TAC n'est pas en mesure d'en tenir compte étant donné qu'il est dans un "temps mort". Plus l'émission de la luminescence est intense, plus ce scénario est susceptible de se reproduire fréquemment. Si le taux de détection est trop grand, la mesure est entachée d'un biais systématique appelé *photon pile-up* [89]. Il en résulte une distorsion de la mesure de l'évolution de la luminescence, car les photons émis à court temps ont toujours préséance sur ceux qui sont émis plus tard. Une règle empirique pour limiter ce phénomène est de limiter le taux de détection de la luminescence à environ 1% du taux de répétition de l'excitation.

## **Annexe IV**

### **Densité de l'excitation**

Dans ce document, on utilise le mot “fluence” pour désigner la densité surfacique de photons contenus dans une impulsion lumineuse. Le “flux”, de son côté, est la densité surfacique de photons par unité de temps (une seconde). Ces quantités sont déterminées en mesurant la puissance de l'excitation, sa longueur d'onde et sa taille sur l'échantillon.

#### **Mesure de la puissance de l'excitation**

##### **IV.0.9 Calibration de la sensibilité spectrale**

La mesure de la puissance de l'excitation est faite à l'aide du joulemètre décrit à la section 2.2.1. Étant donné que celui-ci ne possède pas de calibration en dessous de 400 nm, il est difficile de connaître exactement la puissance utilisée pour l'excitation ultraviolette. À défaut de mieux, on l'utilise avec la calibration pour 400 nm. Toutes les puissances mesurées dans l'ultraviolet diffèrent donc d'un facteur inconnu par rapport à la valeur réelle.

##### **IV.0.10 Utilisation de filtres**

La puissance du faisceau utilisé pour l'excitation est contrôlée par l'utilisation de filtres de densité neutre. La densité optique de ceux-ci a été déterminée en utilisant le joulemètre.

#### **Taille de l'excitation sur l'échantillon**

La taille de la tache du faisceau d'excitation sur l'échantillon a été déterminée précisément à l'aide de macrophotographies et de papiers gradués ou en mesurant l'intensité en fonction du déplacement d'une lame devant l'échantillon.

## Conversions

Conversion eV - J

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Ws}$$

Conversion nm - eV

$$\frac{1239.8}{\lambda(\text{nm})} = E(\text{eV})$$

Flux de photons (par seconde) d'un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  (nm) de puissance  $P$  (Watt)

$$5.0340 \cdot 10^{15} P(W) \lambda(\text{nm})$$

E	$\lambda$	Flux
eV	nm	$10^{18} \cdot s^{-1}$
2.50	496	2.50
2.60	477	2.40
2.70	459	2.31
2.80	443	2.23
2.90	428	2.15
3.00	413	2.08
3.10	400	2.01
3.20	387	1.95
3.30	376	1.89
3.40	365	1.84
3.50	354	1.78
3.60	344	1.73
3.70	335	1.69
3.80	326	1.64
3.90	318	1.60
4.00	310	1.56
4.66	266	1.34

TAB. IV.1: Flux de photons correspondant à une puissance de 1 W en fonction de l'énergie de photons

## Annexe V

### Modélisation des spectres de photoluminescence

Afin de mieux caractériser les différents pics constituant la photoluminescence, celle-ci a été modélisée par une série de gaussiennes :

$$I_{PL}(E) = \sum A_i e^{-\left(\frac{E - E_i}{2\sigma_i}\right)^2} + (aE + b)$$

Le dernier terme est un polynôme de degré un utilisé pour tenir compte d'une éventuelle "ligne de base". On explique cette contribution par l'effet de la bande verte (BV). Étant donnée la largeur de cette dernière, la partie à basse énergie de la bande bleue est partiellement "polluée" par la BV. La BV ajoute un fond variant lentement en énergie et surtout visible dans la partie à basse énergie. Le polynôme compense en partie cette contribution. Les paramètres de celui-ci sont déterminés avec la partie à basse énergie de la BB, en dessous de l'émission du pic  $D_{II}$ . Une telle correction permet d'obtenir une valeur convenable pour l'amplitude du pic  $D_{II}$ . Sans cette correction, le modèle tend à augmenter l'amplitude du pic  $D_{II}$  de façon à suivre les points expérimentaux. Cette correction est utile (voire nécessaire) pour éviter que l'amplitude et la largeur des gaussiennes ne soient biaisées.

Les paramètres optimaux des pics ont été trouvés par minimisation du  $\chi^2$  entre le modèle et les données expérimentales.

### Incertitudes

La fonction effectuant l'optimisation retourne, en plus des paramètres optimisés, la matrice de courbure. Cette dernière permet d'évaluer l'incertitude sur les paramètres.

Une méthode complémentaire a aussi été utilisée. Il s'agit simplement de comparer l'ajustement obtenu avec les données expérimentales.

## Phase I

L'émission, dans la phase I, est constituée de trois pics :  $A_I$ ,  $\Delta_I$  et  $\Delta 2_I$ . Ceux-ci sont laissés indépendants.

## Phase II

Dans la phase II de l'émission, quatre pics sont distinguables :  $A_{II}, B_{II}, C_{II}$  et  $D_{II}$ . Ceci implique un total de 12 paramètres (sans compter la ligne de base).

Les ajustements initiaux ont été faits en laissant libres tous les paramètres des quatre gaussiennes. Les mesures ont montré que les pics  $C_{II}$  et  $D_{II}$  sont toujours séparés par une différence d'énergie d'environ 91 meV. Cette énergie correspond à celle du phonon LO dans le GaN. Bien que l'ajustement d'une gaussienne sur le pic  $D_{II}$  est moins précis étant donné sa faible amplitude, on constate que ces pics ( $C_{II}$  et  $D_{II}$ ) ont également la même largeur. Ces deux correspondances suggèrent que le pic  $D_{II}$  est en fait une réplique phononique du pic  $C_{II}$ .

Considérant que le pic  $D_{II}$  est une réplique du pic  $C_{II}$ , les ajustements subséquents ont donc été faits en conservant une différence d'énergie constante ces deux pics :  $E_{D_{II}} = E_{C_{II}} - E_{LO}$  et une même largeur :  $\sigma_{D_{II}} = \sigma_{C_{II}}$ . Cette simplification reproduit fidèlement les mesures expérimentales et a comme avantage de pousser le modèle un peu plus loin lorsque la détermination des paramètres du pic D devient incertaine (à haute température ou bas flux notamment).

## Annexe VI

### Algorithme de simulation du modèle JMS par la méthode Monte-Carlo

Cette section explique l'algorithme utilisé pour le calcul de la dynamique du modèle de recombinaison à trois niveaux (JMS, section 6.2) par simulation Monte-Carlo Cinétique. Ce modèle, illustré à la figure 6.6 (chapitre 6), suppose que les taux de transfert entre l'état brillant et l'état fondamental ou l'état noir sont indépendants du temps. Il en est de même pour la distribution des temps d'attente dans l'état noir.

La technique Monte-Carlo permet de décrire le modèle sans avoir à résoudre explicitement le système d'équations différentielles associées. De plus, elle fournit une réponse exacte à condition d'être correctement implémentée (la génération de nombres aléatoire étant un point important).

Cependant, elle comporte aussi quelques inconvénients comme la nécessité d'inclure un grand nombre d'événements (nombre de fois que la simulation est répétée) afin d'obtenir une statistique convenable. Ainsi, l'émission diminue rapidement avec le temps (en loi de puissance), seulement une très faible partie des événements se produisent à grand temps. À moins d'exécuter un très grand nombre d'événements, l'évolution à long temps est "bruitée" étant donné une statistique trop faible. Étant données ces contraintes, le temps de calcul pour la dynamique d'un certain jeu de paramètres peut être très grand. Il est donc impossible d'utiliser des techniques d'ajustement automatique de paramètre par minimisation des moindres carrés par exemple.

Rappelons que le modèle JMS comporte quatre paramètres :  $\tau_{rad}$  le temps de vie radiatif (passage de l'état brillant à l'état fondamental,  $\tau_{esc}$  le temps de vie pour passer de l'état brillant à l'état noir,  $t_0$  le temps minimum passé dans l'état noir et  $\mu$  qui détermine le facteur de la loi de puissance à grand temps.

L'utilisation de simulation Monte-Carlo implique l'utilisation de nombres aléatoires. Soit  $u$  un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 et dont la distribution est homogène. Ceci signifie que chaque valeur comprise dans cet intervalle a le même poids dans la distribution.



## Taux de transfert

Il y a deux taux de transfert à calculer lorsque le système se trouve dans l'état brillant :  $\Gamma_{rad} = 1/\tau_{rad}$  le taux de transfert vers l'état fondamental et  $\Gamma_{esc} = 1/\tau_{esc}$  le taux de transfert vers l'état noir. Soit  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{esc}$ .

## Temps passé dans l'état noir

Le temps passé dans l'état noir est obtenu en utilisant la génération d'un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Ceci permet de passer d'une distribution homogène à la distribution connue du temps d'attente. Pour chaque événement de piégeage dans l'état noir, un nouveau temps d'attente  $t_{noir}$  est généré. On utilise la relation suivante :  $t_{noir} = t_0 \cdot u^\mu$ . La distribution ainsi générée est une loi de puissance aux temps suffisamment grands :  $t_{noir}(t \rightarrow \infty) \propto t^{-(1+\mu)}$ .

## Boucle

Étant données les définitions des taux de transfert et du temps passé dans l'état noir donné ci-dessus, la simulation consiste à établir une statistique du temps écoulé avant la recombinaison à suivant la méthode Monte-Carlo cinétique illustrée à la figure VI.1. Cette figure montrant la méthode de calcul pour un événement unique, il suffit de répéter le processus un nombre suffisamment grand de fois pour établir une statistique suffisante.

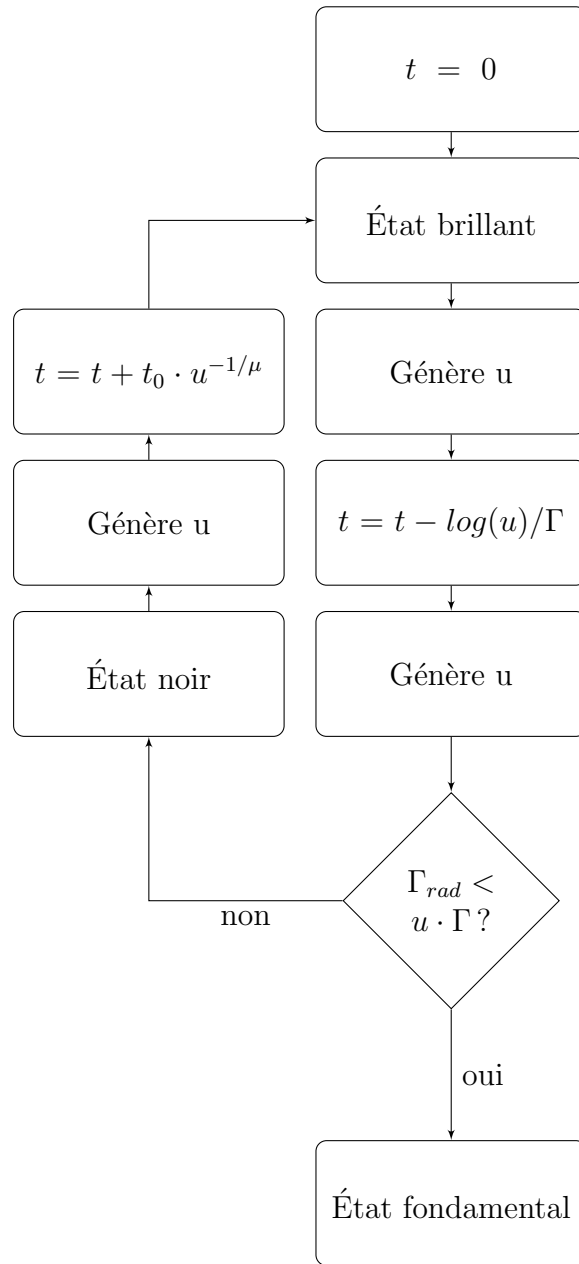


FIG. VI.1: Schéma de résolution du modèle JMS par simulation Monte-Carlo cinétique.  $u$  représente un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1.  $\Gamma_{rad} = 1/\tau_{rad}$  est le taux de recombinaison radiatif,  $\Gamma_{esc} = 1/\tau_{esc}$  le taux de transfert de l'état brillant à l'état sombre et  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{esc}$ .  $\mu$  caractérise le temps de piégeage dans l'état noir alors que  $t_0$  est le temps de piégeage minimum dans cet état.

## Annexe VII

### Modèle de recombinaison à quatre niveaux

Cette annexe propose un modèle de recombinaison original similaire à celui (JMS) développé à la section 6.2. Le modèle de recombinaison à quatre niveaux est illustré à la figure 6.1. La principale différence entre celui-ci et le modèle JMS est que le peuplement de l'état radiatif (1) ne se fait pas directement mais à partir d'un autre état (3). Les porteurs photogénérés vont donc occuper l'état 3 avant tout autre. À partir de cet état, les porteurs peuvent passer directement dans l'état 1 ( $3 \rightarrow 1$ ).<sup>1</sup> Cependant, les porteurs de l'état 3 peuvent également passer dans l'état 2 ( $3 \rightarrow 2$ ). Ce dernier est caractérisé par une séparation de charges : la paire électron-trou est séparée parce que chaque charge est piégée sur un centre de localisation différent. Selon ce modèle, la transition ( $2 \rightarrow 1$ ) se fait par effet tunnel. La transition radiative est ( $1 \rightarrow 0$ ).

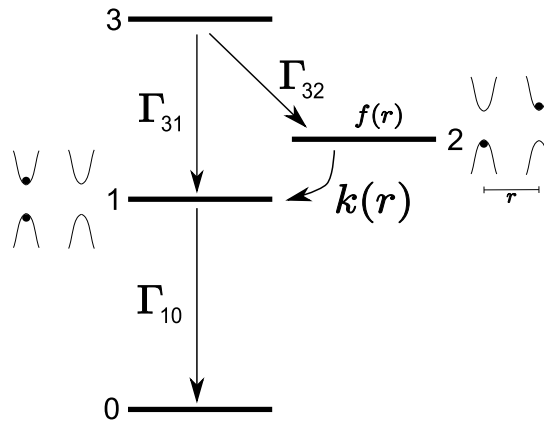


FIG. VII.1: Modèle de recombinaison à quatre niveaux. Les porteurs photogénérés peuplent d'abord l'état 3. La recombinaison radiative se fait entre l'état 1 et l'état 0. L'état 2 représente un état de séparation des charges. La transition entre l'état 2 et l'état 1 se fait par saut tunnel d'un des porteurs vers le centre de localisation de l'autre porteur.

Étant donné que l'état 2 représente une séparation des charges, tout comme pour le modèle JMS, on utilise la même notation que pour ce dernier modèle. Le taux de transfert (tunnel) de la transition ( $2 \rightarrow 1$ ) est  $k(r)$  où  $r$  est, la distance de

<sup>1</sup>Les transitions entre états sont notées  $i \rightarrow f$  où  $i$  et  $f$  sont respectivement l'état initial et final.

séparation des charges. Celui-ci est une exponentielle, car la transition se fait par effet tunnel :  $k(r) = \nu e^{-\eta r}$ . L'amplitude de la barrière d'énergie entre les deux centres de localisation détermine  $\eta$ .

La distribution spatiale des centres de localisation est déterminée par  $f(r)$ . Celle-ci détermine la forme de la recombinaison à long temps. La section 6.1 présente l'effet de la forme de  $f(r)$  sur la dynamique. On y conclut que pour des fonctions simples (loi de puissance, gaussienne, exponentielle, constante) la dynamique de l'émission à long temps tend vers une loi de puissance. De plus, l'exposant de celle-ci,  $\Lambda$ , est autour de -1. Une distribution exponentielle,  $f(r) = \epsilon e^{-\epsilon r}$ , mène cependant à  $\Lambda = -(1 + \mu)$  où  $\mu = \epsilon/\eta$  est le rapport de la distance caractéristique de décroissance des fonctions  $f(r)$  et  $k(r)$ .

Nous avons montré que le comportement à long temps est déterminé par le processus le plus lent (section 6.2); la recombinaison à partir de l'état à séparation de charges,  $2 \rightarrow 1$ , contrôle donc la dynamique à long temps. Pour cette raison, et par simplicité, les résultats présentés dans cette annexe ne considèrent qu'une distribution  $f(r)$  exponentielle. Ils montrent donc une dynamique en loi de puissance à long temps. Cependant, les tendances observées (effet des différents  $\Gamma_{i \rightarrow f}$ ) sont transférables pour d'autres distributions  $f(r)$ .

On note  $R(t)$  la distribution des "temps d'attente" dans l'état 2

$$R(t) \equiv \int_0^{\infty} dr f(r) k(r) e^{-k(r)t} \quad (\text{VII.1})$$

### Interprétation physique du modèle

L'état 3 permet de schématiser l'existence de deux processus pour les porteurs photogénérés : ils peuvent être capturés soit en paire, soit séparément. C'est donc une façon commode de représenter le fait que les porteurs peuvent être séparés, ou non, après leur génération.

### Équations du système

On note  $x_i$  la population de porteurs dans l'état  $i$ . Les conditions initiales sont :

$$x_3(t = 0) = 1$$

$$x_2(t = 0) = 0$$

$$x_1(t = 0) = 0$$

### État 3

$$\frac{dx_3}{dt} = -(\Gamma_{31} + \Gamma_{32})x_3 = -\Gamma_3x_3$$

Cette équation s'écrit, après transformation de Laplace ( $\mathcal{L} \rightarrow$ ),<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{L} \rightarrow [s\hat{x}_3(s) - x_3(t = 0)] &= -\Gamma_3\hat{x}_3 \\ \hat{x}_3(s) &= [s + \Gamma_3]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{VII.2})$$

### État 2

$$\frac{dx_2}{dt} = \Gamma_{32}x_3 - \int_0^t dt' \Gamma_{32}x_3(t')R(t - t') \quad (\text{VII.3})$$

$$\mathcal{L} \rightarrow [s\hat{x}_2(s) - x_2(t = 0)] = \Gamma_{32}\hat{x}_3 - \Gamma_{32}\hat{x}_3\hat{R}(s)$$

$$\hat{x}_2(s) = \Gamma_{32} \frac{1 - \hat{R}(s)}{s} \hat{x}_3 \quad (\text{VII.4})$$

### État 1

$$\frac{dx_1}{dt} = -\Gamma_{10}x_1 + \Gamma_{31}x_3 + \int_0^t dt' \Gamma_{32}x_3(t')R(t - t') \quad (\text{VII.5})$$

$$\mathcal{L} \rightarrow \boxed{\hat{x}_1(s) = \Gamma_{32} \left( \frac{\Gamma_{31}}{\Gamma_{32}} + \hat{R}(s) \right) \frac{1}{s + \Gamma_3} \cdot \frac{1}{s + \Gamma_{10}}} \quad (\text{VII.6})$$

---

<sup>2</sup>Où pour une fonction arbitraire  $h(t)$  on note  $\hat{h}(s) \equiv \int_0^\infty dt e^{-st}h(t)$

## Intensité de l'émission radiative

Comme la recombinaison radiative se fait entre les état 1 et 0, l'intensité émise au temps  $t$  est proportionnelle à la population de cet état :

$$I(t) \propto \Gamma_{10}x_1(t) \neq -\frac{dx_1}{dt} \quad (\text{VII.7})$$

## Effet des paramètres du modèle sur la dynamique de recombinaison

L'effet de  $\Gamma_{31}$  et  $\Gamma_{32}$  est d'introduire un temps de montée dans l'émission, le temps nécessaire à ce que les porteurs atteignent l'état radiatif. Dans les simulations qui suivent, on fixe arbitrairement leur valeur pour qu'elle soit beaucoup plus grandes que le taux radiatif,  $\Gamma_{10}$ . Nous interprétons donc les transitions ( $3 \rightarrow 1$ ) et ( $3 \rightarrow 2$ ) comme des processus très rapides devant la recombinaison radiative :  $\Gamma_{10} \ll \Gamma_{31}, \Gamma_{32}$ .

Le modèle à quatre niveaux possède cinq paramètres indépendants  $\Gamma_{31}$ ,  $\Gamma_{32}$ ,  $\Gamma_{10}$ ,  $\mu$  et  $\nu$ .

Il est à noter que les résultats présentés dans cette annexe ont été également obtenus par simulations Monte Carlo avec un algorithme similaire à celui présenté à l'annexe VI.

## Paramètre $\mu$

La figure VII.2 montre l'évolution temporelle de l'émission radiative prédite par le modèle à quatre niveaux. Sur la figure VII.2a), on constate que la dynamique à court temps est exponentielle. Par contre, à grand temps elle suit une loi de puissance (figure VII.2b).

Nous avons tracé, sur cette figure, l'évolution pour diverses valeurs de  $\mu$ . Celle-ci influence directement la loi de puissance à long temps. Par contre, la partie exponentielle à court temps n'est pas affectée par la valeur de  $\mu$ . Les figures suivantes montrent également que les valeurs des autres paramètres ( $\Gamma_{10}$ ,  $\Gamma_{31}$  et  $\Gamma_{32}$ ) n'influencent pas la forme de la dynamique à long temps. Ceci signifie que l'on peut déterminer indépendamment, à partir d'une dynamique donnée, le paramètre  $\mu$  et les autres temps de vie inter-états.

La dynamique étant exponentielle à court temps et en loi de puissance à long temps, il existe une région de transition. Sur la figure, elle apparaît à un temps égal à 10-20 fois la valeur de  $1/\Gamma_{10}$ .

### Rapport $\Gamma_{31}/\Gamma_{32}$

Le rapport  $\Gamma_{31}/\Gamma_{32}$  contrôle le branchement à partir du niveau 3. Dans le cas limite  $\Gamma_{31}/\Gamma_{32} \rightarrow \infty$  tous les porteurs passent de l'état 3 vers l'état 1 et  $\hat{x}_1 = \Gamma_{31} (s + \Gamma_{31})^{-1} (s + \Gamma_{10})^{-1}$ . L'émission (à partir de l'état 1) est donc simplement une exponentielle précédée d'une montée.

Si  $\Gamma_{31}/\Gamma_{32} \rightarrow 0$ , les porteurs passent de l'état 3 vers l'état 2 avant d'atteindre l'état 1. Dans ce cas,

$$\hat{x}_1 = \Gamma_{32} \hat{R} (s + \Gamma_{10})^{-1} (s + \Gamma_{32})^{-1} \quad (\text{VII.8})$$

Cette forme, contenant  $\hat{R}$ , est caractérisée par une loi de puissance à long temps.

La figure VII.3 illustre l'effet du rapport  $\Gamma_{31}/\Gamma_{32}$  sur la dynamique. Tel que discuté aux paragraphes précédents, on constate que ce rapport détermine l'amplitude relative de la partie en loi de puissance par rapport à la partie exponentielle. Tant que le  $\Gamma_{31}/\Gamma_{32}$  diminue la partie loi de puissance prend de l'importance par rapport à la partie exponentielle. Cependant, on remarque que même lorsque  $\Gamma_{31}/\Gamma_{32} = 0$  on peut toujours distinguer clairement une composante exponentielle.

Le taux radiatif de la partie exponentielle correspond à  $\Gamma_{10}$ .

On remarque (courbe correspondante à  $\Gamma_{31}/\Gamma_{32} = 0$ ) que l'émission possède un temps de montée. Ceci est particulièrement visible dans l'intervalle  $10^{-3} \leq t \leq 10^{-2}$ . Dans le cas présent, il ne s'agit que du temps de montée lié à la valeur de  $1/\Gamma_{32}$ .

### Paramètre $\Gamma_{10}$

On voit à la figure VII.4 que dans la partie exponentielle le taux radiatif vaut  $\Gamma_{10}$ . Comme précédemment, on remarque que la transition entre la partie exponentielle et la partie en loi de puissance apparaît à  $t \approx (10 - 20)1/\Gamma_{10}$ .

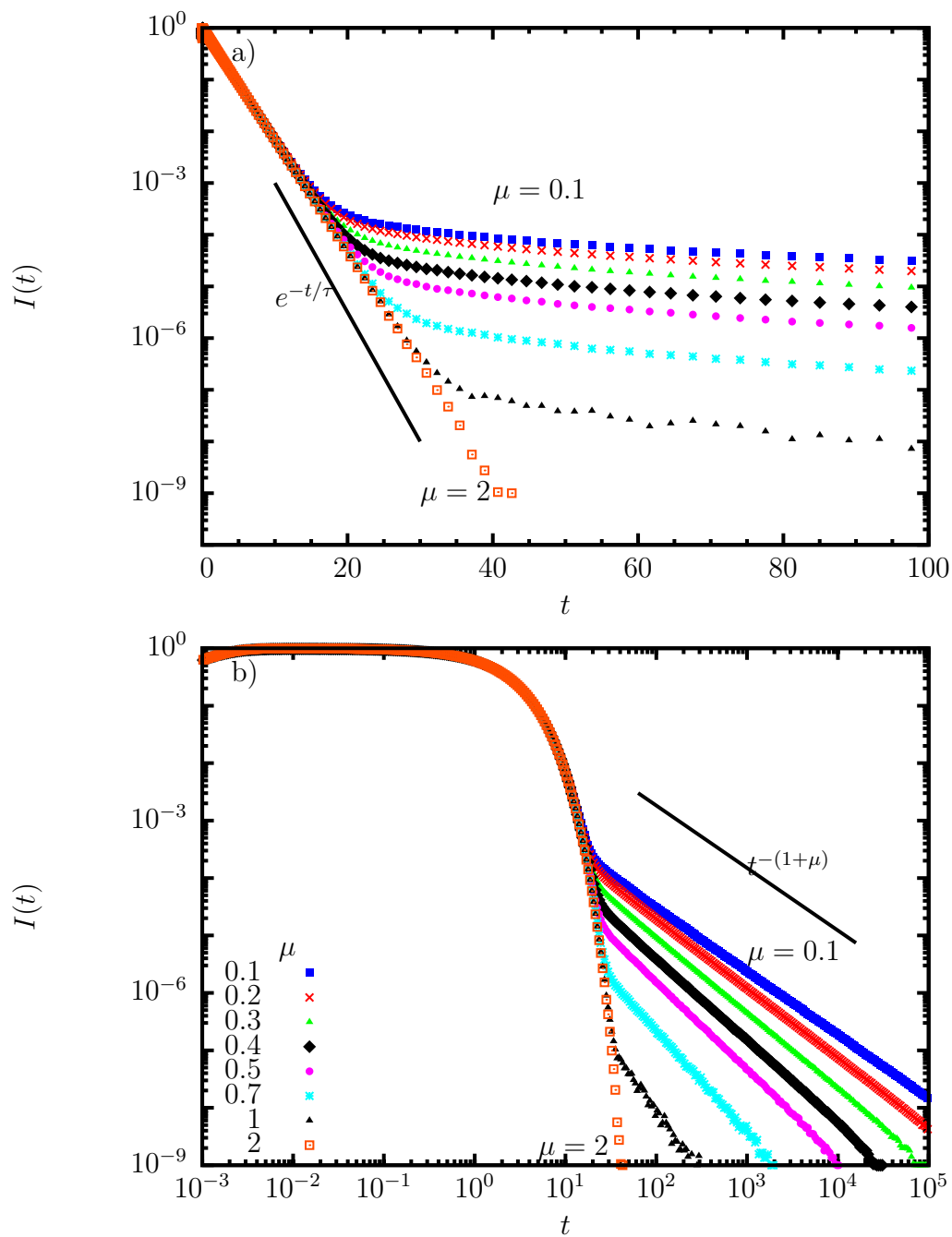


FIG. VII.2: Dynamique de recombinaison du modèle à 4 niveaux en fonction de  $\mu$ . Les autres paramètres sont  $\Gamma_{31} = 1000$ ,  $\Gamma_{32} = 50$ ,  $\Gamma_{10} = 0.5$ . L'échelle temporelle est arbitraire.



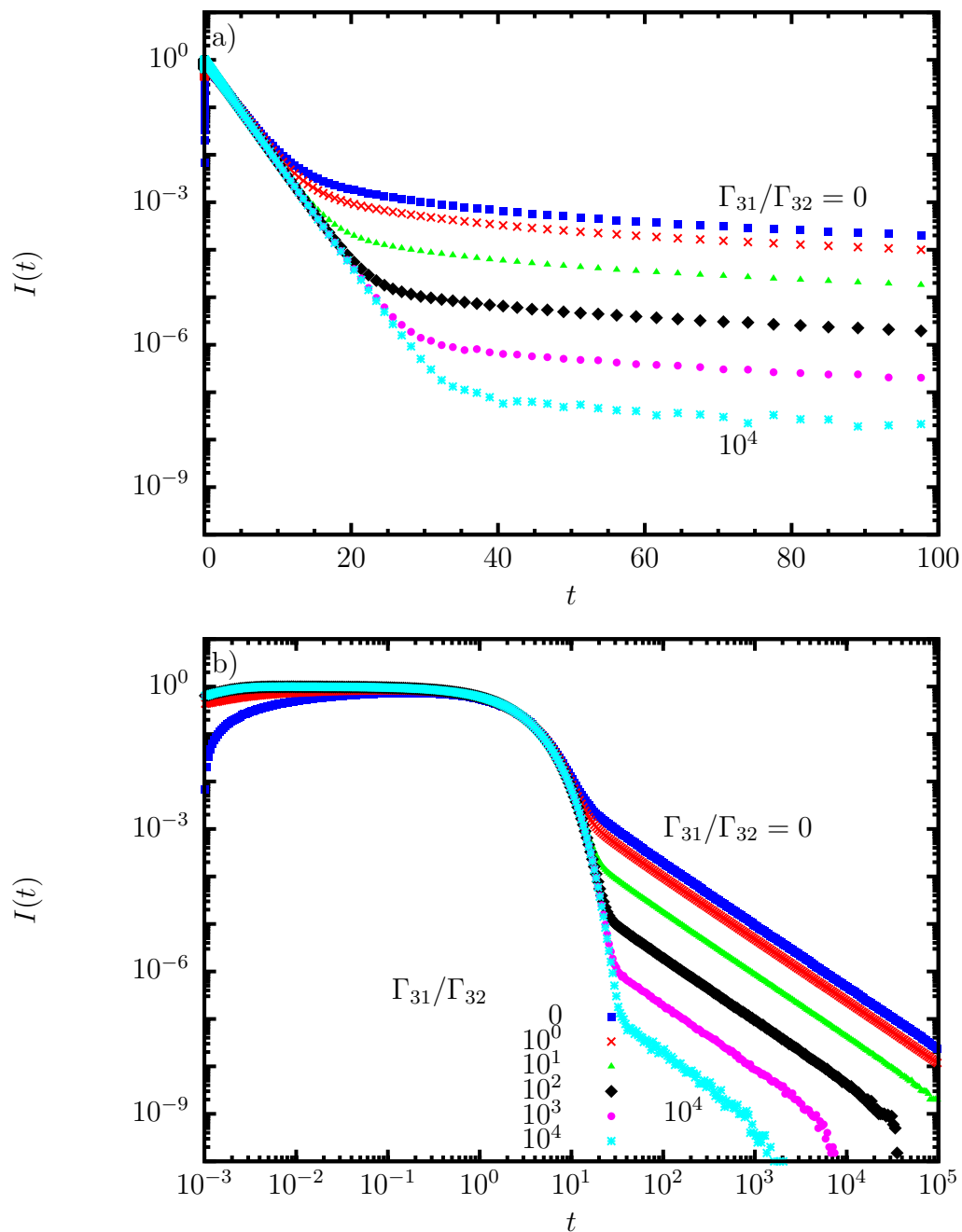


FIG. VII.3: Dynamique de recombinaison du modèle à 4 niveaux en fonction de  $\Gamma_{31}/\Gamma_{32}$ . Les autres paramètres sont  $\Gamma_{31} = 1000$ ,  $\Gamma_{10} = 0.5$ ,  $\mu = 0.3$ . L'échelle temporelle est arbitraire.

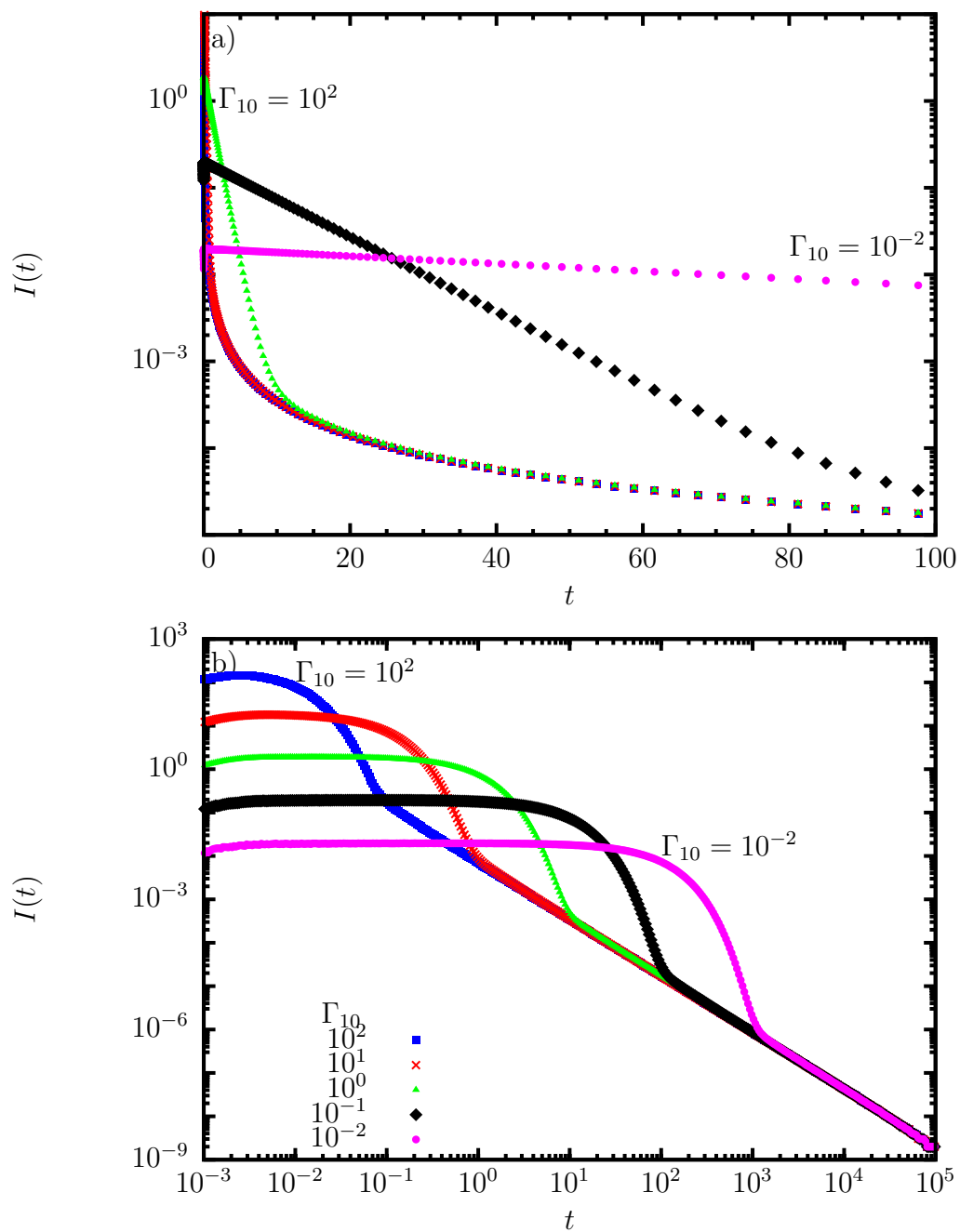


FIG. VII.4: Dynamique de recombinaison du modèle à 4 niveaux en fonction de  $\Gamma_{10}$ . Les autres paramètres sont  $\Gamma_{31} = 1000$ ,  $\Gamma_{32} = 100$ ,  $\mu = 0.3$ . L'échelle temporelle est arbitraire.

## Annexe VIII

### Fonctions informatiques

Cette annexe rassemble les principales fonctions informatiques utilisées pour les simulations de la dynamique temporelle du système à trois niveaux (JMS). Elles sont toutes écrites en langage Matlab.

La fonction `trois_niveaux_090413.m` (VIII.2) calcule toutes les grandeurs du modèle JMS :  $f(r)$ ,  $k(r) \rightarrow \hat{R}(s) \rightarrow \hat{x}(s) \rightarrow x(t)$  et fait donc appel aux fonctions suivantes.

La fonction `f_r.m` (VIII.3) calcule la distribution spatiale des centres de localisation.

La fonction `k_r.m` (VIII.4) calcule le taux de transfert entre centres en fonction de la distance de séparation.

La fonction `R_hat.m` (VIII.5) calcule  $\hat{R}(s)$  tel que définie par l'équation 6.13.

La fonction `x_hat.m` (VIII.6) calcule  $\hat{x}(s)$  tel que définie par l'équation 6.11.

La fonction `x_t.m` (VIII.7) détermine  $x(t)$  en calculant numériquement la transformée de Laplace inverse de  $\hat{x}(s)$ .

La fonction `gavsteh_param.m` (VIII.8) calcule numériquement la transformée de Laplace inverse.

La fonction `integre.m` (VIII.9) intègre numériquement une fonction.

#### Fonction VIII.1: exemple.m

```
%parametres du modele
P.tau_r=12; P.tau_e=2; P.tau_0 = .001; P.mu = .3;

P.Gaver_Stehfest.N=8; %nombre d'étapes pour Gaver-Stehfest
P.r = [ 10.^(-5:.1:2) ] ; % positions ou déterminer f(r) et k(r)
% Utile pour trois_niveaux_090413.m seulement
P.x_hat.modele = 'JMS';
P.r_integre_R_hat = [ 10.^(-2:.01:4) ];
P.x_t.nom_fonction='TACHIYA'; % 'autre' 'TACHIYA'
P.R_hat.nom_fonction='INTEGRENORMAL'; %'GAUSS-LAGUERRE' 'INTEGRENORMAL'
%taux de transfert en fonction de la distance
P.k_r.nom_fonction='exp'; % 'POWERLAW' 'exp'
P.k_r.beta = 1;
%fonction de distribution spatiale
P.f_r.nom_fonction='exp'; % 'CONST1' 'exp' 'gauss' 'CARLOS'

t = 10.^[-3:.1:5];
PL = trois_niveaux_090413(P,t);
loglog(t,PL, '.')
```

## Fonction VIII.2: trois\_niveaux\_090413.m

```

function [y_I_t, y_f_r, y_k_r, y_x_hat, y_R_hat, P] = trois_niveaux_090413(P,t)
% [y_I_t, y_f_r, y_k_r, y_x_hat, y_R_hat, P] = trois_niveaux_090413(P,t)
%
%Calcule l'évolution temporelle pour le modele JMS ou un système à 4
%niveaux (alternative à JMS)
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Entrées
%
%P.x_t.nom_fonction
%   'INTEGRENORMAL'
%       fonctionne bien mais lent
%   'GAUSS-LAGUERRE'
%       rapide mais ne fonctionne pas bien
%
%P.r
%   [r1 r2 r3 r4 ...]
%   distances utilisées pour faire l'intégration sur les distances
%
%P.f_r.nom_fonction
%   fonction de distribution spatiale
%   'CONST1'
%       P.f_r.r1=0;
%       P.f_r.r2=40;
%   'exp'
%       P.f_r.epsilon = .4;
%   'gauss'
%       P.f_r.x0=.5;
%       P.f_r.dx=.1;
%   'CARLOS'
%       P.tau = .300;
%   'Levy'
%       P.f_r.c = 1;
%   'power_law'
%       Loi de puissance
%        $k(r) = \nu * r.^{\beta}$ 
%       para.k_r.beta
%           décroissance du taux de transfert en fonction de la
%           distance : k(r)
%       para.k_r.nu
%           amplitude
%   'graham'
%       P.f_r.lambda=;
%       %f_r = exp(-(r/2/lambda).^2)
%taux de transfert en fonction de la distance
%P.k_r.nom_fonction
%   'POWERLAW'
%   'exp'
%   P.k_r.beta = 1;
%   P.k_r.nu = 1;
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Sorties
%
%y_I_t
%   évolution temporelle de la luminescence
%y_f_r
%   distribution spatiale pour l'intégration sur les distAnces
%y_k_r
%   taux de transition en fonction de la distance
%P1
%   Parametres du système

t = t(:); %axe du temps

if ~isfield(P, 'A')
    P.A = 1;

```

```

end

tic
[y_I_t ,P] = x_t(P,t);
y_I_t = P.A * y_I_t;
toc

if nargin>1
    if ~isfield(P, 'r')
        P.r = [ 10.^(-5:.01:2) ] ;
    end

    y_f_r = f_r(P);
    if nargin>2
        y_k_r = k_r(P);
    end
    if nargin>3
        s=[10.^(-10:.05:5)];
        y_x_hat = x_hat(P,s);
    end
    if nargin>4
        y_R_hat = R_hat(P,s);
        P.s = s;
    end
end
end

```

## Fonction VIII.3: f\_r.m

```

function out = f_r(para)
%distribution spatiale des centres de localisation
%
r = para.r;

switch upper(para.f_r.nom_fonction)
    case 'EXP'
        %exponentielle
        epsilon = para.f_r.epsilon;
        out = epsilon * exp(-epsilon*r);
    case 'CONST1'
        %constante entre r1 et r2
        r1 = para.f_r.r1;
        r2 = para.f_r.r2;
        I = find(r>=r1 & r<=r2);
        out = zeros(size(r));
        out(I) = (r2-r1)^-1;
    case 'GAUSS'
        %gaussienne (integrale entre 0 et inf normalisée)
        %para.f_r.x0 position du maximum
        %para.f_r.dx largeur à 1/e, FWHM = 2*(log(2))^0.5*dx = 1.67 dx%
        [out,toto,f]=gaussienne([para.f_r.x0 para.f_r.dx 1 0],r);
        out = out/f; %Intégrale de 0 à l'infini de la gaussienne normalisée
    case 'GAUSS.CONST'
        %gaussienne
        %la fonction est gaussienne pour r1<=r<=r2 et zéro ailleurs
        %para.f_r.x0 position du maximum
        %para.f_r.dx largeur à 1/e, FWHM = 2*(log(2))^0.5*dx = 1.67 dx%
        r1 = para.f_r.r1;
        r2 = para.f_r.r2;
        dx = para.f_r.dx;
        x0 = para.f_r.x0;
        %intensité intégrée
        A = dx * pi^0.5/2 * (erf((r2-x0)/dx) - erf((r1-x0)/dx));
        out = 1/A * gaussienne([x0 dx 1 0],r) .* (r>=r1 & r<=r2);
    case 'CARLOS'
        %forme utilisée dans le papier de Carlos
        %beta = para.k_r.beta
        %
        % décroissance du taux de transfert en fonction de la

```

```

%      distance : k(r)
%nu = para.k_r.nu;
%      fréquence d'essai pour la transition
tau = para.tau;
gamma = k_r(para);
out = exp(-1./(4*gamma*tau)) ./ (4*pi*gamma.^3*tau).^0.5;% .* gamma.^0.5 ←
      ;% * para.k_r.beta;
%      Amplitude = integre(para.r,out,[min(para.r) max(para.r)]);
%      out = out/Amplitude;
case 'LEVY'
%Lévy probability density function
%beta = para.k_r.beta
%      décroissance du taux de transfert en fonction de la
%      distance : k(r)
%nu = para.k_r.nu;
%      fréquence d'essai pour la transition
c = para.f_r.c;
out = (c/(2*pi))^0.5 * exp(-c./(2*r)) .* r.^-1.5;
case 'GRAHAM'
%Graham et al. J. Appl. Phys. 97, 103508 (2005)
%lambda = para.f_r.lambda
%f(r) = exp(-(r/(2*lambda)).^2) ;
lambda = para.f_r.lambda ;
out = (lambda*(2*3.1416).^0.5)^-1 * exp(-r.^2/(2*lambda^2)) ;
%le prefacteur sert à normaliser
case 'EXP.CONST'
%exponentielle modulée par une fonction porte
%la fonction est exponentielle pour r1<=r<=r2 et zéro ailleurs
epsilon = para.f_r.epsilon;
r1 = para.f_r.r1;
r2 = para.f_r.r2;
A = epsilon / (exp(-epsilon*r1) - exp(-epsilon*r2)); %intensité ←
      intégrée pour normaliser
out = A * exp(-epsilon*r) .* (r>=r1 & r<=r2);
end

% fonction out = gamma_Carlos(para)
% r = para.r;
% nu = para.k_r.nu;
% beta = para.k_r.beta;
% out = nu * exp(-beta*r);
%
```

## Fonction VIII.4: k\_r.m

```

function out = k_r(para)
%taux de recombinaison en fonction de la distance
r = para.r;

switch upper(para.k_r.nom_fonction)
case 'EXP'
beta = para.k_r.beta;
nu = para.k_r.nu;
out = nu * exp(-beta*r);
case 'POWERLAW'
beta = para.k_r.beta;
nu = para.k_r.nu;
out = nu * r.^-1/beta;
end
```

## Fonction VIII.5: R\_hat.m

```

function out = R_hat(para,s)
%
%   out = R_hat(para,s);
%
% Calcule la transformée de Laplace de R(t) défini dans
%   Appl. Phys. Lett. 94, 081104 (2009)
% Le calcul se fait par intégrale directe
%
% para
%   Parametres des fonctions
%
%   para.k
%   Parametres de la fonction k régissant le taux de transfert en
%   fonction de la distance
%
%   para.k.nu
%   fréquence d'essai
%   para.k.beta
%   vitesse de décroissance du taux de transfert en fonction de la
%   distance
%
%   para.f
%   Parametres de la fonction f définissant la répartition spatiale des ←
%   centres de localisation
%
%   para.k.epsilon
%   vitesse à laquelle la distribution décroît en fonction de la
%   distance
%
% s
%   réciproque du temps
out = nan(size(s));
temp_para = para;

if ~isfield(para,'R_hat')
    para.R_hat.nom_fonction = 'integre_normal';
end
if ~isfield(para.R_hat,'nom_fonction')
    para.R_hat.nom_fonction = 'integre_normal';
end

if isfield(para,'verbose')
    if para.verbose==1
        disp(['para.R_hat.nom_fonction : ' upper(para.R_hat.nom_fonction)])
    end
end

switch upper(para.R_hat.nom_fonction)
    case 'INTEGRE_NORMAL'
        for i=1:length(s)
            temp_para.s = s(i);
            r = para.r_integre_R_hat;
            y = integrant(temp_para,r);
            out(i) = integre2(r,y);
        end
    case 'GAUSS-LAGUERRE'
        for i=1:length(s)
            temp_para.s = s(i);
            out(i) = gausslaguerr_2(temp_para,'integrant');
        end
end

%Utile pour le cas 'INTEGRE_NORMAL'
function out = integrant(para,r)
s = para.s;
para.r = r;
out = f_r(para) ./ (s./k_r(para)+1) ;

```

```

% %Utile pour le cas 'GAUSS-LAGUERRE'
% function out = fonction_bidon(para,r)
% s = para.s;
% beta = para.k.beta;
% nu = para.k.nu;
% out = 1/beta * f_r(para,r/para.k.beta) ./ (s/nu + exp(-r));

function I = gausslaguerr_2(para,nom_fonction)
%
% I = gausslaguerr_2(para,nom_fonction);
%
%Calcule l'intégrale de la fonction 'nom_fonction' entre 0 et inf
%Approxime l'intégrale en utilisant la méthode de Gauss-Laguerre
%
% Utilise les parametres calculés par
% http://www.efunda.com/math/num_integration/findgausslaguerre.cfm
% en utilisant n = 32
%
%nom_fonction
% Nom de la fonction à évaluer
%
%para
% parametres de la fonction à évaluer
%
%Colin
% 3 avril 2009
T = [1 0.0444893658333 0.109218341952 0.114187105768
2 0.23452610952 0.210443107939 0.266065216898
3 0.576884629302 0.23521322967 0.418793137325
4 1.07244875382 0.195903335972 0.572532846497
5 1.72240877644 0.129983786299 0.727648788453
6 2.52833670643 0.0705786238336 0.884536718946
7 3.49221327285 0.0317609125169 1.04361887597
8 4.61645677223 0.011918214131 1.20534920595
9 5.90395848335 0.00373881741251 1.37022171969
10 7.3581268086 0.000980802405686 1.53877595906
11 8.98294126732 0.000214868183409 1.71164594592
12 10.783012089 3.9206599847E-005 1.8895649683
13 12.763745476 5.93491584325E-006 2.07318851235
14 14.9309117981 7.42725633002E-007 2.26590144444
15 17.2932661372 7.62644877602E-008 2.46997418988
16 19.8536236493 6.30626997915E-009 2.64296709494
17 22.6357789624 4.08362052082E-010 2.76464437462
18 25.6201482024 2.41193908639E-011 3.22890542981
19 28.8739336869 8.42600236462E-013 2.92019361963
20 32.3333294017 3.98620503719E-014 4.3928479809
21 36.1132042245 8.86310247569E-016 4.27908673189
22 40.1337377056 1.93438784581E-017 5.20480398519
23 44.5224085362 2.36023435352E-019 5.11436212961
24 49.2086605665 1.7684205425E-021 4.15561492173
25 54.3501813324 1.54277824262E-023 6.19851060567
26 59.8791192845 5.28465797982E-026 5.34795780128
27 65.9833617041 1.38670562699E-028 6.28339212457
28 72.6842683222 1.87054245572E-031 6.89198340969
29 80.1883747906 1.18414925494E-034 7.92091094244
30 88.735192639 2.67172178868E-038 9.20440555803
31 98.8295523184 1.33869185345E-042 11.1637432904
32 111.751398227 4.51055359187E-048 15.3902417688];

x = T(:,2); %points d'évaluation de la fonction
A = T(:,4); %coefficients
y = feval(nom_fonction,para,x); %evalue la fonction aux points choisi
A = reshape(A,size(y));
I = dot(A,y);

```



## Fonction VIII.6: x\_hat.m

```

function out = x_hat(para,s)
%
%   out = x_hat(para,s);
%
% Calcule la transformée de Laplace de x(t)
%
% s
%   distance dans l'espace de Laplace
%
% para
%   Parametres des fonctions
%
%   para.k
%   Parametres de la fonction k régissant le taux de transfert en
%   fonction de la distance
%
%   para.k.nu
%   fréquence d'essai
%   para.k.beta
%   vitesse de décroissance du taux de transfert en fonction de la
%   distance
%
%   para.f
%   Parametres de la fonction f définissant la répartition spatiale des ←
%   centres de localisation
%
%   para.k.epsilon
%   vitesse à laquelle la distribution décroît en fonction de la
%   distance
%
%   para.R_hat.nom_fonction
%   [optionnel]
%   Si inclut, nom de la fonction qui calcule R_hat.
%   sinon, utilise R_hat_test.m (intégration directe)
%
%   para.x_hat.modele
%   ['JMS', '4 NIVEAUX'] (par défaut 'JMS')
%   Si inclut, nom de la fonction qui calcule x_hat.
%   sinon, Calcule la transformée de Laplace de x(t) défini dans
%   Appl. Phys. Lett. 94, 081104 (2009)
%   (équation 2)
%
%   'JMS'
%   para.tau_r
%   Taux de transition de l'état 1 à l'état 0 (radiatif)
%
%   para.tau_e
%   Taux de transition de l'état 1 à l'état 2 (séparation de ↔
charges)
%
%   '4 NIVEAUX'
%   para.tau_31
%   Taux de transition de l'état 3 à l'état 1
%
%   para.tau_32
%   Taux de transition de l'état 3 à l'état 2
%
%   para.tau_10
%   Taux de transition de l'état 1 à l'état 0 (radiatif)
%
%
if ~isfield(para,'x_hat')
    para.x_hat.modele = 'JMS';
end

if isfield(para,'verbose')

```

```

    if para.verbose==1
        disp(['para.x_hat.modele : ' upper(para.x_hat.modele)])
    end
end

switch upper(para.x_hat.modele)
case 'JMS'
    %Calcule la transformée de Laplace de x(t) défini dans
    % Appl. Phys. Lett. 94, 081104 (2009)
    % (équation 2)
    tau_r = para.tau_r;
    tau_e = para.tau_e;

    out = (s + 1/tau_r + (1-R_hat(para,s))/tau_e) .^ -1;
case 'TACHIYA'
    %Calcule la transformée de Laplace de x(t) défini dans
    % Appl. Phys. Lett. 94, 081104 (2009)
    % (équation 8)
    tau_r = para.tau_r;
    tau_e = para.tau_e;
    mu = para.mu;
    nu = para.k_r.nu;
    tau_0 = (pi*mu/sin(pi*mu))^(1/mu) / nu;

    out = (s + 1/tau_r + (tau_0*s).^mu/tau_e) .^ -1;
case '4 NIVEAUX'
    %Calcule la transformée de Laplace de x(t) du modèle à 4 niveaux ↔
    %similaire
    %à JMS
    tau_31 = para.tau_31;
    tau_32 = para.tau_32;
    tau_10 = para.tau_10;

    tau_3 = (1/tau_31 + 1/tau_32)^-1;

    out = 1/tau_32 * (tau_32/tau_31 + R_hat(para,s)) .* (s + 1/tau_3).^ -1 ↔
    .* (s + 1/tau_10).^ -1;
end

```

## Fonction VIII.7: x\_t.m

```

function [out,para] = x_t(para,t,N)
%
% out = x_t(para,t);
%
%Calcule x(t) a partir de sa transformee de Laplace x_hat(s)
%La transformee de Laplace est elle meme definie par un modele
%Le passage x_hat(s) -> x(t) se fait par transformee de Laplace inverse
%par la methode de Gaver-Stehfest
%
%t
% temps ou l'on veut calculer x(t)
%
%para
% Parametres du modele
%
%N
% Pour Gaver-Stehfest
% number of coefficient —> depends on computer word length used
% (examples: L=8, 10, 12, 14, 16, so on..)

t = t(:);

%par defaut x_t est calcule selon de modele de Tachiya
if ~isfield(para,'x_t')
    para.x_t.nom_fonction = 'tachiya';
end

```

```

if ~isfield(para.x_t, 'nom_fonction')
    para.x_t.nom_fonction = 'tachiya';
end

if isfield(para, 'verbose')
    if para.verbose==1
        disp(['para.x_t.nom_fonction : ' upper(para.x_t.nom_fonction)])
    end
end

switch upper(para.x_t.nom_fonction)
    case {'TACHIYA', '4 NIVEAUX'}
        % Appl. Phys. Lett. 94, 081104 (2009)
        % (équation 2)
        %défini automatiquement certains parametres pour être conforme à
        %l'article
        %Les seuls parametres necessaires sont:
        % para.tau_r
        %     Tau de recombinaison radiatif
        % para.tau_e
        %     Tau de transition vers l'état sombre
        % para.tau_0
        %     temps minimal passé dans l'état sombre
        % para.mu
        %     coefficient de la loi de puissance à long temps
        para.k_r.beta = 1;
        para.f_r.epsilon = para.mu;
        para.k_r.nu = (pi*para.mu/sin(pi*para.mu))^(1/para.mu) / para.tau_0;
    case 'CARLOS'
        para.f_r.nom_fonction = 'CARLOS';
        %para.f_r.tau;
        %     temps de vie de l'exponentielle étirée
        %para.f_r.gamma_0;
        %     frequence d'essai pour le transfert
        %para.f_r.alpha;
        %     vitesse de décroissance du taux de transfert avec la
        %     distance
        para.k_r.nom_fonction = 'exp';
        para.k_r.beta = para.f_r.alpha;
        para.k_r.nu = para.f_r.gamma_0;
    case 'BRUT'
        %on défini explicitement f(r), k(r), tau_rad, tau_esc et on résout
        %l'équation 2 (Tachiya) en utilisant l'équation 3 (Tachiya)
    otherwise
        %autres cas (par exemple '4 NIVEAUX') rien à faire
end

out = gavsteh_param(para.Gaver_Stehfest.N, 'x_hat', para, t);

```

Fonction VIII.8: gavsteh\_param.m calcule la transformée de la Laplace inverse.

```

% ilt = gavsteh_param(L, funname, varargin);
%
%Version modifiée de la fonction gavsteh
% que l'on peut trouver dans le package 'Gaver-Stehfest algorithm for inverse←
% Laplace transform' à l'adresse
% http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/9987
%
%Comme gavsteh mais on passe des parametres à la fonction
%Colin 2008
%
% funname      The name of the function to be transformed.
% t            The transform argument (usually a snapshot of time).
% ilt          The value of the inverse transform
% L            number of coefficient —> depends on computer word length ←
% used
%
% (examples: L=8, 10, 12, 14, 16, so on..)

```

```

%
% Wahyu Srigutomo
% Physics Department, Bandung Institute of Tech., Indonesia, 2006
% Numerical Inverse Laplace Transform using Gaver-Stehfest method
%
%References:
% 1. Villinger, H., 1985, Solving cylindrical geothermal problems using
% Gaver-Stehfest inverse Laplace transform, Geophysics, vol. 50 no. 10 p.
% 1581-1587
% 2. Stehfest, H., 1970, Algorithm 368: Numerical inversion of Laplace ←
% transform,
% Communication of the ACM, vol. 13 no. 1 p. 47-49
%
function ilt = gavsteh_param(L,funname, varargin)
t = varargin{end};
t = t(:);
nn2 = L/2;
nn21= nn2+1;

for n = 1:L
    z = 0.0;
    for k = floor( ( n + 1 ) / 2 ):min(n,nn2)
        z = z + ((k^nn2)*factorial(2*k))/ ...
            (factorial(nn2-k)*factorial(k)*factorial(k-1)* ...
            factorial(n-k)*factorial(2*k - n));
    end
    v(n)=(-1)^(n+nn2)*z;
end

somme = zeros(size(t));
ln2_on_t = log(2.0) ./ t;
for n = 1:L
    p = n * ln2_on_t;
    somme = somme + v(n) * feval(funname, varargin{1:end-1},p);
end

ilt = somme .* ln2_on_t;

```

#### Fonction VIII.9: integre.m intègre numériquement.

```

function I = integre2(x,y)
% integre les donnees y(x) on suppose que x est ordonnee et croissante
N = length(x); %nombre d'elements
I = sum((y(2:N)+y(1:N-1)).*(x(2:N)-x(1:N-1)))/2;

```